

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Tłuszczów i Detergentów

Rozprawa doktorska

**FIZYKOCHEMICZNE ASPEKTY OCZYSZCZANIA
ZAOLEJONYCH GRUNTÓW Z WYKORZYSTANIEM
SURFAKTANTÓW SYNTETYCZNYCH
I BIOSURFAKTANTÓW**

Elżbieta Hallmann

Promotor: prof. dr hab. inż. Krystyna Mędrzycka



Gdańsk, 2008

Pani prof. dr hab. inż. Krystynie Mędrzyckiej
za pomoc, cenne wskazówki i dyskusje, a także za ogromną życzliwość,
Wszystkim pracownikom i doktorantom Katedry Technologii Tłuszczów i Detergentów,
a w szczególności dr inż. Renacie Tomczak-Wandzel oraz Małgorzacie Boreckiej,
za okazaną mi pomoc oraz wspianą atmosferę podczas realizacji badań
Rodzicom, Rodzeństwu, Mężowi za mobilizację, wsparcie, cierpliwość

serdecznie dziękuję

Elżbieta Hallmann

SPIS TREŚCI

I. WSTĘP	6
II. CZĘŚĆ LITERATUROWA	8
1. MIGRACJA ZANIECZYSZCZEŃ W GRUNCIE	8
2. METODY REMEDIACJI GRUNTU	11
2.1 METODY IN-SITU	12
2.2 METODY EX-SITU	13
2.3 REMEDIACJA GRUNTU METODĄ PRZEMYWANIA ROZTWORAMI SURFAKTANTÓW	15
3. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI SURFAKTANTÓW	17
3.1 BIOSURFAKTANTY	20
3.1.1 Właściwości ramnolipidów	22
4. MECHANIZMY USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ Z GRUNTU METODĄ PRZEMYWANIA ROZTWORAMI ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH	24
4.1 SOLUBILIZACJA	24
4.1.1 Wpływ stężenia surfaktantów na efektywność solubilizacji	26
4.1.2 Wpływ budowy surfaktantu na efektywność solubilizacji	28
4.1.3 Wpływ elektrolitów na solubilizację	29
4.1.4 Solubilizacja związków organicznych za pomocą biosurfaktantów	30
4.2 MOBILIZACJA NAPŁ	32
4.3 EMULGOWANIE ZANIECZYSZCZEŃ	35
4.4 MOŻLIWOŚĆ STEROWANIA MECHANIZMAMI USUWANIA NAPŁ	38
5. BIOREMEDIACJA	39
5.1 BIOLOGICZNE CZYNNIKI DETERMINUJĄCE BIOREMEDIACJĘ	39
5.2 ZWIĄZEK CHARAKTERYSTYKI ZANIECZYSZCZEŃ Z EFEKTEM BIOREMEDIACJI	41
5.3 ROLA SURFAKTANTU W BIODegradACJI	42
5.3.1 Surfaktant a hydrofobowość powierzchni komórki	45
6. PODSUMOWANIE CZĘŚCI TEORETYCZNEJ	47
III. KONCEPCJA I CEL PRACY	50
IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	53
1. STOSOWANE SUBSTANCJE	53
1.1 SURFAKTANTY	53
1.2 SUBSTANCJE HYDROFOBOWE	54
1.3 INNE SUBSTANCJE	56
2. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH UKŁADÓW ZAWIERAJĄCYCH SURFAKTANTY	57
2.1 POMIARY NAPIĘCIA NA GRANICY FAZ P/W I O/W	57
2.1.1 Metodyka pomiarów	57
2.1.2 Izotermy napięcia powierzchniowego dla różnych surfaktantów	58
2.1.3 Izotermy napięcia powierzchniowego dla mieszanin surfaktantów	61
2.1.4 Izotermy napięcia międzyfazowego na granicy woda/dodekan	63
2.1.5 Izotermy napięcia międzyfazowego na granicy woda/PAO6	65
2.1.6 Porównanie wyników badania napięcia międzyfazowego na różnych granicach faz	67
2.1.7 Podsumowanie	69
2.2 ROZKŁAD WIELKOŚCI MICEL WYBRANYCH SURFAKTANTÓW	70
2.2.1 Metodyka pomiarów	70
2.2.2 Wyniki i ich omówienie	70
2.3 BADANIE ZWILŻALNOŚCI POWIERZCHNI HYDROFOBOWEJ	73
2.3.1 Metodyka pomiarów	73
2.3.2 Badanie zwilżalności powierzchni hydrofobowych przez różne surfaktanty	74
2.3.3 Badania zwilżalności przez roztwory mieszanin surfaktantów	78

2.3.4	Wpływ rodzaju substancji hydrofobowej na jej zwilżanie roztworami surfaktantów	79
2.3.5	Podsumowanie	80
2.4	BADANIE SOLUBILIZACJI SUBSTANCJI HYDROFOBOWYCH PRZEZ MICELARNE ROZTWORY SURFAKTANTÓW	81
2.4.1	Metodyka pomiarów	81
2.4.2	Wyniki i ich omówienie	82
2.4.3	Podsumowanie	86
2.5	BADANIE ZDOLNOŚCI STABILIZOWANIA EMULSJI PRZEZ SURFAKTANTY	88
2.5.1	Metodyka pomiarów	88
2.5.2	Wyniki i ich omówienie	91
2.5.2.1	Badanie stabilności emulsji przez różne surfaktanty	91
2.5.2.2	Badanie stabilności emulsji w roztworach surfaktantów o różnym stężeniu	94
2.5.2.3	Badanie stabilności emulsji w roztworach mieszanin surfaktantów	97
2.5.2.4	Wpływ rodzaju i ilości fazy organicznej na stabilność emulsji	99
2.5.2.6	Podsumowanie	101
3.	OCZYSZCZANIE ZAOLEJONYCH GRUNTÓW METODĄ PRZEMYWANIA	102
3.1	METODYKA OCZYSZCZANIA ZAOLEJONEGO PIASKU	102
3.2	OCZYSZCZANIE ZAOLEJONYCH GRUNTÓW METODĄ PRZEMYWANIA W KOLUMNIE	104
3.2.1	Badanie efektywności odolejania przez różne surfaktanty	104
3.2.2	Badanie efektywności odolejania przez roztwory surfaktantów o różnym stężeniu	106
3.2.3	Badanie efektywności odolejania przez mieszaniny surfaktantów	110
3.2.4	Ocena efektywności usuwania oleju PAO	111
3.3	OCZYSZCZANIE ZAOLEJONYCH GRUNTÓW METODĄ PRZEMYWANIA W WARUNKACH DYNAMICZNYCH	113
3.3.1	Badanie efektywności odolejania przez różne surfaktanty	113
3.3.2	Badanie efektywności odolejania przez mieszaniny surfaktantów	116
3.3.3	Ocena sposobu prowadzenia procesu w warunkach dynamicznych	118
4.	UNIESZKODLIWIANIE CIECZY POWSTAJĄCYCH PODCZAS PROCESU PRZEMYWANIA ZAOLEJONEGO PIASKU W WARUNKACH DYNAMICZNYCH	120
4.1	METODYKA BADAŃ	120
4.1.1	Pomiar biodegradacji substancji hydrofobowych	120
4.1.2	Separacja oleju	121
4.1.3	Oczyszczanie ścieków wytworzonych podczas procesu przemylwania zaolejonego piasku w warunkach dynamicznych	122
4.2	BADANIE BIODEGRADACJI ZWIĄZKÓW HYDROFOBOWYCH	123
4.3	SEPARACJA FAZ EMULSJI O/W	125
4.4	OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW	127
4.4.1	Biologiczne oczyszczanie ścieków	128
4.4.2	Chemiczne i biologiczne oczyszczanie ścieków	129
5.	OCENA STATYSTYCZNA WYNIKÓW	131
6.	DYSKUSJA WYNIKÓW	134
6.1	OCENA WYNIKÓW BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH	134
6.2	OCENA WYNIKÓW PRZEMYWANIA ZAOLEJONEGO PIASKU	137
6.3	OCENA MOŻLIWOŚCI UNIESZKODLIWIANIA ŚCIEKÓW POWSTAJĄCYCH PODCZAS PRZEMYWANIA GRUNTU ROZTWORAMI SURFAKTANTÓW	140
6.4	SUGESTIE CO DO DAJSZYCH BADAŃ	141
V.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	142
	LITERATURA	144
	STRESZCZENIE	152
	ANEKS	153
	DOROBK NAUKOWY	161

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

BS	wsteczne rozproszenie światła (backscattering)
BZT	biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
c	stężenie związku
ChZT	chemiczne zapotrzebowanie na tlen
CMC	krytyczne stężenie micelizacji
DCB	o-dichlorobenzen
DNALP	ciężkie ciecze organiczne (<i>dense non-aqueous phase liquids</i>)
EO	grupa oksyetylenowa
HLB	współczynnik hydrofilowo-lipofilowy
JBR	biosurfaktant JBR 425
L7	Rokanol L7
L10	Rokanol L10
LNAPL	lekke ciecze organiczne (<i>light non-aqueous phase liquids</i>)
MSR	molowy współczynnik solubilizacji
NAPL	ciecze nierozpuszczalne w wodzie (<i>non-aqueous phase liquids</i>)
N _B	liczba wiążąca
N _C	liczba kapilarna
NL5	Rokanol NL5
NL6	Rokanol NL6
NL8	Rokanol NL8
N _T	liczba całkowitego zatrzymania
o/w	granica faz olej/woda
<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
PAO	polialfaolefiny
PCB	polichlorowane bifenyle
PV	liczba objętości porów w gruncie (pore volume)
p/w	granica faz powietrze/woda
PCE	tetrachloroetylen
pC ₂₀	ujemny logarytm ze stężenia surfaktantu, potrzebnego do obniżenia wartości napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika o 20 mN/m
pC ₃₀	ujemny logarytm ze stężenia surfaktantu, potrzebnego do obniżenia wartości napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika o 30 mN/m
pK _a	ujemny logarytm ze stałej dysocjacji kwasu
RL1	monoramnolipid
RL2	diramnolipid
SDBS	dodecylobenzenosulfonian sodu
SDS	dodecylosiarczan sodu
s.m.o.	sucha masa osadu
TCE	trichloroetylen
WWA	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
ZPC	związek powierzchniowo czynny
γ	napięcie międzyfazowe na granicy o/w
γ _{CMC}	napięcie międzyfazowe, przy którym osiągnięto CMC
Π _{CMC}	ciśnienie powierzchniowe osiągnięte przez surfaktant przy CMC
σ _{CMC}	napięcie powierzchniowe, przy którym osiągnięto CMC

I. WSTĘP

Zanieczyszczenie środowiska wodno-gruntowego substancjami naftowymi i ich pochodnymi w tym także związkami chloroorganicznymi, związane jest z wciąż rosnącym zapotrzebowaniem na produkty przemysłu naftowego. Przedostawanie się tych substancji do otwartych zbiorników wodnych, wód gruntowych i ziemi uprawnej na skutek wycieków, może spowodować poważne następstwa, wynikające z silnie toksycznego i mutagennego ich charakteru [Kostecki 1988]. Duże zużycie ropy naftowej w światowej energetyce i transporcie, sięgające w 2005 roku 3,6 mld ton, powoduje przedostawanie się produktów naftowych do gruntów i wód podziemnych, co skutkuje ich degradacją. Szacuje się, że w ciągu roku do środowiska wodno-gruntowego przedostaje się około 5÷9 mln ton ropy naftowej i jej produktów [Surygała 2002]. Według Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska 40% przypadków powodujących nadzwyczajne zagrożenie środowiska to rozlewy produktów naftowych [Warchołowska 1999]. Stwierdzono, iż głównie przecieki te pochodzą z wierceń poszukiwawczych, załadunku, transportu oraz wycieków z tankowców (ok.45%), ale także z działalności komunalnej i przemysłowej (ok. 38%) [Surygała 2001]. Problem stanowią także nawiercenia rurociągów w celu kradzieży paliwa. W Polsce zużycie produktów naftowych wynosi około 20 mln ton/rok. Ponadto istnieje poważne zanieczyszczenie gruntów paliwami na terenach Polski, na których wcześniej były zlokalizowane sowieckie bazy militarne [Zadroga 2001].

Zanieczyszczenia organiczne wprowadzane do podłoża gruntowego rozprzestrzeniają się w postaci par, w postaci rozpuszczonej w wodzie oraz w postaci cieczy nie mieszającej się z wodą (**Non-Aqueous Phase Liquid**, NAPL) [Surygała 2000]. Zanieczyszczenia NAPL klasyfikuje się na podstawie ich gęstości w stosunku do wody i dzieli na [Lowe 2000]:

- lekkie ciecze organiczne (light non-aqueous phase liquid, LNAPL) o gęstości 0,7 do 1,0 kg/dm³, pływające na powierzchni wody, do których zaliczamy benzyny, olej opałowy, paliwa do silników odrzutowych;
- ciężkie ciecze organiczne (dense non-aqueous phase liquid, DNAPL), o gęstości większej od gęstości wody, do których zaliczamy m.in., polichlorowane bifenyle, rozpuszczalniki organiczne, oraz niektóre składniki ciężkich olejów i smarów.

Dobór metod likwidacji zanieczyszczeń gleb oraz wód substancjami ropopochodnymi stanowi jeden z najpoważniejszych problemów ochrony środowiska. W dokumencie Rady

Ministrów „Polityka ekologiczna państwa na lata 2003-2006 z uwzględnieniem perspektywy na lata 2007-2010” zawarty jest cel dotyczący opracowania tanich, przyjaznych dla środowiska metod w tym zakresie. Należy podkreślić także, że w programie unijnym „Environmental Technologies Action Plan (ECTAP)” rozwój technologii przyjaznych dla środowiska jest nadrzędnym celem w realizacji zasad zrównoważonego rozwoju.

W procesie oczyszczania zaolejonych gruntów metodą przemycania roztworami związków powierzchniowo czynnych, ważne są przede wszystkim właściwości użytkowe stosowanego surfaktantu i ze względu na to, najczęściej stosowane są surfaktanty niejonowe. Jednak nie wszystkie syntetyczne niejonowe związki powierzchniowo czynne są dostatecznie biodegradowalne. Ponadto związki te mogą działać toksycznie na środowisko. Przykładem mogą być oksyetylenowane alkilofenole, których dobre właściwości użytkowe w odniesieniu do remediacji zaolejonych gruntów nie idą w parze z oddziaływaniem na środowisko. Są one uznawane za związki trudno biodegradowalne [Tschui 1985], a produkty ich częściowej degradacji (w tym nonylofenol) wykazują znaczną toksyczność [Prager 1995] i działają inhibitująco na procesy nitryfikacji, rozkładu skrobi i celulozy, oraz na proces fotosyntezy [Yoshimura 1986, Vazquez-Duhalt 2006]. Dlatego też zainteresowano się biosurfaktantami, które są wytwarzane przez mikroorganizmy zasiedlające glebę i są łatwo biodegradowalne. Istnieje szereg różnych typów biosurfaktantów, ale z punktu widzenia remediacji gruntów najbardziej istotne są ramnolipidy. Biosurfaktanty te posiadają właściwości przydatne w procesach odolejania gruntu [Kosaric 1987, Łebkowska 2004, Bednarski 1999, Bognolo 1999, Banat 1995], są bardziej efektywne niż surfaktanty syntetyczne w podwyższaniu biodostępności związków hydrofobowych dla rozkładających je mikroorganizmów [Rosenberg 1997]. Dodatkową korzyścią jest to, że są to związki naturalnie występujące w środowisku, gdyż wiele gatunków mikroorganizmów je wytwarza. Wiele doniesień mówi o podwyższonej biodegradacji np. substancji ropopochodnych w obecności biosurfaktantów [Zhang 1995, Robinson 1996, Schippers 2000, Kołwzan 2003, Bai 1997, Barathi 2001, Providenti 1995, Li Q., 2002]. Podobnie jak surfaktanty syntetyczne, również biosurfaktanty mogą zwiększać biodostępność węglowodorów poprzez ułatwienie ich desorpcji z gleby oraz zwiększenie rozpuszczalności w wodzie.

II. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Migracja zanieczyszczeń w gruncie

Gleba stanowi naturalny ochronny filtr, zabezpieczający wody gruntowe przed zanieczyszczeniami. Skażenie środowiska gruntowo-wodnego w jednym miejscu może okazać się skażeniem całego ekosystemu, w tym również wód podziemnych [Surygała 2000]. Rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń organicznych w gruntach powodowane jest ich migracją, która ma złożony charakter i zależy od wielu czynników [Malina 1994, Surygała 2000]. Procesy migracji substancji olejowych w gruntach zależą zarówno od właściwości gruntów, jak i właściwości samych zanieczyszczeń.

Dostające się do środowiska gruntowo-wodnego zanieczyszczenia organiczne rozdzielają się na fazy stałą, ciekłą i gazową, które migrują w głąb podłoża w kierunku pionowym i poziomym [Surygała 2000, Greinert 1999, Zieliński S., 2000]. Głównym czynnikiem umożliwiającym rozprzestrzenianie się skażenia w głąb gruntów jest woda. Oprócz tego na transport zanieczyszczeń mają wpływ procesy fizyczne i biologiczne oraz reakcje chemiczne m.in. parowanie, rozpuszczanie, adwekcja, dyspersja, dyfuzja, sorpcja, reakcje utleniania i redukcji, kompleksowanie, biotransformacje, rodzaj mikroorganizmów itp. [Zadroga 2001, Zieliński S., 2000].

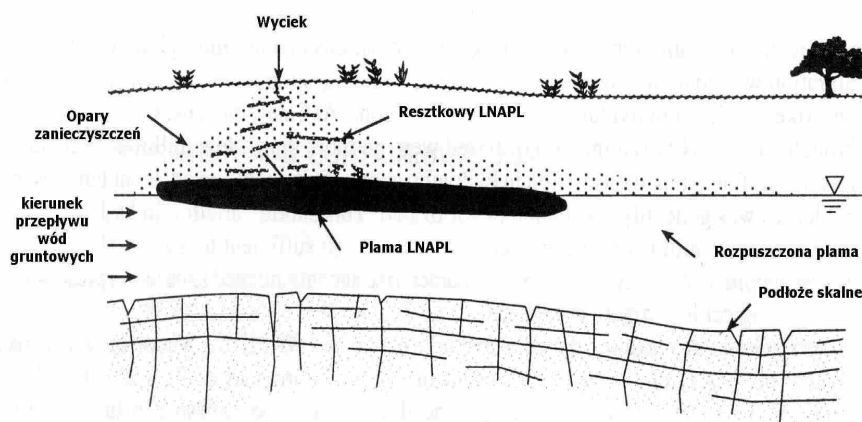
Faza stała, czyli np. asfalty, smoły, woski, gromadzi się na powierzchni gleby oraz wnika do poziomu próchnicznego, który ze względu na wysoką zawartość wody i powietrza posiada zdolności zatrzymywania dużej ilości zanieczyszczeń [Greinert 1999]. Faza ciekła, np. benzyny, rozpuszczalniki organiczne, migruje w gruncie pod wpływem sił grawitacji i sił kapilarnych, ulegając procesom adsorpcji na ziarnach mineralnych. Migracja zachodzi od strefy aeracji, poprzez strefę wzniosu kapilarnego, aż do warstwy saturacji [Rychlicki 2006]. Związki zanieczyszczające mogą dotrzeć do zwierciadła wód podziemnych, gdy zaistnieją odpowiednie warunki i czynniki środowiskowe: pojemność sorpcyjna gruntu w strefie migracji, głębokość do poziomu zwierciadła, wielkość rozlewu. Ważny jest także rodzaj związków, które dostały się do środowiska. Najszybciej poziom lustra wody osiągną związki najlepiej rozpuszczalne w wodzie, np. węglowodory aromatyczne [Surygała 2000]. Faza parowa migruje w gruncie w strefach aeracji oraz wzniosu kapilarnego, a kierunek rozprzestrzeniania się zależy od gęstości właściwej powstających par [Rychlicki 2006]. Gdy

następuje zmniejszenie gęstości po wymieszaniu par zanieczyszczeń z gazami gruntowymi, wędrują one w górę. Jeżeli natomiast gęstość ta się zwiększy, wędrują w kierunku przeciwnym. Stwierdzono, iż największy wpływ na pionową migrację zanieczyszczeń w gruncie ma zjawisko filtracji substancji w fazie ciekłej, a na poziomą zjawisko dyfuzji par zanieczyszczeń w gazach gruntowych [Rychlicki 2006].

Ruch NAPL w warstwie wodonośnej należy rozpatrywać jako ruch nie mieszających się cieczy w ośrodku porowatym. Zachowanie dwóch płynów, nie zwilżających ziaren gruntu NAPL oraz zwilżającej je wody zależy od wzajemnego stosunku objętości obu płynów w porach. NAPL wprowadzone do gruntu mają właściwości fazy ciągłej, tzn. płyną pod wpływem gradientu ciśnienia [Lowe 2000]. Gdy ich zawartość obniży się do około 20% są one otaczane przez wodę i pojawia się zjawisko wyspowego nasycenia resztkowego, w konsekwencji nie mogą się przemieszczać w warstwie wodonośnej. Stopień nasycenia resztkowego NAPL zależy od wielu czynników: gęstości i lepkości NAPL, napięcia międzyfazowego, przepuszczalności gruntu [Błażejewski 1994].

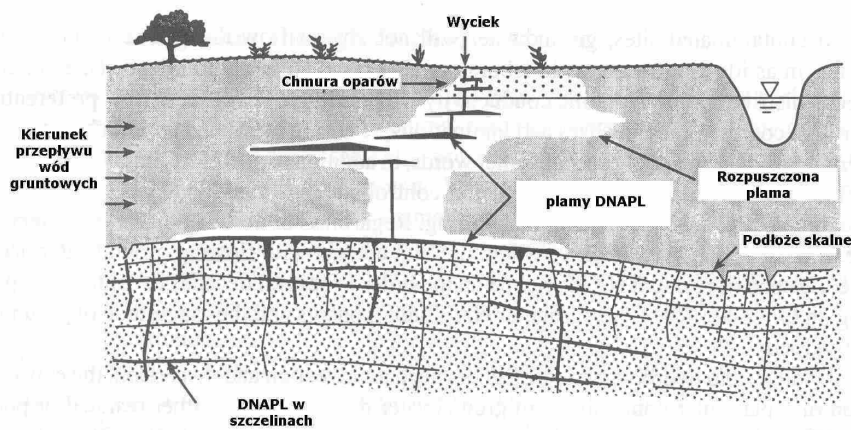
NAPL rozprzestrzeniając się mogą również tworzyć większe skupiska, tzw. kałuże. Stan ten znacząco różni się od nasycenia resztkowego. Charakteryzuje się ciągłą płynną migracją oraz dużą ruchliwością w gruncie. Stopień nasycenia porów przez NAPL wynosi od 30 do 80 %. W zależności od składu gruntu, „kałuże” NAPL mogą tworzyć się na wszystkich poziomach gruntu, nie tylko w punktach o dużej przenikalności [Lowe 2000, Gerstl 1989].

Migracja LNAPL jest podobna do migracji DNAPL, z wyjątkiem obszaru w sąsiedztwie wody gruntowej. Z powierzchni ziemi zanieczyszczenia migrują przez strefę aeracji głównie w wyniku przesiąkania z infiltrującą wodą. LNAPL przemieszczając się w gruncie zostają częściowo zatrzymane w strefie aeracji, tworząc skupiska resztkowe w porach (Rys. 1).



Rys. 1. Migracja LNAPL w gruncie.

Pozostała część przemieszcza się głębiej, tworząc duże plamy zanieczyszczeń na powierzchni wody gruntowej. Zmiany położenia zwierciadła powodują, że istnieje możliwość dostania się LNAPL poniżej jego poziomu, co sprawia powiększanie się skażenia środowiska podziemnego. Czasami związki te można znaleźć poniżej poziomu wody gruntowej. Przemieszczanie DNAPL w strefie aeracji jest podobne do LNAPL. Natomiast, gdy osiągną zwierciadło wód gruntowych, wypierają wodę i pod wpływem sił ciężkości oraz ciśnienia wędrują na dno strefy saturacji. Migracja w kierunku poziomym może mieć miejsce wtedy, gdy DNAPL dotrą do warstw słabo przepuszczalnych lub nieprzepuszczalnych. (Rys. 2) [Lowe 2000, Gerstl 1989].



Rys. 2. Migracja DNAPL w gruncie.

Istota sił „mobilizujących” i „trzymających” fazę NAPL może być opisana przez liczbę kapilarną i liczbę wiążącą (bond number) [Lowe 2000]. Liczba kapilarna (N_c) określa stosunek sił lepkości (mobilizacyjnych) do sił kapilarnych (zatrzymujących) i jest definiowana następująco [Duffield 2003]:

$$N_c = \frac{\mu_A q_A}{\gamma_{AN}} \quad (1)$$

gdzie: μ_A – lepkość fazy wodnej [Ns/m^2],

q_A – prędkość przemieszczania się fazy wodnej [m/s],

γ_{AN} – napięcie międzyfazowe NAPL/woda [N/m].

Kiedy pomiędzy fazą NAPL a roztworem przemywającym istnieje różnica gęstości liczba wiążąca (N_B) określa stosunek siły wyporu hydrostatycznego do sił kapilarnych i może być zdefiniowana następująco [Pennel 1996]:

$$N_B = \frac{\Delta \rho g k_e}{\gamma_{AN}} \quad (2)$$

gdzie: $\Delta \rho$ – różnica gęstości obu faz [kg/m^3],
 g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2],
 k_e – wewnętrzna przepuszczalność fazy porowatej [m^2],
 γ_{AN} – napięcie międzyfazowe NAPL/woda [N/m].

Liczba kapilarna może posłużyć do opisu poziomego przepływu fazy NAPL, zaś liczba wiążąca do pionowego przepływu. Jak udowodniono eksperymentalnie zarówno siły lepkości jak i wyporu hydrostatycznego muszą być uwzględniane przy ocenie możliwości migracji NAPL w konkretnym układzie [Pennell 1996]. Dlatego też badacze ci połączyli liczbę kapilarną i liczbę wiążącą definiując liczbę całkowitego zatrzymania N_T (total trapping number), w celu analizy migracji fazy NAPL w dowolnym kierunku przepływu. Liczba całkowitego zatrzymania (N_T) jest zdefiniowana następująco:

$$N_T = |N_c| + |N_B| \quad (3)$$

Jak wynika z powyższych równań bardzo ważną właściwością określającą siły mobilizacyjne i siły unieruchamiające jest napięcie międzyfazowe na granicach faz NAPL/woda. Jego wartość decyduje o możliwości przemieszczania się zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym.

2. Metody remediacji gruntu

Problem oczyszczania środowiska gruntowego ze związków ropopochodnych jest wciąż nie rozwiązany w sposób zadowalający. Usunięcie tych substancji jest zwykle zadaniem trudnym i kosztownym, ponieważ wymaga często zastosowania nie jednej, lecz wielu metod po sobie następujących. Wybór metody oczyszczania gruntu z zanieczyszczeń olejowych zależy od następujących czynników [Zadroga, 2001]:

- rodzaju gruntu i budowy podłoża gruntowego (np. grunty spoiste, niespoiste, organiczne, podłoża gruntowe jednorodne lub uwarstwione, obecność i ruch wody gruntowej);
- rodzaju zanieczyszczeń, ich stężenia, właściwości chemicznych i fizycznych;
- wielkości zanieczyszczonego podłoża gruntowego (powierzchnia, głębokość);
- czasu trwania zanieczyszczenia (dni, lata);

- sposobu wykorzystania oczyszczonego podłoża w przyszłości (np. tereny budowlane, rolniczo – leśne, rekreacyjne).

Oczyszczanie gruntów przeprowadza się w warunkach *in-situ* – bez wybierania zanieczyszczonego gruntu lub *ex-situ* – po usunięciu gruntu z miejsca skażenia i ułożenia w wytypowanym punkcie do remediacji [Khan 2004]. W poszczególnych metodach oczyszczania gruntu uwzględnia się i wykorzystuje charakterystyczne różnice pomiędzy właściwościami zanieczyszczeń oraz właściwościami ziaren i cząstek gruntu.

Techniki w miejscu rozlewu zanieczyszczeń stosuje się wtedy, gdy zanieczyszczenie obejmuje duże powierzchnie i objętości gruntu, dotarło ono na trudno dostępną głębokość, wydobyć gruntu nie jest możliwe z powodu zabudowy terenu lub ze względów ekonomicznych [Zadroga 2001]. Metody *ex-situ* są natomiast stosowane wtedy, gdy grunt został zanieczyszczony w bardzo znacznym stopniu. Procesy te wiążą się jednak z kosztami transportu gruntu oraz niebezpieczeństwem uwalniania się zanieczyszczeń lotnych do atmosfery.

2.1 Metody *in-situ*

Najistotniejszymi technikami remediacji gruntów w warunkach *in-situ* są:

- biodegradacja, polega na wykorzystaniu mikroorganizmów autochtonicznych, naturalnie żyjących w gruncie lub na wprowadzeniu bakterii (tzw. zaszczip). Stosuje się również dodatek do gleby związków powierzchniowo czynnych w celu zwiększenia dostępności zanieczyszczeń dla mikroorganizmów. Stosuje się zarówno syntetyczne związki powierzchniowo czynne jak i biosurfaktanty [Volkering 1998];
- wentylację gruntu, czyli przedmuchiwanie gruntu w strefie nienasyconej, podczas którego do warstw podpowierzchniowych wtłaczane jest powietrze lub para wodna. Metoda ta nadaje się jedynie do usuwania lotnych związków organicznych [Malina 1994];
- napowietrzanie gruntu nawodnionego, metoda oparta jest na wprowadzaniu powietrza pod zwiększonym ciśnieniem do strefy saturacji; pęcherzyki powietrza powodują desorpcję zanieczyszczeń i zwiększają tym samym efektywność rozkładu biologicznego; zanieczyszczone powietrze wędruje do zwierciadła wód gruntowych i dalej kierowane jest studniami ekstrakcyjnymi na powierzchnię ziemi do urządzeń oczyszczających [Malina 1994, Zadroga 2001, Khan 1998];

- oczyszczanie gruntów metodą podciśnienia tzw. *soil vapour extraction*, SVE, polega na stosowaniu podciśnienia w oczyszczanym obszarze, które powoduje zasysanie lotnych zanieczyszczeń ze strefy aeracji do naziemnej instalacji oczyszczającej [Greinert 1999, Zadroga 2001, Khan 1998];
- przepłukiwanie gruntu wodą lub wodą z dodatkami substancji biogennych lub surfaktantów, metoda ta ma na celu transport wcześniej unieruchomionych zanieczyszczeń i ułatwienie ich rozkładu; dodatek związków powierzchniowo czynnych powoduje rozpuszczanie i emulgowanie zanieczyszczeń, które dzięki temu mogą migrować do studni lub drenów odprowadzających na powierzchnię; należy uważać na właściwy dobór wprowadzanych do gleby substancji chemicznych, by nie spowodować pogorszenia jej jakości [Lowe 2000, Mulligan 2001, West 1992];
- przemywanie gruntów wodą pod wysokim ciśnieniem, jest to połączenie oczyszczania w warunkach *in-situ* i *ex-situ*; stosuje się tłoczenie wody pod wysokim ciśnieniem w głąb gruntu, który ulega spulchnieniu i wyniesieniu na powierzchnię, gdzie poddany zostaje oczyszczaniu; często stosuje się dodatek surfaktantów do wody przemywającej [Zadroga 2001];
- wypompowywanie zanieczyszczonej wody gruntowej, metoda ta stosowana jest do usuwania zanieczyszczeń rozpuszczonych, występujących w postaci plamy lub w formie NAPL [Gworek 2004];

2.2 Metody *ex-situ*

Remediacja podłoża gruntowo-wodnego w warunkach *ex-situ* jest stosowana w postaci wielu technik. Najważniejsze z nich to:

- remediacja ekstrakcyjna, polega na przemywaniu gruntu w mieszalnikach i tym samym wymywaniu z niego zanieczyszczeń, które przechodzą do medium płuczącego (wody, wody z dodatkiem zasad, rozpuszczalników, związków powierzchniowo czynnych); jest to technika efektywna szczególnie przy usuwaniu zanieczyszczeń organicznych zawartych w gruntach piaszczystych [Gworek, 2004, Khan, 2004];
- remediacja termiczna, która polega na obróbce termicznej gruntu w temperaturze 600°C. Zanieczyszczenia są przetwarzane w formę gazową. Następnie pary są oddzielone od gruntu i poddawane spalaniu w temperaturze 900-1100°C. Proces ten odbywa się w piecach obrotowych, elektrycznych na podczerwień lub też w reaktorach plazmowych [Malina, 1994, Surygała, 2000, Zadroga, 2001];

- elektroklimacja, to metoda oparta na zjawiskach elektrokinetycznych, które zachodzą w naładowanym elektrycznie gruncie. Metoda ta polega na ruchu w gruncie zanieczyszczonej wody (elektroosmoza), cząstek (katoforeza) lub jonów i ich kompleksów (elektroliza) [Ottosen 2004, Piechowiak 2000, 2002];
- bioremediacja *ex-situ* w reaktorach biologicznych, metoda stosowana przy oczyszczaniu osadów, szlamów, zawiesin gruntu i wody. Do reaktora dostarczany jest tlen oraz mikroorganizmy, a zawiesina jest intensywnie mieszana w celu przyspieszenia biodegradacji [Khan, 2004, Kołwzan, 2005];
- landfarming, który polega na umieszczaniu skażonego gruntu w warstwach o grubości od 0,5 do 1,5 m na nieprzepuszczalnym podłożu wyposażonym w system drenażowy. Zachodzi tutaj biodegradacja aerobowa węglowodorów poprzez napowietrzanie, dodawanie wody, ewentualnie podgrzewanie warstwy gleby [Harmsen 2004];
- kompostowanie, metoda, która polega na wydobyciu zanieczyszczonego gruntu i magazynowaniu go w formie przyzmy lub cienkiej warstwy na odpowiednim nieprzepuszczalnym podłożu w celu przyspieszenia procesu rozkładu zanieczyszczeń; do gleby dodawane są zrębki drewna oraz mikroorganizmy; technologia ta pozwala na usunięcie niektórych grup zanieczyszczeń organicznych, np. związków ropopochodnych, niehalogenowanych i niektórych halogenowanych związków organicznych oraz niektórych pestycydów [Klimiuk 2004, Gworek 2004];
- bioremediacja w reaktorach biologicznych, proces przebiega w odpowiednio zaprojektowanym reaktorze, w którym znajdują się mikroorganizmy w postaci błony biologicznej lub zawiesiny; dodawane są substancje biogenne oraz tlen, które przyspieszają degradację zanieczyszczeń w intensywnie mieszanych gruntach; jest to najszybsza z biologicznych metod remediacji gruntów, ale i najbardziej energochłonna [Greinert 1999].

Istotnym etapem opracowania strategii rekultywacji dla danego terenu, przede wszystkim pod kątem wyboru jak najlepszej techniki jest rozpoznanie występującego zanieczyszczenia. Podejmowane na tym etapie działania mają na celu ustalenie chemicznego charakteru związków stanowiących zanieczyszczenie oraz związane z tym pewne, ściśle określone właściwości, takie jak rozpuszczalność w wodzie i innych rozpuszczalnikach, lotność oraz podatność na degradację i biodegradację.

Na uwagę zasługują metody biologiczne wykorzystujące procesy rozkładu produktów naftowych. Wprawdzie mikroorganizmy są zdolne do degradacji tego typu związków,

jednakże proces samooczyszczania zachodzi bardzo wolno i trzeba dziesiątek, a nawet setek lat, aby uporały się z tymi problemami. Dlatego też konieczne jest przyspieszenie tego procesu poprzez celowe działanie człowieka. W przypadku zanieczyszczeń biodegradowalnych stosuje się techniki przyspieszające ich biodegradację w gruncie jak np. wprowadzanie substancji odżywczych, napowietrzanie itp.. Oczyszczanie gruntów z ropopochodnych przy zastosowaniu drobnoustrojów jest jednak możliwe, gdy stężenie zanieczyszczeń nie przekracza 10% [Piekarska 2000]. W Polsce głównym kierunkiem badań nad oczyszczaniem zaolejonych gruntów jest biodegradacja zanieczyszczeń, zarówno metodami *in-situ* jak i *ex-situ* [Klimiuk 2003, Kołwzan 2005, Płaza 2006].

2.3 Remediacja gruntu metodą przemywania roztworami surfaktantów

Dla zanieczyszczeń gruntu substancjami o wysokiej lepkości np.: olejami napędowymi, smarowymi, ropą naftową stosuje się przemywanie gruntu roztworami wodnymi, zazwyczaj z dodatkiem związków powierzchniowo czynnych (ZPC). Przemywanie gruntu polega na przepuszczeniu przez niego roztworu przemywającego, czego efektem jest oddzielenie zanieczyszczeń od ziaren gruntu i rozproszenie go w tym roztworze. Usuwanie związków ropopochodnych z zanieczyszczonego gruntu, za pomocą przemywania roztworami surfaktantów, często z dodatkiem innych substancji takich jak: kosurfaktanty, kosolwenty, elektrolity, jest możliwe dzięki fizykochemicznym mechanizmom takim jak:

- **solubilizacja** zanieczyszczeń w micelach związków powierzchniowo czynnych; polega ona na tym iż grupy hydrofobowe surfaktantu otaczają hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne, zatrzymują je wewnątrz miceli, zwiększając tym samym rozpuszczalność zanieczyszczeń organicznych w wodzie [Lowe 2000]; transport związku znajdującego się w miceli może być bardzo szybki, dzięki bardzo małym wymiarom miceli, jednakże nie jest do końca wyjaśnione czy zsolubilizowany związek jest łatwo dostępny dla mikroorganizmów, w przypadku biodegradacji;
- **zwiększenie mobilności** zanieczyszczeń, uwieczonych w porach gruntu; wpływa na to obniżenie napięcia międzyfazowego na granicy NAPL/woda, a także poprawa zwilżenia ziaren gruntu pokrytych NAPL przez roztwory surfaktantów; efektem tego jest łatwiejszy transport zanieczyszczeń;
- **emulgowanie** nie rozpuszczalnych w wodzie ciekłych zanieczyszczeń hydrofobowych; surfaktanty mają zdolność do obniżania napięcia międzyfazowego pomiędzy fazą wodną a olejową, co może prowadzić do tworzenia mikroemulsji lub makroemulsji, a więc do

rozproszenia NAPL w całej objętości roztworu przemywającego i łatwiejszego usunięcia z warstwy gruntu.

To, według jakiego mechanizmu będzie zachodziło usuwanie fazy organicznej (lub który z mechanizmów będzie dominował) zależy od wielu czynników m.in.: rodzaju i stężenia surfaktantu, kosurfaktantu, elektrolitu, temperatury roztworu, rodzaju zanieczyszczenia oraz od struktury geologicznej gruntu. Prowadzenie procesu dodatkowo utrudnia heterogeniczność układu, może zachodzić sorpcja związku powierzchniowo czynnego na cząstkach gruntu powodując tym samym jego straty [Holmberg 2001, Deshpande 1990, Cesare 1994].

W dostępnej literaturze znajduje się wiele pozycji opisujących badania nad remediacją gruntu za pomocą przemywania roztworami ZPC w warunkach laboratoryjnych jak i wdrożenia tego procesu w pełnej skali. Metoda przemywania zaolejonego gruntu roztworami związków powierzchniowo czynnych jest dość popularną koncepcją technologiczną, szczególnie wśród naukowców ze Stanów Zjednoczonych [Gannon 1989, Abdul 1991, Mulligan 2001, West 1992, Harwell 1999]. Prowadzone są również wdrożenia tej metody na rzeczywistych, zanieczyszczonych terenach [Abdul 1992, Lowe 2000]. Poniżej przedstawiono kilka przykładów zastosowania tej metody na terenach zanieczyszczonych (Tabela 1).

Tabela 1. Przykłady zastosowania przemywania zanieczyszczonego gruntu metodą *in - situ* roztworami surfaktantów

Lokalizacja	NAPL	Surfaktant	Efektywność procesu, mechanizm	Odnosićnik literaturowy
Tereny wojskowe, Kanada	PCE	2% mieszanina oksyetylenowanych nonylofenoli	Usunięto 80% PCE głównie solubilizacja	Fountain 1996
Tereny General Motors, USA	PCB	0,75 % alkoholu oksyetylenowanego	10%	Abdul 1992
Laramie, Wyoming, USA	DNAPL	SDBS, oksyetylenowany nonylofenol	95%, solubilizacja i mobilizacja	Lowe 2000
Paducah, Kentucky, USA	TCE	1% monooleianian sorbitolu	0%	Lowe 2000
Quebec, Kanada	Ciecze obróbkowe	0,25% mieszanina surfaktantu anionowego i niejonowego	67%, solubilizacja i mobilizacja	Lowe 2000
Traverse, Michigan, USA	PCE, TCE	Dowfax 8390 o stężeniu 36 g/dm ³	0%	Lowe 2000
Saint Herblain, Francja	Olej napędowy, benzyna	1% mieszanina surfaktantów anionowych	55%, solubilizacja i mobilizacja	Lowe 2000
Piketon, Ohio, USA	TCE, PCB	4% surfaktant anionowy + 4% alkohol izopropylowy + NaCl + CaCl ₂	50%, solubilizacja	Lowe 2000

Jak widać z Tabeli 1 efektywność procesów była bardzo różna (od 0 do 95%) na co wpłynęło wiele czynników m.in. sposób prowadzenia procesu przemywania. Przeanalizujemy dwa przykłady.

Na terenie General Motors, zanieczyszczonym związkami PCB, przez 70 dni eksperymentu wprowadzano do gruntu ze średnią prędkością $290 \text{ dm}^3/\text{dzień}$ roztwór surfaktantu o stężeniu 0,75% (alkohol oksyetylenowany – EO = 7, R = C₁₀-C₁₂). W ciągu 70 dni procesu użyto około 20 m^3 roztworu i usunięto około 10% pierwotnej masy PCB i olejów, znajdujących się w zanieczyszczonym gruncie [Abdul 1992]. Badania terenowe poprzedzone były badaniami laboratoryjnymi, w których efektywność usunięcia PCB była znacznie wyższa, rzędu 70% [Abdul 1991].

Oczyszczano również teren wojskowy w Kanadzie zanieczyszczony tetrachloroetylenem. Surfaktanty do procesu przemywania dobierano pod względem ich zdolności do solubilizacji PCE oraz do obniżania napięcia międzyfazowego na granicy faz PCE/woda. Wybrano związek powierzchniowo czynny, który miał na tyle wysokie napięcie międzyfazowe na granicy faz PCE/woda, aby nie spowodować mobilizacji PCE. Do przemywania użyto 1% roztworu dwóch surfaktantów niejonowych (oksyetylenowane nonylofenole). Stężenie PCE w cieczy po przemyciu sięgało 11500 ppm, niemal tyle samo ile wynosi maksymalna zdolność tych surfaktantów do solubilizacji PCE (12000 ppm) [Fountain 1996]. Usunięto niemal 80% tetrachloroetylenu zużywając ilość roztworu surfaktantów równoważną 14 objętościom porów.

Reasumując można stwierdzić, że przemywanie zanieczyszczonego gruntu roztworami surfaktantów jest procesem, który niesie duży potencjał oczyszczania. Jednak na stopień oczyszczenia wpływa wiele czynników jak rodzaj, stężenie, wiek zanieczyszczenia czy heterogeniczność gruntu. Dlatego też przed zastosowaniem metody przemywania roztworami surfaktantów w terenie należy eksperymentalnie dobrać surfaktant (lub mieszaninę surfaktantów) odpowiadający warunkom panującym na miejscu skażenia.

3. Ogólna charakterystyka właściwości surfaktantów

Związki powierzchniowo czynne (ZPC) charakteryzują się specyficzną, asymetryczną budową cząsteczki, co pozwala im na jednoczesną, ale niepełną rozpuszczalność w dwóch różnych rozpuszczalnikach. Dzięki asymetrycznej budowie ZPC mogą adsorbować się na granicach faz o różnych właściwościach fizykochemicznych. Adsorpcja ZPC prowadzi do

zmniejszenia nadmiarowej energii międzyfazowej oraz do modyfikacji innych właściwości powierzchni międzyfazowej (jej składu, potencjału elektrycznego, etc.). Z tego powodu ZPC będą odgrywały ogromną rolę wszędzie tam, gdzie wkład energii powierzchniowej do całkowitej energii układu jest istotny, czyli np. w układach o wysokim stosunku pola powierzchni międzyfazowej do objętości fazy. Dzięki adsorpcji cząsteczek surfaktantu na granicy faz powietrze/woda lub woda/olej, powodującej obniżenie napięcia na granicy p/w i w/o, łatwiejsze staje się tworzenie stabilnych pian albo emulsji. Natomiast adsorpcja cząsteczek ZPC na granicach ciała stałe/ciecz ułatwia zwilżanie powierzchni ciała stałego lub tworzenie jego dyspersji w cieczy.

Parametrami opisującymi zjawiska adsorpcji surfaktantów są m.in.:

- **pC₂₀** – sprawność obniżania napięcia powierzchniowego przez dany surfaktant; wyrażana jest jako ujemny logarytm ze stężenia surfaktantu, potrzebnego do obniżenia wartości napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika o 20 mN/m [Rosen 1988, Rosen 1991];
- **pC₃₀** – sprawność obniżania napięcia międzyfazowego przez dany surfaktant w układzie węglowodór/woda; wyrażana jest jako ujemny logarytm ze stężenia surfaktantu, potrzebnego do obniżenia wartości napięcia międzyfazowego rozpuszczalnika o 30 mN/m [Rosen 1988, Rosen 1991].

W rozcieńczonych roztworach związki powierzchniowo czynne istnieją w postaci monomerów. Gdy stężenie wzrasta, monomery surfaktantów ulegają asocjacji w większe agregaty, tzw. micelle. Asocjacja zachodzi po przekroczeniu stężenia charakterystycznego dla danego związku powierzchniowo czynnego określanego jako krytyczne stężenie micelizacji (**Critical Micelle Concentration** - CMC) [Rosen 1978]. Parametry opisujące zjawisko micelizacji to:

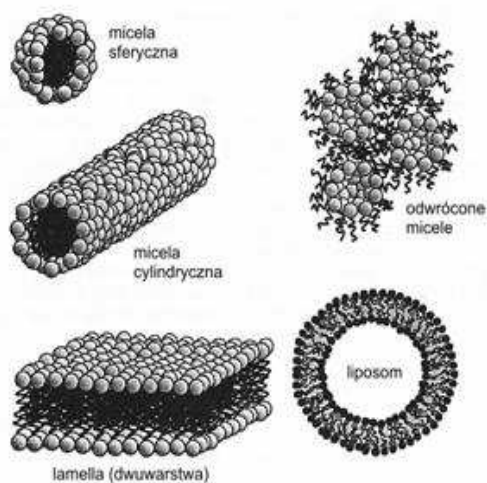
- **CMC** – krytyczne stężenie micelizacji, czyli stężenie, przy którym cząsteczki związku powierzchniowo czynnego tworzą monowarstwę o maksymalnym upakowaniu, a równocześnie w roztworze tworzą się agregaty cząsteczek surfaktantu, czyli micelle;
- **Π_{CMC}** – ciśnienie powierzchniowe osiągane przez surfaktant, przy stężeniu równym krytycznemu stężeniu micelizacji [Rosen 1988, Rosen 1991], zdefiniowane za pomocą równania 4:

$$\Pi_{\text{CMC}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{CMC}} \quad (4)$$

gdzie: γ_0 – napięcie międzyfazowe dla czystego układu p/w lub o/w bez surfaktantu [mN/m],

γ_{CMC} - napięcie międzyfazowe, przy którym osiągnięto krytyczne stężenie micelizacji [mN/m].

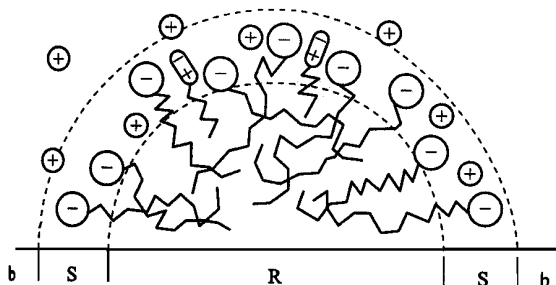
Należy podkreślić, iż tworzące się agregaty surfaktantów są strukturami dynamicznymi. Pod wpływem energii cieplnej i oddziaływań kulombowskich pojedyncze cząsteczki surfaktantu i całe micelle utrzymywane są w ciągłym ruchu, co sprawia iż struktury te ulegają rozpadowi i tworzą się na nowo z różną szybkością. Równowagę reakcji tworzenia i rozpadu micel można przesunąć w dowolnym kierunku poprzez zmianę parametrów roztworu, takich jak temperatura, pH lub siła jonowa. Siłami, które sprawiają, że pomimo to cząsteczki te tworzą agregaty są słabe oddziaływania van der Waalsa, odpychanie pomiędzy hydrofilowymi i hydrofobowymi częściami cząsteczek, wiązania wodorowe i ekranowanie oddziaływania elektrostatycznego. Konsekwencją dążenia układu do minimalizacji energii jest zmiana uporządkowania w roztworach micelarnych w miarę wzrostu stężenia surfaktantu w roztworze. Kształt tworzących się struktur będzie zależał przede wszystkim od struktury molekularnej pojedynczych surfaktantów znajdujących się w roztworze (czynn timer geometryczny). Większość surfaktantów zawierających pojedynczy łańcuch węglowodorowy będzie tworzyło micelle kuliste, podczas gdy te, które zawierają w swej strukturze dwa łańcuchy będą tworzyły dwuwarstwy [Holmberg 2001]. W zależności od warunków poszczególne struktury mogą współistnieć w roztworze. Najczęściej spotykane formy agregatów surfaktantów przedstawia Rys. 3.



Rys. 3. Przykłady agregatów surfaktantów [Butt 2003].

W micelach występuje określona orientacja cząsteczek surfaktantów. W wodnych roztworach micelarnych wyróżnia się trzy obszary: obszar rdzenia miceli, obszar powierzchniowy i obszar fazy objętościowej (Rys. 4.). Niepolarne grupy alkilowe skierowane są do wnętrza, tworząc rdzeń miceli. Grupy polarne skierowane są w kierunku fazy wodnej,

gdzie ulegają silnej hydratacji i wraz z przeciwjonami tworzą obszar powierzchniowy. Ujemnie (lub dodatnio) naładowane jony z przeciwjonami tworzą podwójną warstwę elektryczną.



Rys. 4. Schemat budowy miceli anionowej – przekrój poprzeczny. Symbole: R – rdzeń miceli, S – obszar powierzchniowy, b – ośrodek dyspersyjny [Dutkiewicz 1998].

Z chwilą przekroczenia CMC obserwuje się solubilizację związków hydrofobowych wewnątrz micel surfaktantów. Wyróżniamy dwa typy solubilizacji: solubilizację typu I, polegającą na wchodzeniu substancji hydrofobowych pomiędzy łańcuchy węglowodorowe w miceli i solubilizację typu II, polegającą na wbijaniu się substancji w głąb rdzenia miceli [Mittal 1984]. Dzięki solubilizacji można zauważyć znaczny wzrost rozpuszczalności substancji hydrofobowych nierozpuszczalnych lub słabo rozpuszczalnych w wodzie. Surfactanty charakteryzujące się niskim CMC, będą bardziej efektywnie solubilizowały zanieczyszczenia w porównaniu z surfaktantami o wysokim CMC, ponieważ już przy niższych stężeniach będą obecne micelle w roztworze.

Na świecie panuje tendencja do produkcji surfaktantów ze źródeł odnawialnych oraz łatwo biodegradowalnych. Taką grupę stanowią biosurfaktanty, które rozkładają się szybciej niż surfaktanty syntetyczne oraz charakteryzują się mniejszą toksycznością.

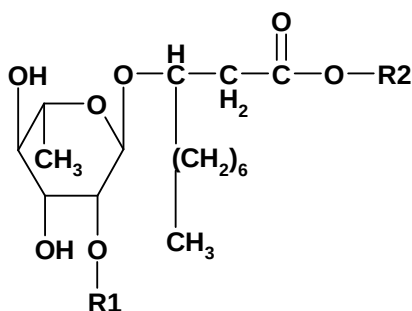
3.1 Biosurfaktanty

Związki chemiczne posiadające właściwości powierzchniowo czynne syntetyzowane są przez ogromną różnorodność żyjących organizmów, od roślin (saponiny), przez mikroorganizmy (glikolipidy) do bardziej złożonych istot, w tym także ludzi [Fiechter 1992, Holmberg 2001]. Biosurfaktanty, tak jak syntetyczne związki powierzchniowo czynne, posiadają amfifilową budowę, tworzą micelle powyżej CMC, akumulują się na powierzchni międzyfazowej, działają jako środki zwilżające na powierzchniach stałych itd [Kosaric 1987, Bognolo 1999, Banat 1995, Paraszkiwicz 2003].

Biosurfaktanty produkowane są w przeważającej większości w środowisku wodnym przez mikroorganizmy tlenowe, z substratem węglowym jako źródłem pożywienia. Substratem węglowym mogą być węglowodany, oleje, tłuszcze i węglowodory lub mieszanina tych substratów [Ron 2002, Brown 1988, Wagner 1988]. Emulgatory wydzielane są przez bakterie w czasie ich wzrostu, aby pomóc w transporcie nierozpuszczalnych substratów przez ścianę komórkową [Wagner 1988].

Klasyfikacja surfaktantów produkowanych na drodze biologicznej opiera się na ich budowie chemicznej. Biosurfaktanty, według powszechnej klasyfikacji, dzielimy na: glikolipidy, lipopolisacharydy, lipopeptydy, fosfolipidy oraz kwasy tłuszczowe [Kosaric 1987, Desai 1994]. Ramnolipidy, związki z grupy glikolipidów, produkowane przez szczep bakterii *Pseudomonas*, są najczęściej wykorzystywanymi biosurfaktantami w zastosowaniach środowiskowych i stąd najszerzej przebadanymi [Maier 2000].

Na Rys. 5 przedstawiono strukturę ogólną cząsteczki ramnolipidu zaś w Tabeli 2 pokazano przykłady głównych homologów grupy ramnolipidów.



Rys. 5. Ogólna struktura chemiczna ramnolipidów [Kosaric 1987, Mulligan 2005].

Tabela 2. Główne homologi z grupy ramnolipidów i ich oznaczenia

Typ ramnolipidu	R1	R2	Oznaczenie
Rha ₂ C ₁₀ C ₁₀	L-α-ramnopyranosyl	kwasy β-hydroksydekanowe	RL1
RhaC ₁₀ C ₁₀	H	kwasy β-hydroksydekanowe	RL2
Rha ₂ C ₁₀	L-α-ramnopyranosyl	H	RL3
RhaC ₁₀	H	H	RL4

Porównując możliwości stosowania surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantów należy podkreślić, że:

- biosurfaktanty są bardziej efektywne i wydajne w obniżaniu napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, od na przykład sulfonowanych surfaktantów anionowych [Bognolo 1999];

- większość biosurfaktantów ma niskie krytyczne stężenie micelizacji, co sprawia, iż są one bardziej wydajne i bardziej pożądane w procesach przemysłowych [Bognolo 1999, Fiechter 1992, Ron 2002];
- niektóre biosurfaktanty, bez szkód dla swoich właściwości, mogą „wytrzymać” temperaturę nawet 90°C [Bognolo 1999, Brown 1988, Pornsunthorntawe 2007];
- niektóre biosurfaktanty nie ulegają strąceniu nawet w 10% roztworze soli, w przeciwieństwie do syntetycznych surfaktantów, które wytrącają się nawet w 2-3% roztworze soli [Bognolo 1999, Brown 1988];
- biosurfaktanty są dobrze biodegradowalne w wodzie i glebie [Bognolo 1999, Christofi 2002];
- emulsje tworzone przez biosurfaktanty można łatwo rozbić poprzez dodatek enzymów [Bognolo 1999].

Dotychczas przeszkodą w powszechnym wykorzystaniu biosurfaktantów, w różnych dziedzinach był koszt związany z ich produkcją, a w szczególności z odzyskaniem i oczyszczeniem produktu. Jednak prowadzone są badania nad zredukowaniem kosztów wytwarzania biosurfaktantów. Coraz częściej do produkcji ramnolipidów z powodzeniem stosuje się substraty niskonakładowe lub wręcz odpadowe [Mercade 1994, Haba 2000]. Także stały postęp w biotechnologii otrzymywania biosurfaktantów pozwala na obniżenie kosztów ich uzyskania i jest nadzieja, że w niedalekiej przyszłości będą produktami konkurencyjnymi w stosunku do surfaktantów syntetycznych.

3.1.1 Właściwości ramnolipidów

Grupą najobszerniej opisywanych i przebadanych mikrobiologicznych surfaktantów są glikolipidy, do których należą anionowe ramnolipidy, produkowane przez bakteryjny szczep *Pseudomonas aeruginosa*. Szczep ten jako źródło węgla może wykorzystywać alkany, bursztyniany, cytryniany, fruktozę, glicerol, oliwę z oliwek, glukozę i mannitol [Robert 1989]. Pierwsze doniesienia na temat ramnolipidów pojawiły się w 1949 roku [Jarvis 1949]. Ramnolipidy składają się z jednej lub dwóch cząsteczek ramnozy oraz jednej lub dwóch cząsteczek kwasu β -hydroksydekanowego. Wytwarzane są najwydajniej przez komórki *Pseudomonas aeruginosa* w stacjonarnej fazie wzrostu, jako produkty metabolizmu. Skład oraz wydajność otrzymywanych ramnolipidów zależą od pH pożywki, składu mikro- i makroelementów oraz zastosowanego substratu i temperatury. Także właściwości powierzchniowe ramnolipidów zależą od wyżej wymienionych warunków hodowli. W ostatnich latach ramnolipidy produkowane przez *Pseudomonas aeruginosa* są powszechnie badane i przeważnie występują jako mieszanina homologów monoramnolipidów (RL2, RL4)

i diramnolipidów (RL1, RL3) (Tabela 2) [Kosaric 1987]. Jednakże, wyizolowano również wiele odmian innych homologów [Ishigami 1993, Rendell 1990, Zhang Y. 1999], tak więc w przyszłości można spodziewać się nowej klasyfikacji struktur ramnolipidów.

Ramnolipidy obniżają napięcie powierzchniowe wody do wartości poniżej 30 mN/m [Parra 1989]. Właściwości powierzchniowe oczyszczonych jak i nieoczyszczonych ramnolipidów, mieszanin oraz poszczególnych homologów uzyskanych ze szczepu *Pseudomonas*, były już badane i niektóre z nich zestawiono w Tabeli 3. Właściwości ramnolipidów zależą od rodzaju homologów w mieszaninie oraz ich wzajemnego stosunku, który jest determinowany przez rodzaj szczepu bakteryjnego oraz warunki prowadzenia hodowli [Guerra-Santos 1989]. Część autorów donosi jakoby głównym składnikiem mieszaniny ramnolipidów był monoramnolipid [Sim 1997, Arino 1996] inni znów wykazali, że diramnolipid [Dezeil 2000, Haba 2003, Rahman 2002]. Występowanie w większości formy mono- lub diramnolipidu i jego wpływ na właściwości biosurfaktantu nie są jeszcze do końca poznane [Dezeil 1999, Costa 2006]. Diramnolipid RL1 wykazuje wartość CMC niższą (5 mg/dm^3) niż CMC monoramnolipidu RL2 (40 mg/dm^3) [Kosaric 1987], jak również CMC bardziej hydrofobowych ramnolipidów RL3 i RL4 (200 mg/dm^3) [Rahman 2002].

Tabela 3. Właściwości powierzchniowe ramnolipidów otrzymanych ze szczepów *Pseudomonas*

Szczep	Rodzaj ramnolipidu	σ_{CMC} [mN/m]	γ_{CMC} [mN/m]	CMC [mg/dm ³]	Odnosnik literaturowy
<i>P. aeruginosa</i> 47T2	mieszanina	32,8	1 ^a	108,8	Haba 2003
<i>P. aeruginosa</i> AT10	Rha ₂ C ₁₀ C ₁₀	28,8	-	106	Abalos 2001
<i>P. aeruginosa</i> AT10	mieszanina	27,3	-	234	Abalos 2001
<i>P. aeruginosa</i> 44T1	RhaC ₁₀ C ₁₀	25,0	0,2 ^a	11	Parra 1989
<i>P. aeruginosa</i> 44T1	Rha ₂ C ₁₀ C ₁₀	25,0	1,0 ^a	11	Parra 1989
<i>Pseudomonas</i> sp. DSM2874	Rha ₂ C ₁₀ C ₁₀ + RhaC ₁₀ C ₁₀	26,0	<1,0 ^b	20	Nitschke 2005
<i>Pseudomonas</i> sp. DSM2874	RhaC ₁₀ C ₁₀	26,0	4,0 ^b	20	Nitschke 2005
<i>Pseudomonas</i> sp. DSM2874	Rha ₂ C ₁₀ C ₁₀	27,0	<1,0 ^b	10	Nitschke 2005
<i>Pseudomonas</i> sp. DSM2874	Rha ₂ C ₁₀	30,0	<1,0 ^b	200	Nitschke 2005
<i>Pseudomonas</i> sp. DSM2874	RhaC ₁₀	25,0	<1,0 ^b	200	Nitschke 2005
<i>P. aeruginosa</i> UG-2	Rha ₂ C ₁₀ C ₁₀ + RhaC ₁₀ C ₁₀	31,0	-	53	Mata-Sandoval 1999
<i>P. aeruginosa</i> UG-2	mieszanina	31,4	3,8 ^b	30	Van Dyke 1993
<i>P. aeruginosa</i> SP4	mieszanina	29,0	-	200	Pornsunt. 2007
Produkt firmy Jeneil	RhaC ₁₀ C ₁₀	30,0	1 ^b	50	Özdemir 2004
Produkt firmy Jeneil	Rha ₂ C ₁₀ C ₁₀	31,2	3 ^b	97,5	Özdemir 2004

^a na granicy faz woda/nafta

^b na granicy faz woda/heksadekan

4. Mechanizmy usuwania zanieczyszczeń z gruntu metodą przemywania roztworami związków powierzchniowo czynnych

Usuwanie zanieczyszczeń z gruntu za pomocą przemywania roztworami związków powierzchniowo czynnych zachodzi według trzech mechanizmów wspomnianych w rozdziale II.2.3. W tym miejscu zostaną one omówione szerzej.

4.1 Solubilizacja

Solubilizacja oznacza zdolność do wchłaniania cząsteczek trudno rozpuszczalnych związków chemicznych (solubilizat) przez agregaty micelarne. W wyniku solubilizacji obserwuje się wzrost rozpuszczalności związków trudno rozpuszczalnych w danym środowisku, w obecności związków amfifilowych [Holmberg 2001b]. W roztworach wodnych zawierających micle, rozpuszczalność węglowodorów jest znacznie większa niż w roztworach wodnych nie zawierających micel. Podobnie w roztworach organicznych, obecność odwróconych micel powoduje wzrost rozpuszczalności substancji polarnych takich jak: aminokwasy lub białka [Leser 1990]. Utworzone w ten sposób roztwory są izotropowe oraz trwałe termodynamicznie. Istnieje jednak w procesie solubilizacji granica nasycenia, która jest zależna od właściwości fizykochemicznych rozpuszczanego związku (solubilizatu) oraz surfaktantu [Nagarajan 1996].

Solubilizacja ma istotny wpływ na napięcie powierzchniowe roztworu, a w konsekwencji na CMC surfaktantu w roztworze. Badania wskazują, iż obecność hydrofobowych związków organicznych w wodnym roztworze związku powierzchniowo czynnego powoduje obniżenie wartości napięcia powierzchniowego oraz CMC w stosunku do roztworów bez tych dodatków [Nagarajan 1996]. Fakt ten tłumaczony jest wbudowaniem się dodatkowo na powierzchni woda/powietrze cząsteczek solubilizatu. W takim układzie istnieje stan równowagi pomiędzy fazą wodną i micelną. Cząsteczki solubilizatu dzielą się pomiędzy obie fazy, co można wyrazić przez współczynnik podziału solubilizatu P :

$$P = \frac{X_m}{X_w} \quad (5)$$

gdzie: X_m – ułamek molowy solubilizatu w fazie micelarnej,

X_w – ułamek molowy solubilizatu w fazie wodnej,

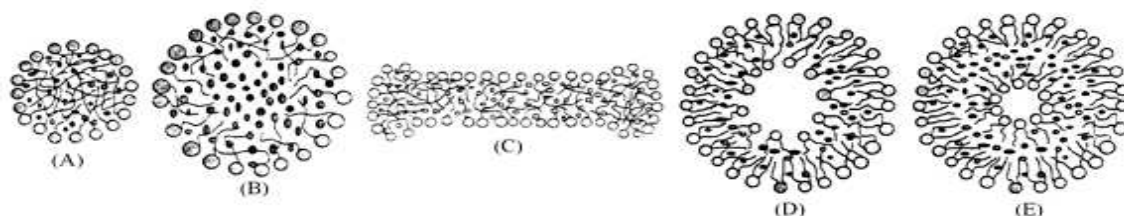
Bardzo użytecznym parametrem, pozwalającym na ocenę zdolności solubilizacji surfaktantu jest molowy współczynnik solubilizacji MSR, wyrażony w postaci równania 6:

$$MSR = \frac{C - C_{cmc}}{C_{surf} - CMC} \quad (6)$$

gdzie: C – całkowite stężenie związku organicznego w roztworze micelarnym [mol/dm^3],
 C_{CMC} – rozpuszczalność związku organicznego w roztworze wodnym o stężeniu surfaktantu równym CMC [mol/dm^3],
 C_{surf} – stężenie surfaktantu w roztworze micelarnym [mol/dm^3],

MSR wyraża liczbę moli zsolubilizowanego związku, przypadającą na liczbę moli surfaktantu tworzącego micelę.

Na Rys.6 zostały przedstawione możliwe sposoby solubilizacji cząsteczek w micelach [Nagarajan 1996]. Na rysunkach 7A, C i D solubilizat jest umiejscowiony bezpośrednio w sąsiedztwie łańcuchów hydrofobowych w miceli. Średnica miceli sferycznej (Rys. 6A), średnica miceli cylindrycznej (Rys. 6C), oraz połowa grubości miceli lamelarniej (Rys. 6D) nie przekraczają długości łańcucha surfaktantu. Na rysunkach 6B i E zostały przedstawione przypadki, gdzie rozmiar miceli nie jest bezpośrednio ograniczony przez długość łańcucha surfaktantu. Solubilizat może być umiejscowiony wewnątrz miceli i tworzyć osobną fazę, natomiast średnica takich agregatów jest większa niż długość łańcucha pojedynczego surfaktantu.



Rys. 6. Schematyczne warianty solubilizacji substancji hydrofobowych w agregatach micelarnych [Nagarajan 1996]

W literaturze można znaleźć prace dotyczące badania solubilizacji różnych związków hydrofobowych, rozpoczynając od prostych związków alifatycznych a kończąc na WWA. W badaniach wykorzystywano micelarne roztwory surfaktantów syntetycznych oraz biosurfaktantów. Przebadano różne aspekty mogące mieć wpływ na efektywność solubilizacji. Poniżej zostały omówione niektóre z nich.

4.1.1 Wpływ stężenia surfaktantów na efektywność solubilizacji

Solubilizację dodekanu, tetrachloroetyleny (PCE), oraz 1,2 – dichlorobenzenu (DCB) w roztworach niejonowych związków powierzchniowo czynnych przedstawionych w Tabeli 4 badał [Pennell 1997].

Tabela 4. Właściwości surfaktantów zastosowanych w badaniach nad solubilizacją dodekanu [Pennell 1997]

Nazwa handlowa	Wzór chemiczny	CMC [mg/dm ³]	MSR
Witconol 2722	$C_{18}H_{34}O_2C_6O_4(CH_2CH_2O)_{20}$	13	0,69
Witconol SN-120	$C_{10-12}H_{21-25}O(CH_2CH_2O)_9H$	54	0,16
Tergitol NP-15	$C_9H_9(C_6H_4)O(CH_2CH_2O)_{40}H$	97	0,21

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów autorzy wyciągnęli następujące wnioski: solubilizacja i rozpuszczalność badanych związków organicznych rośnie liniowo ze wzrostem stężenia surfaktantów (w przebadanym zakresie do 160 g/dm³). Zauważono, że rozpuszczalność dodekanu w obecności w/w surfaktantów o stężeniu około 50g/dm³ jest w przybliżeniu 6 rzędów wyższa niż w czystej wodzie. Molowy współczynnik solubilizacji dodekanu był najwyższy w przypadku Witconolu 2722, a najniższy w przypadku Witconolu SN-120 [Pennell 1997]. Tak więc, surfaktant o najniższej wartości CMC spośród badanych, wykazał największą zdolność do solubilizacji związków organicznych. Wynik ten tłumaczony jest jako efekt długości łańcucha alkilowego (18). Dlatego też, stosowanie surfaktantów z długimi łańcuchami aliklowymi jest korzystne. W tej samej pracy stwierdzono, że solubilizacja PCE jest znacznie wyższa niż solubilizacja dodekanu. Sugeruje się, że nasycone węglowodory alifatyczne są solubilizowane jedynie w pobliżu łańcuchów hydrofobowych w miceli, zaś bardziej polarne chloropochodne węglowodory mogą umiejscowić się pomiędzy głowami etoksyłowymi oraz pomiędzy łańcuchami hydrofobowymi.

Solubilizację dichlorobenzenu (DCB), naftalenu oraz bifenylu w roztworach dodecylosulfonianu sodu (SDS) o stężeniach do 100 mM badał Gannon [Gannon 1989]. Stwierdził 100-krotny wzrost rozpuszczalności badanych substancji hydrofobowych przy wyższych stężeniach surfaktantu. Powyżej krytycznego stężenia micelnego (CMC) wzrost solubilizacji był liniową funkcją stężenia surfaktantu, a więc był proporcjonalny do liczby agregacji micelarnych [Gannon 1989]. Solubilizację 1,2-dichlorobenzenu i heksanu w wodnych roztworach oksyetylenowanych alkoholi dodecyłowych badała również Butler [Butler 1998]. W przypadku heksanu nastąpił liniowy wzrost efektywności solubilizacji wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu tuż po przekroczeniu CMC, natomiast w przypadku

o-dichlorobenzenu wzrost był liniowy dopiero po wielokrotnym przekroczeniu wartości CMC ($30 \times \text{CMC}$).

Wpływ stężenia oksyetylenowanych surfaktantów niejonowych (Brij 30, Igepal CA-720, Tergitol NP.-10 oraz Triton X-100) na solubilizację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (piren, naftalen i fenantren) zbadał Edwards [Edwards 1991]. We wszystkich przypadkach zaobserwował wzrost efektywności solubilizacji WWA ze wzrostem stężenia surfaktantu. W pracy Guha [Guha 1998] opisano solubilizację naftalenu, fenantrenu oraz pirenu w micelarnym roztworze Tritonu X-100. Po przebadaniu mieszanin złożonych z wymienionych związków organicznych zaobserwowano, iż naftalen w obecności fenantrenu wykazuje mniejszą zdolność do wbudowywania się w micale. Podobną zależność zauważono w przypadku mieszaniny naftalenu i pirenu. Autorzy uważają, że jeśli związki chemiczne obecne w roztworze micelarnym konkurują ze sobą o lokalizację we wnętrzu miceli, dochodzi do zmniejszenia solubilizacji jednego z nich [Chaiko 1984]. Bardziej hydrofobowe związki chemiczne - fenantren oraz piren prawdopodobnie utrudniają wbudowywanie się naftalenu do wnętrza micel. Sugeruje się również, iż mniej hydrofobowe związki, takie jak benzen, biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych z wodą, co przypuszczalnie ułatwia ich solubilizację na powierzchni międzyfazowej micela-woda [Suzuki 1992]. Wykazano również, że solubilizacja komponentów z mieszaniny wieloskładnikowej różni się od solubilizacji jednoskładnikowej i obliczenia przeprowadzone dla pojedynczych składników nie mogą być uogólniane na inne przypadki.

Analogiczne doświadczenie przeprowadzili inni badacze [Prak 2002] badając solubilizację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (piren, fluoranten, fenantren) w roztworach niejonowych surfaktantów tj. Tween 20, Tween 80, Triton X-100, Brij 35 oraz Brij 58. Liniowa zależność pomiędzy ilością zsolubilizowanego związku organicznego a stężeniem surfaktantu zaobserwowana była we wszystkich przypadkach. Wszystkie surfaktanty zachowywały się podobnie (różnice w wartościach MSR były niewielkie). W przypadku solubilizacji mieszaniny trzech węglowodorów aromatycznych sytuacja zmieniła się w stosunku do solubilizacji pojedynczych węglowodorów. Solubilizacja fenantrenu z mieszaniny trójskładnikowej była mniejsza w porównaniu z solubilizacją z układu zawierającego sam fenantren. Tak samo zachowywał się fluoranten. Wśród surfaktantów o podobnej budowie, te które posiadały dużą grupę niepolarną wykazywały większą zdolność do solubilizacji WWA.

4.1.2 Wpływ budowy surfaktantu na efektywność solubilizacji

Aby uzyskać najwyższą efektywność solubilizacji, należy odpowiednio dobrać związek powierzchniowo czynny do danego rodzaju zanieczyszczenia. Jednym z kryteriów tego doboru jest wskaźnik HLB, będący miarą udziału części hydrofilowej i hydrofobowej w cząsteczce surfaktantu. Wartość HLB charakteryzuje powinowactwo związku powierzchniowo czynnego do fazy wodnej i olejowej [Zieliński 2000]. Surfaktanty charakteryzujące się niskimi wartościami HLB są bardziej hydrofobowe i wykazują większe powinowactwo do fazy olejowej niż związki powierzchniowo czynne o wysokim HLB [Holmberg 2001].

Wartości HLB dla poszczególnych surfaktantów wyznacza się eksperymentalnie na podstawie charakterystycznych właściwości chemicznych i fizykochemicznych. Stworzono skalę HLB, na podstawie której można dobrać surfaktant o pożądanym właściwościach (Tabela 5):

Tabela. 5. Zależność właściwości użytkowych surfaktantów od wartości współczynnika HLB [Zieliński 2000].

Właściwości użytkowe	Wartość HLB
Emulgatory typu w/o	3-6
Środki zwilżające	7-9
Emulgatory typu o/w	8-18
Solubilizatory	13-18

Solubilizacja określonego rodzaju zanieczyszczenia wymaga zastosowania surfaktantu o określonej wartości współczynnika HLB. Zanieczyszczenia mniej hydrofobowe, czyli lepiej rozpuszczalne w wodzie, wymagają związków powierzchniowo czynnych o wysokim HLB, natomiast do usuwania substancji słabo rozpuszczalnych w wodzie stosuje się surfaktanty o niskich wartościach HLB [Li I.L., 2002].

Do wniosków oceniających znaczenie HLB surfaktantu w procesie solubilizacji, doprowadziły m.in. badania solubilizacji dodekanu dla serii Tergitoli NP (oksyetylenowane nonyfenole), w których liczba grup EO wynosiła od 8 do 40. Zdolność solubilizacji dodekanu malała ze wzrostem wartości HLB od 12,3 do 17,8 (wynikającej ze wzrostu liczby grup oksyetylenowych) [Pennell 1993]. Aby wyjaśnić tę zależność Pennell oszacował objętość rdzenia miceli użytych surfaktantów za pomocą równania przedstawionego w publikacji Tanforda [Tanford 1980]. Na podstawie wyliczeń stwierdzono, że część hydrofobowa miceli maleje wraz ze wzrostem HLB surfaktantu i że jest to spowodowane zmniejszaniem się liczby agregacji micelarnej. Na podstawie wyników solubilizacji węglowodorów alifatycznych

[Pennell 1993] oraz obliczeń objętości rdzenia miceli można było stwierdzić iż zdolność oksyetylenowanych niejonowych surfaktantów do solubilizacji alkanów jest zależna od objętości rdzenia miceli (a więc od liczby agregacji).

Powyższy wniosek potwierdziły również badania solubilizacji oktanu, dekanu i dodekanu w micelarnych roztworach oksyetylenowanych alkoholi C_{12} o różnej liczbie grup EO (od 8 do 31). Zaobserwowano spadek efektywności solubilizacji ze wzrostem liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu [Abriola 2000]. Podobne wyniki spadku solubilizacji wraz ze wzrostem HLB uzyskano, w przypadku solubilizacji fenantrenu w wodnych roztworach Tergitoli [Li I.L., 2002].

Solubilizację różnych związków hydrofobowych (PCE, TCE, 1,2-DCB) w roztworach mieszanin surfaktantu niejonowego (Triton X-100) z anionowym (SDBS) badał Zhao [Zhao 2006, 2007]. Stosowano różne udziały obu surfaktantów (1:3, 1:1, 3:1), a sumaryczne ich stężenie nie przekraczało 10 g/dm^3 . W przypadku solubilizacji TCE oraz DCB zaobserwowano wyższą solubilizację w roztworach mieszanin (maksymalnie dwukrotny wzrost – dla mieszaniny 1:3 Triton X100:SDBS) w porównaniu z solubilizacją w roztworach pojedynczych surfaktantów [Zhao 2006, 2007]. W przypadku solubilizacji PCE w roztworach mieszanin surfaktantów nie zauważono poprawy w porównaniu z solubilizacją w roztworach pojedynczych związków [Zhao 2006]. Zhou i współautor badali wpływ rodzaju surfaktantu niejonowego (Triton X-100, Triton X-405, Brij 58 oraz Brij 35) w mieszaninie z surfaktantem anionowym (SDS) na solubilizację pirenu. Zauważyli, że wartości MSR pirenu w mieszaninach surfaktantów są wyższe niż przewidywane z efektu zmieszania pojedynczych surfaktantów i to tym wyższe, im wyższe było HLB surfaktantu niejonowego, zastosowanego w mieszaninie z surfaktantem anionowym [Zhou W. 2004].

4.1.3 Wpływ elektrolitów na solubilizację

Wpływ elektrolitów na proces solubilizacji zaznacza się pośrednio przez zwiększanie liczby agregacji miceli oraz obniżanie wartości CMC. Dodatek elektrolitu ma największe znaczenie w przypadku roztworów surfaktantów jonowych. Powoduje on wzrost liczby agregacji wskutek kompresji podwójnej warstwy elektrycznej wokół części jonowej surfaktantu. Wynikiem tego jest zmniejszenie wzajemnego odpychania się cząsteczek tworzących micle, zatem większa ich liczba może brać udział w budowie miceli. W przypadku jonowych surfaktantów dodatek elektrolitu powoduje znaczny spadek CMC w wyniku zmniejszania „chmury” jonowej otaczającej polarne części surfaktantu w obecności elektrolitu, co w konsekwencji zmniejsza elektrostatyczne odpychanie się cząsteczek

surfaktantu tworzących micale. Przyspiesza to proces micelizacji [Rosen 1978]. Konkurencja jonów Na^+ oraz cząsteczek wody w dążeniu do wiązania się z atomami tlenu w grupach oksyetylenowych surfaktantu powoduje wzrost liczby agregacji micel oraz obniżenie temperatury zmętnienia, co wpływa korzystnie na efektywność solubilizacji związków w roztworach surfaktantów niejonowych. Dzięki temu cząsteczki węglowodoru mogą być solubilizowane w płytszych, bardziej hydrofilowych warstwach micel, bliżej powierzchni międzyfazowej micela-woda. Faktyczna pojemność micel zwiększa się zatem znacząco, pomimo niewielkiej zmiany rozmiaru miceli [Li I.L., 2002]. Potwierdziły to np. badania solubilizacji fenantrenu w roztworze Tergitolu 15-S-7 z dodatkiem chlorku sodu [Li I.L., 2002]. Obecność NaCl w roztworze surfaktantu wpłynęła dodatnio na efektywność solubilizacji.

Wpływ dodatku NaCl na wartość CMC dwóch ramnolipidów RL1 oraz RL2 badali Helvaci i współpracownicy [Helvaci 2004]. Niższe stężenie CMC to wydajniejszy proces solubilizacji, gdyż przy mniejszym udziale surfaktantu pojawiają się micale. Większą wrażliwość na zmianę stężenia chlorku sodu w roztworze wykazywał bardziej hydrofobowy z badanych ramnolipidów RL2. Wykazywał on zmianę CMC od wartości $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (brak NaCl) do $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ (1 M NaCl).

4.1.4 Solubilizacja związków organicznych za pomocą biosurfaktantów

Pomimo, że większość badań nad solubilizacją związków organicznych prowadzi się z wykorzystaniem surfaktantów syntetycznych, to biosurfaktanty mogą być równie efektywne w zwiększaniu rozpuszczalności substancji hydrofobowych.

Bai badał według jakiego mechanizmu usuwany jest reszkowy heksadekan z kolumny upakowanej piaskiem za pomocą ramnolipidu przy stężeniu 500 mg/dm^3 ($10 \times \text{CMC}$) [Bai 1997]. Wykazał, że solubilizacja odpowiadała jedynie za 6% usuniętego heksadekanu, reszta została usunięta dzięki wzrostowi mobilności. Autorzy przypuszczają, że stężenie surfaktantu było zbyt niskie, aby solubilizacja zaszła w większym stopniu. W innej publikacji opisano wpływ siły jonowej roztworu, pH oraz rodzaju kationu (Na^+ , Mg^{2+} oraz Ca^{2+}), na solubilizację heksadekanu przez anionowy biosurfaktant z grupy ramnolipidów [Bai 1998]. Wykazano, iż solubilizacja heksadekanu w roztworze monoramnolipidu została znacząco podwyższona przez dodatek jonów sodu i magnezu. Dodatek jonów wapnia do stężenia $0,2 \text{ mM}$ Ca^{2+} także podwyższył solubilizację heksadekanu, jednakże powyżej tego stężenia dalszy wzrost solubilizacji był nieznaczny (zaobserwowano, że zachodzi wytrącanie się biosurfaktantu). Z badań wynika, iż współczynnik MSR dla solubilizacji heksadekanu w

roztworach monoramnolipidu wzrósł 7,5-krotnie w obecności 500 mM Na⁺ oraz 25-krotnie w obecności 1mM Mg²⁺.

Wpływ pH na strukturę micel ramnolipidu uzyskanych ze szczepu *P. aeruginosa* ATC 9027 zbadał Champion [Champion 1995]. Przy pH równym 5,5 przeważają duże formy lamelarne oraz pęcherzyki, w zakresie 6,0 – 6,5 struktury lamelarne są obserwowane rzadziej, za to rośnie ilość form pęcherzykowych. Przy pH równym 8 obserwowano już praktycznie same micle sferyczne. Ramnolipd jest surfaktantem anionowym, tak więc średnica jego „głowy” zmienia wielkość w zależności od stopnia sprotonowania grupy karboksylowej. Literaturowe pKa dla ramnolipidu wynosi 5,6 [Ischigami 1987], wraz ze wzrostem pH od wartości 5,5 do 8,0, rośnie ładunek ujemny grupy polarnej ramnolipidu. Gdy „głowa” staje się coraz bardziej naładowana, wzajemne odpychanie cząsteczek powoduje obserwowane zmiany w strukturze miceli biosurfaktantu.

Solubilizację heksachlorobenzenu (HCB) i naftalenu przez naturalny surfaktant uzyskany z owocni *Sapindus mukurossi*, drzewa rosnącego w tropikalnych częściach Azji, zbadał Roy [Roy 1997]. Badania prowadzono przy stężeniach powyżej CMC w zakresie 0,1-10% surfaktantu. Uzyskano liniowy wzrost rozpuszczalności, zarówno HCB jak i naftalenu w roztworach naturalnego surfaktantu, a rozpuszczalność HCB przy stężeniu 10% była kilkaset razy wyższa niż rozpuszczalność HCB w wodzie. Porównano również zdolność solubilizacji HCB i naftalenu przez surfaktanty syntetyczne oraz przez naturalny surfaktant. Solubilizacja obu związków hydrofobowych zachodziła lepiej w roztworach surfaktantów syntetycznych (nawet 20 razy lepiej przy zastosowaniu Brij 30) w porównaniu z solubilizacją w roztworach surfaktantu naturalnego.

Podsumowując powyższy przegląd literatury dotyczący solubilizacji związków hydrofobowych w roztworach surfaktantów można stwierdzić, że zagadnienie to jest szeroko opisane w literaturze. Badania dotyczą zwiększania rozpuszczalności wielu związków hydrofobowych niebezpiecznych dla środowiska naturalnego, zarówno węglowodorów alifatycznych, aromatycznych jak i chloropochodnych. Oceniano efektywność solubilizacji przez micelarne roztwory różnego typu surfaktantów niejonowych i anionowych oraz ich mieszanin, a także w mniejszym zakresie przez roztwory biosurfaktantów.

Na podstawie dokonanego przeglądu można stwierdzić, że we wszystkich przypadkach obserwuje się liniowy wzrost solubilizacji związków hydrofobowych wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze. Zauważono również, że substancje bardziej hydrofilowe jak PCE czy DCB ulegały solubilizacji w większym stopniu niż związki bardziej hydrofobowe

takie jak dodekan czy piren. Solubilizacja substancji hydrofobowych zachodziła lepiej w roztworach surfaktantów charakteryzujących się niższymi wartościami CMC.

Pomimo wielu badań, niewiele jest pozycji na temat możliwości solubilizacji ropy naftowej i jej produktów czy różnego typu olejów w roztworach surfaktantów. Nie znaleziono prac dotyczących solubilizacji olejów syntetycznych, wynika to z ograniczeń analitycznych pomiarów niezbędnych do oceny efektywności solubilizacji. Zbyt mało jest również badań na temat możliwości solubilizacji w roztworach biosurfaktantów oraz mieszanin różnych surfaktantów.

4.2 Mobilizacja NAPL

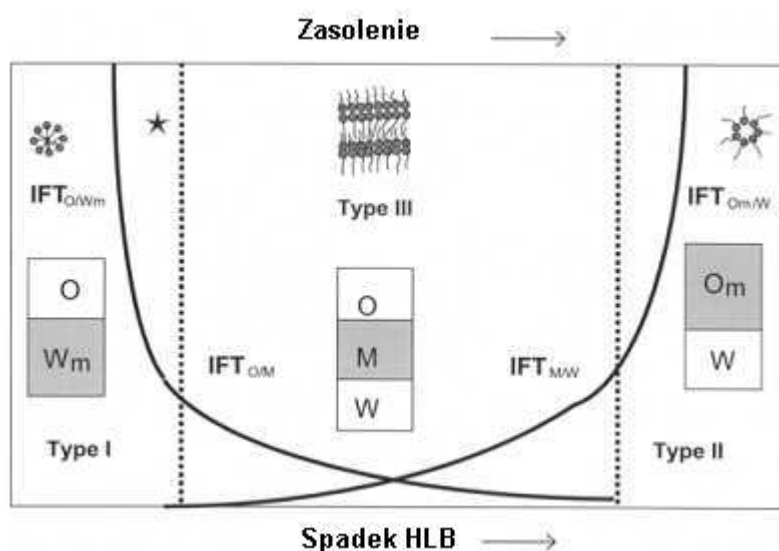
Zwiększanie mobilności związków hydrofobowych w gruncie ma wieloraki wpływ na usunięcie NAPL z tego środowiska. Oderwanie zanieczyszczeń od podłoża i zwiększenie ich mobilności przyczynia się nie tylko do usunięcia ich z gruntu w formie odrębnej fazy, ale również zwiększa możliwość ich rozpraszania w fazie wodnej, co przyczynia się do wzrostu efektywności solubilizacji, emulgowania, czy biodegradacji tych zanieczyszczeń.

Wzrost mobilności jest pożądanym procesem w przypadku LNAPL, gdyż w ten sposób mogą one zostać odzyskane z powierzchni wody gruntowej za pomocą studni odpompowujących. Wzrost mobilności zapewnia większą niż solubilizacja efektywność oczyszczenia gruntu, lecz może być to ryzykowne ze względu na niekontrolowany ruch fazy NAPL w gruncie [Lowe 2000]. Natomiast obniżanie napięcia międzyfazowego DNAPL/woda jest procesem zdecydowanie niekorzystnym, z powodu możliwej dalszej migracji DNAPL w niższe warstwy gruntu.

Zwiększenie mobilności zanieczyszczeń w gruncie jest możliwe dzięki obecności związków powierzchniowo czynnych. Zjawiska związane ze zwiększeniem mobilności zanieczyszczeń w gruncie to m.in. obniżenie napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, zmniejszanie kąta zwilżania, a więc lepsze zwilżanie ziaren gruntu roztworem wodnym. Surfactanty mają zdolność do obniżania napięcia na granicy faz woda/powietrze, woda/olej, woda/grunt oraz olej/grunt. Surfactanty adsorbując się na granicy faz grunt/olej zwiększają zwilżalność ziaren gruntu oraz zmniejszają działanie sił kapilarnych, które są odpowiedzialne za „trzymanie” się oleju na ziarnach gruntu [Lowe 2000, Deshpande 1990]. Siły kapilarne są odpowiedzialne za zatrzymywanie szczątkowych ilości NAPL oraz tworzenie dużych objętościowych skupisk NAPL w gruncie. Jeśli napięcie międzyfazowe NAPL/woda zostanie wystarczająco obniżone (poniżej 1 mN/m), możliwa jest fizyczna mobilizacja NAPL w gruncie [Lowe 2000].

Aby skutecznie usunąć zanieczyszczenie za pomocą zwiększenia jego mobilności w gruncie należy stworzyć taki układ surfaktant/kosolwent/kosurfaktant, który będzie charakteryzował się ultra niskim napięciem (poniżej 0,1 mN/m [Youssef 2007]) pomiędzy cieczą hydrofobową a wodą [Lowe 2000]. Takim ultra niskim napięciem międzyfazowym charakteryzuje się mikroemulsja środkowej fazy (z ang. Middle phase microemulsion) nazywana także mikroemulsją Winsor typ III (Rys. 7) [West 1992, Harwell 1999, Tongcumpou 2005]. W odróżnieniu od makroemulsji, mikroemulsje powstają spontanicznie, są termodynamicznie stabilne oraz charakteryzują się niską lepkością.

Na Rys. 7 przedstawiono diagram fazowy obrazujący zmianę napięcia międzyfazowego w zależności od HLB surfaktantu. Obszary poszczególnych faz odpowiednio zaznaczono, a objaśnienia znajdują się w podpisie do tego rysunku.



Rys. 7. Diagram fazowy obrazujący napięcie międzyfazowe w funkcji HLB i zasolenia, gdzie: O – wolna faza olejowa, W – wolna faza wodna, M – mikroemulsja środkowej fazy, W_m – mikroemulsja o/w, O_m – mikroemulsja w/o, IFT – napięcie międzyfazowe, * region supersolubilizacji, Type I, II, III – odpowiednio Winsor typ I, II i III [Tongcumpou 2005].

W przypadku układu Winsor typ I, surfaktant jest bardzo dobrze rozpuszczalny w fazie wodnej, a więc pozostaje w niej i tworzy micelle, w których zsolubilizowany jest olej (W_m – Rys. 7). Surfactant w układzie Winsor typ II jest bardzo dobrze rozpuszczalny w olejach (niskie HLB) a więc znajduje się w fazie olejowej, powstają micelle odwrócone z zsolubilizowaną w ich wnętrzach wodą (O_m – Rys. 7). Gdy związek powierzchniowo czynny ma równe powinowactwo do fazy olejowej i wodnej, może wytworzyć się faza pośrednia: mikroemulsja fazy środkowej (M) – Winsor Typ III, która charakteryzuje się ultra niskim napięciem międzyfazowym (IFT – Rys. 7) [Lowe 2000, Sabatini 2000, Tongcumpou 2005]. Podczas gdy zmienia się typ mikroemulsji z I na III, napięcie międzyfazowe gwałtownie

spada a solubilizacja związków hydrofobowych rośnie (supersolubilizacja, * - Rys. 7) [Sabatini 2000].

Pomimo, iż istnieje wiele doniesień literaturowych na temat usuwania związków hydrofobowych z gruntu za pomocą roztworów ZPC, niewiele z nich skupia się na poszczególnych mechanizmach usuwania tych zanieczyszczeń. Największą trudność sprawia opisanie mobilizacji NAPL z zanieczyszczonego gruntu. W literaturze najczęściej spotykamy się z opisem zachowania się surfaktantu na granicy faz woda/powietrze, woda/NAPL, co daje nam obraz potencjału danego surfaktantu do usuwania zanieczyszczeń z gruntu poprzez zwiększenie jego mobilności. Ze względu na to, iż istnieje niezliczona liczba artykułów na temat zachowania się surfaktantów syntetycznych na granicach faz, w niniejszym rozdziale skupiono się głównie na przykładach dotyczących biosurfaktantów. Badania koncentrują się przede wszystkim na ocenie efektywności obniżania napięcia międzyfazowego.

Dla dwóch homologów ramnolipidów badano zmiany napięcia na granicy faz woda/heksadekan i woda/dekan w zależności od stężenia ramnolipidów RL1 i RL2 (Rys. 5) [Özdemir 2004]. Ramnolipid RL2 okazał się bardziej aktywny (niższe wartości γ_{CMC}) na obu granicach faz. Różne zachowanie ramnolipidów RL1 i RL2 na granicy faz dekan/woda oraz heksadekan/woda przy niskich stężeniach związane jest z dogodniejszą równowagą hydrofilowo-lipofilową (HLB) cząsteczek RL2. Większa hydrofobowość cząsteczek RL2 (w porównaniu z RL1) powoduje większą ich adsorpcję na granicy faz [Özdemir 2004]. Także w badaniach Helvaci zauważono, iż cząsteczki RL2 mają lepsze właściwości powierzchniowe oraz niższe CMC, w porównaniu z właściwościami RL1 [Helvaci 2004].

Wpływ rodzaju kationu oraz pH na zmianę napięcia międzyfazowego na granicy heksadekan/woda w przypadku monoramnolipidu RL2 uzyskanego ze szczepu *P. aeruginosa* ATCC 9027 badał Bai [Bai 1998]. Wzrost stężenia jonów Na^+ od 0 do 800 mM spowodował obniżenie napięcia międzyfazowego z 2,20 do 0,89 mN/m. Podobnie, obniżenie pH powoduje obniżenie napięcia międzyfazowego. Najniższe napięcie na granicy faz woda/heksadekan w przedstawionych badaniach wyniosło 0,02 mN/m przy pH równym 6 oraz w obecności 320 mM Na^+ w roztworze. Niskie napięcie międzyfazowe pozwoli łatwiej oddzielić fazę NAPL od zanieczyszczonego gruntu. Istnieje także możliwość tworzenia się mikroemulsji.

Wpływ pH na napięcie powierzchniowe roztworów ramnolipidów badali także Pornsunthorntawe i Özdemir [Pornsunthorntawe 2007, Özdemir 2004]. Zaobserwowali zależność spadku stężenia CMC oraz większego obniżenia napięcia powierzchniowego ze zmniejszeniem pH roztworu mieszaniny ramnolipidów RL1 i RL2.

Próbowano zaprojektować układ dwóch surfaktantów oraz elektrolitu, który wykazywałaby ultra niskie napięcie międzyfazowe na granicy LNAPL/woda [Nguyen 2007, Yousseff 2007]. Mieszano biosurfaktanty (lipopeptydy i ramnolipid) z bardziej hydrofobowymi surfaktantami syntetycznymi oraz stosowano dodatek NaCl. Dla każdego z węglowodorów (toluen, heksan, dekan, heksadekan) udało się stworzyć mieszaninę surfaktantów z NaCl, która charakteryzowała się napięciem na granicy LNAPL/woda rzędu 0,04 mN/m, co zapewniłoby dobry efekt mobilizacji LNAPL w gruncie.

W niektórych publikacjach na temat odolejania zanieczyszczonego gruntu spotykamy się z sugestiami dotyczącymi zwiększenia mobilności związków hydrofobowych bez równoczesnej solubilizacji. Duffield i współpracownicy zbadali efektywność mobilizacji oleju mineralnego z gruntu [Duffield 2003]. Aby ograniczyć solubilizację oleju stosowali niskie stężenia surfaktantu - Tritonu X-100, nie przekraczające dwukrotnej wartości CMC. Niestety, uzyskano jedynie 18÷27% usunięcia oleju z gruntu, w zależności od prędkości przepływu roztworu. Autorzy sugerują, aby w celu poprawy efektywności wymywania LNAPL z gruntu, czyli aby osiągnąć jak najniższą liczbę całkowitego zatrzymania N_T (patrz równanie 3), należy próbować osiągnąć ultraniskie napięcie międzyfazowe a nie zwiększać prędkość przepływu roztworu (aby ograniczyć liczbę kapilarną oraz liczbę wiążącą - patrz równania 1 i 2).

Wiele publikacji donosi o zachowaniu się surfaktantów na popularnych granicach faz czy przedstawia kąt zwilżania płytki szklanej roztworem surfaktantu. Jednakże brakuje badań na temat zachowania się surfaktantów na granicy faz olej/woda, szczególnie coraz częściej spotykanych w środowisku olejów napędowych czy smarowych. Nie ma również badań na temat zwilżania powierzchni hydrofobowych za pomocą roztworów surfaktantów, tak ważnych dla wyjaśnienia zjawiska zwiększania mobilności związków hydrofobowych w gruncie.

4.3 Emulgowanie zanieczyszczeń

Emulsje powstają, gdy przemywający roztwór związków powierzchniowo czynnych miesza się z cieczami organicznymi znajdującymi się w porach gruntu. Emulsje nie tworzą się w miejscu wprowadzenia roztworu surfaktantu, ale podczas gdy strumień przemywający przepływa przez złożę [Vivek 2002]. W tworzeniu się emulsji ważnych jest wiele parametrów, takich jak temperatura roztworu, chemiczne właściwości surfaktantu, rodzaj zanieczyszczenia i jego stężenie. Tak więc rodzaj emulsji może ulec zmianie, gdy zmienia się

warunki otoczenia lub właściwości surfaktantu. I tak np. przepłukiwanie gruntu roztworem surfaktantu anionowego może powodować inwersję emulsji w przypadku gleby bogatej w wapń, w wyniku wymiany kationów sodu na wapniowe [Lowe 2000].

Formowanie się i transport makroemulsji w gruncie jest ważny z kilku względów: makroemulsje mogą wpływać na przepuszczalność ośrodka porowatego; makroemulsje mogą być mobilne, a więc kontrola ich ruchu w trakcie przemywania gruntu jest kluczowa; emulgowanie może wpływać na kinetykę solubilizacji [Okuda 1996]. Jednak proces tworzenia się emulsji i ich transport podczas przemywania zaolejonego gruntu roztworami ZPC dość długo był lekceważony, tak więc istnieje niewiele informacji na ten temat.

Makroemulsje charakteryzują się dużą lepkością i małą mobilnością. Wzrost stężenia surfaktantu we wprowadzonym roztworze powoduje wzrost tempa formowania się emulsji oraz może także powodować spadek tempa przenoszenia cząsteczek zanieczyszczeń z fazy NAPL do wnętrza micel, czyli hamować solubilizację [Vivek 2002]. Jeżeli utworzona w glebie emulsja jest stabilna, a średnica kropli fazy zdyspergowanej jest większa od średnicy porów, zostaje ona unieruchomiona w porach, redukując przepuszczalność gruntu. Tak więc powstawanie emulsji może być szkodliwe podczas procesu remediacji gruntu, ponieważ powoduje unieruchomienie zanieczyszczeń w glebie. W przypadku, gdy emulsja jest niestabilna, krople fazy zdyspergowanej mogą być początkowo mniejsze niż średnica porów, ale gdy następuje koalescencja, faza zdyspergowana zlewa się w duże krople lub tworzy osobną fazę. Gdy wielkość kropeł makroemulsji jest mniejsza niż porów w gruncie, przepływa ona przez złożę bez większych oporów. Jest to zjawisko pozytywne, gdyż sprawny transport emulsji jest niezwykle ważny w procesie remediacji [Okuda 1996, Soma 1997, Gupta 2001]. Jednakże emulsje mogą zatrzymywać się na powierzchni porów oraz w ich szczelinach, w wyniku czego zmniejszać ich drożność. Nawet w przypadku emulsji, posiadających krople fazy zdyspergowanej o małej średnicy, może dojść do znaczącego wzrostu oporu hydraulicznego [Jain 2002]. Mechanizm blokowania porów polega na osadzaniu się kropeł emulsji, następnie łączeniu się ich w coraz większe agregaty. Krople fazy zdyspergowanej przywierają do ścianek porów tworząc wiele warstw i zmniejszając średnicę porów [Vivek 2002]. Raz uformowane warstwy są trudne do usunięcia i aby odblokować pory gruntu, należy zwiększyć szybkość przepuszczania środka przemywającego czterokrotnie. Okuda i zespół zaobserwowali, że 1% roztwór Tritonu X-100 powodował formowanie się emulsji przy kontakcie z gruntem zanieczyszczonym PCE. Co więcej, zauważono, że emulgowanie PCE stanowiło do 30% masowego usunięcia całego tetrachloroetyleny z kolumny, a wzrost mobilności tylko 6% (reszta PCE została usunięta

dzięki solubilizacji) [Okuda 1996]. Gupta i Mohanty zaobserwowali tłokowe (piston-like) przemieszczanie się PCE, zemulgowanego przez surfaktant niejonowy, Glucopon-425N [Gupta 2001]. Badano wpływ bromku heksadecylotrimetyloamoniowego na modyfikację powierzchni piasku i kropeł emulsji a w konsekwencji na transport emulsji przez układ porowaty. Adsorpcja CTAB wpłynęła na potencjał elektrokinetyczny powierzchni piasku i kropeł emulsji co spowodowało depozycję kropeł emulsji. Rezultaty tych badań sugerują że transport emulsji można regulować poprzez adsorpcję surfaktantów [Soma 1997].

Chcąc dobrać odpowiedni surfaktant do procesu przemycania zaolejonego gruntu, należałoby najpierw sprawdzić jak dany związek powierzchniowo czynny stabilizuje emulsje. Właściwości emulgujące wielu surfaktantów są szeroko opisywane w literaturze, natomiast niewiele jest prac dotyczących biosurfaktantów. Dlatego też poniżej zostaną omówione wyniki tych nielicznych badań. Dotyczą one głównie ramnolipidów uzyskanych ze szczepów *Pseudomonas*, które wykazują zdolność do dyspergowania związków hydrofobowych oraz stabilizowania emulsji. Haba i inni [Haba 2003] zaobserwowali, że ramnolipidy uzyskane z różnych szczepów *Pseudomonas* były zdolne do wytworzenia emulsji z naftą, które były stabilne przez trzy miesiące. Ramnolipidy z powodzeniem stabilizują również emulsje oleju mineralnego i napędowego w wodzie [Wei 2005]. Natomiast mniej stabilne były emulsje n-alkanów, związków aromatycznych, ropy naftowej, oleju kokosowego i oliwkowego stabilizowane ramnolipidami. Po 24 h wykazywały one spadek stabilności o 5% do 25%, w zależności od źródła węgla użytego przy hodowli bakterii produkującej ramnolipidy [Patel 1997]. Źródło węgla użyte w hodowli bakterii wytwarzających ramnolipidy wydaje się być ważnym elementem wpływającym na późniejszą zdolność tych biosurfaktantów do tworzenia stabilnych emulsji [Patel 1997, Costa 2006]. Potwierdzają to także wyniki uzyskane przez Pornsunthorntawe i współpracowników [Pornsunthorntawe 2007], którzy zbadali stabilność emulsji różnych węglowodorów i olejów stabilizowanych mieszaniną ramnolipidów ze szczepu *Pseudomonas* SP4. Najbardziej stabilne były emulsje wytworzone z oleju palmowego, który był wcześniej użyty jako źródło węgla przy produkcji tych ramnolipidów. Tak więc, reasumując można stwierdzić, że dobrze stabilizowane przez ramnolipidy będą emulsje takich substancji hydrofobowych, które wcześniej były wykorzystywane jako substrat przy produkcji tych ramnolipidów z użyciem bakterii. Niestety, brak w literaturze danych pozwalających porównać właściwości emulgujące ramnolipidów i surfaktantów syntetycznych. Utrudnia to ocenę ich przydatności w procesie, gdzie emulgowanie jest efektem korzystnym lub niekorzystnym.

4.4 Możliwość sterowania mechanizmami usuwania NAPL

Usuwanie zanieczyszczeń z gruntu w procesie przemywania roztworami surfaktantów może zachodzić według trzech mechanizmów, o czym wspomniano wcześniej w Rozdziale II.2.3. Jednakże w niektórych przypadkach korzystne byłoby aby dominował jeden mechanizm. W takiej sytuacji należałoby wzmocnić dany mechanizm usuwania NAPL z gruntu, a zahamować pozostałe mechanizmy, aby efekt oczyszczenia był lepszy. Najłatwiej jest ograniczyć wpływ solubilizacji podczas oczyszczania gruntu, zmniejszając stężenie użytego surfaktantu, gdyż solubilizacja zachodzi tylko powyżej stężenia CMC. Trudniej jest z ograniczeniem mobilizacji zanieczyszczeń oraz z ich emulgowaniem. Tu decydujący będzie dobór odpowiedniego surfaktantu i innych dodatków.

W przypadku zanieczyszczeń typu DNAPL (o gęstości większej od gęstości wody) należałoby ograniczyć migrację tych związków hydrofobowych (czasem należałoby też zahamować powstawanie makroemulsji), a doprowadzić do jak najefektywniejszej solubilizacji.

Związki typu DNAPL powinny być usuwane z gruntu w postaci fazy ciągłej o niskiej lepkości, nie zaś jako makroemulsja. Sabatini ograniczył mobilizację oraz migrację DNAPL poprzez wytworzenie układu surfaktant/elektrolit/roztwarzalnik dostosowanego do konkretnego zanieczyszczenia, który obniżał napięcie na granicy faz DNAPL/woda nie dość efektywnie by nastąpiła mobilizacja, jednak był zdolny do solubilizacji całego zanieczyszczenia [Sabatini 2000].

Badano m. in. wpływ alkoholu izopropylowego na efektywność solubilizacji i emulgowanie DNAPL [Zhou 2000]. Dodatek izopropanolu do roztworów surfaktantów praktycznie nie poprawiał efektywności solubilizacji, zmniejszał jednak stabilność powstającej makroemulsji, prowadząc do powstania mikroemulsji o małej lepkości. Tego typu oddziaływanie mogło być spowodowane zdolnością alkoholu izopropylowego do zmniejszania lepkości powierzchniowej, powodując wzrost szybkości separacji faz. Stwierdzono najwyższą efektywność solubilizacji tetrachloroetyleny przy zastosowaniu 3% wag. dodatku izopropanolu do roztworów niejonowych związków powierzchniowo czynnych [Zhou 2000]. Z kolei Ramsburg i zespół, w swoich badaniach wykazali, że dodatek n-butanolu do roztworu surfaktantu niejonowego, powoduje zmniejszenie lepkości oraz gęstości tworzącej się fazy a tym samym ułatwia transport DNAPL w gruncie [Ramsburg 2003].

Podsumowując należy stwierdzić, że przemywanie gruntu roztworami związków powierzchniowo czynnych może być skuteczną metodą dla gruntów mocno zanieczyszczonych. Aczkolwiek jest to metoda, bardzo skomplikowana, której powodzenie zależy od wielu czynników, nie tylko dobrania odpowiedniego surfaktantu ale również sterowania mechanizmem usuwania związków hydrofobowych w taki sposób, by zachodziło ono efektywnie.

5. Bioremediacja

W ostatnich latach coraz większe zastosowanie znajdują technologie remediacji, oparte na metodach biologicznych. Podstawową rolę w procesie biologicznego oczyszczania zaolejonych gruntów spełniają mikroorganizmy zdolne do wykorzystania węglowodorów w charakterze źródła węgla i energii [Kołwzan 2002]. W swym założeniu bioremediacja wykorzystuje potencjał biodegradacyjny mikroorganizmów do katalizowania procesów rozkładu, czy też transformacji zanieczyszczeń. Wykorzystanie zdolności degradacyjnych mikroorganizmów pozwala na opracowanie technologii charakteryzujących się nie tylko dużą skutecznością ale również bezpiecznych dla środowiska.

Szybkość biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych w zanieczyszczonym środowisku uzależniona jest od wielu czynników fizyczno-biologiczno-chemicznych. Najbardziej istotne to: właściwości fizykochemiczne gleby, stężenie i struktura chemiczna zanieczyszczeń, stężenie związków biogennych (azotu i fosforu), temperatura, zawartość tlenu, wilgotność, ciśnienie, odczyn gleby, zawartość związków organicznych, obecność związków toksycznych, skład ilościowy i jakościowy mikroorganizmów oraz ich aktywność metaboliczna [Piekarska 2000].

5.1 Biologiczne czynniki determinujące bioremediację

Najważniejszą rolę w procesie biologicznego oczyszczania zanieczyszczonych gruntów pełnią mikroorganizmy, toteż zapewnienie im optymalnych warunków rozwoju zwiększa ich aktywność degradacyjną. Jednym z takich warunków jest stężenie zanieczyszczeń w gruncie. Istnieje górna i dolna granica zawartości węglowodorów, decydująca o możliwości wykorzystania biodegradacji. Stężenie zanieczyszczeń w gruntach koreluje z ich toksycznością. W szeregu badań wykazano, że zawartość olejów w glebie powyżej 10% oddziałują szkodliwie na procesy biodegradacji węglowodorów i jedynie przy zawartości

zanieczyszczeń ropopochodnych poniżej 5%, procesy bioremediacji można prowadzić z dobrymi rezultatami [Klimiuk 2003, Łebkowska 2004].

Jednym z parametrów pozwalających na ocenę intensywności przebiegu procesów rozkładu oraz potencjalnych zdolności do biodegradacji substancji ropopochodnych jest liczebność i aktywność degradacyjna mikroorganizmów rozkładających węglowodory. Bakterie o takich właściwościach występują w środowisku naturalnym. Ocenia się ich ilość na około 0,1-1% populacji wszystkich bakterii występujących w powierzchniowej warstwie gleby. Po zanieczyszczeniu gruntu węglowodorami ich ilość może wzrosnąć 1000-krotnie [Piekarska 2000].

Bardzo często w gruncie świeżo zanieczyszczonym, z nie wykształconym jeszcze aktywnym zespołem drobnoustrojów lub silnie skażonym o małej zdolności biodegradacyjnej, istnieje konieczność wprowadzania inokulantów. W technologiach oczyszczania opartych na metodach biologicznych korzysta się zarówno z mikroorganizmów pochodzących z zanieczyszczonych środowisk, jak i szczepów przygotowanych w wyspecjalizowanych laboratoriach mikrobiologicznych [Kołwzan 2002b]. Zbadano wpływ dodatku bakterii wyizolowanych z gruntu na biodegradację substancji ropopochodnych. Dodatek inokulanta (bakterie *Pseudomonas putida*, *Stenomonas maltophilia*) i zapewnienie bakteriom odpowiednich warunków (napowietrzanie, pH, substancje pożywkowe, wilgotność) spowodowały, iż efektywność bioremediacji była bardzo wysoka [Kołwzan 2002b]. W innych badaniach wyizolowano bakterie *Bacillus subtilis* oraz *Aerobacter aerogenes* z zanieczyszczonego olejami gruntu, a następnie zaadaptowano je do dużych stężeń substancji ropopochodnych (ponad 3 g/kg), w rezultacie czego uzyskano 84% degradację zanieczyszczeń [Farbiszewska 1996]. Prowadzono także próby nad zastosowaniem biopreparatów do zintensyfikowania bioremediacji. Zbadano wpływ trzech biopreparatów (jednego naturalnego oraz dwóch komercyjnych) [Zabłocka-Godlewska 2002] i stwierdzono, że ich wprowadzenie nie spowodowało intensywnego wzrostu liczebności bakterii, ani nie podniosło aktywności biodegradacyjnej. Z uwagi na fakt, że w skład biopreparatów wchodzi żywe organizmy, ich stosowanie wymaga zarówno fachowego doboru, jak i nadzorowania prowadzonego procesu oczyszczania. Z kolei Panchenko i inni badali wpływ dodatku osadu czynnego do zanieczyszczonej gleby, która znajdowała się w dole ze szlamem olejowym na terenie rafinerii Saratov [Panchenko 2002]. Stwierdzono, że dodatek osadu czynnego zwiększył biodegradację zanieczyszczeń o około 50%.

O wynikach procesu biodegradacji węglowodorów w gruncie decyduje w dużej mierze także sposób inokulacji gruntu mikroorganizmami. Musi on zapewnić równomierne

rozmieszczenie mikroorganizmów w gruncie i możliwość ich kontaktu z substratem pokarmowym. Zanieczyszczenia hydrofobowe często adsorbują się na cząstkach gruntu, co zmniejsza ich ruchliwość w glebie. Natomiast zastosowanie słabego pola elektrycznego prądu stałego powoduje wymuszony, ukierunkowany transport zanieczyszczeń lub produktów ich częściowego rozkładu w gruncie. Zapewnia to bakteriom dostęp do substratu. Z drugiej strony, efektywność procesu bioremediacji zależy w dużej części od zdolności bakterii do przemieszczania się w gruntach do miejsc o największej koncentracji zanieczyszczeń. Dlatego pozytywny skutek zastosowania procesu bioremediacji będzie także od możliwości wymuszenia ukierunkowanej migracji bakterii w oczyszczanym gruncie [Kołwzan 2005, Piechowiak 2002b]. Interesującym sposobem wymuszenia migracji drobnoustrojów jest zastosowanie pola elektrycznego. W obojętnym zakresie pH, większość komórek bakteryjnych charakteryzuje się występowaniem ujemnego ładunku na powierzchni ściany komórkowej. Fakt ten pozwala przewidywać, że komórki bakteryjne będą zachowywać się w polu elektrycznym jak ładunki ujemne i migrować będą w kierunku anody na skutek elektroforezy. Wyniki badań Piechowiaka wskazują, że w słabym polu elektrycznym migracja komórek bakteryjnych na skutek elektroforezy w kierunku dodatnio naładowanej anody jest zjawiskiem silniejszym niż migracja komórek bakteryjnych z wodą w kierunku katody, na skutek zjawiska elektroosmozy [Piechowiak 2000, 2002]. Migracja komórek bakteryjnych w kierunku anody miała również miejsce w przypadku, gdy wymuszono kierunek przeciwny do naturalnego spływu hydraulicznego. Tym sposobem zastosowanie pola elektrycznego zwiększyło biodegradację ropopochodnych w zanieczyszczonym gruncie, szczególnie w miejscach migracji bakterii [Piechowiak 2000].

5.2 Związek charakterystyki zanieczyszczeń z efektem bioremediacji

Jest rzeczą oczywistą, że podatność węglowodorów i ich pochodnych na rozkład mikrobiologiczny zależy od ich budowy chemicznej. Najłatwiej są rozkładane węglowodory o prostych łańcuchach. Cykloalkany i węglowodory wielopierścieniowe należą do związków słabo biodegradowalnych, a struktury naftenowo-aromatyczne, asfalteny i inne ciężkie frakcje są odporne na mikrobiologiczny rozkład [Piekarska 2000, Smreczak 2002, Muratova 1999]. Podstawienie węglowodorów grupą $-Cl$, NO_2 i SO_3H zmniejsza szybkość biodegradacji. Zbadano wpływ 88-u różnych kultur bakteryjnych na efektywność biodegradacji ciężkich frakcji ropy naftowej. Żaden szczep mikroorganizmów nie wykazał aktywności wobec asfaltenów i żywic [Muratova 1999].

Budowa chemiczna zanieczyszczeń, obok warunków fizykochemicznych panujących w zanieczyszczonym gruncie i jego struktury, ma wpływ na wielkość sorpcji produktów naftowych, a tym samym na ich biodostępność. Należy także wspomnieć o zjawisku zahamowania wzrostu drobnoustrojów, a tym samym spadku ich aktywności metabolicznej, na skutek obecności związków toksycznych. Właściwości toksyczne posiadają zarówno niektóre węglowodory jak i inne substancje chemiczne np. metale ciężkie. Tak więc, identyfikacja zanieczyszczeń stanowi podstawę do prognozowania efektywności procesu bioremediacji gruntów i przebiegu ich oczyszczania [Boszczyk-Maleszczak 2000].

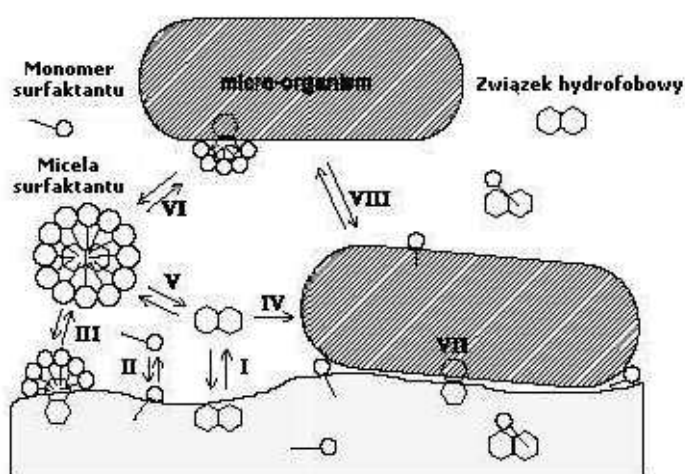
W bioremediacji istotne znaczenie odgrywa również wiek zanieczyszczenia. Jak wykazał Hatzinger [Hatzinger 1995] związki hydrofobowe z upływem czasu są coraz gorzej biodegradowalne. Dla przykładu bakterie *Pseudomonas* biodegradowują fenantren ze średnią szybkością 11,5% na dzień w przypadku świeżo zanieczyszczonego gruntu, oraz z szybkością 6,5% na dzień w przypadku gdy zanieczyszczenie pozostawało w gruncie przez 84 dni. Jest to związane z podziałem związków hydrofobowych między fazę organiczną gruntu a fazę NAPL, dyfuzją do mikroporów w gruncie, a także z wysoką adsorpcją zanieczyszczeń na cząstkach gruntu [Steinberg 1987, Brusseau 1991, Wu 1986, Isaacson 1984].

5.3 Rola surfaktantu w biodegradacji

Produkty ropopochodne należą do substratów trudno przyswajalnych ze względu na swój hydrofobowy charakter. Biodostępność produktów naftowych jest ograniczona ich słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz tendencją do adsorbowania się na częściach stałych gleby [Alexander 1994]. Polichlorowane bifenyle oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są słabo biodegradowalne właśnie ze względu na ich powolną desorpcję i przejście do fazy wodnej a nie z powodu mniejszej aktywności mikroorganizmów. Zdolność hydrofobowych substancji do solubilizacji w micelach surfaktantów oraz późniejszy transport do komórek, zdolnych do ich metabolizowania, jest czynnikiem limitującym biodegradację. Drobnoustroje produkują biosurfaktanty, dzięki którym poprawia się biodostępność substancji hydrofobowych. Innym sposobem zwiększenia rozpuszczalności produktów naftowych w wodzie może być celowy dodatek surfaktantów mających zdolność do micelizacji. Mogą to być biosurfaktanty lub surfaktanty syntetyczne.

Zastosowanie surfaktantu w celu bioremediacji gleby prowadzi do skomplikowanych oddziaływań pomiędzy glebą, surfaktantem, zanieczyszczeniem a mikroorganizmem. Surfaktanty powodują zwiększenie dostępności nierozpuszczalnych w wodzie substratów, w ich obecności substancje te ulegają solubilizacji, czyli wnikają do miceli i są rozprowadzane

po powierzchni komórki. Substraty będące ciałami stałymi, są natomiast zwilżane i dyspergowane, przez co zwiększa się ich powierzchnia, a to ułatwia ich rozpuszczanie i degradację przez mikroorganizmy. Zawarte w błonie komórkowej lipidy umożliwiają adhezję mikroorganizmów do kropli węglowodoru. Biosurfaktant produkowany przez komórki drobnoustrojów lub wprowadzony surfaktant syntetyczny powodują emulgowanie fazy organicznej, zwiększając jej powierzchnię i dostępność dla przywierających do niej komórek. Uproszczony schemat tych oddziaływań przedstawia Rys. 8. W rzeczywistości oddziaływania są bardziej skomplikowane ze względu na heterogeniczność gruntu [Volkering 1998, Neu 1996, van Loosdrecht 1990].



Rys. 8. Schemat oddziaływań pomiędzy mikroorganizmem, glebą, zanieczyszczeniem i surfaktanem. I - adsorpcja związku zanieczyszczającego, II - adsorpcja cząsteczki surfaktantu na cząstkach gleby, III - solubilizacja, IV - pobór związku zanieczyszczającego z fazy wodnej przez mikroorganizm, V - podział zanieczyszczenia pomiędzy fazę wodną a micelę, VI - adsorpcja miceli na powierzchni mikroorganizmu, VII - bezpośredni pobór związku organicznego z powierzchni stałej przez mikroorganizm, VIII - adsorpcja mikroorganizmu na powierzchni gleby [Volkering 1998].

W bogatej literaturze dotyczącej zastosowania związków powierzchniowo czynnych w procesie biodegradacji zanieczyszczeń spotyka się sprzeczne informacje. Istnieje wiele doniesień o pozytywnym wpływie surfaktantów syntetycznych [Aronstein 1991, 1992, Churchill P.F. 1995, Marchesi 1991, Rzychoń 2000, Volkering 1995] jak i biosurfaktantów na biodegradację [Zhang Y. 1995, Robinson 1996, Schippers 2000, Kołwzan 2003, Bai 1997, Barathi 2001, Providenti 1995, Li Q., 2002, Pleshakova 2002, Rahman 2003, Dean 2001, Noordman 2002, Zhang Y. 1999]. Jednak są i takie doniesienia, które wspominają o działaniu inhibitującym surfaktantów syntetycznych [Tiehm 1994, Laha 1991, Willumsen 1998,] i biosurfaktantów [Barkay T. 1999, Churchill S.A. 1995b, Riis 2000]. Surfaktanty, w szczególności o stężeniu powyżej wartości CMC, mogą mieć negatywny wpływ na przebieg biodegradacji. Inhibujący efekt na degradację zanieczyszczeń mogą mieć również niektóre

surfaktanty syntetyczne które wywierają wręcz toksyczny wpływ na komórki drobnoustrojów [Volkering 1998].

Wpływ surfaktantów syntetycznych (Rokanol L4 oraz Rokafenol N8) na biodegradację odpadów po kwaśnej rafinacji ropy naftowej w gruncie badał Rzychoń [Rzychoń 2000]. Oba surfaktanty niejonowe zastosowane w stężeniu $3 \times \text{CMC}$ zwiększyły biodegradację związków hydrofobowych, zarówno w badaniach modelowych jak i polowych.

Wpływ stężenia biosurfaktantu z grupy ramnolipidów na biodegradację oktadekanu w obecności bakterii *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 zbadał Zhang [Zhang 1992]. Obserwowano czterokrotny wzrost biodegradacji przy wzroście stężenia ramnolipidu do 300 mg/dm^3 , aczkolwiek wzrost rozpuszczalności oktadekanu w roztworze biosurfaktantu był znacznie większy (10000 krotny). Wynika z tego, iż mimo, że ramnolipid powoduje znaczny wzrost rozpuszczalności oktadekanu, węglowodór nie jest całkowicie biodostępny dla mikroorganizmów. Autorzy sugerują, iż ważna jest również wielkość cząsteczki węglowodoru dostępnego dla mikroorganizmów.

W innych badaniach dodatek ramnolipidu RL2 zwiększył zarówno szybkość jak i stopień mineralizacji 4,4'-dichlorobifenylu, jednakże wzmocnienie było obserwowane tylko wtedy, gdy stężenie biosurfaktantu było powyżej stężenia CMC [Robinson 1996]. Wzrost szybkości oraz efektywności biodegradacji badanych związków częściowo przypisywano większej rozpuszczalności tych związków w roztworach wodnych w obecności biosurfaktantów. W próbkach, gdzie stężenie biosurfaktantu znacznie przekraczało CMC badany związek (4,4'-dichlorobifenyl) ulegał solubilizacji, a więc był ograniczony micelą, to jednak był on dostępny dla mikrobiologicznej degradacji [Robinson 1996].

Noordman i współpracownicy zbadali aktywność pięciu szczepów bakteryjnych podczas biodegradacji heksadekanu w obecności biosurfaktantów (lub przy ich braku) produkowanych przez badane szczepy [Noordman 2002]. Degradacja heksadekanu przez bakterie *Pseudomonas aeruginosa* stymulowana była jedynie dodatkiem ramnolipidu, czyli biosurfaktantu produkowanego przez ten sam szczep. Jednak ramnolipid nie stymulował biodegradacji węglowodoru w przypadku czterech pozostałych szczepów, a także nie zaobserwowano wzrostu biodegradacji w przypadku tych szczepów po dodaniu biosurfaktantów przez nie produkowanych. Sugeruje to, iż *Pseudomonas aeruginosa* ma odmienny model poboru heksadekanu w porównaniu z innymi mikroorganizmami. Inni badacze doszli do wniosku, że biosurfaktant wzmacnia biodegradację związku organicznego, którego struktura jest podobna do związku który stanowił substrat przy produkcji

biosurfaktantu [Hua 2003]. Jest to bardzo ważny wniosek gdyż pozwala opracować strategię przy doborze parametrów bioremediacji.

5.3.1 Surfaktant a hydrofobowość powierzchni komórki

Surfaktanty, podczas procesu biodegradacji, nie tylko wpływają na biodostępność węglowodorów, lecz również na hydrofobowość powierzchni komórek drobnoustrojów [Herman 1997]. Niektóre surfaktanty mogą oddziaływać z zewnętrznymi warstwami komórki (polisacharydy, proteiny, lipopolisacharydy) lub adsorbować się na ich powierzchni powodując wzrost jej hydrofobowości. Efektem tego jest wzrost powinowactwa komórek do substratów pokarmowych oraz lepszy kontakt pomiędzy komórką a słabo rozpuszczalnym związkiem organicznym [Barkay 1999, Chen 2005]. Zhang i Maier zaobserwowali, że hydrofobowość powierzchni komórki szczepu *Pseudomonas aeruginosa* znacznie wzrasta w obecności wytwarzanego przez ten szczep ramnolipidu [Noordman 2002]. Podobnie Beal i współpracownicy wykazali [Beal 2000], że hydrofobowość powierzchni komórki szczepu produkującego ramnolipidy, podczas wzrostu na heksadekanie, wzrasta bardziej, niż w przypadku szczepu nie produkującego tego biosurfaktantu. Zaś Sar i Rosenberg [Sar 1983] zaobserwowali spadek hydrofobowości powierzchni komórki szczepu *Acinebacter calcoaceticus* w trakcie produkowania biosurfaktantu. Hua i inni [Hua 2003] zbadali wpływ biosurfaktantu BS-UC ze szczepu bakterii *Candida antarctica*, na właściwości powierzchniowe komórki bakteryjnej. Wyniki wykazują, iż biosurfaktant BS-UC ma zdolność do zwiększenia hydrofobowości jak i potencjału zeta powierzchni komórkowej. Wzrost hydrofobowości powierzchni komórki spowodował zwiększoną adhezję bakterii do materiału porowatego, a co ważniejsze, wyższą biodegradację zanieczyszczeń, znajdujących się w podłożu.

Wnioskując z rezultatów badań przedstawionych powyżej można stwierdzić, iż biodegradacja słabo rozpuszczalnych związków nie jest zależna jedynie od wzrostu ich rozpuszczalności spowodowanego przez surfaktanty. Z wyników badań można stwierdzić, iż wpływ surfaktantu na biodegradację węglowodorów jest w pewnym stopniu uzależniony od struktury surfaktantu, postaci fizycznej węglowodoru i jego stężenia, stopnia dyspersji związku organicznego oraz od kultury bakteryjnej. Istotne dla procesu biodegradacji są również skomplikowane oddziaływania pomiędzy surfaktantem, substratem a komórką bakteryjną. Niemniej, w większości przeprowadzonych badań uzyskano pozytywny wpływ

związków powierzchniowo czynnych na degradację zanieczyszczeń, także tych które są uważane za trudno biodegradowalne [Robinson 1996, Kołwzan 2003].

Jednak należy pamiętać, że biodegradacja nie jest idealną metodą remediacji zanieczyszczonych gruntów. W zależności od rodzaju zanieczyszczenia, czasu jego zalegania oraz stężenia, niekiedy należy wspomóc naturalne oczyszczanie gruntu poprzez metody fizyczne lub chemiczne. Jedną z takich metod jest przemywanie gruntu za pomocą roztworów związków powierzchniowo czynnych. Proces taki może stanowić główną metodę remediacji gruntu, w której zostanie usunięta większość zanieczyszczeń, zaś dopiero resztkowe zanieczyszczenia hydrofobowe miałyby podlegać bioremediacji.

6. Podsumowanie części teoretycznej

Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że istnieje wiele badań skupiających się na metodzie remediacji gruntu z użyciem surfaktantów. Przebadano różne aspekty wpływu związków powierzchniowo czynnych na mechanizmy usuwania związków hydrofobowych z gruntu jak również wpływ zanieczyszczenia na powodzenie zarówno bioremediacji jak i przemywania gruntu roztworami ZPC. Aczkolwiek brakuje w dostępnej literaturze porównania wpływu surfaktantów syntetycznych, biosurfaktantu z mieszaninami surfaktantów syntetycznych z biosurfaktantem na mechanizmy usuwania związków hydrofobowych z gruntu. Także dobór zanieczyszczeń w prowadzonych badaniach światowych pozostawia pewną lukę, najczęściej używanymi związkami modelowymi są węglowodory, rzadko zaś oleje, które przede wszystkim są źródłem zanieczyszczeń.

Zarówno bioremediacja zanieczyszczeń jak i przemywanie gruntu roztworami surfaktantów ma swoje wady i zalety, aczkolwiek nie są to metody remediacji gruntu, które mogą być stosowane zamiennie. Powodzenie zastosowania obu metod uzależnione jest od warunków panujących w miejscu zanieczyszczenia i należy na nie zwracać uwagę przed wyborem konkretnej metody. Jeżeli rozpatrujemy **bioremediację** zanieczyszczeń bez użycia surfaktantu, czy to syntetycznego czy biosurfaktantu, musimy liczyć się z kilkoma ograniczeniami metody. Do najczęściej wymienianych zalicza się:

- czas i efektywność procesu uzależniona jest od wielu czynników: stężenia związków hydrofobowych, ilości mikroorganizmów rozkładających zanieczyszczenia w glebie, zawartości związków biogennych, temperatury, pH, wilgotności itd.;
- konieczność kontroli parametrów panujących w glebie takich jak: temperatura, pH, wilgotność, co nie zawsze jest możliwe;
- mała biodostępność zanieczyszczeń dla bakterii w szczególności bez dodatku biosurfaktantów w przypadku gdy mikroorganizmy autochtoniczne nie wytwarzają ich same;
- trudność biodegradacji związków hydrofobowych o złożonej budowie, zalegających w glebie od dłuższego czasu lub występujących w dużym stężeniu;
- toksyczność zanieczyszczeń w stosunku do mikroorganizmów; wartość LC_{50} wobec skorupiaka *Daphnia pulex* wynosi dla benzenu 15 mg/dm^3 , dla benzo(a)pirenu 5 mg/dm^3 [Verschuere 1996].

Przemywanie zanieczyszczonego gruntu roztworami ZPC można realizować zarówno w warunkach *in-situ* jak i *ex-situ*. W warunkach *in-situ* roztwór surfaktantu ma dłuższy kontakt z gruntem, którego los po przemyciu nie jest bezpośrednio kontrolowany. Mankamentami **przemywania** zanieczyszczonego gruntu roztworami jedynie surfaktantów syntetycznych są:

- możliwa toksyczność surfaktantów w stosunku do bakterii np. osadu czynnego podczas oczyszczania ścieków po procesie przemywania zanieczyszczonego gruntu; toksyczność surfaktantu względem komórki bakteryjnej może być wytłumaczona przez dwa główne czynniki: 1) rozerwanie membrany komórkowej poprzez interakcje z częścią lipidową surfaktantu oraz 2) reakcje cząsteczki surfaktantu z białkami niezbędnymi do funkcjonowania komórki [Helenius 1975]; surfaktanty niejonowe są mniej toksyczne w porównaniu z oddziaływaniem na komórki surfaktantów anionowych;
- problem z toksycznością niektórych surfaktantów jeżeli pozostaną w gruncie po procesie przemywania;
- konieczność stosowania wysokich stężeń surfaktantów, aby uzyskać najkorzystniejszy efekt solubilizacji zanieczyszczeń; w doświadczeniach polowych prowadzonych do tej pory, stosowano stężenia surfaktantów rzędu 1÷10% wag. [Lowe 2000];
- problemy z biodegradacją niektórych surfaktantów; dla przykładu % rozkładu po 21 dniach, przez zaaklimatyzowane do surfaktantów bakterie osadu czynnego wynosi dla SDBS 0%, Tergitolu 70%, Witconolu 53%, SDS 100% [Zhang C. 1999].

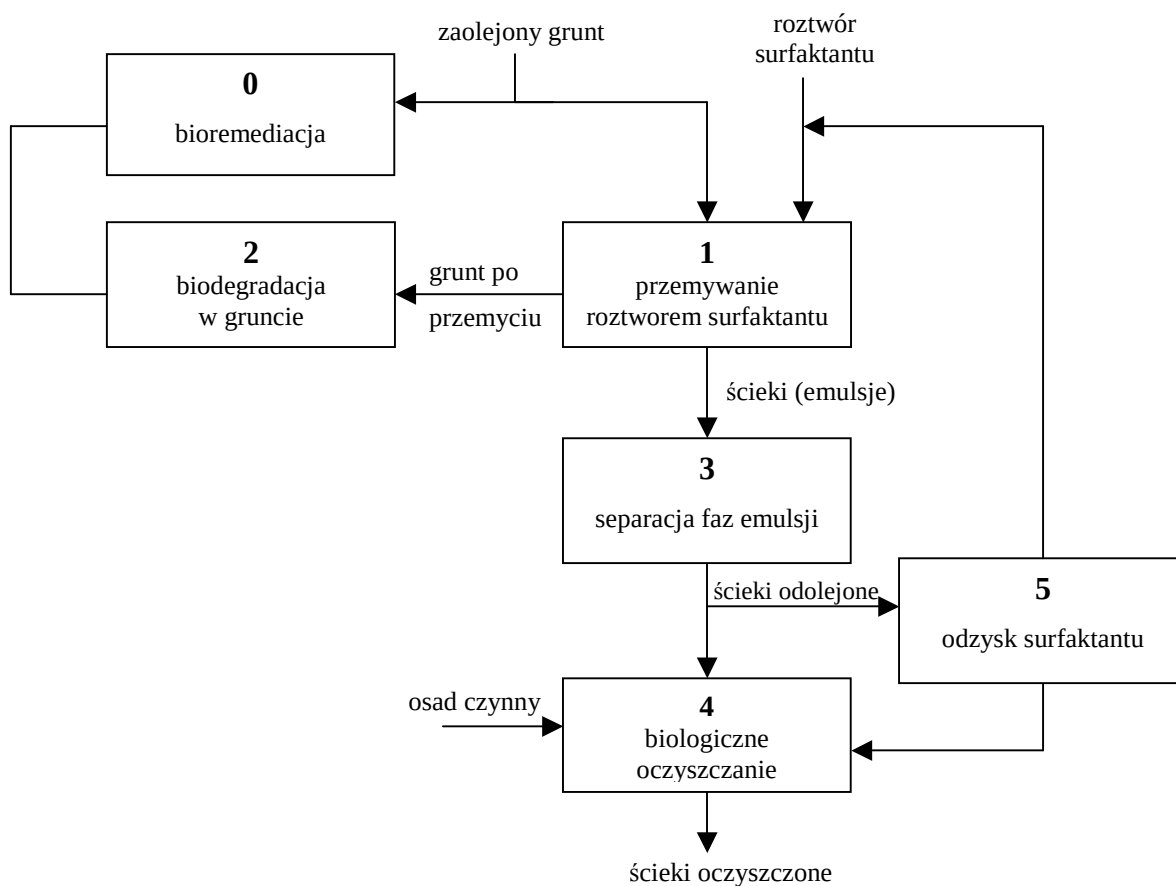
Dodatkowym aspektem różniącym oba sposoby postępowania jest dalszy los roztworu surfaktantów, zawierających wypłukane zanieczyszczenia. W przypadku gdy proces prowadzony jest on-site, to roztwór ten może być pozostawiony w złożu gruntowym lub być z niego odpompowany. Pozostawienie go w gruncie wiąże się z rozprzestrzenianiem się zarówno samego zanieczyszczenia jak i dodatkowo wprowadzonych surfaktantów. W gruncie może następować powolna biodegradacja pozostałych ilości, zarówno zanieczyszczeń hydrofobowych jak i surfaktantów. Biodegradacja zachodzi dzięki mikroorganizmom zasiedlających glebę, a proces ten jest wspomagany przez wydzielane przez nie biosurfaktanty. Dlatego też kombinacja przemywania gruntu roztworami surfaktantów z następującą po niej bioremediacją jest interesującą propozycją remediacji mocno zaolejonych gruntów. Zaadsorbowane na cząstkach gruntu surfaktanty, po przepłukaniu gruntu, nie tylko nie zanieczyszczą środowiska a wręcz wspomogą bioremediację resztkowych ilości

zanieczyszczeń organicznych [Jonge 1997]. Jeśli zaś chodzi o dobór surfaktantów, to wnioskując z powyższego przeglądu literatury można stwierdzić, iż biosurfaktanty są także efektywnym środkiem do usuwania substancji ropopochodnych z gruntu, często bardziej skutecznym w porównaniu z surfaktantami syntetycznymi. Nie są toksyczne dla mikroorganizmów, co jest korzystne w przypadku mikroorganizmów rozkładających węglowodory [Edwards 2003]. Bardzo rzadko wpływają negatywnie na biodegradację zanieczyszczeń, także przy stosowaniu stężeń powyżej CMC, jak to się nieraz zdarza w przypadku stosowania surfaktantów syntetycznych [Guha 1996, 1996b]. Poprawiają transport komórek bakteryjnych w gruncie [Bai 1997b], a co ważniejsze są naturalnie wytwarzane w gruncie przez liczne bakterie w nim występujące [Płaza 2006, Bento 2005].

III. KONCEPCJA I CEL PRACY

Bioremediacja gruntu zanieczyszczonego związkami hydrofobowymi jak również wymywanie tych zanieczyszczeń z gruntu zachodzi wydajniej gdy proces przebiega w obecności związków powierzchniowo czynnych.

Rozważając proces remediacji gruntu przy użyciu roztworów surfaktantów można wyróżnić różne scenariusze (Rys. 9). Bioremediację *in-situ* z użyciem mikroorganizmów, która może być wspomagana przez dodatek biosurfaktantów lub surfaktantów bezpośrednio do zaolejonego gruntu (0). Alternatywą dla bioremediacji jest przemywanie gruntu przy pomocy roztworów surfaktantów (1) z następującą po procesie biodegradacją *in-situ* (2) pozostałych w gruncie zanieczyszczeń. Odpompowane roztwory po przemyciu gruntu mogą być unieszkodliwione z wyróżnieniem kilku etapów takich jak separacja oleju (3) a następnie biologiczne oczyszczanie pozostałej fazy wodnej (4). Ze względu ekonomiczne byłoby odzyskanie surfaktantu (5) w celu jego ponownego użycia.



Rys. 9. Uproszczony schemat technologiczny kompleksowego procesu oczyszczania zaolejonych gruntów.

Zwykle stosowane do przemywania surfaktanty syntetyczne są słabiej biodegradowalne i mogą wykazywać toksyczność w stosunku do mikroorganizmów glebowych [Berselli 2004]. Z drugiej strony wyizolowane z hodowli mikroorganizmów biosurfaktanty wytwarzane podczas wzrostu na węglowodorach, można bezpośrednio dodawać w miejsce zanieczyszczenia, co spowoduje wzmożoną biodegradację i taki sposób może być stosowany w bioremediacji. Innym sposobem jest przemywanie gruntu roztworami biosurfaktantów, co skutkuje także adsorpcją biosurfaktantu na cząstkach gruntu i również wzmożoną biodegradacją zanieczyszczeń. Toteż, biorąc powyższe pod uwagę stosowanie mieszanin surfaktantów syntetycznych z biosurfaktantami do przemywania zaolejonych gruntów mogłoby okazać się korzystniejsze. Użycie takich mieszanin spowoduje zmniejszenie negatywnego oddziaływania na środowisko, dzięki zmniejszeniu stężenia surfaktantu syntetycznego. Poza tym, jeśli ścieki zawierające zemulgowany i zsolubilizowany olej w roztworze mieszaniny surfaktantów poddamy biologicznemu oczyszczaniu po procesie przemywania, to biosurfaktant ulegnie biodegradacji szybciej niż surfaktant syntetyczny. Tym samym zmniejszy się stabilność emulsji, co spowoduje szybszy rozkład pozostałych składników w ściekach. W przypadku gdy ścieki po przemyciu gruntu nie zostaną odpompowane lub nie zostaną odpompowane w całości, obecność biosurfaktantów w gruncie ułatwi szybszą biodegradację pozostałości.

Jednakże, aby możliwe było wytypowanie odpowiednich surfaktantów do remediacji, niezbędne są badania fizykochemiczne, zwłaszcza dotyczące zachowania się surfaktantów syntetycznych, biosurfaktantów oraz ich mieszanin na granicach faz występujących podczas procesu oczyszczania zaolejonych gruntów.

Dlatego też główne cele niniejszej pracy były następujące:

- ocena przydatności surfaktantów oraz ich mieszanin z biosurfaktantem do remediacji zanieczyszczonych gruntów, na podstawie badań fizykochemicznych i w oparciu o mechanizmy usuwania tych zanieczyszczeń;
- weryfikacja wyników badań fizykochemicznych poprzez doświadczenia remediacyjne metodą przemywania gruntu roztworami związków powierzchniowo czynnych z wykorzystaniem zanieczyszczonych gruntów modelowych;
- próby unieszkodliwienia cieczy powstałych w procesie przemywania gruntów.

Aby osiągnąć cele główne niezbędne było zrealizowanie następujących zadań:

1. badanie właściwości adsorpcyjnych wybranych surfaktantów oraz ich mieszanin na granicach woda/powietrze oraz olej/woda;
2. badanie właściwości zwilżających roztworów wybranych surfaktantów w odniesieniu do powierzchni pokrytych substancjami hydrofobowymi;
3. badanie solubilizacji substancji hydrofobowych przez micelarne roztwory wybranych surfaktantów;
4. badanie stabilności emulsji stabilizowanych wybranymi surfaktantami oraz ich mieszaninami;
5. badanie usuwania oleju z zanieczyszczonego złoża piaskowego metodą przemywania w warunkach statycznych i dynamicznych z użyciem roztworów wybranych surfaktantów oraz ich mieszanin;
6. badanie biodegradacji olejów i surfaktantów;
7. badanie możliwości separacji olejów i dalszego oczyszczania ścieków, powstałych w procesie odolejania piasku.

Zaplanowany program badań jest ściśle związany z poszczególnymi etapami remediacji gruntu wymienionymi na Rys. 9. W Tabeli 6 przedstawiono te powiązania.

Tabela. 6. Powiązanie zadań z poszczególnymi etapami remediacji gruntów

Zadanie badawcze	Etap procesu remediacji gruntu związany z zadaniem badawczym
Biodegradacja olejów i surfaktantów	0,2,4
Adsorpcja surfaktantów i biosurfaktantów	0,1,2,5
Micelizacja – cmc	0,1,2
Solubilizacja	0,1
Zwilżalność	0,1,2
Emulgowanie i trwałość emulsji	0,1,3,4
Przemywanie gruntu	1
Oczyszczanie ścieków	3,4,5

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Stosowane substancje

1.1 Surfaktanty

Spośród surfaktantów syntetycznych wybrano związki niejonowe które mogą znaleźć zastosowanie podczas remediacji gruntów, ze względu na ich właściwości fizykochemiczne (niższe wartości CMC niż surfaktantów jonowych, odporność na działanie elektrolitów obecnych w gruncie). Przy wyborze surfaktantów kierowano się tym, aby były one łatwo dostępne na polskim rynku, stąd duża ilość stosowanych Rokanoli firmy Rokita S.A. Do badań użyto także Triton X-100 gdyż jest to popularny surfaktant, o szerokich zastosowaniach, a także zalecany przez innych do remediacji gruntu [Edwards 1991, Prak 2002].

Z grupy biosurfaktantów do badań wytypowano ramnolipidy, które są anionowymi związkami powierzchniowo czynnymi. Ważną zaletą tych surfaktantów jest fakt, że są one produkowane przez bakterie naturalnie występujące w glebie (produkowane przez bakterie z grupy *Pseudomonas*).

Poniżej wymieniono stosowane w badaniach surfaktanty, a ich wybrane właściwości zamieszczono w Tabeli 7:

Rokanol L7 (eter polioksyetylenowy alkoholu laurylowego), Rokita S.A. Zawartość związku powierzchniowo czynnego 99%.

Rokanol L10 (eter polioksyetylenowy alkoholu laurylowego), Rokita S.A. Zawartość związku powierzchniowo czynnego 99%.

Rokanol NL5 (eter polioksyetylenowy syntetycznego alkoholu tłuszczowego), Rokita S.A. Zawartość związku powierzchniowo czynnego 99,5%.

Rokanol NL6 (eter polioksyetylenowy syntetycznego alkoholu tłuszczowego), Rokita S.A. Zawartość związku powierzchniowo czynnego 99,5%.

Rokanol NL8 (eter polioksyetylenowy syntetycznego alkoholu tłuszczowego), Rokita S.A. Zawartość związku powierzchniowo czynnego 99%.

Triton X –100 (eter oktyfenylopolioksyetylenoglikolowy), BDH Chemicals, Ltd. Zawartość związku powierzchniowo czynnego 99%.

Biosurfaktant JBR 425, Jeneil Biosurfactant Co., LLC. Jest to 25%-owy wodny roztwór mieszaniny monoramnolipidu – RL2 i diramnolipidu – RL1 (Rys. 5). Podawane w dalszej części pracy stężenia JBR 425 są faktycznie stężeniem ramnolipidów (po uwzględnieniu ich zawartości) w preparacie JBR 425.

Tabela 7. Wybrane właściwości fizykochemiczne stosowanych surfaktantów [Karty produktów firmy Rokita oraz Jeneil]

Surfaktant	Struktura chemiczna	MW	HLB
Rokanol L7	$\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H};$ $\text{R}=\text{C}_{12} \div \text{C}_{14}$	500	12,9 ^a
Rokanol L10	$\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H};$ $\text{R}=\text{C}_{12} \div \text{C}_{14}$	640	14,1 ^a
Rokanol NL5	$\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H},$ $\text{R} = \text{C}_9 \div \text{C}_{11},$	380	12,5 ^a
Rokanol NL6	$\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H},$ $\text{R} = \text{C}_9 \div \text{C}_{11},$	420	13,3 ^a
Rokanol NL8	$\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H},$ $\text{R} = \text{C}_9 \div \text{C}_{11},$	510	14,5 ^a
Triton X-100	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9,5}\text{H}$	628	13,5 ^a
JBR 425	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_9$ (RL2), $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_{13}$ (RL1) RL1:RL2=0,97:1	576	22-24 ^b

^a obliczone ze wzoru $\text{HLB}=\text{EO}/5$ gdzie, EO – procent wagowy zawartości grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu.

^b za Xie Y., et al. 2005

Należy podkreślić, że podane we wzorach liczby grup oksyetylenowych (Tab. 7) są wartościami średnimi, a poszczególne produkty w rzeczywistości stanowią mieszaninę homologów o różnej długości łańcucha oksyetylenowego.

1.2 Substancje hydrofobowe

Przy wyborze związków organicznych jako modelowe zanieczyszczenia gruntu uwzględniono związki o gęstości mniejszej i większej od gęstości wody. Mając na uwadze, że wyróżniamy dwa typy gruntowych zanieczyszczeń olejowych, LNAPL – czyli związki o gęstości mniejszej od wody i DNAPL – związki o gęstości większej od wody [Lowe 2002], takie zróżnicowanie było uzasadnione. Jako związki o gęstości mniejszej od gęstości wody, wybrano dodekan (jest on powszechnie stosowany przez innych badaczy [Pennell 1997, Pennell 1993]), syntetyczny olej bazowy typu poli- α -olefin oraz mineralne oleje bazowe. Zwłaszcza wybór olejów syntetycznych wydawał się bardzo celowy ze względu na coraz powszechniejsze ich stosowanie, a więc także przedostawanie się do środowiska oraz ze względu na ich bardzo słabą biodegradację w warunkach naturalnych. Jako związki cięższe

od wody wybrano tetrachloroetylen i o-dichlorobenzen, bardzo często spotykane jako zanieczyszczenie gruntu [Edwards 1991, Childs 2006, Yeh 2002, Poulsen 1992].

Charakterystykę związków stosowanych w badaniach przedstawiono poniżej oraz w Tabeli 8.

Dodekan, Lancaster. Węglowodór przed badaniami przepuszczano przez kolumnę wypełnioną tlenkiem glinu, w celu usunięcia polarnych zanieczyszczeń. Al_2O_3 uprzednio prażono w temperaturze $120^{\circ}C$ przez 2h.

Tetrachloroetylen, Sigma Aldrich. Stosowano bez oczyszczania.

o-dichlorobenzen, British Drug Houses. Stosowano bez oczyszczania.

Tabela 8. Wybrane właściwości stosowanych związków hydrofobowych.

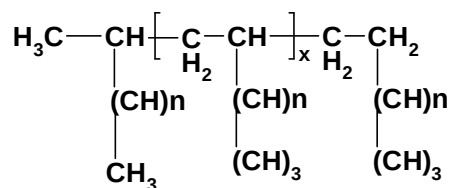
Typ NAPL	Związek hydrofobowy	Struktura chemiczna	Gęstość [g/dm ³] ^a	Lepkość dynamiczna [mNs/m ²] ^b	MW [g/mol]	Rozpuszczalność w wodzie [mg/dm ³] ^c
LNAPL	Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	0,75	1,53	170	0,0037
DNAPL	Tetrachloroetylen	C ₂ Cl ₄	1,60	8,8	166	150
DNAPL	o-dichlorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	1,30	1,32	147	145
LNAPL	PAO6	-	0,80	44,6	529	-
LNAPL	Olej bazowy SAE 30/95	-	0,86	179,5	-	-
LNAPL	Olej bazowy SAE 10/95	-	0,89	50,0	-	-

^a Wartości wyznaczone w $25^{\circ}C$ za pomocą metody piknometrycznej.

^b Wartości wyznaczone w $25^{\circ}C$ za pomocą viskozymetru Höpplera [PN-68/C-04019:1968]

^c Verschueren 1983

Syntetyczny olej bazowy typu polialfaolefin (PAO). PAO to ciekłe węglowodory typu parafinowego, które otrzymuje się poprzez oligomeryzację liniowych α -olefin, o długości łańcucha węglowego mającego 6 lub więcej atomów węgla, np. dekenu (w obecności katalizatora BF₃) i uwodornienie, w celu usunięcia pozostałości olefin i pełnego nasycenia cząsteczek (co skutkuje poprawą stabilności termicznej i oksydacyjnej produktu). Jako produkt otrzymywana jest mieszanina monomerów, dimerów i polimerów o dłuższych łańcuchach (Rys. 10). Jest ona rozdestylowywana na frakcje o lepkości kinematycznej: 2, 4, 6, 8, 10, 40, 100 mm²/s w temperaturze $100^{\circ}C$, handlowo znakowanych jako PAO4, PAO6 itd. Olej bazowy PAO6 otrzymano z firmy LOTOS S.A. Gdańsk.



Rys. 10. Wzór cząsteczki oleju PAO, gdzie, $n \geq 7$, $x = 1 \div 4$

Mineralne oleje bazowe SAE 30/95, SAE 10/95, SAE 30/80, olej bazowy po hydrokrakingu (uzyskano dzięki uprzejmości firmy LOTOS S.A. Gdańsk).

1.3 Inne substancje

Eter naftowy. W badaniach nad przemywaniem zaolejonych gruntów roztworami surfaktantów fazę olejową наносzono na złoża piaskowe po rozpuszczeniu w eterze naftowym. Również do ekstrakcji oleju z powierzchni złoża piaskowego używano eteru naftowego (cz.d.a, Chempur, Piekary Śląskie).

Woda. Do przygotowania roztworów surfaktantów do badań fizykochemicznych stosowano wodę oczyszczoną w Katedrze Technologii Leków i Biochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, w aparacie typu D4700 NANOpure Bioresearch Deionization system firmy BARNSTEAD. Woda była poddana następującym procesom:

- filtracja wstępna (usunięcie zanieczyszczeń mechanicznych i biologicznych),
- filtracja na filtrze węglowym,
- odwrócona osmoza,
- wymiana jonowa.

Oczyszczona woda charakteryzowała się oporem właściwym wynoszącym na wyjściu z aparatu 18,2 MΩ/cm.

2. Badania właściwości fizykochemicznych układów zawierających surfaktanty

2.1 Pomiary napięcia na granicy faz p/w i o/w

Badania napięć na granicach faz powietrze/woda i olej/woda mają wykazać potencjał badanych surfaktantów do zwiększenia mobilności oleju w gruncie w przypadku jego remediacji przy użyciu roztworów tych surfaktantów. Im bardziej dany surfaktant obniży napięcie międzyfazowe na granicy faz olej/woda tym łatwiej faza NAPL oderwie się od cząstek gruntu i zostanie wymyta wraz z roztworem przemywającym. Także wartość stężenia CMC ma znaczenie w remediacji gruntu, gdyż im niższe stężenie CMC, tym wcześniej tworzą się micle, które mają zdolność do solubilizacji związków hydrofobowych.

Badania objęły pomiary napięcia powierzchniowego i międzyfazowego wodnych roztworów wszystkich surfaktantów niejonowych (Rokanole L7, L10, NL5, NL6, NL8, Triton X-100) oraz biosurfaktantu JBR 425, a także mieszanin Tritonu X-100 i JBR 425 w różnych stosunkach wagowych (1:1, 1:2, 1:5, 1:9) oraz mieszanin Rokanolu L7, NL6 i NL8 z biosurfaktantem (1:1). Pomiary napięcia przeprowadzane były dla stężeń surfaktantów zawierających się w zakresie poniżej i powyżej wartości CMC, i zwykle obejmowały stężenia od 0,0001 g/dm³ do 1 g/dm³. Napięcia badano na trzech granicach faz: woda/powietrze, woda/dodekan, woda/PAO6.

2.1.1 Metodyka pomiarów

Pomiary napięcia powierzchniowego i międzyfazowego

Pomiary napięć powierzchniowych jak i międzyfazowych przeprowadzano metodą analizy kształtu wiszącej kropli w aparacie KRÜSS DSA 10. Podstawę teoretyczną tej metody stanowi równanie Younga-Laplace'a w postaci:

$$\Delta p = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7)$$

Jest to podstawowe równanie opisujące wznoszenie się cieczy w kapilarach przez podanie związku pomiędzy różnicą ciśnień (Δp) po dwóch stronach zakrzywionej powierzchni (o promieniach R_i), a napięciem międzyfazowym na tej powierzchni (γ). Matematyczne

szczegóły metody analizy kształtu symetrycznej osiowo kropli wiszącej są znane z literatury [Rotenberg 1983, Kwok 1994, Song 1996, Arashiro 1999].

Pomiar napięcia powierzchniowego polega na utworzeniu odpowiedniej wielkości kropli z roztworu wypływającego z końcówki igły stalagmometru i obserwowaniu zachodzących zmian napięcia w czasie. Po ustaleniu się równowagi na granicy faz, czyli gdy napięcie nie ulegało dalszym zmianom, odczytywano wynik. Czas od momentu utworzenia kropli do momentu ustalenia się wartości wyniku wahał się od 6 do 20 minut, w zależności od użytego surfaktantu, a także jego stężenia. Dla każdego stężenia surfaktantu badano co najmniej trzy krople.

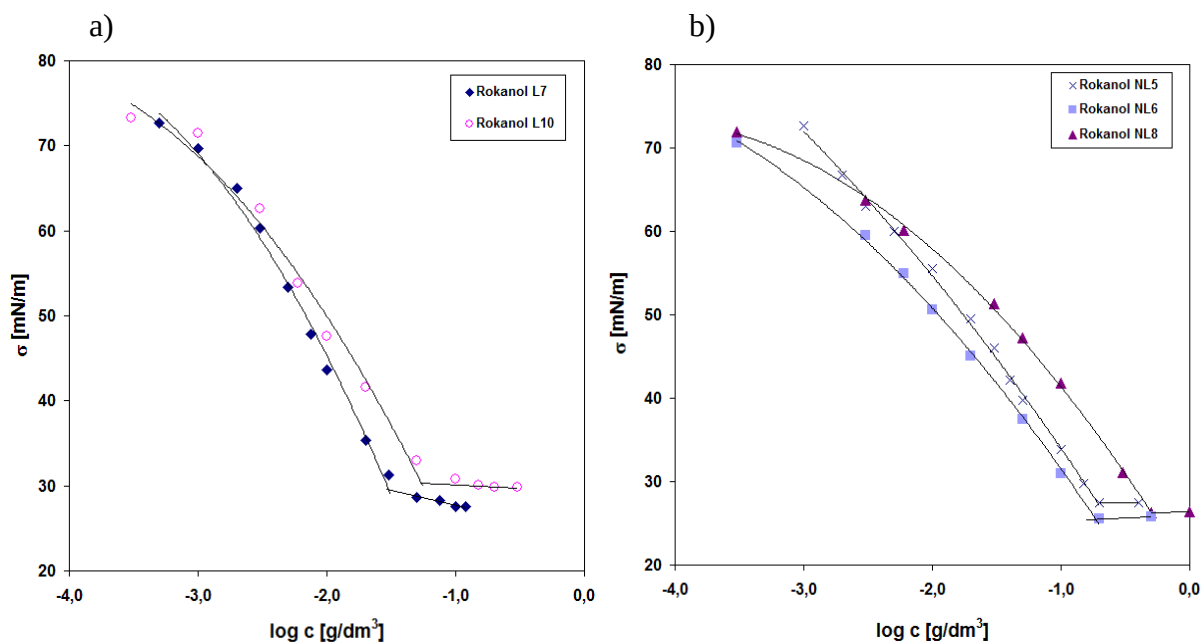
Badanie napięć międzyfazowych przeprowadzano na granicy wody z dodekanem lub olejem bazowym PAO6, do których to olejów wprowadzane były wiszące z końcówki stalagmometru krople badanych roztworów surfaktantów. Czas ustalania się równowagi adsorpcyjnej na granicy w/o wahał się od 10 do 60 min.

Wyznaczanie wartości CMC

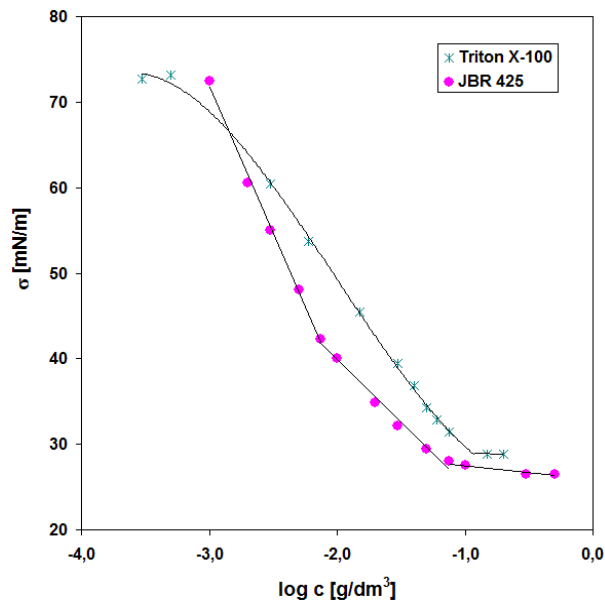
Krytyczne stężenie micelizacji (CMC) wyznaczone zostało z punktu przecięcia się dwóch linii wykresu $\gamma = f(\log c)$ utworzonych na podstawie punktów pomiarowych. Linie na wykresie $\gamma = f(\log c)$ tworzą prowadząc linie trendu, w tym celu wykorzystywano programu EXCEL 2000.

2.1.2 Izotermy napięcia powierzchniowego dla różnych surfaktantów

Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantów syntetycznych Rokanolu L10 i L7 oraz NL5, NL8 i NL6 przedstawiono na Rys. 11 w postaci zależności napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktantu. Dla porównania aktywności powierzchniowej Rokanolu wyznaczono również napięcia powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantu syntetycznego Tritonu X-100 oraz biosurfaktantu. Wyniki przedstawiono na Rys. 12. Na podstawie otrzymanych izoterm wyznaczono wartości krytycznych stężeń micelizacji oraz wielkości opisujące aktywność powierzchniową badanych surfaktantów takie jak parametr pC_{20} czy wielkość napięcia powierzchniowego przy stężeniu CMC (σ_{CMC}). Wyniki te przedstawiono w Tabeli 9.



Rys. 11. Izotermie napięcia powierzchniowego wodnych roztworów Rokanoli typu L (a) oraz Rokanoli typu NL (b) na granicy faz woda/powietrze.



Rys. 12. Izotermie napięcia powierzchniowego wodnych roztworów Tritonu X-100 oraz biosurfaktantu na granicy faz woda/powietrze.

Z przebiegu izoterm napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantów syntetycznych typu Rokanoli (Rys. 11) wynika, że aktywność powierzchniowa na granicy faz woda/powietrze zależy zarówno od liczby węgli w części hydrofobowej surfaktantu jak również od liczby grup oksyetylenowych. Dla Rokanoli typu L, czyli polioksyetylenowanych alkoholi laurylowych, uzyskano niższe wartości CMC w porównaniu z wartościami CMC Rokanoli typu NL, czyli polioksyetylenowanych syntetycznych alkoholi tłuszczowych (Tabela 9). Wartość doświadczalna CMC uzyskana dla Tritonu X-100 (94 mg/dm³) niewiele różni się od wartości literaturowej (107 mg/dm³ [Zheng 2002]).

Tabela 9. Wybrane właściwości badanych surfaktantów na granicy faz powietrze/woda.

Surfaktant	CMC wyznaczone [mg/dm ³]	Sprawność pC ₂₀	Efektywność σ_{CMC} [mN/m]	Π_{CMC} [mN/m]
Rokanol L7	37	2,25	27,5	45,0
Rokanol L10	60	2,11	29,8	42,7
Rokanol NL5	192	1,89	27,5	45,0
Rokanol NL6	186	2,10	25,5	47,0
Rokanol NL8	459	1,63	27,8	44,7
JBR 425	72	2,44	26,5	46,0
Triton X-100	94	2,11	28,5	44,0
Triton X-100+JBR 425 (1:1)	80	2,18	28,2	44,3
JBR 425:Rokanol L7 (1:1)	72	2,25	27,2	45,3
JBR 425:Rokanol NL6 (1:1)	122	2,29	25,2	47,3
JBR 425:Rokanol NL8 (1:1)	153	2,04	26,1	46,4

Przebieg izotermi napięcia powierzchniowego wodnych roztworów biosurfaktantu jest odmienny od izoterm niejonowych surfaktantów. Możemy zauważyć dwa załamania na krzywej (Rys. 12). Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, iż JBR 425 jest mieszaniną dwóch ramnolipidów (monoramnolipidu RL2 oraz diramnolipidu RL1), które w odmienny sposób adsorbują się na granicy faz. Na podstawie wyników doświadczalnych wyznaczone krytyczne stężenie micelarne dla roztworu ramnolipidu wyniosło 72 mg/dm³. Dane literaturowe dla mieszaniny ramnolipidów, jaką jest JBR 425 są bardzo zróżnicowane ze względu na różny stosunek RL1/RL2 w każdej partii produktu, dlatego też nie można porównywać literaturowych wartości CMC dla mieszaniny z naszymi wynikami. Z kolei dane literaturowe dla pojedynczych ramnolipidów wynoszą: dla RL1 - CMC = 98 mg/dm³, σ_{CMC} = 31,2 mN/m, dla RL2 - CMC = 50 mg/dm³, σ_{CMC} = 30,0 mN/m [Özdemir 2004]. Wartość CMC uzyskana w niniejszych badaniach dla mieszaniny JBR 425 zawiera się pomiędzy literaturowymi wartościami CMC dla pojedynczych składników (CMC = 72 mg/dm³).

Efektywność obniżania napięcia powierzchniowego informuje nas, do jakiej wartości rozważany surfaktant może obniżyć napięcie na granicy powietrze/woda przy stężeniu odpowiadającym wartości CMC. Im σ_{CMC} posiada mniejszą wartość, tym Π_{CMC} jest większe, a badany układ charakteryzuje się lepszą skutecznością obniżania napięcia powierzchniowego. Im większa skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego surfaktantu tym mniejsze stężenie związku powierzchniowo czynnego jest potrzebne do mobilizacji zanieczyszczeń w gruncie. W przypadku Rokanolu skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego jest bardzo dobra (Tabela 9). Najlepszą skuteczność obniżania napięcia uzyskano dla Rokanolu NL6 (σ_{CMC} = 25,5 mN/m) zaś najgorszą dla Rokanolu L10

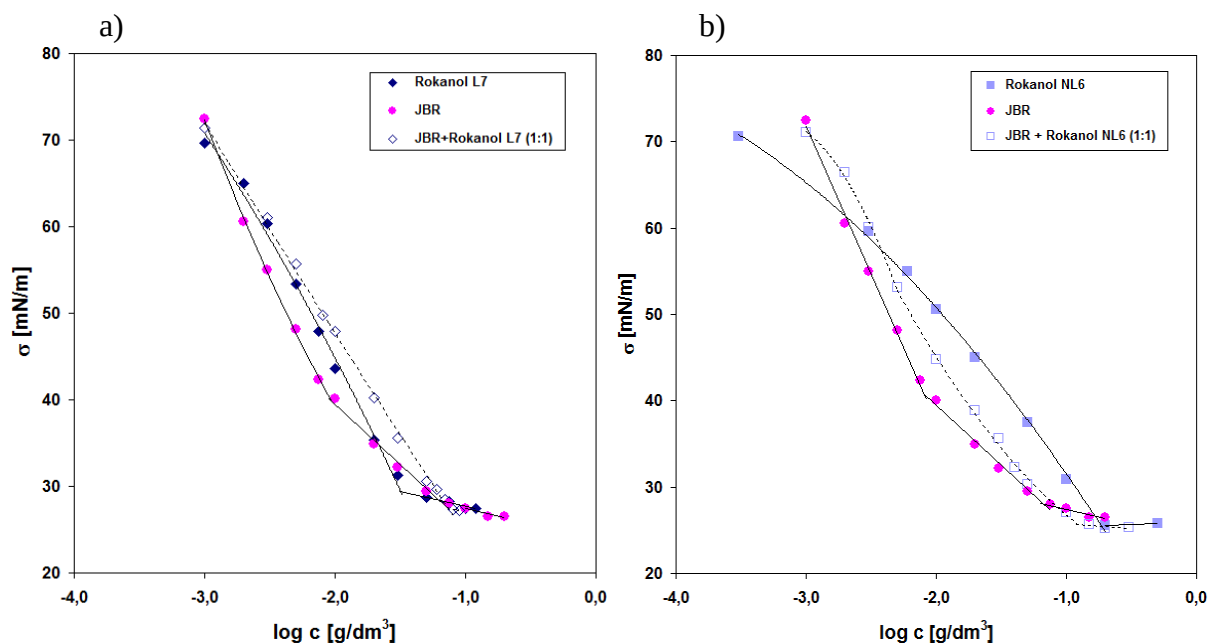
($\sigma_{\text{CMC}} = 29,8 \text{ mN/m}$). Efektywność obniżania napięcia przez biosurfaktant i Triton X-100 zawierała się pomiędzy wartościami uzyskanymi dla tych Rokanoli.

Innym parametrem pomozwalającym porównać aktywność powierzchniową jest sprawność obniżania napięcia powierzchniowego (pC_{20}). Jest ona określana jako całkowite stężenie surfaktantu, potrzebne do obniżenia początkowego napięcia powierzchniowego o 20 mN/m . Wg Rosena i Murphe'ego [Rosen 1988, 1991] obniżenie napięcia powierzchniowego o 20 mN/m zapewnia utworzenie monocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej. Parametr pC_{20} dla rozpatrywanego układu powietrze/woda występuje przy wartości napięcia powierzchniowego równego $52,3 \text{ mN/m}$. Analizując wyniki z Tabeli 9 można stwierdzić, iż tak jak w przypadku wartości CMC, Rokanole typu L wykazały większą sprawność w obniżaniu napięcia na granicy faz woda/powietrze niż Rokanole NL. Zaobserwowano również, iż sprawność obniżania napięcia zwiększała się jeśli liczba grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu tego samego typu była większa. Wyjątkiem jest Rokanol NL5, który daje wartość odbiegającą od tej zasady. Najlepszą skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego ze zbadanych surfaktantów uzyskano dla biosurfaktantu ($pC_{20} = 2,44$). Triton X-100 wykazuje skuteczność obniżania napięcia na granicy p/w zbliżoną do skuteczności Rokanoli.

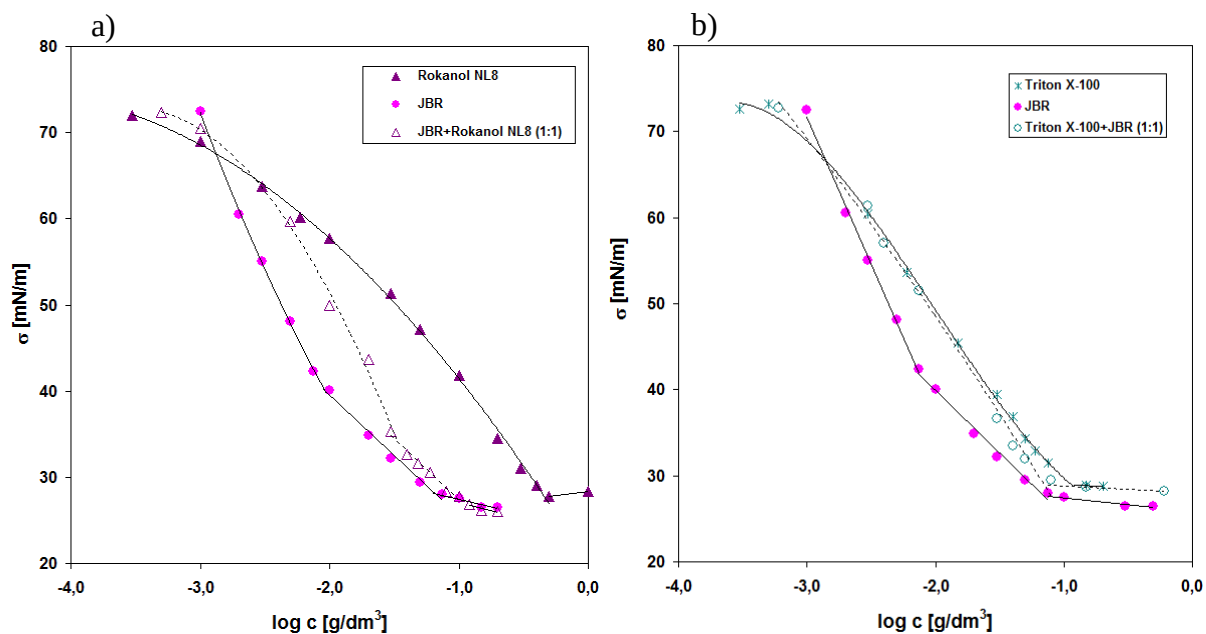
2.1.3 Izotermy napięcia powierzchniowego dla mieszanin surfaktantów

Jak wykazano, biosurfaktant charakteryzuje się niskim stężeniem CMC oraz bardzo dobrą sprawnością w obniżeniu napięcia powierzchniowego. Aktywność powierzchniowa Rokanoli zależy od długości łańcucha węglowego oraz łańcucha oksyetylenowego w cząsteczce surfaktantu. Spodziewając się, że mieszanina surfaktantu syntetycznego z biosurfaktantem może wykazać jeszcze lepsze właściwości niż pojedyncze surfaktanty, zbadano napięcia powierzchniowe mieszanin Rokanolu NL6, NL8, L7, Tritonu X-100 z biosurfaktantem JBR 425 w stosunku wagowym (1:1). Wyniki przedstawiono na Rys. 13-14, a wyznaczone wielkości opisujące aktywność powierzchniową badanych układów surfaktantów przedstawiono w Tabeli 9.

Analizując izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów mieszanin surfaktantów niejonowych typu Rokanoli z biosurfaktantem JBR 425 widać, że przebiegają one pomiędzy izotermami dla pojedynczych składników (Rys. 13-14). Natomiast w przypadku mieszanin Tritonu X-100 z JBR nie zauważa się istotnego wpływu biosurfaktantu na przebieg izotermy, gdyż izotermy dla mieszaniny i dla Tritonu mają zbliżony przebieg (zobacz także Rys. 82a w aneksie).



Rys. 13. Izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów Rokanolu L7 (a) lub NL6 (b), JBR 425 i ich mieszaniny w stosunku wagowym (1:1) na granicy faz woda/powietrze.



Rys. 14. Izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów Rokanolu NL8(a) lub Triton X-100 (b), JBR 425 i ich mieszaniny w stosunku wagowym (1:1) na granicy faz woda/powietrze.

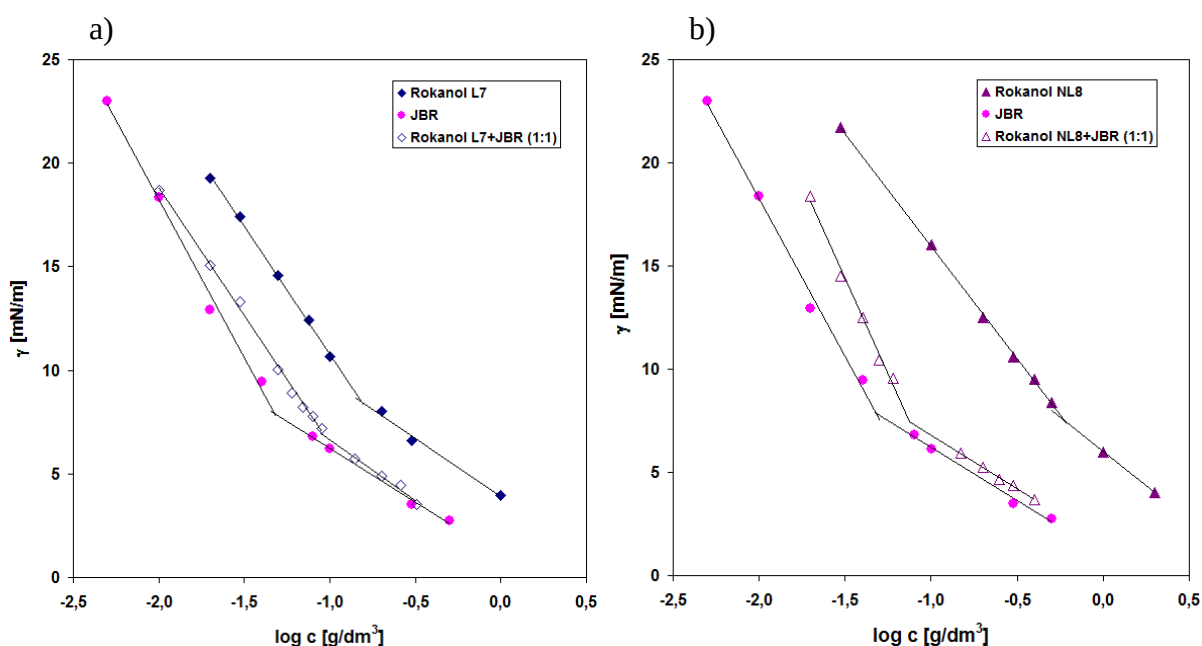
Również CMC dla mieszanin ma wartości pośrednie między wartościami dla pojedynczych składników. Jedynie w mieszaninie z Rokanolem NL8 wartość stężenia CMC została bardziej obniżona niż wynikałoby to z zasady proporcjonalności składu. Sprawność i efektywność obniżania napięcia powierzchniowego przez mieszaniny surfaktantów przyjmuje również wartości pośrednie pomiędzy wartościami dla pojedynczych surfaktantów. Jedynie w przypadku mieszanin Rokanolu NL6 oraz NL8 z JBR 425 efektywność obniżania napięcia

powierzchniowego jest korzystniejsza w porównaniu z efektywnością uzyskaną dla pojedynczych surfaktantów.

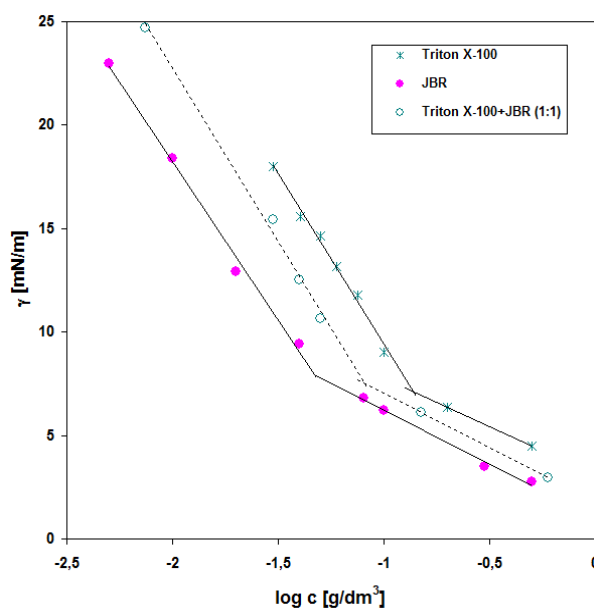
2.1.4 Izotermy napięcia międzyfazowego na granicy woda/dodekan

Wybrane surfaktanty wykazały się dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi na granicy faz powietrze/woda jednak rozpatrując obniżanie napięcia w kontekście remediacji gruntów bardziej istotne jest zachowanie się surfaktantów na granicy faz NAPL/woda. Dlatego też przeprowadzono badania napięć międzyfazowych roztworów wybranych surfaktantów na granicy z dodekanem i z PAO.

Napięcia międzyfazowe dla badanych stężeń surfaktantów zawierały się w przedziale od 52,5 mN/m (dla dodekanu) lub 62,5 mN/m (dla PAO) do około 3 mN/m. Jednak w celu wyznaczenia CMC ograniczono się do zamieszczenia punktów układających się na prostym odcinku przed osiągnięciem wartości CMC. Wyniki pomiarów napięcia międzyfazowego wodnych roztworów Rokanolu NL8, L7, Tritonu X-100 z JBR 425 oraz ich mieszaniny w stosunku wagowym (1:1) przedstawiono na Rys. 15 i 16. Wyniki dla mieszanin Tritonu X-100 z JBR 425 o innych stosunkach wagowych przedstawia Rys. 82b – aneks).



Rys. 15. Izotermy napięcia międzyfazowego wodnych roztworów Rokanolu L7 (a) lub NL8 (b), JBR 425 i ich mieszaniny w stosunku wagowym (1:1) na granicy faz woda/dodekan.



Rys.16. Izotermę napięcia międzyfazowego wodnych roztworów Tritonu X-100, JBR 425 i ich mieszaniny w stosunku wagowym 1:1 na granicy faz woda/dodekan.

Analizując wyniki można stwierdzić, iż biosurfaktant był bardziej aktywny powierzchniowo niż surfaktanty niejonowe (Rys. 15,16). Jego izotermę są najbardziej przesunięte w kierunku niskich stężeń. Izotermę dla mieszanin surfaktantów znajdują się pomiędzy izotermami dla pojedynczych składników.

Na podstawie uzyskanych izoterm wyznaczono wielkości opisujące aktywność powierzchniową badanych surfaktantów, m. in. wartość pC_{30} i γ_{CMC} (Tabela 10).

Tabela 10. Wybrane właściwości badanych surfaktantów na granicy faz woda/dodekan.

Surfaktant	Sprawność pC_{30}	CMC wyznaczone [mg/dm ³]	Efektywność γ_{CMC} [mN/m]	Π_{CMC} [mN/m]
Rokanol L7	1,82	154	8,5	44,0
Rokanol NL8	1,61	593	6,2	46,3
JBR 425	2,18	46	7,9	44,6
Triton X-100	2,03	136	7,9	44,6
Triton X-100+JBR 425 (1:1)	2,00	80	7,3	45,2
Rokanol L7+JBR 425 (1:1)	2,18	100	6,3	46,2
Rokanol NL8+JBR 425 (1:1)	2,06	75	7,3	45,2

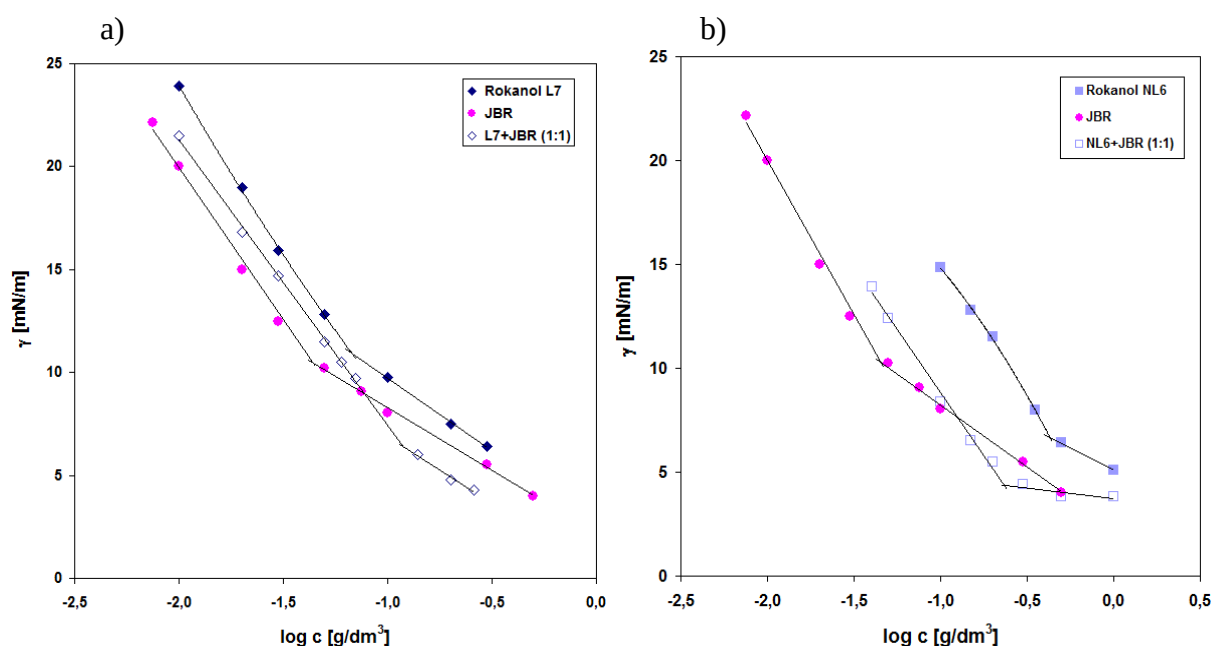
Sprawność obniżania napięcia międzyfazowego (pC_{30}) określana jest jako całkowite stężenie surfaktantu, potrzebne do obniżenia początkowego napięcia międzyfazowego o 30 mN/m. Według Rosena i Murphe'ego [Rosen 1988, 1991] obniżenie napięcia międzyfazowego o 30 mN/m zapewnia utworzenie jednocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej. Parametr pC_{30} dla rozpatrywanego układu woda/dodekan występuje przy wartości napięcia międzyfazowego równego 22,5 mN/m, gdyż napięcie międzyfazowe woda/dodekan to 52,5 mN/m. Najlepszą sprawność obniżania napięcia na granicy faz dodekan/woda wykazywał biosurfaktant, najgorszą zaś Rokanol NL8 (Tabela 10). Dodatek

JBR 425 do surfaktantów syntetycznych z grupy Rokanoli znacznie poprawił ich sprawność obniżania napięcia międzyfazowego na granicy faz dodekan/woda, a w przypadku mieszaniny biosurfaktantu z L7 uzyskano nawet taką samą wartość pC_{30} jak dla biosurfaktantu. Dodatek JBR 425 do Tritonu X-100 (o stosunku wagowym 1:1) nie spowodował poprawy sprawności obniżania napięcia międzyfazowego na granicy dodekan/woda, pC_{30} dla Tritonu X-100 wyniosło 2,03 zaś dla mieszaniny z biosurfaktantem 2,00. Nie zauważono również istotnych różnic w zachowaniu się mieszanin JBR 425 i Tritonu X-100 o większym udziale wagowym Tritonu X-100 (1:2, 1:5) w porównaniu z samym Tritonem X-100 (Rys. 82b-aneks). Można przypuszczać, że zwiększony udział JBR w stosunku do Tritonu X-100 poprawiłby sprawność obniżenia napięcia międzyfazowego.

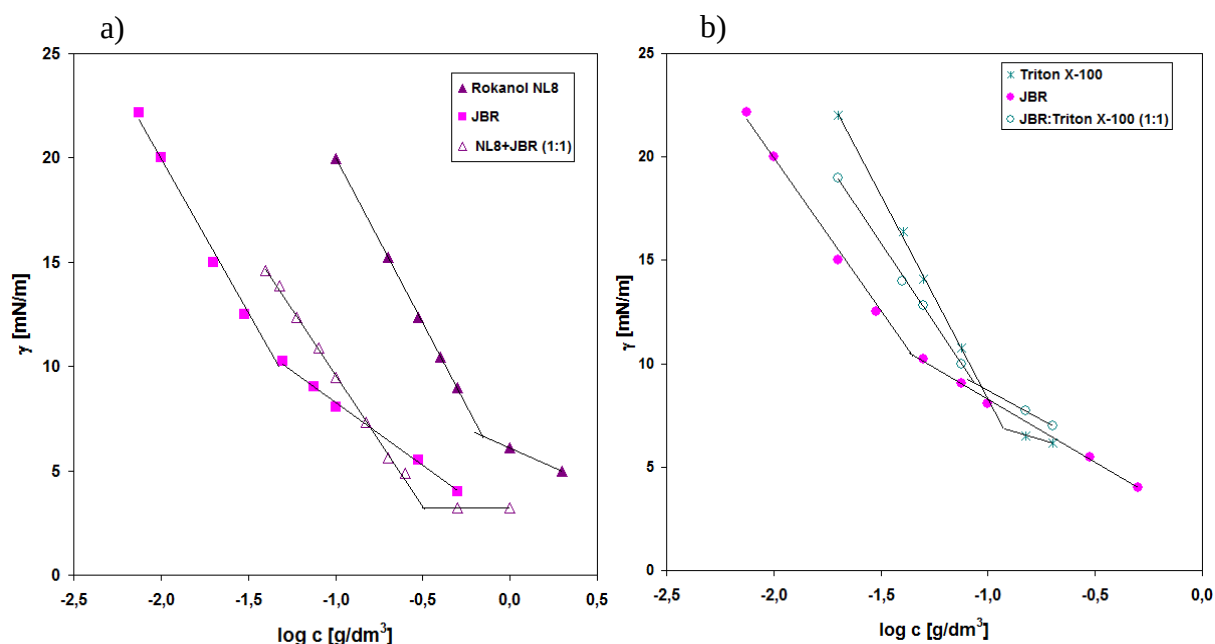
Tak więc podsumowując można stwierdzić, że podobnie jak na granicy p/w biosurfaktant charakteryzuje się najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi na granicy o/w (obniżanie napięcia międzyfazowego jak i micelizacja). Dodatek biosurfaktantu poprawia też właściwości surfaktantów niejonowych z grupy Rokanoli. Natomiast nie obserwuje się takiego efektu w mieszaninach z Tritonem.

2.1.5 Izotermy napięcia międzyfazowego na granicy woda/PAO6

Wyniki pomiarów napięcia międzyfazowego na granicy woda/PAO6 przedstawiono na Rys. 17,18 (mieszaniny Tritonu X-100 z JBR 425 o innych stosunkach wagowych przedstawia Rys. 83a – aneks). Parametry adsorpcji i micelizacji przedstawiono w Tabeli 11.



Rys. 17. Izotermy napięcia międzyfazowego wodnych roztworów Rokanolu L7 (a) lub NL6 (b), JBR 425 i ich mieszanina w stosunku wagowym (1:1) na granicy faz woda/PAO.



Rys. 18. Izotermy napięcia międzyfazowego wodnych roztworów Rokanolu NL8 (a) lub Triton X-100 (b), JBR 425 i ich mieszaniny w stosunku wagowym (1:1) na granicy faz woda/PAO.

Tabela. 11 Wybrane właściwości badanych surfaktantów na granicy faz woda/PAO.

Surfaktant	Sprawność pC_{30}	CMC wyznaczone [mg/dm ³]	Efektywność γ_{CMC} [mN/m]	Π_{CMC} [mN/m]
Rokanol L7	2,34	67	11,0	51,5
Rokanol NL5	2,12	380	11,0	51,5
Rokanol NL6	2,10	425	6,4	56,1
Rokanol NL8	2,06	710	6,7	55,8
JBR 425	2,57	52	10,4	52,1
Triton X-100	2,36	120	6,5	56,0
Triton X-100+JBR (1:1)	2,43	85	9,2	53,3
Rokanol L7+JBR (1:1)	2,56	118	6,3	56,2
Rokanol NL6+JBR (1:1)	2,41	230	4,2	58,3
Rokanol NL8+JBR (1:1)	2,34	322	3,2	59,3

Parametr pC_{30} dla rozpatrywanego układu woda/PAO występuje przy wartości napięcia międzyfazowego równego 32,5 mN/m, gdyż napięcie międzyfazowe woda/PAO to 62,5 mN/m. Porównano sprawność pojedynczych składników jak i ich mieszanin do obniżenia napięcia międzyfazowego (Tabela 11). Analogicznie jak na granicy faz dodekan/woda (Tabela 9) sprawność obniżania napięcia na granicy faz PAO/woda okazała się być najlepsza w przypadku biosurfaktantu, najgorszą zaś wykazywał Rokanol NL8. Również dodatek JBR 425 do surfaktantów syntetycznych znacznie poprawił sprawność obniżania napięcia międzyfazowego na granicy faz PAO/woda, nieproporcjonalnie do dodatku biosurfaktantu. Szczególnie jest to widoczne w przypadku mieszaniny z Rokanolem L7, gdzie pC_{30} dla Rokanolu L7 i JBR wynosi 2,34 i 2,57 zaś dla mieszaniny 2,56. Mieszaniny Tritonu X-100 z biosurfaktantem (mieszaniny o innych stosunkach niż 1:1 zobacz aneks) mają

skuteczność obniżania napięcia międzyfazowego pośrednią pomiędzy skutecznościami uzyskanymi dla Tritonu i dla JBR 425.

Nieco odmienną sytuację obserwowano analizując efektywność obniżania napięcia (γ_{CMC}). Jak widać z Rys. 17,18 biosurfaktant wykazuje nieco lepszą efektywność jedynie w porównaniu z efektywnością Rokanolu NL6 i Rokanolu L7. Zaś wyraźnie gorszą w porównaniu z efektywnością Rokanolu NL8 i Tritonu X-100 (porównaj wartości γ_{CMC} z Tabeli 11). Znacznie lepszą efektywność wykazywały mieszaniny Rokanolu z JBR 425 (najniższe wartości napięcia na omawianej granicy faz 4,2 oraz 3,2 mN/m). Można tu prawdopodobnie mówić o efekcie synergistycznym. Natomiast nie obserwowano tego dla mieszanin Tritonu X-100 z JBR 425 (Rys. 18 i 83a - aneks). Co więcej, w przypadku bardzo niewielkiego dodatku JBR (~10%) obserwowano nawet pogorszenie właściwości adsorpcyjnych Tritonu (aneks Rys. 83a).

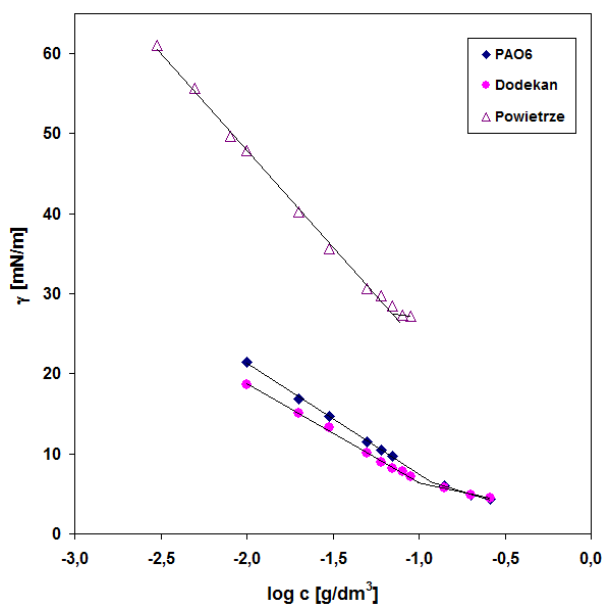
2.1.6 Porównanie wyników badania napięcia międzyfazowego na różnych granicach faz

Znając zachowanie się badanych surfaktantów na różnych granicach faz, możemy dokonać ich porównania pod względem sprawności czy też efektywności obniżania napięcia gdy fazą organiczną są różne związki.

Na Rys. 19 porównano izotermy napięcia międzyfazowego na granicach faz woda/powietrze, woda/dodekan oraz woda/PAO dla mieszaniny Rokanolu L7 i JBR 425. W Tabeli 12 przedstawiono wielkości opisujące aktywność powierzchniową badanych surfaktantów.

Analizując Rys. 19 można zauważyć, iż na granicy faz woda/dodekan i woda/PAO efektywność obniżania napięcia jest podobna. Wartości γ_{CMC} (Tabela 12) jak również wartości minimalnych napięć międzyfazowych są bardzo zbliżone. To ostatnie na granicy faz woda/PAO wynosi 4,3 mN/m podczas gdy na granicy faz woda/dodekan wynosi 3,5 mN/m.

γ_{CMC} dla wszystkich mieszanin są niższe niż dla poszczególnych składników, zaś stężenia przy których zaczyna się micelizacja (CMC) mają dla mieszanin wartości pośrednie pomiędzy wartościami CMC poszczególnych składników. Jedynie w przypadku mieszaniny L7 z biosurfaktantem wartość CMC dla granicy faz woda/PAO jest około dwukrotnie wyższa od wartości CMC dla poszczególnych składników, choć uzyskujemy niższe γ_{CMC} niż dla pojedynczych surfaktantów. Natomiast nie obserwuje się takich różnic na granicy woda/dodekan i woda/powietrze.



Rys. 19. Izotermy napięcia międzyfazowego wodnych roztworów mieszaniny Rokanolu L7 i JBR 425 (1:1) na różnych granicach faz.

Tabela 12. Wybrane właściwości roztworów surfaktantów na różnych granicach faz.

Surfaktant	Druga faza względem wody	Sprawność		Efektywność		
		pC ₃₀	pC ₂₀	CMC [g/dm ³]	γ _{CMC} [mN/m]	Π _{CMC} [mN/m]
Rokanol L7	PAO6	2,34	-	67	11,0	51,5
	Dodekan	1,82	-	154	8,5	54,0
	Powietrze	-	2,25	37	27,5	45,0
Rokanol NL8	PAO6	2,06	-	710	6,7	56,3
	Dodekan	1,61	-	593	6,2	56,3
	Powietrze	-	1,63	459	27,8	44,7
JBR	PAO6	2,57	-	52	6,5	56,0
	Dodekan	2,18	-	46	7,9	44,6
	Powietrze	-	2,44	72	26,5	46,0
Rokanol L7 + JBR (1:1)	PAO6	2,56	-	118	6,3	56,2
	Dodekan	2,18	-	100	6,3	46,2
	Powietrze	-	2,25	72	27,2	45,3
Rokanol NL8 + JBR (1:1)	PAO6	2,34	-	322	3,2	59,3
	Dodekan	2,06	-	75	7,3	45,2
	Powietrze	-	2,04	153	26,1	46,4

Efektywność obniżania napięcia międzyfazowego informuje nas, do jakiej wartości γ rozważany surfaktant może obniżyć napięcie na granicy olej/woda przy stężeniu odpowiadającemu CMC. Im γ_{CMC} posiada niższą wartość, tym Π_{CMC} jest wyższe, a badany układ charakteryzuje się lepszą skutecznością obniżania napięcia powierzchniowego. W tym przypadku mieszanin biosurfaktantu z Rokanolem L7 i NL8 obserwuje się synergizm efektywności obniżania napięcia międzyfazowego na granicy faz woda/PAO (Tabela 12), gdyż wykazują one niższe wartości napięcia γ_{CMC} na granicy faz woda/PAO niż pojedyncze składniki.

Jak można zauważyć z Tabeli 12 CMC niektórych surfaktantów na granicy p/w jest niższe niż CMC na granicy faz o/w. Jest to zapewne spowodowane podziałem surfaktantu pomiędzy fazę wodną a olejową [Rosen 1999], gdyż w przypadku badań międzyfazowych obie fazy były używane bez uprzedniego wzajemnego wysycania.

2.1.7 Podsumowanie

Badane surfaktanty wykazały różne zachowanie na granicach takich jak p/w oraz o/w. Pod względem sprawności obniżania napięcia międzyfazowego najlepsze właściwości wykazywał JBR 425 oraz wszystkie mieszaniny surfaktantów syntetycznych z biosurfaktantem. Tak więc, biosurfaktant i jego mieszaniny z surfaktantami niejonowymi wykazują największy potencjał do zwiększenia mobilności oleju w gruncie w przypadku remediacji przy użyciu roztworów tych surfaktantów. Najniższe zmierzone napięcie międzyfazowe na granicy PAO6/woda wynosiło 2,8 mN/m (JBR 425 o stężeniu 1g/dm³). Im bardziej dany surfaktant obniży napięcie międzyfazowe na granicy faz olej/woda tym łatwiej faza NAPL oderwie się od cząstek gruntu. Szereg surfaktantów pod względem wzrastającej skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego przedstawia się następująco:

$$\text{NL8} < \text{NL6} \leq \text{NL5} < \text{Triton X-100} < \text{L7} < \text{NL6+JBR} < \text{NL8+JBR} \leq \text{L7+JBR} \leq \text{JBR}$$

Analizując surfaktanty pod względem wartości CMC na granicy faz olej/woda, można stwierdzić, że Rokanol L7, JBR 425 oraz ich mieszanina mają najniższe wartości CMC spośród przebadanych surfaktantów. Im niższe CMC surfaktantu, tym będzie on wydajniejszy w remediacji gruntu, ponieważ przy niższym stężeniu pojawią się micle. Przemywanie gruntu roztworem o niższym stężeniu surfaktantu ma też pozytywny wpływ na całkowity koszt procesu oraz aspekt środowiskowy – mniej surfaktantu pozostaje w gruncie po procesie.

Analizując różne związki hydrofobowe można stwierdzić, że dla granicy faz PAO6/woda, w porównaniu z granicą dodekan/woda, obserwowano lepszą sprawność jak i skuteczność obniżania napięcia międzyfazowego przez roztwory surfaktantów. Tak więc, w przypadku gruntu zanieczyszczonego olejem PAO mniejsza ilość surfaktantu będzie niezbędna aby zwiększyć mobilność tego oleju w gruncie, niż ilość surfaktantu niezbędna w przypadku gdyby grunt był zanieczyszczony dodekanem.

2.2 Rozkład wielkości micel wybranych surfaktantów

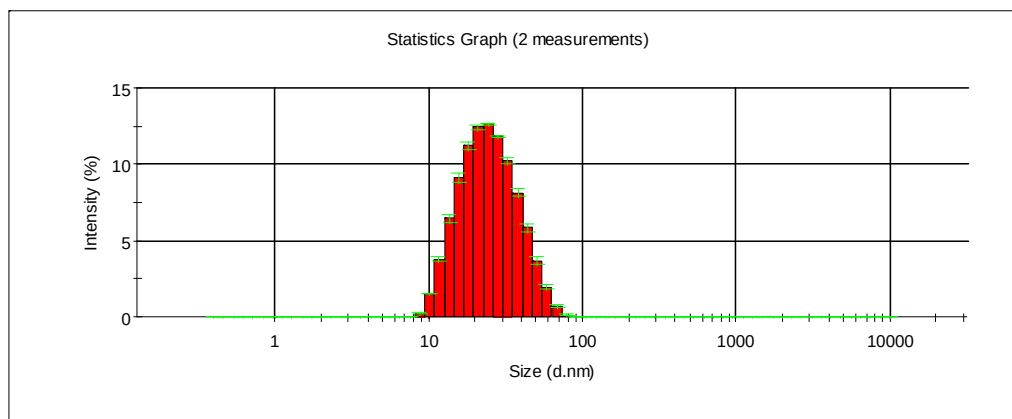
W celu dalszej charakterystyki procesu micelizacji przeprowadzono pomiary wielkości micel badanych surfaktantów. Wielkość agregatów surfaktantów ma znaczenie w procesie solubilizacji zanieczyszczeń przez micelarne roztwory surfaktantów. Im większa jest micela tym większą ilość substancji hydrofobowej może zsolubilizować.

2.2.1 Metodyka pomiarów

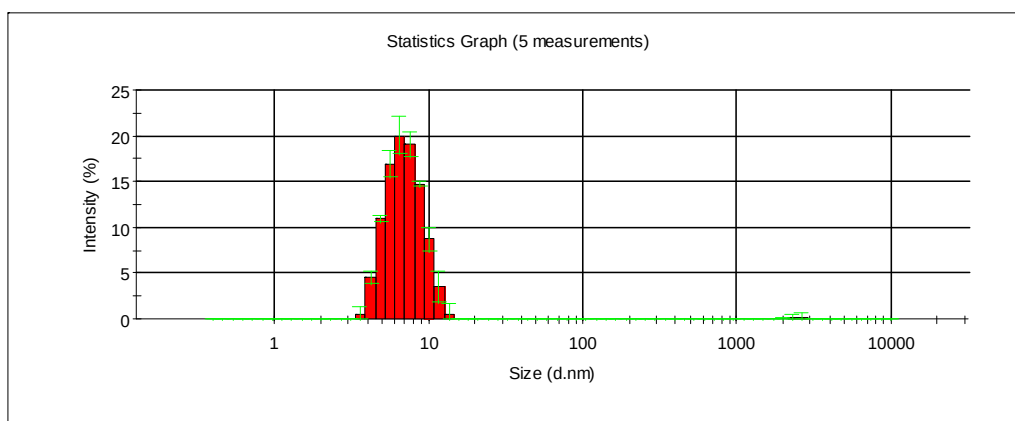
Rozkład wielkości micel wybranych surfaktantów mierzono techniką dynamicznego rozpraszania światła (DLS) w aparacie Zetasizer Nano ZS. Pomiary wykonano w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie dzięki współpracy w ramach sieci naukowej SURUZ. Pomiar wielkości cząstek powtarzano dwukrotnie dla każdego stężenia surfaktantu, a na wynik dla każdej próbki składało się pięć skanów.

2.2.2 Wyniki i ich omówienie

Pomiary rozkładu wielkości micel metodą DLS przeprowadzono dla micelarnych roztworów Rokanoli L7, L10, NL5, NL6, NL8 oraz Tritonu X-100. Uzyskane wyniki przedstawione są w postaci zależności intensywności rozproszonego światła od rozkładu wielkości cząstek (średnicy micel). Badania przeprowadzono dla różnych stężeń surfaktantów i mieściły się one w przedziale od 5 do 50 g/dm³. Zbadano szeroki zakres stężeń surfaktantu, w celu sprawdzenia czy w miarę znacznego wzrostu stężenia powyżej CMC nie zmienia się kształt miceli, a tym samym jej rozmiar. Przykładowe wyniki przedstawia Rys. 20-21, inne wyniki przedstawione są na Rys. 84-89 w aneksie. Średnie wartości średnicy micel przedstawia Tabela 13.



Rys. 20. Rozkład wielkości średnicy miceli Rokanolu NL5 o stężeniu 5 g/dm³.



Rys. 21. Rozkład wielkości średnicy miceli Rokanolu NL8 o stężeniu 5 g/dm³.

Tabela 13. Średnice micel wybranych surfaktantów

Surfaktant	Stężenie badanego surfaktantu			Średnica miceli [nm]
	CMC [mg/dm ³]	c [g/dm ³]	c/CMC	
Rokanol L7	37	5	135	14,1
Rokanol L7	37	10	270	14,7
Rokanol L10	60	5	83	8,0
Rokanol NL5	192	5	26	22,5
Rokanol NL6	186	5	27	9,8
Rokanol NL6	186	50	270	10,8
Rokanol NL8	459	5	11	8,0
Triton X-100	94	5	53	9,3

W zależności od warunków prowadzonej syntezy oksyetylenowania, uzyskuje się zarówno produkty o szerokiej jak i wąskiej dystrybucji homologów. Analizując wyniki przedstawione na Rys. 20,21,84-89 oraz w Tabeli 13 możemy stwierdzić, że liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu wpływa na wielkość miceli. Największą średnicę miceli zaobserwowano dla Rokanolu NL5, który ma tylko pięć grup oksyetylenowych w cząsteczce. Zaś najmniejszą micelę tworzy Rokanol NL8 oraz Rokanol L10, czyli surfaktanty z największą liczbą grup EO w cząsteczce. Ponadto widać, że nawet znaczny wzrost stężenia Rokanolu (2 krotny dla Rokanolu L7 i 10 krotny dla Rokanolu NL6) nie wpływa znacząco na wielkość micel. Również krotność wartości CMC (c/CMC) nie ma związku z wielkością micel, co można zauważyć porównując dane dla Rokanolu NL6 i NL5. Równocześnie widać, że w przypadku Rokanolu NL5 uzyskano największy rozkład wyników wielkości micel (15 pików w zakresie od 9 nm do 80 nm - Rys. 20). W przypadku Rokanolu NL8 uzyskano wąski rozkład wielkości cząstek (10 pików w zakresie od 3,5 do 13 nm – Rys. 21). Różnice w szerokości rozkładu wielkości micel dla poszczególnych surfaktantów, można wyjaśnić w oparciu o różnice w dystrybucji łańcucha polioksyetylenowego w produktach syntezy Rokanolu, a mianowicie można przypuszczać, że Rokanol L7 zawiera homologu o szerokiej dystrybucji długości łańcucha polioksyetylenowego, zaś Rokanol NL8 homologu o wąskiej

dystrybucji [Zimoch 1999]. W przypadku oksyetylenowanych alkoholi laurylowych, także przy wyższej średniej liczbie adduktów tlenu etylenu uzyskano węższy rozkład wielkości cząstek, niż w przypadku Rokanolu L7 (zobacz aneks). Mogłoby to wskazywać na fakt, że preferowane jest formowanie micel z cząsteczek o zbliżonej liczbie grup oksyetylenowych w łańcuchu. Gdyby udało się rozdzielić roztwór micelarny surfaktantu według rozmiaru ich micel, można by zbadać, czy rzeczywiście składają się one tylko z jednego rodzaju homologów. Wymagałoby to jednak znacznie szerszych badań i nie było przedmiotem niniejszej pracy.

Nie badano roztworów micelarnych biosurfaktantu metodą DLS, a jedynie zostały przeprowadzone badania metodą SANS (small angle neutron scattering – niskokątowe rozpraszanie neutronów) [Penfold 1992] w Instytucie Technik Jądrowych w Dubnej. W wyniku badań 5 roztworów micelarnych JBR 425 o różnych stężeniach powyżej CMC stwierdzono, że w tych układach agregaty mają formę pęcherzyków, a nie typowych micel kulistych czy cylindrycznych. Badania te przeprowadzone zostały przez dr Aldonę Rajewską a wyniki będą wykorzystane w przygotowywanej do druku publikacji.

Podsumowując wyniki dotyczące badania wielkości micel można przypuszczać, że roztwory micelarne Rokanoli NL5 i L7 będą najbardziej efektywnie solubilizowały hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne, gdyż wymiary ich micel są największe wśród wszystkich przebadanych surfaktantów.

2.3 Badanie zwilżalności powierzchni hydrofobowej

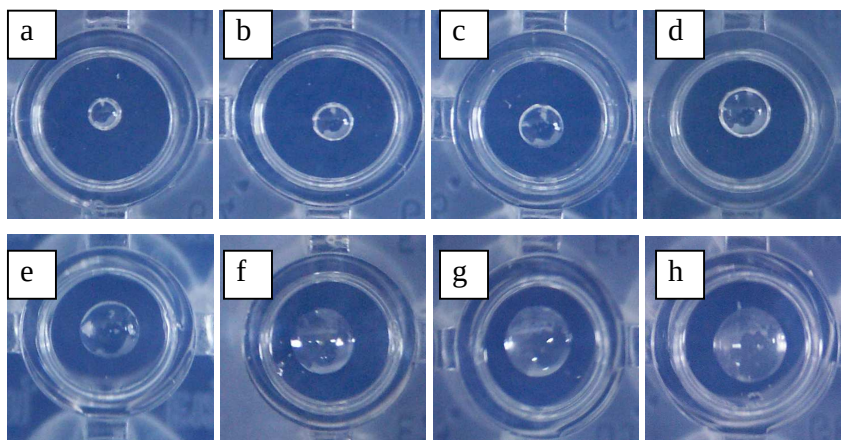
Ze względu na to, że ziarna zanieczyszczonego gruntu pokryte są substancją hydrofobową, w przypadku przemywania roztworami surfaktantów powstaje układ trójfazowy. Toteż o efektywności usuwania NAPL decydować będzie także zwilżalność zarówno ziarna jak i substancji hydrofobowej przez roztwory surfaktantów. Należy więc dobrać takie surfaktanty lub ich mieszaniny, aby te zwilżalności były jak najlepsze. Celem niniejszych badań było sprawdzenie zwilżalności powierzchni pokrytych substancjami hydrofobowymi przez roztwory surfaktantów, biosurfaktantu oraz ich mieszanin, a następnie porównanie wyników tych badań z innymi właściwościami fizykochemicznymi badanych roztworów.

2.3.1 *Metodyka pomiarów*

Badanie zwilżalności przeprowadzono przy wykorzystaniu metody tzw. „drop-collapse” [Jain 1991, Bodour 1998]. Kropla roztworu surfaktantu na hydrofobowej powierzchni pozostanie kulista, lekko się rozmyje lub całkowicie zwilży powierzchnię, w zależności od stężenia surfaktantu. Konwencjonalne metody pomiaru zwilżalności powierzchni (np. pomiar kąta zwilżania) mają tę wadę, iż dają miarodajne wyniki jedynie przy stężeniach poniżej krytycznego stężenia micelizacji badanego surfaktantu. W przeciwieństwie do konwencjonalnych metod, analizę „drop-collapse” można także stosować do badania zwilżalności hydrofobowej powierzchni przez micelarne roztwory surfaktantów, co jest szczególnie istotne gdy mamy ocenić przydatność roztworów o stężeniu wielokrotnie wyższym od CMC.

Badanie zwilżalności powierzchni pokrytej substancją hydrofobową przez roztwory surfaktantów przeprowadzono na płytce z 96-zagłębieniami (wymiary płytki 12,7 x 8,5 cm), wykonanej z polistyrenu (firmy BRAND, Germany). Każde zagłębienie równomiernie pokrywano związkiem hydrofobowym (NAPL) w ilości 1 μl . Płytkę pokrytą związkiem hydrofobowym pozostawiano na dwie godziny, a następnie w każdym zagłębieniu umieszczano kroplę roztworu surfaktantu o objętości 1,5 μl . Na podstawie zdjęć określano średnice każdej kropli na płaszczyźnie jej zetknięcia z podłożem. Dla każdego stężenia surfaktantu mierzono średnice co najmniej 15 kropli, a ostateczny wynik uśredniono. Przykładowo, wpływ stężenia roztworów JBR 425 na średnice kropeł umieszczonych na podłożu pokrytym dodekanem przedstawiono na Rys. 22.

Mimo, iż objętości kropeł były takie same, to wskutek różnic w zdolnościach zwilżających poszczególnych roztworów, krople ulegały w różnym stopniu rozmyciu na podłożu.



Rys. 22. Krople roztworów ramnolipidu o stężeniach odpowiednio od **a** do **h**: 0,005, 0,01, 0,02, 0,05, 0,06, 0,1, 0,2, 0,3 g/dm³, naniesione na powierzchnię pokrytą dodekanem.

Przy stężeniu biosurfaktantu JBR 425 w roztworze 0,005 g/dm³, kropla na hydrofobowej powierzchni ma kształt kulisty (Rys. 22). Wraz ze wzrostem stężenia biosurfaktantu, krople coraz bardziej rozpościerają się na powierzchni pokrytej dodekanem, a równocześnie ulegają spłaszczeniu, co wskazuje na to iż kąt zwilżania pomiędzy kroplą surfaktantu a powierzchnią pokrytą substancją hydrofobową zmniejsza się.

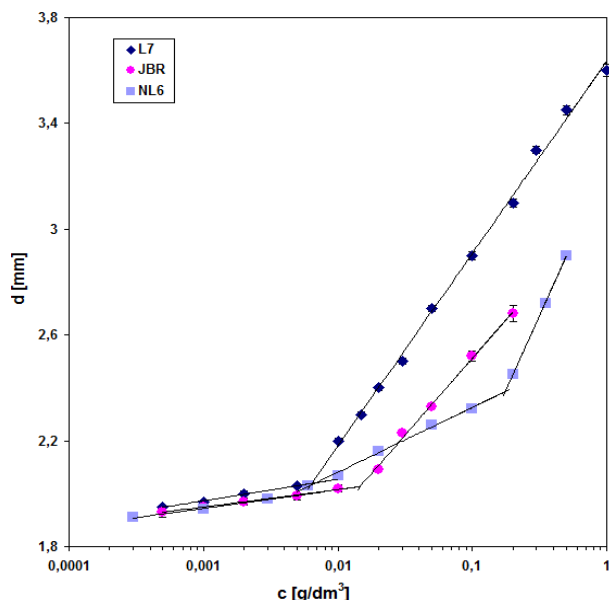
Metodą „drop-collapse” nie można określić kąta zwilżania, natomiast można ocenić zmianę zwilżalności ze zmianą rodzaju surfaktantu lub zmianą jego stężenia.

2.3.2 Badanie zwilżalności powierzchni hydrofobowych przez różne surfaktanty

Badania zwilżalności prowadzono dla wodnych roztworów biosurfaktantu JBR 425 oraz surfaktantów syntetycznych typu Rokanoli NL8, NL6, L10 i L7. W literaturze przyjmuje się, że dobre środki zwilżające charakteryzują się HLB w zakresie 7-9 (Tabela 5). Wybrane surfaktanty charakteryzują się wartościami HLB wyższymi (12,3÷22) w porównaniu z wartościami literaturowymi (Tabela 7), więc obserwowane różnice w efektywności zwilżania prawdopodobnie nie będą bezpośrednio korelować z ich HLB. Jako fazę olejową zastosowano dodekan, olej bazowy PAO6, a w części badań także oleje bazowe SAE 30/95 oraz SAE 10/95. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci zależności średnicy kropli od stężenia surfaktantu (Rys. 23-26). Badania przeprowadzono dla różnych stężeń, w zależności od rodzaju surfaktantu i mieściły się one w przedziale od $1 \cdot 10^{-4}$ do 1 g/dm³. Na rysunkach przedstawiono także wartości błędów przy poziomie ufności 95%. W Tabelach 21-24

umieszczonych w aneksie do rozprawy podano funkcje aproksymujące zależność pomiędzy średnicą kropli a stężeniem surfaktantu oraz współczynniki korelacji.

Na Rys. 23 przedstawiono zależności pomiędzy średnicą kropli (d) na płaszczyźnie zetknięcia z podłożem pokrytym dodekanem a stężeniem surfaktantów syntetycznych (Rokanol NL6 i L7) oraz biosurfaktantu (JBR 425).

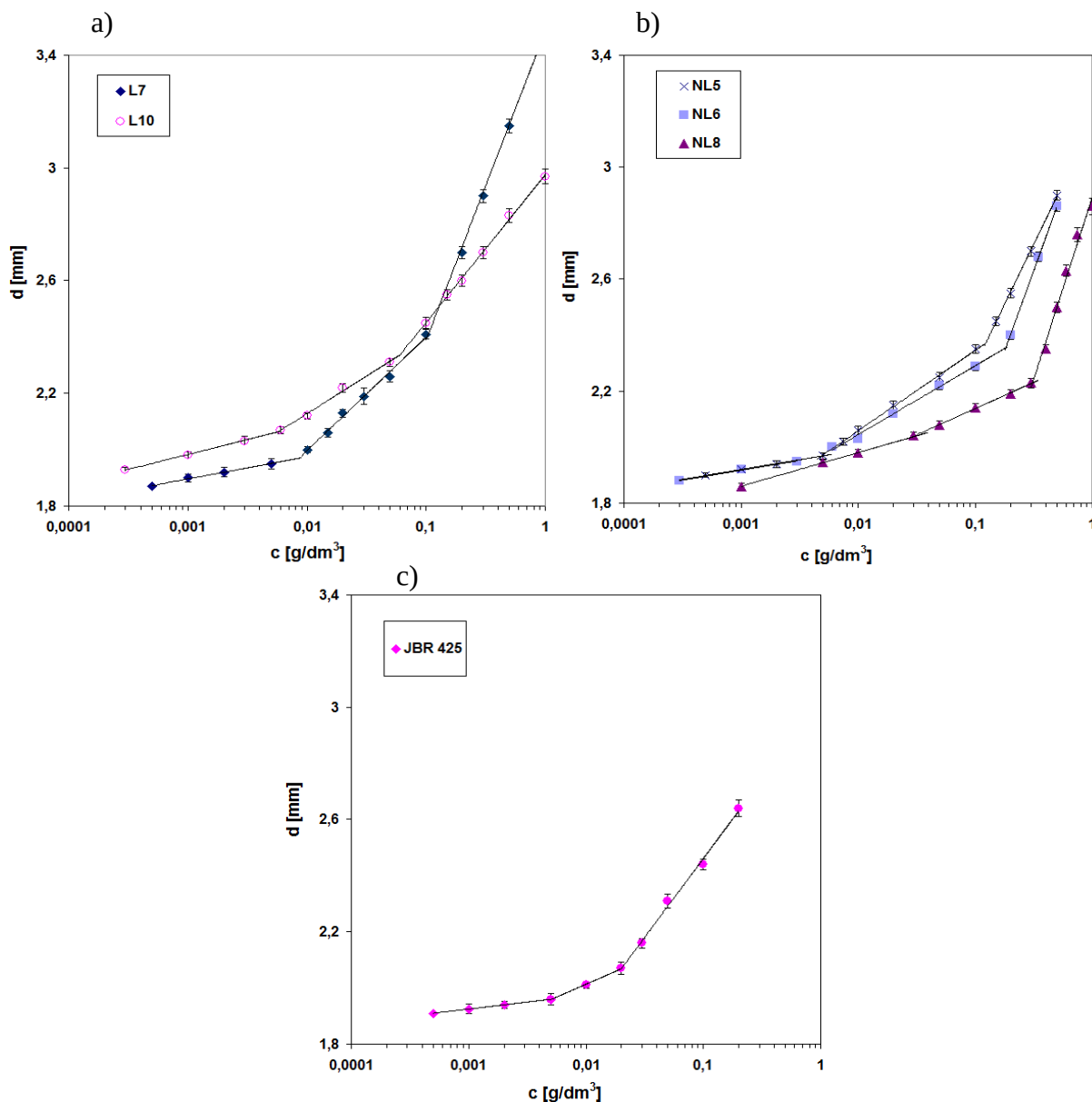


Rys. 23. Zależność średnicy kropli (d) osadzonej na powierzchni płytki pokrytej dodekanem od stężenia surfaktantów.

Na podstawie Rys. 23 można stwierdzić, iż istnieje duża korelacja pomiędzy średnicą kropli rozpostartej na hydrofobowej powierzchni a stężeniem surfaktantu - wartości współczynników korelacji są wysokie (Tabela 21-aneks). Można wyróżnić dwa przedziały liniowej korelacji pomiędzy średnicą kropli a stężeniem surfaktantu. Wyróżniamy przedział dla niskich stężeń surfaktantu (poniżej CMC), gdzie wzrost średnicy kropli ze wzrostem stężenia jest niewielki. Następny przedział liniowej korelacji, to gwałtowny wzrost średnicy kropli, najczęściej pojawia się on po przekroczeniu stężenia CMC. W niektórych przypadkach (np. Rokanol NL6 – Rys. 23) występuje obszar pośredni, gdzie obserwuje się łagodny wzrost średnicy kropli na hydrofobowej powierzchni, aż do osiągnięcia stężenia CMC. Jak widać z Rys. 23 Rokanol L7 posiada najlepsze właściwości zwilżające powierzchnię pokrytą dodekanem w porównaniu z innymi rozpatrywanymi tu surfaktantami (większe średnice kropli przy takich samych stężeniach surfaktantów). Pomimo iż roztwory JBR 425 wykazują gorsze właściwości zwilżające to jednak najszybciej osiągają graniczne stężenie, przy którym następuje całkowite rozlanie się kropli po powierzchni (w tym przypadku stężenie ponad

0,2 g/dm³). Dla porównania, w przypadku Rokanolu NL6 to stężenie wynosiło ponad 0,5 g/dm³, a Rokanolu L7 ponad 1 g/dm³.

Na Rys. 24 przedstawiono zależności pomiędzy średnicą kropli na płaszczyźnie zetknięcia z podłożem pokrytym PAO6 a stężeniem surfaktantów syntetycznych typu Rokanolu i biosurfaktantu JBR 425.



Rys. 24. Zależność średnicy kropli (d) osadzonej na powierzchni płytki pokrytej PAO6 od stężenia a) Rokanolu typu L b) Rokanolu typu NL, c) biosurfaktantu JBR 425.

Analizując średnice kropli na powierzchni pokrytej olejem PAO6 (Rys. 24) możemy zauważyć bardzo dobrą korelację pomiędzy średnicą kropli a stężeniem surfaktantu (współczynnik korelacji powyżej 0,99 - Tabela 22 - aneks).

JBR 425 posiada lepsze właściwości zwilżające powierzchni pokrytej PAO w porównaniu z właściwościami zwilżającymi surfaktantów syntetycznych (Rys. 24c). Dla

roztworu biosurfaktantu o stężeniu powyżej $0,2 \text{ g/dm}^3$ krople ulegały całkowitemu rozlaniu po powierzchni PAO (następowało całkowite zwilżenie – zerowy kąt zwilżania). Dla porównania z surfaktantami syntetycznymi to stężenie wynosiło ponad 1 g/dm^3 , a jedynie dla NL6 i NL5 $0,5 \text{ g/dm}^3$ (podobnie jak w przypadku zwilżania powierzchni pokrytych dodekanem – Rys. 23). Özdemir i zespół także badali właściwości biosurfaktantu JBR 425, m. in. efektywność zwilżania powierzchni hydrofobowej, którą stanowiły płytki szklane pokryte politereftalanem etylu - PET [Özdemir 2004b]. Zaobserwowali oni, iż przy stężeniu JBR 425 $0,017 \text{ g/dm}^3$ kąt zwilżania zaczyna gwałtownie spadać z 72° do 18° . Autorzy tłumaczą to reorientacją cząsteczek surfaktantu na granicy faz z poziomej na pionową. W przypadku naszych badań widać, że średnice kropli roztworu JBR 425 na powierzchni pokrytej PAO6 gwałtownie rosną przy zbliżaniu się do tego samego stężenia co w publikacji Özdemir’a - $0,02 \text{ g/dm}^3$. Tak więc, można stwierdzić że metoda mierzenia średnic kropli roztworów na hydrofobowej powierzchni, bardzo dobrze nadaje się do oceny właściwości zwilżających roztworów surfaktantów, gdyż uzyskuje się powtarzalne wyniki z różnych laboratoriów.

Analizując przebieg zmian zwilżania powierzchni pokrytej PAO za pomocą roztworów Rokanoli typu NL (Rys. 24b) obserwujemy gwałtowny wzrost średnicy kropli po przekroczeniu stężeń CMC poszczególnych związków (dla NL5 – $0,192 \text{ g/dm}^3$, NL6 – $0,186 \text{ g/dm}^3$ i dla NL8 – $0,459 \text{ g/dm}^3$). Z Rys. 24b widać, że im wyższa liczba grup EO w cząsteczce surfaktantu, tym mniejsze są średnice kropli jego roztworów na hydrofobowej powierzchni, czyli tym gorsze są właściwości zwilżające. Można też powiedzieć, że im bardziej HLB badanych Rokanoli NL różni się od wartości HLB dla środków zwilżających (7-9), tym gorsze są ich właściwości zwilżające.

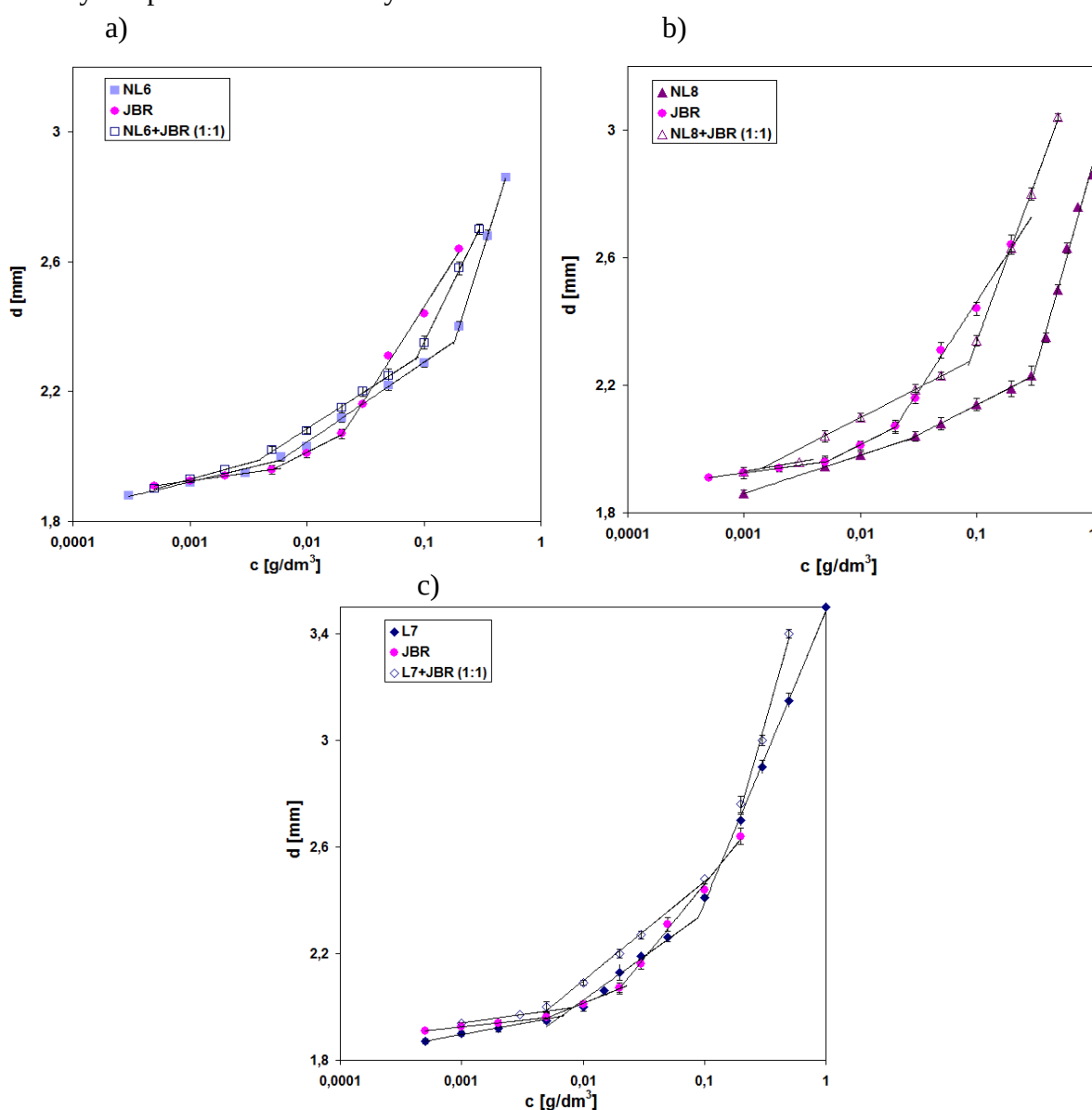
Porównując właściwości zwilżające wszystkich Rokanoli możemy stwierdzić, że są one różne w zależności od stężenia surfaktantu. Przy niskich stężeniach (do $0,05 \text{ mg/dm}^3$) największe średnice kropli (czyli najlepsze zwilżanie) obserwuje się dla roztworów Rokanolu L10, natomiast przy wyższych stężeniach lepsze właściwości zwilżające powierzchni pokrytej PAO wykazują roztwory Rokanolu L7 (Rys. 24a). Krople roztworów Rokanolu NL8 są zawsze najmniejsze, niezależnie od stężenia (Rys. 24b).

Podsumowując można stwierdzić, że najlepszymi właściwościami zwilżającymi w stosunku do powierzchni pokrytych zarówno dodekanem jak i olejem PAO6 charakteryzuje się biosurfaktant, gdyż przy najniższym stężeniu ($0,2 \text{ g/dm}^3$) uzyskuje się całkowite rozlanie kropli. Jednakże w przypadku wysokich stężeń Rokanolu L7 tworzą się krople najbardziej spłaszczone, a więc o największej powierzchni kontaktu ze zwilżanym podłożem (Rys. 24).

Tak więc, można ten surfaktant uznać za najlepiej zwilżający, choć całkowite rozlanie się kropli wymaga znacznie wyższych stężeń niż w przypadku innych surfaktantów.

2.3.3 Badania zwilżalności przez roztwory mieszanin surfaktantów

Biosurfaktant wykazał najniższe stężenie, przy którym następowało rozlanie kropli na hydrofobowej powierzchni, zaś niektóre surfaktanty syntetyczne charakteryzowały się lepszym zwilżaniem niż JBR 425 przy niższych stężeniach. Dlatego też postanowiono zbadać zwilżalność powierzchni pokrytej PAO6 przez roztwory mieszanin surfaktantów syntetycznych (Rokanol NL6, NL8 i L7) z biosurfaktantem (JBR 425) w stosunku wagowym 1:1. Wyniki przedstawiono na Rys. 25.



Rys. 25. Zależność pomiędzy stężeniem Rokanolu, JBR 425 i ich mieszanin w stosunku wagowym 1:1 a średnicą kropli osadzonej na powierzchni płytki pokrytej PAO6.

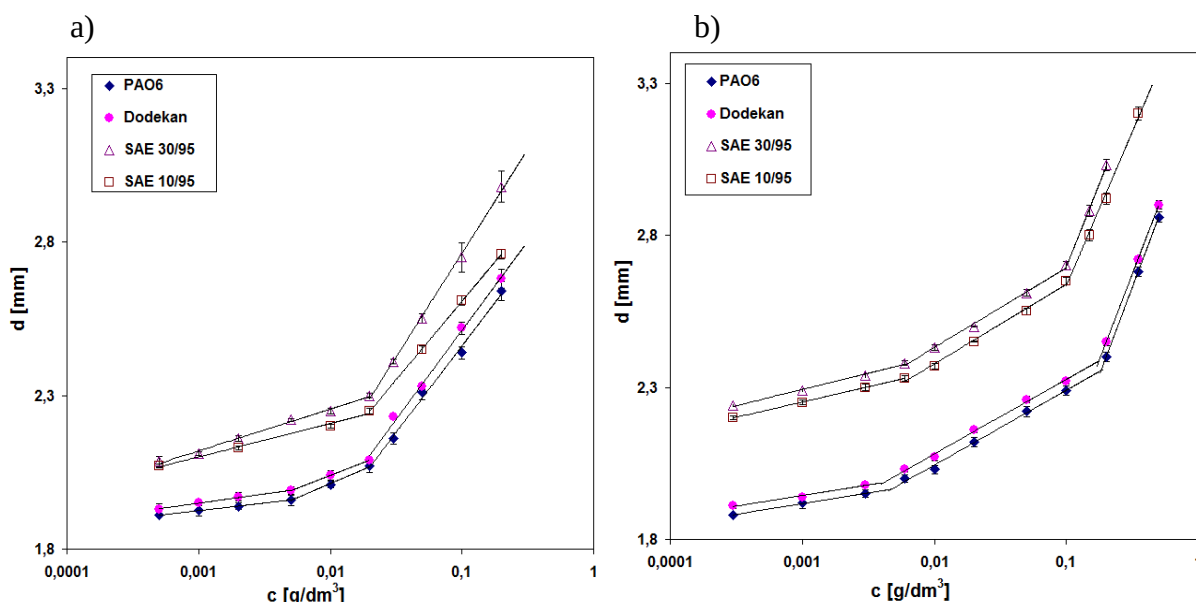
Jak widać z Rys. 25 mieszaniny surfaktantów przy stężeniach poniżej wartości CMC wykazują lepsze właściwości zwilżające niż roztwory pojedynczych składników. Krople roztworów mieszanin surfaktantów, osadzone na powierzchni pokrytej PAO, miały przy tych samych stężeniach największe średnice. Poprawa właściwości zwilżających szczególnie widoczna jest na przykładzie mieszaniny z Rokanolem NL8 (Rys. 25b), gdyż różnica średnic kropli jest znacząca.

Stosowanie mieszanin surfaktantów dające efekt poprawy zwilżania w zakresie stężeń niższych niż CMC jest szczególnie korzystne ze względu na możliwość mobilizacji NAPL w gruncie, bez konieczności stosowania wysokich stężeń, takich jakie są niezbędne dla solubilizacji.

2.3.4 Wpływ rodzaju substancji hydrofobowej na jej zwilżanie roztworami surfaktantów

Znając właściwości zwilżające badanych surfaktantów na różnych powierzchniach hydrofobowych, możemy dokonać ich porównania pod względem zwilżania, gdy zanieczyszczeniem (NAPL) są różne związki.

Na Rys. 26 przedstawiono zależności pomiędzy średnicą kropli (d) na płaszczyźnie zetknięcia z podłożem pokrytym różnymi związkami hydrofobowymi a stężeniem surfaktantu syntetycznego Rokanol NL6 oraz biosurfaktantu JBR 425.



Rys. 26. Zależność pomiędzy stężeniem biosurfaktantu JBR 425 (a) lub Rokanolu NL6 (b) a średnicą kropli osadzonej na powierzchni pokrytej różnymi związkami organicznymi.

Analizując zwilżanie różnych substancji hydrofobowych, możemy zaobserwować, że roztwory tego samego surfaktantu najgorzej zwilżają powierzchnię pokrytą PAO a nieco

lepiej pokrytą dodekanem. Zdecydowanie najlepiej zwilżane są powierzchnie pokryte olejami SAE 10/95 oraz SAE 30/95.

Jeśli porówna się średnice kropli np. dla stężenia Rokanolu NL6 $0,1 \text{ g/dm}^3$, to na powierzchni pokrytej dodekanem wynosi ona 2,32 mm, w przypadku PAO 2,29, natomiast w przypadku SAE 10/95 oraz SAE 30/95 odpowiednio 2,65 i 2,70 mm (Rys. 26b). Widać więc, że średnice kropli osadzonych na powierzchni pokrytej olejami SAE są znacznie większe. Może to być spowodowane obecnością w tych olejach dodatków, które obniżają napięcie międzyfazowe, a tym samym pozwalają na lepsze zwilżanie przez roztwory surfaktantów. Potwierdzeniem tego wniosku są wyznaczone wartości napięcia międzyfazowego roztworów JBR 425 na granicy z olejem bazowym SAE 30/95 przedstawione w aneksie na Rys. 83b (w aneksie do rozprawy). Jak wynika z Rys. 83a i 83b najniższe wartości napięcia międzyfazowego na granicy w/olej PAO wynoszą około 4 mN/m , podczas gdy na granicy w/olej SAE uzyskano około 2 mN/m i to przy niższych stężeniach tego samego surfaktantu.

2.3.5 Podsumowanie

Najlepszym surfaktantem pod względem zwilżania powierzchni hydrofobowej okazał się biosurfaktant JBR 425. Badane surfaktanty syntetyczne charakteryzowały się gorszymi właściwościami zwilżającymi w porównaniu z biosurfaktantem. Z Rokanolu najlepszy pod względem wymienionych wyżej właściwości był Rokanol L7. Uszeregowanie surfaktantów pod względem wzrastających zdolności zwilżających przedstawia się następująco:

Rokanol NL8 < Rokanol NL6 ≤ Rokanol NL5 < Rokanol L10 < Rokanol L7 < JBR 425

Tak więc, biosurfaktant oraz Rokanol L7 najlepiej zwilżały NAPL w gruncie, zwiększając ich mobilność i dostępność dla mikroorganizmów.

Jednakże jak wynika z badań z użyciem różnych olejów, efekt zwilżania może być w znacznym stopniu zależny od właściwości dodatków do olejów i dopiero badania fizykochemiczne pozwolą na ocenę przydatności poszczególnych surfaktantów do usuwania tych olejów z gruntu.

2.4 Badanie solubilizacji substancji hydrofobowych przez micelarne roztwory surfaktantów

Badania solubilizacji związków hydrofobowych mają na celu rozpoznanie potencjału badanych surfaktantów do zwiększenia rozpuszczalności związków hydrofobowych w roztworach wodnych. W przypadku remediacji gruntu, im więcej dany surfaktant zsolubilizuje związek organiczny, tym więcej NAPL zostanie usunięte z zanieczyszczonego gruntu. Jednakże nie tylko potencjał surfaktantu do solubilizowania NAPL powinien być brany pod uwagę w remediacji gruntu, ale również jak największa skuteczność solubilizacji przy jak najniższych stężeniach surfaktantu.

2.4.1 Metodyka pomiarów

Pomiary efektywności solubilizacji prowadzono w dwojaki sposób, zależny od możliwości analitycznych oznaczania ilości zsolubilizowanego NAPL.

Pomiary solubilizacji dla dodekanu, tetrachloetyleny oraz o-dichlorobenzenu

Proces solubilizacji przeprowadzano w szklanych probówkach o pojemności 10 cm³, do których wprowadzano 5 cm³ roztworu surfaktantu i 0,5 cm³ fazy organicznej. W celu wymieszania fazy organicznej z fazą wodną przygotowane próbki wytrząsano przez 12h na wytrząsarce IKA VIBRAX VXR przy 1500 obr/min. Następnie rozdzielano fazę organiczną od fazy wodnej poddając próbki wirowaniu przez 0,5 h w wirówce MLW T24D przy 5000 obr/min. Po odwirowaniu próbki umieszczano w cieplarni w temperaturze 23±0,5°C na okres 96h. Dla każdego stężenia surfaktantu wykonywano 3 powtórzenia.

Z próbki po procesie solubilizacji pobierano określoną objętość klarownej fazy wodnej (0,5-1 cm³) i rozcieńczano określaną ilością 2-propanolu. Stężenie zsolubilizowanego w fazie wodnej związku organicznego oznaczano na chromatografie gazowym Chrompack CP9001, wyposażonym w 30-metrową kolumnę kapilarną XTI-5 oraz detektor wychwyty elektronów (ECD) do analizy związków chlorowcopochodnych lub detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) do oznaczania węglowodorów. Jako gaz nośny stosowano wodór. Temperatura detektora wynosiła 250°C.

Pomiary solubilizacji dla polialfaolefin

Do zlewki z roztworem surfaktantu dodawano za pomocą mikrotitratora krople oleju o masie $0,0035 \pm 0,0045$ g. Po dodaniu każdej kropli roztwór był mieszany przez 15 ± 30 min za pomocą mieszadła OST Basic przy 2000 obr/min, aż do uzyskania przezroczystej cieczy. Dodawanie kropel oleju trwało dopóki roztwór surfaktantu pozostawał przezroczysty, czyli olej ulegał solubilizacji. Zmętnienie próbki oznaczało, że dalsza ilość oleju nie ulegnie solubilizacji a jedynie zemulgowaniu. Zmętnienie badano mierząc absorbancję całej mieszaniny przy długości fali 520 nm na spektrofotometrze Varian Cary UV/VIS. Znaczący wzrost absorbancji roztworu oznaczał, że roztwór surfaktantu nie jest już w stanie zsolubilizować kolejnej dodanej porcji oleju. Tak więc, wzrost absorbancji roztworu przyjmowano jako punkt końcowy pomiaru, a ilość dodanego wcześniej oleju uznawano jako ilość zsolubilizowaną.

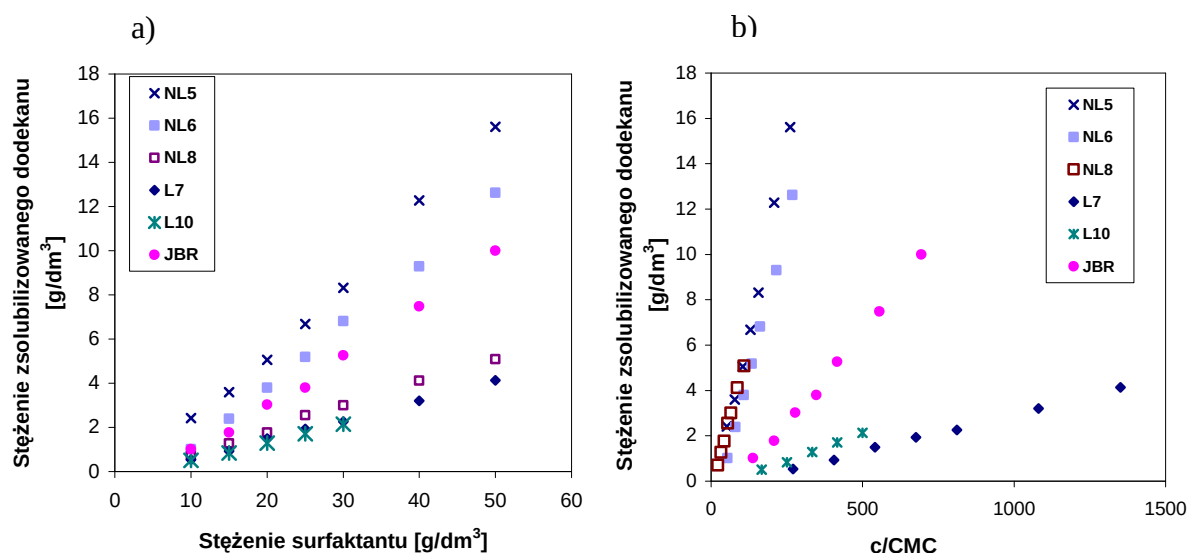
2.4.2 Wyniki i ich omówienie

Przedstawione pomiary solubilizacji substancji hydrofobowych przez micelarne roztwory surfaktantów zostały wykonane przez dr inż. Sebastiana Pastewskiego z Politechniki Gdańskiej w ramach realizacji wspólnego projektu badawczego nr 1 T09D 065 30 a wyniki są zamieszczone we wspólnych publikacjach [Pastewski 2005, 2006, 2006b, 2007, 2007b]. Niektóre z uzyskanych wyników zostały zaprezentowane w niniejszej rozprawie.

Solubilizację micelną związków hydrofobowych w roztworach Rokanoli NL5, NL6, NL8, L7, L10 oraz biosurfaktantu JBR 425 badano w zakresie stężeń surfaktantów $2,5 - 50$ g/dm³. Jako substancje hydrofobowe poddawano solubilizacji dodekan, olej bazowy PAO6, tetrachloroetylen oraz o-dichlorobenzen.

Na Rys. 27 przedstawiono wyniki solubilizacji dodekanu w zależności od stężenia użytego surfaktantu oraz od krotności CMC surfaktantu (c/CMC).

Solubilizacja dodekanu najlepiej zachodziła w roztworach Rokanolu NL5 i Rokanolu NL6 (Rys. 27a), w roztworach o stężeniu 50 g/dm³ solubilizacji uległo odpowiednio $15,6$ oraz $12,6$ g/dm³ dodekanu. Solubilizacja dodekanu w roztworach Rokanoli typu L zachodziła ze znacznie mniejszą efektywnością niż solubilizacja z użyciem Rokanoli NL (Rokanol L7 – 2 g/dm³, Rokanol L10 – 4 g/dm³ przy stężeniu surfaktantu 50 g/dm³). Solubilizacja dodekanu w roztworze ramnolipidu o stężeniu 50 g/dm³ wyniosła 10 g/dm³.

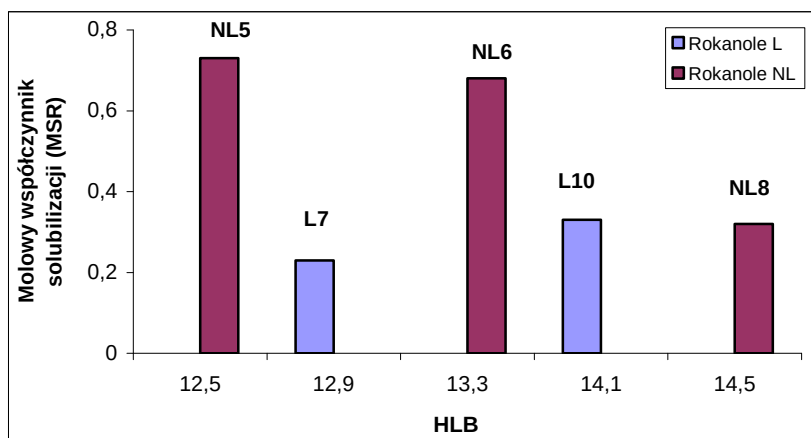


Rys. 27. Solubilizacja micelarna dodekanu w zależności od stężenia surfaktantu (a) [Pastewski 2007b] oraz od krotności CMC surfaktantu (b).

Ilość zsolubilizowanego węglowodoru zależy od liczby micel i ich wielkości, a to z kolei zależy od tego, ile razy stężenie surfaktantu przekracza wartość stężenia krytycznego micelizacji. Toteż wyniki solubilizacji przedstawiono w zależności od tzw. krotności CMC, czyli stosunku stężenia surfaktantu do wartości jego CMC (c/CMC).

Rozpatrując solubilizację dodekanu w zależności od krotności CMC surfaktantu (Rys. 27b) możemy zauważyć, że wszystkie Rokanole typu NL bardzo podobnie zwiększają rozpuszczalność tego węglowodoru. Linie dla tych trzech surfaktantów prawie się pokrywają. Analogicznie, linie dla Rokanoli typu L są także zbliżone do siebie, ale leżą znacznie niżej, co odpowiada znacznie słabszej solubilizacji dodekanu. Uzyskane wyniki są zaskakujące, gdyż można było spodziewać się, że surfaktanty zawierający łańcuch alkilowy o długości 12÷14 (Rokanole typu L) będą lepiej solubilizować dodekan (12 węgli w łańcuchu), niż surfaktanty z krótkimi łańcuchami $C_9\div C_{11}$ (Rokanole typu NL). Uzyskane wyniki mogą oznaczać, że solubilizacja dodekanu ma miejsce w rdzeniu miceli a nie w warstwie palisadowej łańcuchów cząsteczek surfaktantu.

Na Rys. 28 przedstawiono zależność molowego współczynnika solubilizacji (MSR) dodekanu od HLB surfaktantu użytego do solubilizacji. Molowy współczynnik solubilizacji definiuje się jako stosunek liczby moli zsolubilizowanego związku organicznego do liczby moli surfaktantu tworzącego micle (patrz równanie 6). Współczynniki te zostały obliczone na podstawie nachylenia krzywych zależności molowego stężenia zsolubilizowanego związku od molowego stężenia surfaktantu. Molowe współczynniki solubilizacji zostały przedstawione w Tabeli 14.



Rys. 28. Zależność molowego współczynnika solubilizacji (MSR) dodekanu od HLB oksyetylenowanych alkoholi [Pastewski 2006b].

Analizując solubilizację dla oksyetylenowanych alkoholi syntetycznych o długości łańcucha $C_9 \div C_{11}$ (Rokanole typu NL) można stwierdzić, że ze wzrostem hydrofilowości surfaktantu następował spadek efektywności solubilizacji dodekanu (Rys. 28). Molowy współczynnik solubilizacji był najwyższy w przypadku stosowania roztworów Rokanolu NL5 o HLB=12,5 i Rokanolu NL6 o HLB=13,3 i wynosił odpowiednio 0,73 oraz 0,68. Zastosowanie alkoholu o większej hydrofilowości - Rokanolu NL8 o HLB=14,5 spowodowało spadek wartości molowego współczynnika solubilizacji o ponad 50% (MSR = 0,32). Jednakże uwzględniając wartość CMC, wszystkie trzy Rokanole NL wykazują podobną efektywność solubilizacji (Rys. 27b). Dwukrotnie niższa wartość MSR dla Rokanolu NL8 może być związane z wielkością jego micel – są one mniejsze niż micle Rokanolu NL6 i Rokanolu NL5 (Tabela 15).

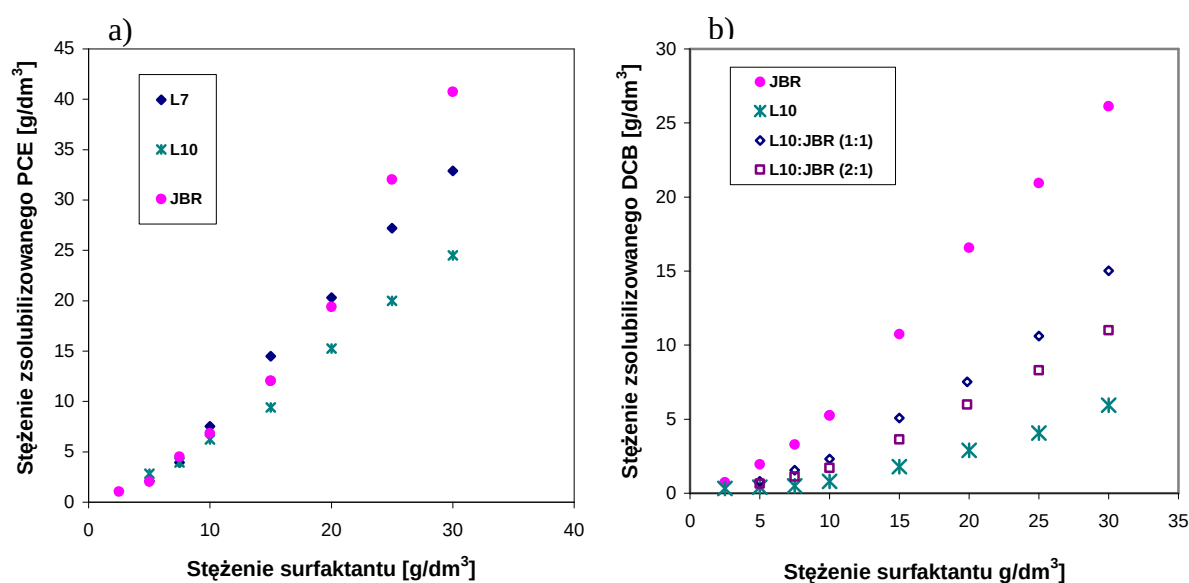
W przypadku roztworów Rokanoli L zaobserwowano nieznaczny wzrost wartości molowego współczynnika solubilizacji ze wzrostem HLB surfaktantu, ale różnice są niewielkie (Rys. 28).

Solubilizację dodekanu za pomocą roztworów surfaktantu (Witconol SN-120, alkohol oksyetylenowany o C_{10-12} oraz EO=9) badał wcześniej Pennell [Pennell 1993]. Współczynnik MSR dodekanu w tych badaniach wyniósł 0,16 i jest on o połowę niższy niż uzyskany przez nas dla Rokanolu L10 (Tabela 14), surfaktantu najbardziej zbliżonego do Witconolu pod względem budowy.

Na Rys. 29 przedstawiono wyniki solubilizacji tetrachloroetyleny oraz o-dichlorobenzenu. Molowe współczynniki solubilizacji zostały zamieszczone w Tabeli 14.

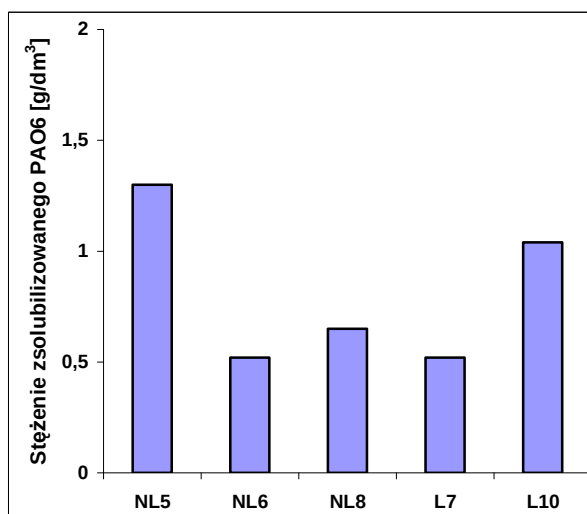
Tabela. 14. Molowe współczynniki solubilizacji (MSR) [Pastewski 2006, 2006b]

	MSR [mol/mol]		
	PCE	o-DCB	Dodekan
Rokanol L7	3,82	-	0,23
Rokanol L10	3,36	1,04	0,33
Rokanol NL5	-	-	0,73
Rokanol NL6	-	-	0,68
Rokanol NL8	-	-	0,32
JBR 425	6,86	4,07	0,77
L10+JBR (1:1)	-	3,54	-
L10+JBR (2:1)	-	1,81	-

**Rys. 29.** Solubilizacja micelarna tetrachloroetyleny (a) i o-dichlorobenzenu (b) w roztworach surfaktantów [Pastewski 2005, 2006, 2007b].

Jak widać z przedstawionych wyników solubilizacja chlorowęglowodorów zachodzi znacznie lepiej niż solubilizacja dodekanu w roztworach tych samych surfaktantów. Analizując wyniki solubilizacji tetrachloroetyleny można stwierdzić, że w przypadku oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych (Rys. 29a) występuje spadek efektywności solubilizacji tetrachloroetyleny ze wzrostem liczby grup oksyetylenowych w cząsteczce surfaktantu, czyli ze wzrostem jego hydrofilowości. Najwyższą efektywność solubilizacji tetrachloroetyleny uzyskano w roztworach JBR 425, MSR wyniósł 6,86 (Tabela 14). Tak jak w przypadku PCE, również wyższą efektywność solubilizacji o-dichlorobenzenu zaobserwowano w roztworach JBR 425 (MSR = 4,07) w porównaniu z jego solubilizacją w roztworach Rokanolu L10 (MSR = 1,04) (Rys. 29b). Dodatek biosurfaktantu do surfaktantu syntetycznego poprawił solubilizację DCB, współczynnik MSR dla mieszaniny L10:JBR o stosunku 2:1 był równy 1,81, a dla mieszaniny 2:1 -3,54 (Tabela 14).

Na Rys. 30 przedstawiono wyniki solubilizacji oleju bazowego PAO6 w roztworach różnych surfaktantów o stężeniu 50 g/dm³. Nie przedstawiono wyników solubilizacji oleju PAO w roztworach o niższych stężeniach surfaktantów, gdyż uzyskane wartości były bardzo niskie.



Rys. 30. Solubilizacja micelarna syntetycznego oleju bazowego PAO6 w roztworach surfaktantów o stężeniu 50 g/dm³ [Pastewski 2007].

Analizując Rys. 30 możemy stwierdzić, że olej bazowy PAO6 jest bardzo słabo solubilizowany w roztworach Rokanoli, nawet przy bardzo wysokim ich stężeniu (50 g/dm³). Solubilizacja PAO6 najlepiej zaszła w wodnych roztworach Rokanolu NL5, zaś najgorzej w roztworach NL6. W porównaniu z solubilizacją innych NAPL, solubilizacja oleju PAO zachodziła wyjątkowo słabo. Częściowo może wynikać to z różnego sposobu prowadzenia doświadczeń, a zwłaszcza z różnego czasu mieszania substancji hydrofobowej z roztworem surfaktantu. W doświadczeniach z PAO czas ten był znacznie krótszy, ale wynikało to z konieczności, ze względu na ograniczenia metod analitycznych.

2.4.3 Podsumowanie

Podsumowując zdolność surfaktantów do solubilizacji różnych związków hydrofobowych można stwierdzić, że solubilizacja najlepiej zachodziła w roztworach biosurfaktantu (najwyższe współczynniki MSR). W przypadku solubilizacji dodekanu Rokanole typu NL były bardziej efektywne w porównaniu z Rokanolami typu L. Biorąc pod uwagę podejście praktyczne, Rokanol NL5 byłby najlepszym surfaktantem do solubilizowania zanieczyszczeń hydrofobowych w gruncie, ze względu na wysoki współczynnik MSR oraz wysoką efektywność solubilizacji już przy niskich krotnościach stężenia CMC.

W przypadku solubilizacji różnych związków hydrofobowych przez roztwory tych samych surfaktantów (Rys. 27-30) możemy stwierdzić, że najlepiej solubilizowanym związkiem był tetrachloroetylen w następnej kolejności DCB, dodekan, a najgorzej olej PAO6. Solubilizacja PCE jest około 50 razy wyższa w porównaniu z solubilizacją PAO6. Różnice w efektywności solubilizacji badanych związków hydrofobowych najprawdopodobniej wynikają z różnic w ich hydrofobowości, gdyż szereg od najmniej do najbardziej hydrofobowego związku jest następujący: tetrachloroetylen < o-dichlorobenzen < dodekan < PAO6. To może prowadzić do wniosku, że na solubilizację w micelach Rokanoli wpływa obecność długich łańcuchów oksyetylenowych, o charakterze hydrofilowym i że solubilizowane cząsteczki mogą gromadzić się w warstwie złożonej z tych łańcuchów.

Porównując zdolność surfaktantów do solubilizacji związków hydrofobowych z wielkością ich micel (Tabela 15), możemy stwierdzić, że istnieje pewna zależność pomiędzy tymi wielkościami.

Tabela 15. Zależność pomiędzy średnicą miceli surfaktantu a molowym współczynnikiem solubilizacji (MSR)

	HLB	Średnica miceli [nm]	MSR dodekanu
Rokanol L7	12,9	14,1	0,23
Rokanol L10	14,1	8,0	0,33
Rokanol NL5	12,5	22,5	0,73
Rokanol NL6	13,3	9,8	0,68
Rokanol NL8	14,5	8,0	0,32

W grupie Rokanoli typu NL obserwowano największą średnicę miceli dla Rokanolu NL5, który również wykazuje najlepsze właściwości solubilizujące w stosunku do dodekanu oraz PAO6. Z kolei Rokanol NL8, o najmniejszej średnicy micel, wykazywał najniższe wartości MSR dla dodekanu. Nie można jednak traktować tego jako reguły, gdyż w przypadku Rokanoli typu L obserwuje się odwrotną zależność, choć różnice wartości MSR są niewielkie (Tabela 15).

2.5 Badanie zdolności stabilizowania emulsji przez surfaktanty

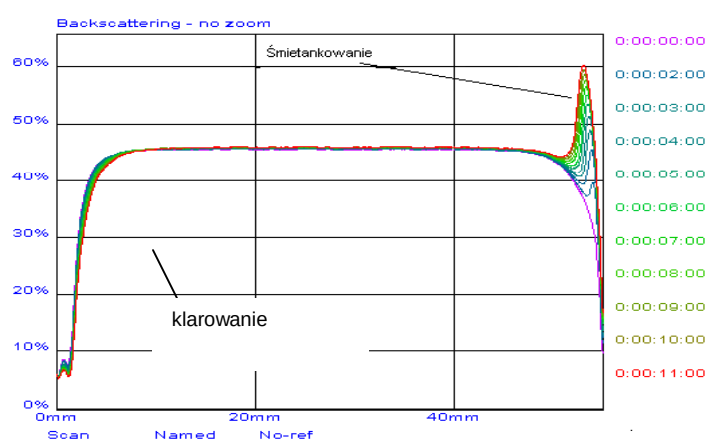
Podczas przemycania gruntu zanieczyszczonego substancjami ropopochodnymi, za pomocą roztworów związków powierzchniowo czynnych, tworzą się także emulsje. Trwałość tych emulsji jest bardzo ważnym czynnikiem w oczyszczaniu zaolejonych gruntów. Dobre rozpraszanie związków hydrofobowych jest pożądane na etapie wymywania zanieczyszczeń, gdyż zapewnia to skuteczniejsze ich usunięcie z gruntu. Jednakże po oddzieleniu emulsji od gruntu powinny zostać one unieszkodliwione w sposób bezpieczny, a więc poddane rozdziałowi faz z możliwością późniejszego ich wykorzystania. Dla rozdzielenia faz wysoka trwałość emulsji jest niepożądana. Natomiast, gdy rozważa się proces bioremediacji zanieczyszczonych gruntów, wówczas trwałość emulsji ma inne znaczenie. Powstanie emulsji powoduje zwiększenie powierzchni kontaktu między mikroorganizmem a fazą olejową, a co za tym idzie zwiększenie dostępności substratu dla mikroorganizmów degradujących substancje hydrofobowe. Im bardziej trwałe emulsje, tym także mikroorganizmy mają dłuższy czas dostępu do substratu. Toteż kolejnym celem jest badanie stabilności emulsji tworzących się podczas procesu odolejania gruntu, w tym emulsji stabilizowanych pojedynczymi surfaktantami jak i mieszaninami surfaktantu syntetycznego i biosurfaktantu. Zadaniem było określenie wpływu stężeń roztworów surfaktantów i ich składu na czasową stabilność układów emulsyjnych, zawierających związki występujące w gruncie jako non-aqueous phase liquid (NAPL).

2.5.1 *Metodyka pomiarów*

Właściwości emulgujące pojedynczych związków powierzchniowo czynnych oraz ich mieszanin badano poprzez ocenę stabilności emulsji wytworzonych z ich udziałem. Roztwór wodny surfaktantu o odpowiednim stężeniu wraz z określoną ilością związku organicznego homogenizowano przez 10 minut w homogenizerze MPW-120. Następnie emulsje odstawiano na 10 minut, aby nie zemulgowane krople fazy organicznej wypłynęły na powierzchnię. Próbkę emulsji umieszczano w specjalnej fiolce pomiarowej o wysokości około 60 mm. Następnie badano stabilność emulsji w zależności od czasu w aparacie Turbiscan TLab Expert. Zasada pomiaru w aparacie Turbiscan opiera się na skanowaniu próbki wzdłuż jej całej wysokości (do 55 mm) głowicą optyczną aparatu, która zbiera równocześnie światło transmisyjne i wstecznie rozproszone. Otrzymane krzywe oznaczają intensywność transmisji lub wstecznego rozproszenia w odniesieniu do wzorca w %, w

funkcji wysokości fiolki, w której znajduje się próbka (w mm). Wzorec stanowi zawiesina monodispersyjnych kuleczek w oleju silnikowym [Instrukcja obsługi aparatu Turbiscan Tlab Expert]. Pomiar wykonywano co pięć minut przez pierwsze trzy godziny a następnie po 24 i 48 godzinach.

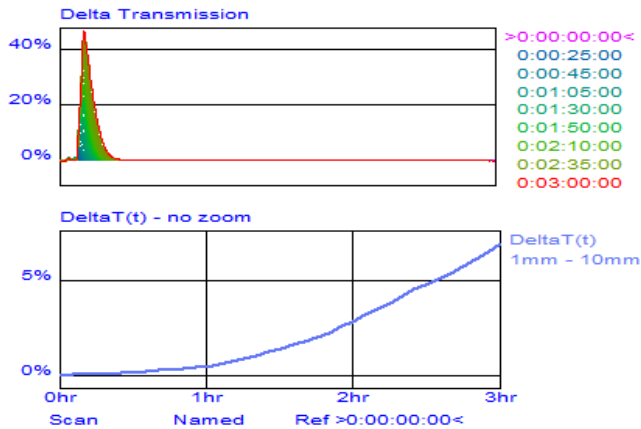
Za pomocą aparatu Turbiscan można łatwo wykryć *śmietankowanie i klarowanie emulsji*, czyli wzrost koncentracji fazy rozproszonej w górnej a spadek w warstwie dolnej próbki. Intensywność wstecznego rozproszenia maleje w dolnej części fiolki, w związku ze zmniejszaniem się koncentracji cząstek w tym rejonie (klarowanie) i wzrasta w jej górnej części wraz ze wzrostem koncentracji fazy rozproszonej (śmietankowanie). Otrzymujemy profil przedstawiony na Rys. 31.



Rys. 31. Przykładowy wykres przedstawiający zjawisko śmietankowania uzyskany w aparacie Turbiscan.

Sedymentację można również łatwo zauważyć przy pomocy aparatu Turbiscan, gdyż objawia się ona zmianą koncentracji fazy rozproszonej w dolnej i górnej części fiolki. Tym razem wzrost wstecznego rozproszenia w dolnej części fiolki związany jest ze wzrostem koncentracji fazy rozproszonej (sedymentacja) a spadek w górnej części fiolki związany ze zmniejszeniem koncentracji (klarowanie). Taką charakterystykę można uzyskać w przypadku gdy gęstość fazy rozproszonej jest większa od gęstości wody.

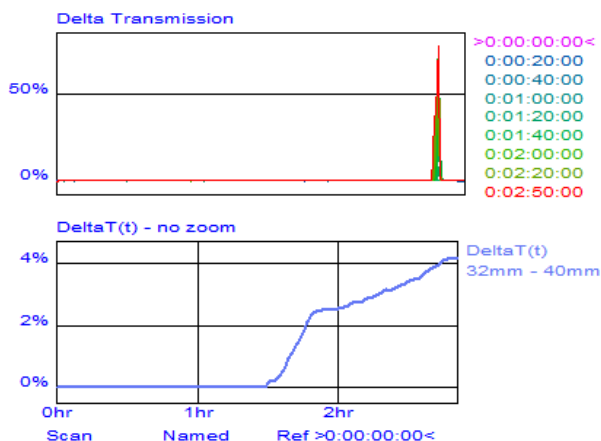
Kiedy mamy do czynienia ze zjawiskiem śmietankowania, sedymentacji czy klarowania interesującym parametrem, który można obliczyć z początkowych danych jest zmiana intensywności wstecznego rozproszenia (delta BS) lub zmiana intensywności transmisji (delta T) w górnej i dolnej części próbki (Rys. 32). Pozwala to na porównanie stabilności różnych emulsji. Zmianę intensywności delty T lub delty BS można policzyć tylko w tym obszarze próbki gdzie występuje konkretna niestabilność.



Rys. 32. Przykładowy wykres delty transmisji oraz odpowiadający mu wykres zmian intensywności transmisji w konkretnym przedziale próbki (dół). Emulsja oleju bazowego (LNAPL) w wodzie z dodatkiem surfaktantu.

Dla emulsji LNAPL (czyli substancji o gęstości mniejszej od gęstości wody) w wodzie, następuje wzrost wartości transmisji w dolnej części próbki, co wskazuje na migrację fazy rozproszonej do górnej warstwy emulsji, czyli śmietankowanie emulsji (Rys. 32). Toteż, w celu porównania stabilności różnych emulsji LNAPL otrzymane wyniki przedstawiono w formie zmiany intensywności transmisji w dolnej części próbki (1-10 mm) w funkcji czasu, czyli jako zmianę intensywności klarowania się emulsji w czasie.

Z kolei w przypadku emulsji DNAPL (czyli substancji o gęstości większej od gęstości wody) w miarę destabilizacji następuje spadek wstecznego rozproszenia w górnej części próbki, a tym samym wzrost BS w dolnej jej części, co wskazuje na migrację cząstek fazy rozproszonej do dolnej warstwy emulsji, czyli sedymentację emulsji na skutek dużej gęstości fazy rozproszonej (Rys. 33). Tak więc w celu porównania stabilności różnych emulsji DNAPL otrzymane wyniki przedstawiano w formie zmiany intensywności transmisji w górnej części próbki w funkcji czasu, czyli jako zmianę intensywności klarowania emulsji w czasie.



Rys. 33. Przykładowy wykres delty transmisji oraz odpowiadający mu wykres zmian intensywności transmisji w konkretnym przedziale próbki (góra). Emulsja tetrachloroetyleny (DNAPL) w wodzie z dodatkiem surfaktantu

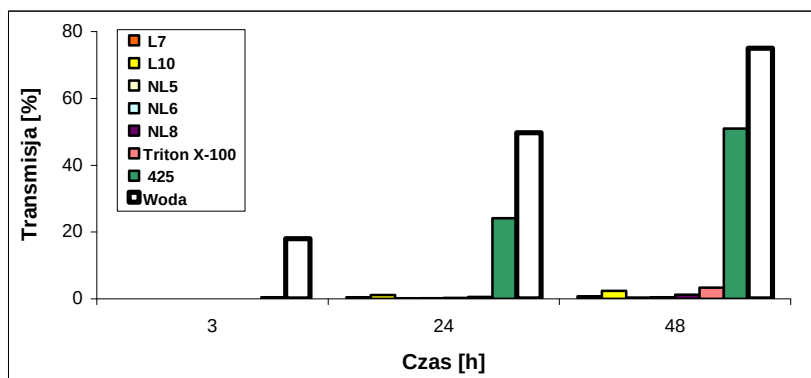
2.5.2 Wyniki i ich omówienie

Badania przeprowadzono dla emulsji typu o/w przygotowanych według procedury opisanej powyżej. Do wytworzenia emulsji wykorzystano surfaktanty syntetyczne z grupy Rokanoli oraz Triton X-100 i biosurfaktant JBR 425, a także mieszaniny Rokanoli L7, L10, NL6 i NL8 z biosurfaktantem (1:1). Emulsje stabilizowane były surfaktantami w zakresie stężeń od 0,25 g/dm³ do 30 g/dm³. Jako fazę organiczną stosowano zarówno ciecze lżejsze od wody LNAPL (dodekan, olej bazowy PAO6, SAE 30/95, SAE 10/95) jak i ciecze cięższe od wody DNAPL (tetrachloroetylen, o-dichlorobenzen). Najczęściej udział fazy organicznej w emulsji wynosił 3%, dla porównania jednak wykonywano również emulsje z 5% i 10% udziałem fazy NAPL. Dla porównania wykonywano także pomiary stabilności emulsji nie stabilizowanych surfaktantem (na rysunkach oznaczano jako „woda”).

Stabilność emulsji badano w temperaturze pokojowej 25 ± 1°C.

2.5.2.1 Badanie stabilności emulsji przez różne surfaktanty

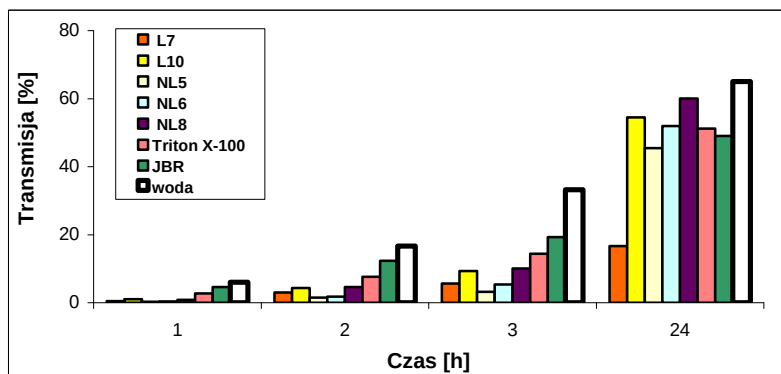
Wyniki pomiarów stabilności emulsji zawierających surfaktanty różnego typu o stężeniu 5 g/dm³ przedstawiono na Rys. 34-37. Na Rys. 38 przedstawiono wykres zmian intensywności transmisji w emulsjach dodekanu w zależności od HLB użytego surfaktantu.



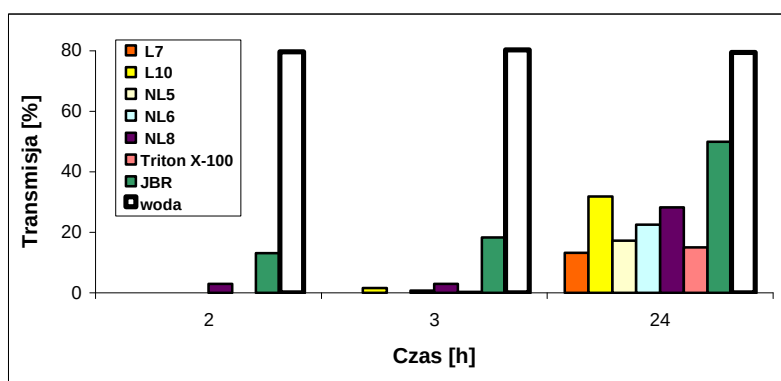
Rys. 34. Wartość transmisji dolnych warstw emulsji dodekanu (3%) w wodzie stabilizowanych różnymi surfaktantami o stężeniu 5 g/dm³ w temperaturze 25°C.

Oceniając stabilność emulsji na podstawie wartości transmisji stwierdzono, że emulsje z dodekanem, tetrachloroetylenem i o-dichlorobenzenem jako fazą organiczną, były po sporządzeniu mleczno białe, a wartość wstecznego rozproszenia wynosiła odpowiednio około 25%, 63%, 68%. Świadczy to o dobrym dyspergowaniu tych związków hydrofobowych w roztworach użytych surfaktantów. Emulsje sporządzone z oleju bazowego typu PAO były przezroczysto-białe a wartość wstecznego rozproszenia wahała się między 5% ÷ 10%. Tak

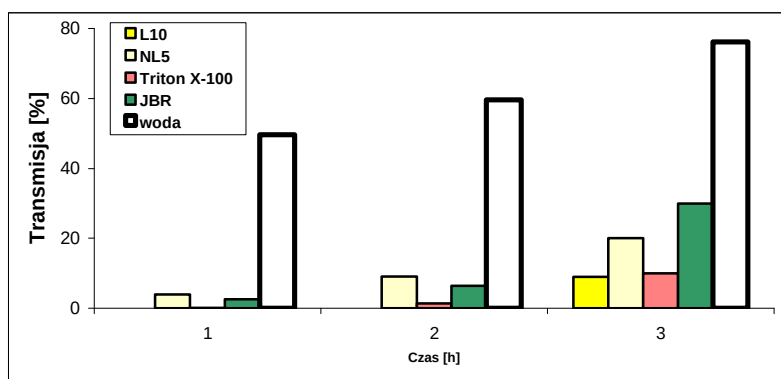
niska wartość wstecznego rozproszenia wskazuje na słabe zdyspergowanie PAO w roztworach użytych surfaktantów.



Rys. 35. Wartość transmisji dolnych warstw emulsji PAO6 (3%) w wodzie stabilizowanych różnymi surfaktantami o stężeniu 5 g/dm³ w temperaturze 25°C.



Rys. 36. Wartość transmisji górnych warstw emulsji PCE (3%) w wodzie stabilizowanych różnymi surfaktantami o stężeniu 5 g/dm³ w temperaturze 25°C.

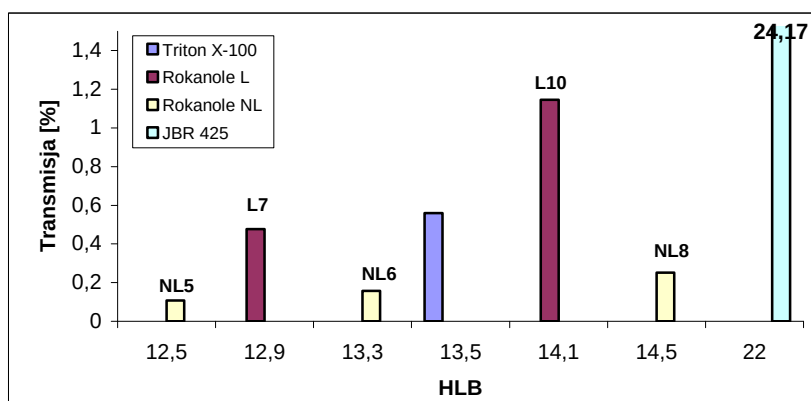


Rys. 37. Wartość transmisji górnych warstw emulsji DCB (3%) w wodzie stabilizowanych różnymi surfaktantami o stężeniu 5 g/dm³ w temperaturze 25°C.

W emulsjach dodekanu pik transmisji pojawiał się dopiero około jednej doby od sporządzenia próbki, co świadczy o dość wysokiej stabilności emulsji stabilizowanych surfaktantami (Rys. 34). Inne zachowanie obserwowano w przypadku emulsji oleju PAO6. Niezależnie od zastosowanego surfaktantu pik transmisji pojawiał się już po trzech

pierwszych godzinach od sporządzenia próbki (Rys. 35), co świadczy o wysokiej niestabilności emulsji PAO. Emulsje PCE i DCB w wodzie stabilizowane surfaktantami o stężeniu 5 g/dm^3 wykazywały stabilność pośrednią między dobrą stabilnością emulsji dodekanu i słabą stabilnością emulsji PAO6 w wodzie (Rys. 36,37). Dla porównania, w przypadku nie stabilizowanej surfaktantami emulsji dodekanu i PAO6 transmisja po trzech godzinach od sporządzenia próbki wynosiła odpowiednio 20% (Rys. 34) i 33% (Rys. 35), zaś w przypadku emulsji z PCE oraz DCB aż 80% (Rys. 36 i 37). Tak więc emulsja stabilizowana jedynie mechanicznie jest znacznie mniej stabilna w porównaniu z emulsją stabilizowaną surfaktantem.

Stopień klarowania przedstawiony na Rys. 34-37 zależy od rodzaju użytego surfaktantu. Można zauważyć, że emulsje stabilizowane biosurfaktantem były zawsze najmniej stabilne. W przypadku emulsji stabilizowanej za pomocą biosurfaktantu transparentność dolnej (w przypadku dodekanu i PAO6) lub górnej (PCE i DCB) warstwy emulsji pojawiała się za każdym razem już w ciągu pierwszej godziny od czasu sporządzenia próbki. Jeżeli rozpatrujemy surfaktanty o podobnej długości łańcucha węglowego to w grupie Rokanoli typu NL (o łańcuchu $C_9 \div C_{11}$) najlepiej emulsje stabilizował Rokanol NL5, odpowiednio gorzej NL6 i NL8. Natomiast w przypadku oksyetylenowanych alkoholi laurylowych (o łańcuchu $C_{12} \div C_{14}$), stabilniejsze emulsje uzyskano z Rokanolem L7 niż z Rokanolem L10 (Rys. 38).



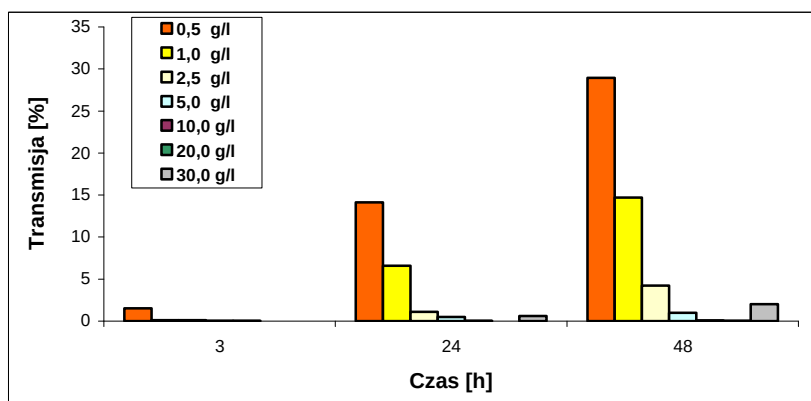
Rys. 38. Wartość transmisji (po 24 h) dolnych warstw emulsji dodekanu (3%) w roztworze surfaktantu o stężeniu 5 g/dm^3 w zależności od HLB surfaktantu.

Tak więc, wyraźnie widoczny jest wpływ HLB surfaktantu na stabilność emulsji. Im wyższe HLB surfaktantu (bardziej hydrofilowy) tym mniejsza stabilność emulsji, niezależnie od użytej fazy organicznej. Dotyczy to również surfaktantów innego typu, np. biosurfaktantu JBR, którego wartość HLB jest najwyższa (Rys. 38).

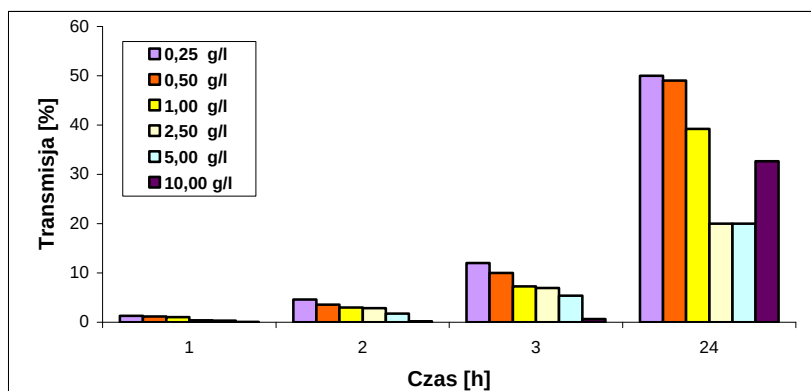
2.5.2.2 Badanie stabilności emulsji w roztworach surfaktantów o różnym stężeniu

Badania przeprowadzono dla wybranych surfaktantów, a mianowicie dla Rokanolu NL6, który najlepiej stabilizował emulsje oraz dla JBR 425, którego emulsje były najmniej stabilne.

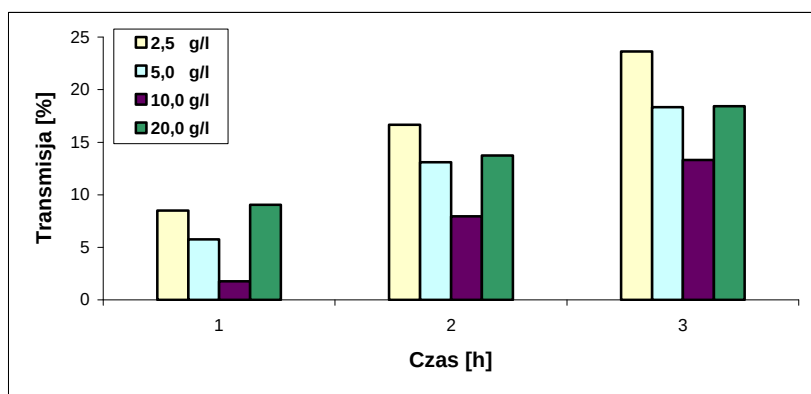
Wyniki pomiarów stabilności emulsji zawierających surfaktanty o różnym stężeniu przedstawiono na Rys. 39-43.



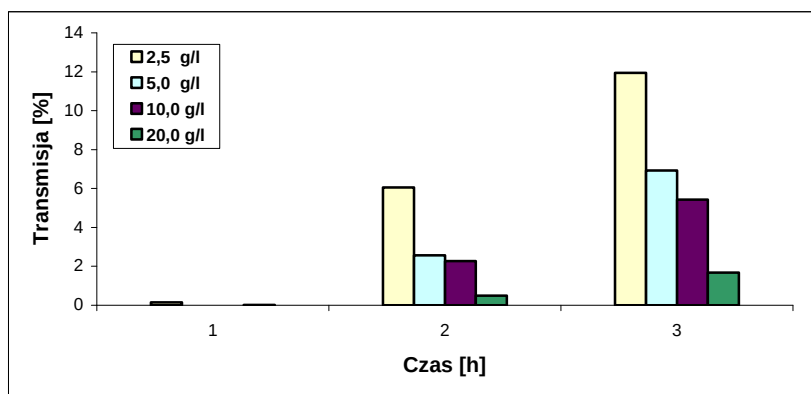
Rys. 39. Wartość transmisji dolnych warstw emulsji dodekanu (3%) w wodzie, stabilizowanych Rokanolem NL6 o różnym stężeniu.



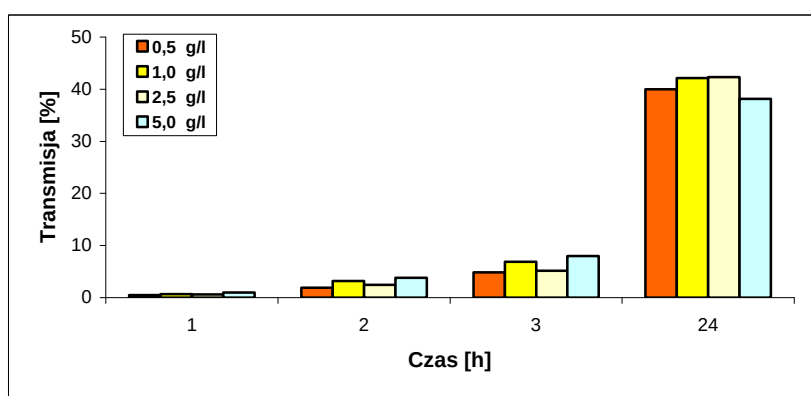
Rys. 40. Wartość transmisji dolnych warstw emulsji oleju PAO6 (3%) w wodzie, stabilizowanych Rokanolem NL6 o różnym stężeniu.



Rys. 41. Wartość transmisji górnych warstw emulsji PCE (3%) w wodzie, stabilizowanych JBR 425 o różnym stężeniu.



Rys. 42. Wartość transmisji górnych warstw emulsji DCB (3%) w wodzie, stabilizowanych JBR 425 o różnym stężeniu.



Rys. 43 Wartość transmisji dolnych warstw emulsji oleju SAE 10/95 (3%) w wodzie, stabilizowanych JBR 425 o różnym stężeniu.

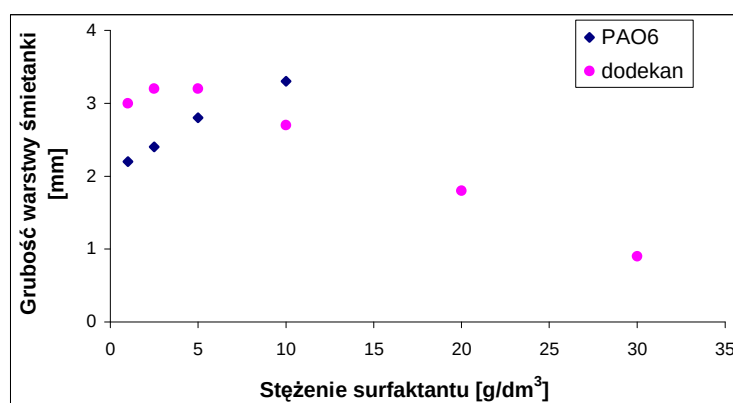
Jak wynika z Rys. 39 ze wzrostem stężenia surfaktantu do 20 g/dm³ zmniejsza się transmisja obserwowana w dolnych warstwach próbki emulsji dodekanu w wodzie, co świadczy o większej stabilności emulsji. Jednakże przy dalszym wzroście stężenia Rokanolu NL6 do 30 g/dm³ transmisja wzrasta, co mogłoby sugerować nieuzasadniony spadek stabilności emulsji przy tak wysokich stężeniach. Jednakże w tym przypadku, wzrost transmisji nie wynika z destabilizacji emulsji, a raczej ze znacznie zwiększonej zdolności do solubilizacji dodekanu w roztworach surfaktantu o tak wysokim stężeniu, co także powoduje transparentność próbki (Rys. 27). Podobny efekt zaobserwowano również dla emulsji dodekanu stabilizowanych Rokanolem NL5 i L7 (zobacz Rys. 90,91- aneks).

Analizując zachowanie emulsji PAO6 (Rys. 40) możemy zaobserwować, że ich stabilność zależy od stężenia surfaktantu, w taki sam sposób jak stabilność emulsji dodekanu w wodzie. Najmniej stabilne są emulsje z surfaktantem NL6 o stężeniu rzędu 0,25-0,5 g/dm³, a wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu stabilność emulsji zwiększa się. Jednakże przy najwyższym stężeniu NL6 (10g/dm³) stabilność pogarsza się, podobnie jak to obserwowano w przypadku emulsji dodekanu (Rys. 39 oraz 92 aneks).

Na Rys. 41-42 przedstawiono wyniki badania stabilności emulsji PCE i DCB w roztworach biosurfaktantu. Możemy zaobserwować, że podobnie jak dla emulsji dodekanu i PAO w roztworach NL6, wraz ze wzrostem stężenia biosurfaktantu stabilność emulsji PCE i DCB w wodzie zwiększa się. Tym razem w przypadku emulsji PCE przy stężeniu 20 g/dm^3 biosurfaktantu obserwuje się nagły wzrost transmisji, wynikający prawdopodobnie z większej zdolności surfaktantu do solubilizacji tetrachloroetyleny (zobacz Rys. 29). Zbadano również zależności pomiędzy stężeniem innych surfaktantów a stabilnością emulsji z tetrachloroetylenem i o-dichlorobenzenem (zobacz Rys. 93 w aneksie) i stwierdzono podobne zależności, czyli tym wyższą stabilność emulsji, im wyższe stężenie surfaktantu (np. Rokanolu L10), a przy najwyższym stężeniu, 30 g/dm^3 , pojawia się wysoka wartość transmisji świadcząca o wzroście solubilizacji PCE. W przypadku emulsji o-DCB nie obserwowano tego zjawiska (Rys. 42, 93b-aneks)

W przypadku emulsji oleju SAE 10/95 stabilizowanych biosurfaktantem (Rys.43), nie obserwuje się wyraźnych zależności między stężeniem surfaktantu a stabilnością emulsji. Po 24 godzinach destabilizacja jest znaczna a transmisja wynosi około 40%.

W celu wyjaśnienia niezrozumiałego wzrostu transmisji emulsji dodekanu i PAO przy wyższych stężeniach surfaktantu przeanalizowano zmiany grubości warstwy śmietanki emulsji, wydzielającej się w górnej warstwie próbki. Na Rys. 44 przedstawiono wykres grubości warstwy śmietanki w zależności od stężenia Rokanolu NL6.



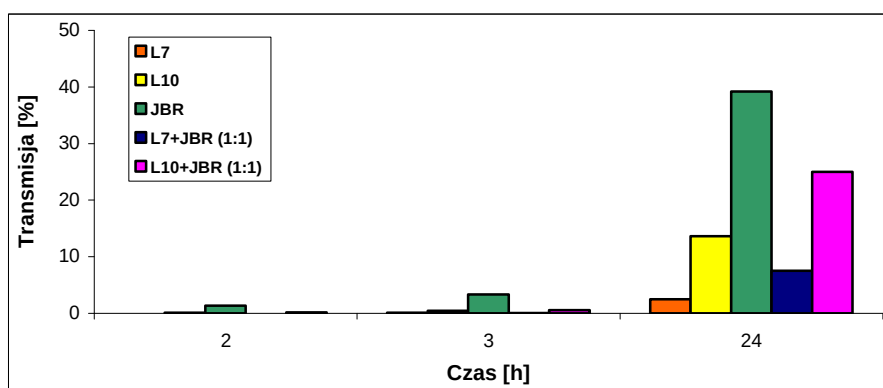
Rys. 44. Grubość warstwy śmietanki po 24 h w emulsjach dodekanu lub oleju PAO6 w roztworach Rokanolu NL6.

Analizując Rys. 44 możemy zauważyć, że grubość warstwy śmietanki w emulsji stabilizowanej NL6 o stężeniu $1\text{-}5 \text{ g/dm}^3$ nieznacznie wzrasta, ale przy dalszym wzroście stężenia do 30 g/dm^3 , grubość tej warstwy zmniejsza się. Wskazuje to na większy stopień solubilizacji dodekanu w emulsjach stabilizowanych wyższymi stężeniami surfaktantu. W przypadku PAO6 grubość warstwy śmietanki przez cały czas rośnie wraz ze wzrostem

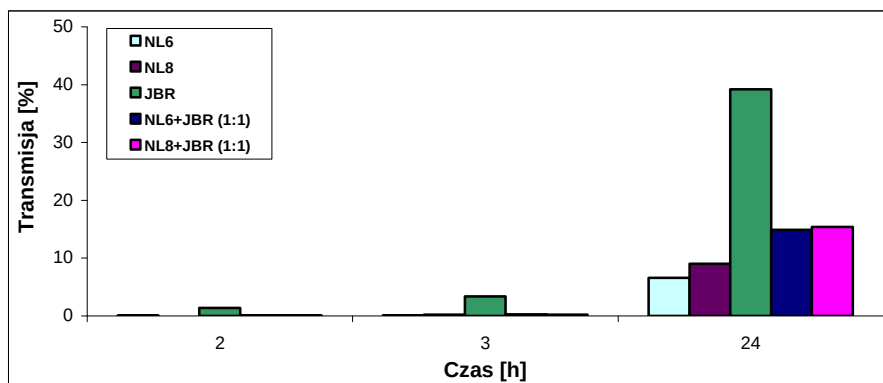
stężenia surfaktantu, co nie potwierdza przypuszczenia o solubilizacji przy najwyższym stężeniu Rokanolu. Jednakże, skład śmietanki może być różny i bez dodatkowych badań zawartości oleju w śmietance trudno wyciągnąć jednoznaczne wnioski, tylko na podstawie grubości jej warstwy.

2.5.2.3 *Badanie stabilności emulsji w roztworach mieszanin surfaktantów*

Przeprowadzono pomiar stabilności emulsji dodekanu i PAO6 w roztworach mieszanin surfaktantów syntetycznych z biosurfaktantem o stosunku wagowym 1:1. Na Rys. 45-48 dokonano porównania stabilności tych emulsji ze stabilnością emulsji wytworzonych z udziałem pojedynczych surfaktantów.



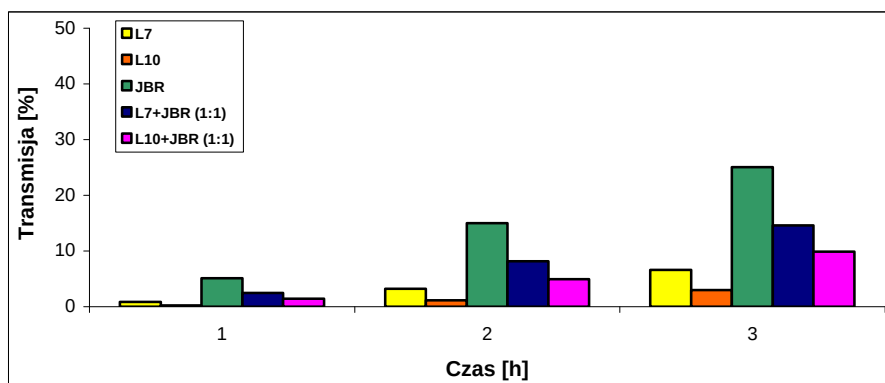
Rys. 45. Wartość transmisji emulsji dodekanu (3%) w wodzie stabilizowanej mieszaninami JBR 425 z L7 lub L10 (1:1) o sumarycznym stężeniu 1 g/dm³.



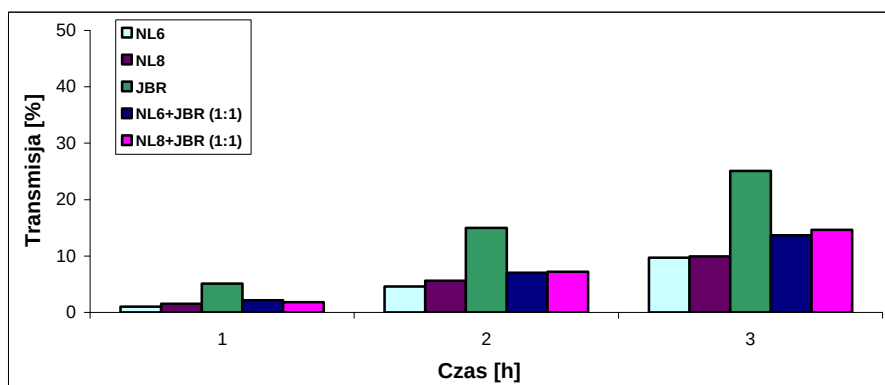
Rys. 46. Wartość transmisji emulsji dodekanu (3%) w wodzie stabilizowanej mieszaninami JBR 425 NL6 lub NL8 (1:1) o sumarycznym stężeniu 1 g/dm³.

Jak wykazano wcześniej (Rys. 34-37) emulsje stabilizowane samym biosurfaktantem są wyraźnie mniej stabilne niż emulsje stabilizowane surfaktantami syntetycznymi. Toteż dodatek biosurfaktantu do surfaktantów syntetycznych we wszystkich zastosowanych mieszaninach obniża stabilność emulsji w porównaniu ze stabilnością uzyskaną z użyciem jedynie surfaktantu syntetycznego (Rys. 45-48 oraz 94,95-aneks). Jednakże pogarszanie

stabilności emulsji nie jest proporcjonalne do udziału biosurfaktantu w mieszaninie, surfaktant syntetyczny ma nieco większy wpływ na stabilność tych emulsji. Szczególnie widoczne jest to w mieszaninach Rokanolu NL6 i NL8 z biosurfaktantem – Rys. 46,48.

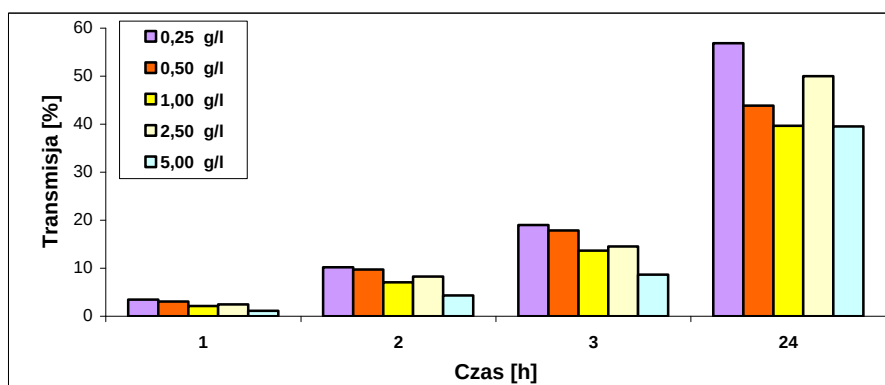


Rys. 47. Wartość transmisji emulsji oleju PAO6 (3%) w wodzie stabilizowanej mieszaninami JBR 425 z L7 lub L10 (1:1) o sumarycznym stężeniu 1 g/dm³.



Rys. 48. Wartość transmisji emulsji oleju PAO6 (3%) w wodzie stabilizowanej mieszaninami JBR 425 z NL6 lub NL8 (1:1) o sumarycznym stężeniu 1 g/dm³.

Na Rys. 49 przedstawiono wykres zależności transmisji emulsji PAO6 stabilizowanej mieszaniną JBR 425 i Rokanolu NL6 (1:1) o zmiennym sumarycznym stężeniu surfaktantów.

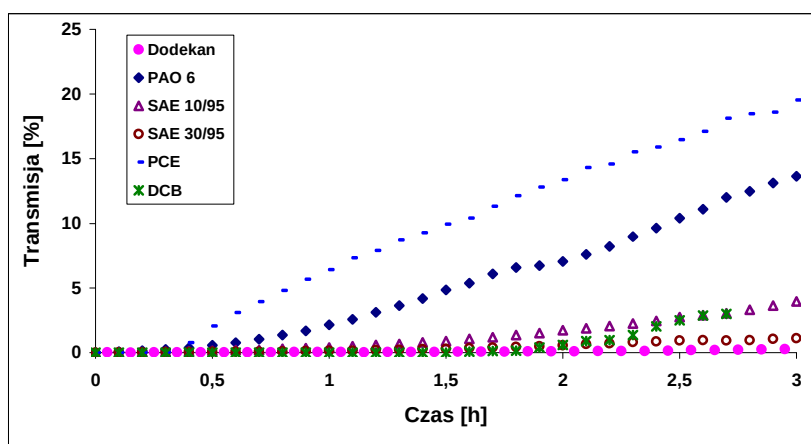


Rys. 49. Wartość transmisji dolnych warstw emulsji oleju PAO6 (3%) w wodzie, stabilizowanych mieszaniną JBR 425 i Rokanolu NL6 (1:1) o zmiennym sumarycznym stężeniu surfaktantów.

W przypadku równowagowej mieszaniny biosurfaktantu z Rokanolem NL6 (Rys. 49) stabilność emulsji PAO była wyraźnie lepsza gdy sumaryczne stężenie surfaktantów wzrastało, ale nawet przy najwyższym stężeniu 5 g/dm^3 już po 1 godzinie obserwowano wzrost transmisji o 9% zaś po 24 h o około 40%.

2.5.2.4 Wpływ rodzaju i ilości fazy organicznej na stabilność emulsji

Na Rys. 50 przedstawiono wyniki pomiarów stabilności emulsji zawierających różne fazy organiczne (3%). Wytworzone one były z udziałem mieszaniny (Rokanol NL6:JBR) surfaktantów o sumarycznym stężeniu 1 g/dm^3 .



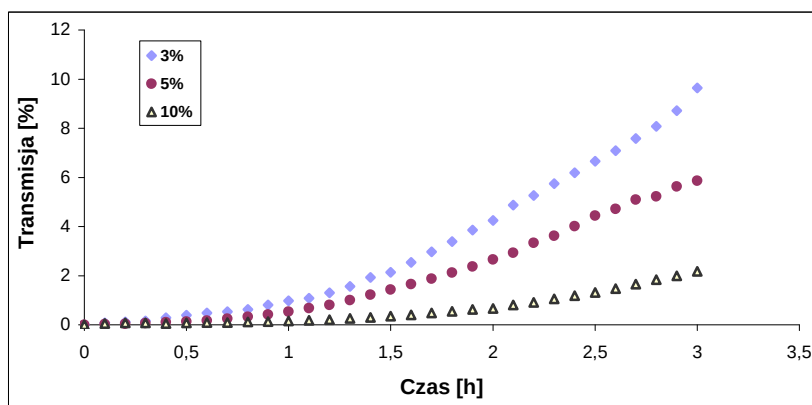
Rys. 50. Wartość transmisji emulsji stabilizowanych mieszaniną JBR i Rokanolu NL6 (1:1) o sumarycznym stężeniu 1 g/dm^3 oraz z 3% udziałem różnych faz organicznych.

Analizując wyniki przedstawione na Rys. 50 możemy stwierdzić, że stabilność emulsji zależy od rodzaju zemulgowanej fazy organicznej. Porównując stabilność emulsji stabilizowanych mieszaniną biosurfaktantu i Rokanolu NL6, można zaobserwować, że najszybciej destabilizacji uległa emulsja tetrachloroetyleny (PCE). Emulsje dodekanu w wodzie były najbardziej stabilne, nawet po trzech godzinach od sporządzenia próbki nie zauważono skutków destabilizacji jak np. klarowania w dolnych warstwach próbki. W przypadku stabilizacji samym biosurfaktantem, emulsje dodekanu w wodzie także były najbardziej stabilne w porównaniu z emulsjami innych NAPL (Rys. 96-aneks), jednak i tu destabilizacja zachodziła znacznie szybciej niż w przypadku emulsji stabilizowanej mieszaniną JBR 425 i NL6 (Rys. 50). Jest to oczywiście korzystny wpływ Rokanolu NL6, tworzącego stabilniejsze emulsje.

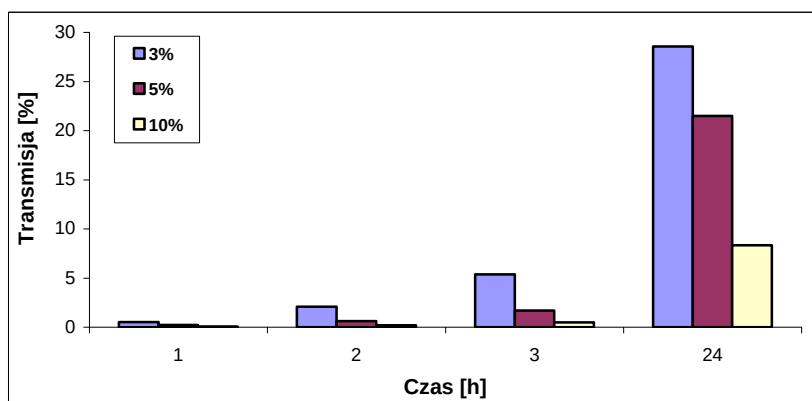
W trakcie przemywania zanieczyszczonych gruntów, roztwór przemywający może zwiększyć mobilność związków hydrofobowych w złożu, co spowoduje jego migrację z roztworem przemywającym zwłaszcza w kierunku pionowym w dół warstwy przemywanej.

Można więc przypuszczać, że w dolnej części złoża gruntowego, zanieczyszczenia będą znajdować się w ilości większej niż w górnych warstwach gruntu. Należałoby więc sprawdzić stabilność emulsji mogących tworzyć w dolnej części złoża, a więc przy wyższej zawartości fazy organicznej. W tym celu przeprowadzono badania dla emulsji zawierających różne ilości zemulgowanych olejów.

Wyniki pomiarów stabilności emulsji PAO6 oraz SAE 30/95 w wodzie z 3%, 5% oraz 10% udziałem fazy organicznej przedstawiono na Rys. 51-52.



Rys. 51. Wartość transmisji emulsji stabilizowanych JBR 425 o stężeniu 1 g/dm^3 oraz z różnym udziałem oleju PAO6.



Rys. 52. Średnia wartość transmisji emulsji stabilizowanych JBR 425 o stężeniu 1 g/dm^3 oraz z różnym udziałem oleju SAE 30/95.

Zwiększenie udziału fazy organicznej w emulsji oleju PAO6 i oleju SAE 30/95 (Rys. 51 i 52) stabilizowanej biosurfaktantem wpływa na poprawę stabilności tych emulsji. Ma to zapewne związek ze zwiększeniem się lepkości emulsji przy wyższej zawartości fazy organicznej. W bardziej lepkich emulsjach procesy destabilizacji zachodzą wolniej. W emulsjach ze zwiększającym się udziałem związku hydrofobowego zaobserwowano również wzrost zdyspergowania olejów w wodzie, na co wskazywały wyższe wartości wstecznego rozproszenia (BS) otrzymane po zeskanowaniu świeżo sporządzonych próbek. Dla 3% zawartości PAO wartość BS wynosiła zaledwie 5%, a przy 5% i 10% zawartości PAO BS

wynosił odpowiednio 16% i 40%. Jednak nawet przy 10% zawartości PAO emulsja była na tyle niestabilna, że pierwsze piki transmisji pojawiły się już w pierwszej godzinie od sporządzenia próbki.

Należy zdawać sobie sprawę z tego, że wzrost transmisji nie zawsze może być interpretowany jako efekt destabilizacji emulsji, gdyż zwiększona klarowność warstw emulsji może nastąpić również dzięki solubilizacji micelarnej.

2.5.2.6. Podsumowanie

Z wyników badań przedstawionych powyżej wynika, iż zdolność do dyspergowania zanieczyszczeń oraz stabilność powstałych emulsji wyraźnie zależy od rodzaju fazy organicznej. Roztwory wybranych do badań surfaktantów i układów surfaktantów bardzo dobrze dyspergowały związki typu DNAPL (PCE i DCB), choć stabilność tych emulsji była różna. W przypadku LNAPL stwierdzono gorsze efekty, ale różne dla poszczególnych substancji. Zdolność roztworów surfaktantów do dyspergowania dodekanu była dość dobra, również powstałe emulsje były stabilne przez kilka godzin od sporządzenia próbki, zaś olej PAO6 był słabo dyspergowany w tych roztworach, a wytworzone emulsje bardzo szybko ulegały destabilizacji.

Analizując wpływ surfaktantów na stabilność emulsji, można stwierdzić, że emulsje z biosurfaktantem były najmniej stabilne, niezależnie od stosowanej fazy organicznej. Spośród surfaktantów syntetycznych o podobnej długości łańcucha węglowego np. o łańcuchu $C_9 \div C_{11}$ (NL), emulsje najlepiej stabilizował Rokanol NL5, czyli najbardziej hydrofobowy surfaktant, odpowiednio gorsze były NL6 i NL8. Natomiast w przypadku oksyetylenowanych alkoholi laurylowych stabilniejsze emulsje uzyskano z Rokanolem L7 w porównaniu z Rokanolem L10. Dodatek biosurfaktantu do surfaktantu syntetycznego pogarszał stabilność emulsji.

Szereg surfaktantów pod względem rosnących właściwości stabilizujących emulsje (oraz odpowiadające im wartości HLB) przedstawia się następująco:

$$\mathbf{JBR < NL8 < L10 < L7 \leq NL6 < NL5}$$

$$\text{HLB surfaktantów} \quad 22 > 14,5 > 14,1 > 12,9 < 13,3 > 12,5$$

Rosnące zdolności emulgujące są zgodne z malejącymi wartościami HLB (jedynie pozycja Rokanolu NL6 nie odpowiada szeregowi HLB). Mając na uwadze fakt, iż w remediacji gruntu stabilność emulsji nie jest pożądana, niska stabilność emulsji z biosurfaktantem oraz z mieszaninami surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantu jest korzystna.

3. Oczyszczanie zaolejonych gruntów metodą przemywania

Badania nad oczyszczaniem zaolejonych gruntów przeprowadzono wyłącznie w układzie modelowym. Jako podłoże zanieczyszczone olejami wykorzystano piasek. Jako substancję olejową wykorzystaną do zanieczyszczenia piasku użyto oleju syntetycznego PAO6. Zaolejony piasek przemywano roztworami surfaktantów syntetycznych, biosurfaktantu i ich mieszaninami. Wymywanie oleju przeprowadzano dwoma metodami, w warunkach statycznych, czyli w upakowanej kolumnie symulującej proces in-situ oraz w warunkach dynamicznych, czyli przy użyciu wytrząsarki lub mieszadła. Próby wymywania oleju ze złoża modelowego ograniczono do bazowego oleju syntetycznego PAO6 z tego względu, iż jest on coraz powszechniej używany jako składnik olejów samochodowych, a jak dotąd nie były prowadzone badania nad jego usuwaniem z zanieczyszczonego gruntu. Ponadto, w celach porównawczych przeprowadzono próby usuwania dodekanu z zanieczyszczonego nim piasku. Solubilizacja oraz emulgowanie tych dwóch związków hydrofobowych (LNAPL) różniły się między sobą, więc można się było spodziewać także różnic w efektywności wymywania poszczególnych związków z piasku za pomocą roztworów surfaktantów.

3.1 Metodyka oczyszczania zaolejonego piasku

Przygotowanie zaolejonego piasku

Modelowe złożo piaskowe zostało przygotowane z piasku morskiego pobranego z plaży w Gdańsku-Brzeźnie. Piasek kilkakrotnie przepłukano wodą destylowaną, a następnie pozostawiono rozsypany na tacy do wyschnięcia. Po wyschnięciu piasek został zaolejony olejem syntetycznym typu polialfaolefin (PAO6). W celu zapewnienia równomiernego pokrycia ziaren piasku fazą olejową została ona rozpuszczona w eterze naftowym a następnie naniesiona na złożo. Złożo piaskowe zanieczyszczano 3% wag. oleju syntetycznego typu polialfaolefin.

Stopień zaolejenia piasku przed procesem jak i po procesie oznaczano wagowo, stosując ekstrakcję eterem naftowym [PN-86/C-04573.01]. Gilzę z próbką piasku umieszczano w aparacie Soxhleta i prowadzono ekstrakcję przez okres 3 godzin (długość ekstrakcji dobrano eksperymentalnie). W celu doboru rozpuszczalnika do ekstrakcji oleju ze złoża piaskowego przeprowadzone zostały badania efektywności ekstrahowania oleju przy użyciu czterech

rozpuszczalników. Ilość oleju wyekstrahowanego przy użyciu eteru naftowego, chlorku metylenu, chloroformu oraz heksanu wyniosła odpowiednio 98, 93, 89 oraz 88%. Przy ekstrakcji chlorkiem metylenu oraz chloroformem w ekstrakcie pojawił się piasek. Do dalszych badań wytypowany został eter naftowy, ponieważ wydajność ekstrakcji oleju była najwyższa.

Oczyszczanie zaolejonych gruntów metodą przemywania w kolumnie

Układ badawczy składał się z kolumny o wysokości 52 cm, wyposażonej w spiek ceramiczny Schott G1. Złoże piaskowe w ilości 500 g upakowane było do wysokości 25 cm. Piasek ubijano tak długo, aby nie było wolnych przestrzeni w złożu. Zapobiegało to tworzeniu się kanalików, które umożliwiałyby nierównomierny przepływ roztworu. Roztwór przemywający doprowadzano od góry kolumny i utrzymywano stałą poziom cieczy nad złożem, który wynosił 10 cm. Przesącz zbierano do cylindrów o pojemności 100 cm³. W zebranej cieczy badano absorbancję przy długości fali 530 nm, niezależnie od rodzaju substancji olejowej. Absorbancję próbek mierzono w świetle widzialnym, w celu oceny stopnia zmętnienia cieczy. Absorbancja przesączy wypływających z kolumny jest proporcjonalna do ilości zemulgowanego oleju wymytego z kolumny. Prędkość wypływu z kolumny wynosiła 1,2 dm³/h. Wszystkie parametry były stałe dla kolejnych prób.

Do zbadania zaolejenia piasku po procesie przemywania, pobierano jego próbkę z dwóch miejsc w kolumnie, tj z 5-centymetrowej warstwy od góry kolumny oraz z 5-centymetrowej warstwy z dołu kolumny.

Oczyszczanie zaolejonych gruntów metodą przemywania w warunkach dynamicznych

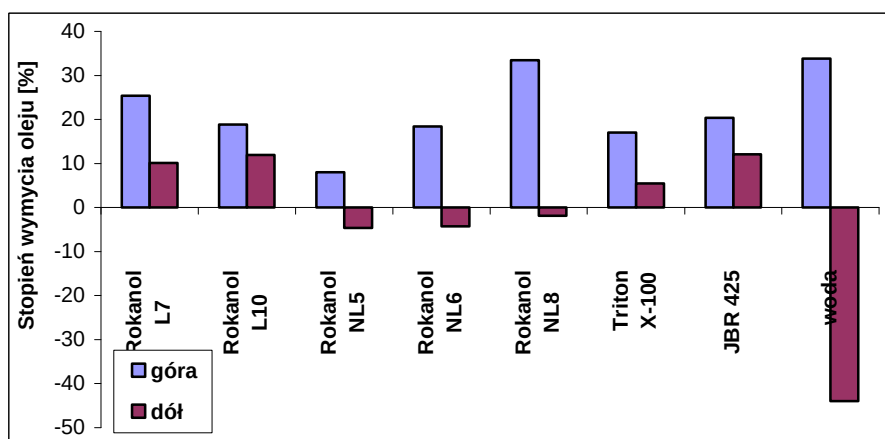
W celu przeprowadzenia procesu odmywania zaolejonego piasku w warunkach dynamicznych, piasek w ilości 250 g wraz z roztworem surfaktantu (w ilości 300 ml) wytrząsano za pomocą wytrząsarki posuwisto-zwrotnej IKA HS 260 basic przy częstotliwości 210 1/min lub mieszano za pomocą mieszadła IKA OST basic przy liczbie obrotów 300 1/min. Złoże piaskowe było zanieczyszczone w ilości 3% wag. olejem syntetycznym PAO6. Proces prowadzono 30 min. Po zakończonym procesie dekantowano utworzoną emulsję znad piasku, mierzono jej absorbancję przy długości fali 530 nm oraz sprawdzano jej stabilność w aparacie Turbiscan.

3.2 Oczyszczanie zaolejonych gruntów metodą przemywania w kolumnie

Złoże piaskowe upakowane w kolumnie w ilości 500 g zaolejone olejem bazowym PAO6 w ilości 3% wagowych, zawierało w sumie 15 g oleju. Do przemywania tego złoża użyto roztwory surfaktantów syntetycznych z grupy Rokanoli, Tritonu X-100, biosurfaktantu JBR 425, o stężeniach przekraczających wartości krytycznego stężenia micelnego ($0,25 \pm 10 \text{ g/dm}^3$). Złoże piaskowe przemywano dwoma litrami roztworu związku powierzchniowo czynnego, co odpowiada 20-tu objętościom porów (PV). Następnie, w celu odmycia pozostałości surfaktantu przemywanie prowadzono wodą destylowaną (2 dm^3).

3.2.1 Badanie efektywności odolejania przez różne surfaktanty

Wyniki efektywności wymycia oleju bazowego PAO6 ze złoża za pomocą roztworów surfaktantów o stężeniu 1 g/dm^3 przedstawiono na Rys. 53.



Rys. 53. Stopień wymycia oleju PAO6 z kolumny za pomocą roztworów różnych surfaktantów o stężeniu 1 g/dm^3 oraz wodą.

Na podstawie wyników przedstawionych na Rys. 53 widać, iż stopień wymycia oleju, niezależnie od zastosowanego surfaktantu, był zawsze wyższy w górnej części kolumny w porównaniu z efektywnością usunięcia oleju z dolnej części kolumny. Wynika to z faktu, że roztwór surfaktantu zwilżając warstwy piasku oraz emulgując zawarty w nim olej wspomaga przemieszczanie tego oleju, w kierunku przepływu roztworu (w dół kolumny), a równocześnie część oleju wymyta z górnych warstw zostaje zatrzymana w dolnych partiach złoża, zatykając pory w piasku przez utworzone emulsje. Można więc uznać, że w dolnej części złoża olej znajduje się w ilości przekraczającej początkową jego zawartość w złożu piaskowym. Przy tak dużej zawartości oleju mogą się tworzyć emulsje w/o. Emulsje te charakteryzują się dużą lepkością i są w gruncie mało mobilne (unieruchomione). W ten

sposób zanieczyszczenia są zatrzymywane w mniej ruchomej fazie, co utrudnia proces oczyszczania.

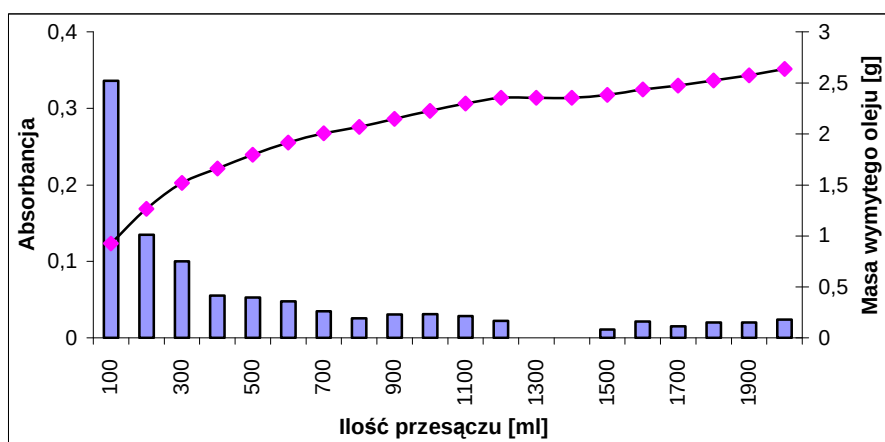
Najwyższą efektywność wymywania oleju ze złoża w odniesieniu do górnej części złoża stwierdzono dla Rokanolu L7, Rokanolu NL8 oraz wody. Świadczy o tym stopień wymycia, który wyniósł odpowiednio 25%, 33%, 32%. W przypadku dolnej części złoża najlepszą efektywność wymycia zaobserwowano dla Rokanolu L10, Rokanolu L7 oraz JBR 425, stopień wymycia wyniósł odpowiednio 12%, 10%, 11%. W przypadku Rokanolu typu NL zauważono wzrost efektywności wymywania oleju z kolumny wraz ze zwiększaniem się liczby grup EO w cząsteczce surfaktantu. Niestety zauważono także w dolnych warstwach złoża przyrost masy oleju, zamiast jego usuwanie. Jest to zapewne spowodowane nieefektywnym odprowadzaniem wymytego, zemulgowanego lub wolnego oleju ze złoża. Zapychanie się złoża w dolnej części kolumny może być także spowodowane niedrożnością porów w warstwie piasku. Nie stosowano ciśnieniowego wymuszania przepływu przez złożo, co być może zapobiegłoby zatrzymywaniu emulsji w złożu.

Efektywność wymywania oleju ze złoża za pomocą samej wody, okazała się dość dobra w górnej części kolumny (porównywalna z efektywnością najlepszego z surfaktantów Rokanolu NL8), zaś w dolnej części kolumny widać największą kumulację oleju. Jest to spowodowane tym, iż z powodu wysokiego napięcia międzyfazowego na granicy olej/woda łatwo następuje koalescencja kropli oleju, wcześniej wymytych z górnych warstw złoża. Olej ten zalega w dolnych warstwach złoża i wskutek zmniejszonej mobilności nie opuszcza złoża wraz z wodą przemywającą.

Na Rys. 54 przedstawiono wyniki z przemywania piasku zanieczyszczonego olejem PAO6 za pomocą roztworu JBR 425 o stężeniu 1 g/dm^3 . Wykres przedstawia zmiany absorbancji oraz oszacowanej na tej podstawie masy oleju, wymytego z kolejnymi porcjami przesączu.

Absorbancja zebranej cieczy jest proporcjonalna do ilości wymytego oleju w formie zemulgowanej, a więc wyniki odpowiadające całkowitej masie wymytego oleju zostały jedynie oszacowane przy założeniu, że olej jest wymywany z piasku tylko w formie zdyspergowanej. Choć jak wiadomo, w procesach przemywania zaolejonego piasku, może zachodzić także solubilizacja oleju. Jednakże, jak to wcześniej pokazano na Rys. 30, zdolność surfaktantów do solubilizowania oleju syntetycznego PAO6 jest bardzo niska, można więc przyjąć, że i w procesie przemywania w kolumnie solubilizacja zaszła w znikomym stopniu. Jeśli chodzi o wzrost mobilności oleju, a w konsekwencji jego separacji od złoża na skutek

obniżenia sił kapilarnych, to wcześniej wykazano, że roztwory o stężeniu 1 g/dm^3 są zdolne do znacznego obniżenia napięcia międzyfazowego na granicy olej PAO6/woda (Rys. 17,18), co zapewnia dobrą mobilność oleju.



Rys. 54. Zależność absorbancji (słupki) oraz masy wymytego oleju (punkty) od ilości zebranego przesączu po przemywaniu piasku zanieczyszczonego PAO6 za pomocą roztworu JBR 425 o stężeniu 1 g/dm^3 .

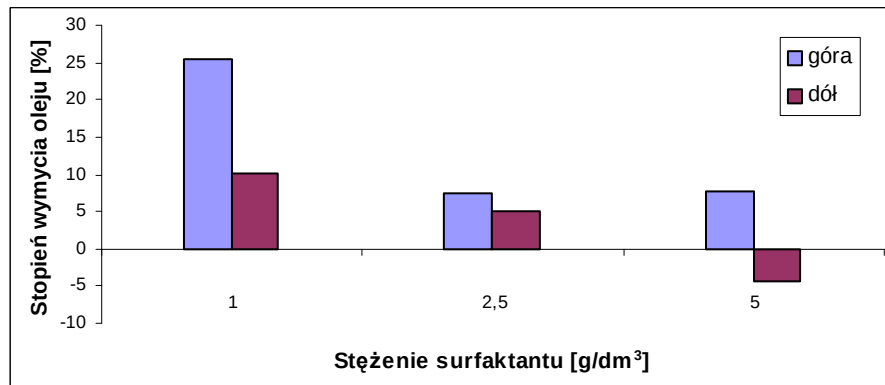
Analizując Rys. 54 widać, iż największa absorbancja przesączu uzyskanego po przemywaniu piasku za pomocą roztworu JBR 425 pojawia się w pierwszych zebranych 100 ml. W kolejnych zebranych przesączach absorbancja gwałtownie spada, a ponieważ jej wartość jest proporcjonalna do zawartości oleju w formie zemulgowanej, można stwierdzić, że olej w takiej formie usuwany jest najintensywniej na początku procesu, a wraz z postępem procesu przemywania maleje ilość usuwanego oleju. Ostatecznie można stwierdzić, że w przypadku prezentowanym na Rys. 54 usunięto zaledwie 2,7 g oleju z całkowitej jego ilości 15 g naniesionej na złożę, co jest wynikiem wysoce niezadawalającym.

Przy założeniu, że olej wymywany jest tylko w formie zemulgowanej, można stwierdzić także, że zwiększenie ilości roztworu przemywającego nie przyniosłoby poprawy efektywności wymywania, gdyż usuwanie oleju spadło prawie do zera po użyciu pierwszego litra roztworu surfaktantu. Gdyby założyć równomierne wymywanie oleju z kolumny, czyli gdyby olej był wymywany w takiej samej ilości przez każdą świeżą porcję roztworu surfaktantu, wówczas cała ilość oleju byłaby usunięta po użyciu 1600 ml roztworu.

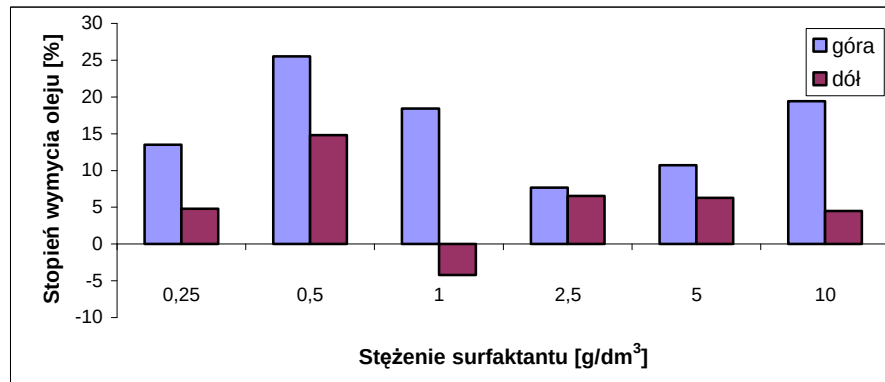
3.2.2 Badanie efektywności odolejania przez roztwory surfaktantów o różnym stężeniu

Efektywność wymycia oleju bazowego z piasku przy użyciu 2 litrów roztworów związków powierzchniowo czynnych o stężeniu 1 g/dm^3 okazała się bardzo niska. Tak słaba efektywność wymycia może być spowodowana kilkoma powodami, m. in. zbyt niskim

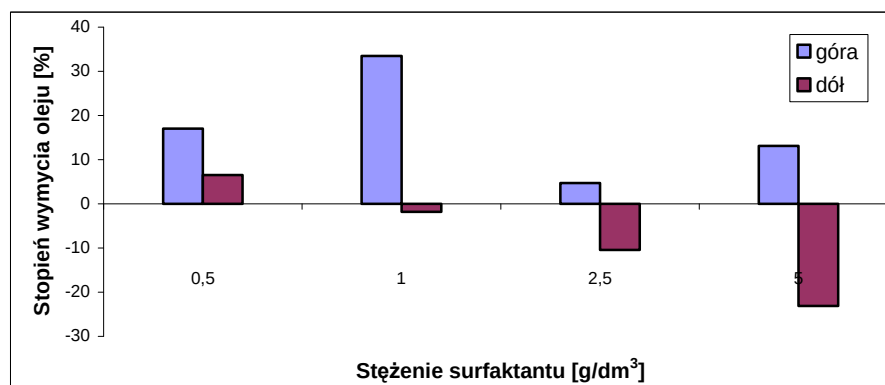
stężeniem surfaktantu, dodatkowo obniżonym przez adsorpcję na ziarnach gruntu, co powoduje, że jego stężenie w roztworze przemywającym może drastycznie spaść. W celu sprawdzenia wpływu stężenia na efektywność wymycia oleju z piasku zostały przeprowadzone kolejne procesy wymywania oleju PAO z piasku za pomocą roztworów o wyższym stężeniu surfaktantów. W tym celu wybrano Rokanol L7, Rokanol NL8 i NL6 oraz biosurfaktant JBR 425, a badania przeprowadzono dla roztworów o stężeniach surfaktantów $0,25 \div 10 \text{ g/dm}^3$ (wszystkie powyżej stężenia CMC). Wyniki efektywności procesu przemywania zaolejonego piasku w kolumnie za pomocą tych roztworów przedstawiono na Rys. 55-58.



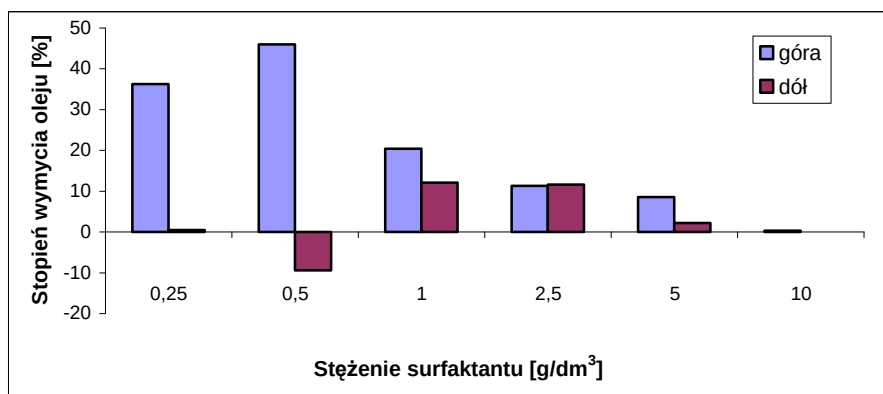
Rys. 55. Stopień wymycia oleju PAO6 ze złoża piaskowego za pomocą roztworów Rokanolu L7.



Rys. 56. Stopień wymycia oleju PAO6 ze złoża piaskowego za pomocą roztworów Rokanolu NL6.



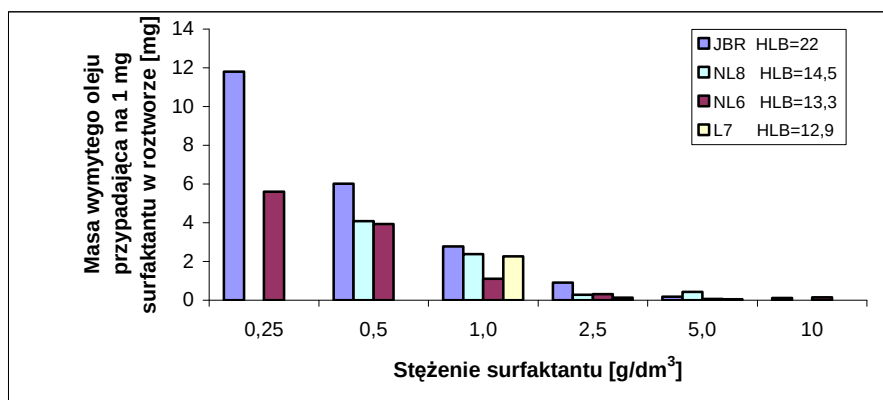
Rys. 57. Stopień wymycia oleju PAO6 ze złoża piaskowego za pomocą roztworów Rokanolu NL8.



Rys. 58. Stopień wymycia oleju PAO6 ze złoża piaskowego za pomocą roztworów biosurfaktantu JBR 425.

Efektywność wmywania z górnej warstwy złoża malała ze wzrostem stężenia roztworu w przypadku wszystkich stosowanych surfaktantów (Rys. 55-58). Przy stężeniach 0,5÷1 g/dm³ obserwowano najwyższy stopień wymycia oleju. Jednak wysokiej efektywności w górnej warstwie złoża nie zawsze towarzyszyło dobre wymycie oleju w dolnej części złoża piaskowego. Dla Rokanolu NL6, NL8 oraz JBR 425 stężenie przy którym obserwowano najwyższy stopień wymycia oleju wynosiło odpowiednio 0,5 g/dm³ (2,7×CMC), 1 g/dm³ (2,2×CMC) oraz 0,5 g/dm³ (6,9×CMC). W przypadku zastosowania biosurfaktantu najbardziej efektywne stężenie było około trzy razy większe pod względem krotności CMC w porównaniu z najbardziej efektywnym stężeniem Rokanolu NL6 i NL8. Jest to zapewne spowodowane adsorpcją biosurfaktantu na ziarnach piasku. Biosurfaktant jako związek anionowy adsorbuje się w większym stopniu w porównaniu z adsorpcją surfaktantów niejonowych, jakimi są Rokanole NL.

Na podstawie masy oleju wymytego z piasku (zarówno z górnej jak i z dolnej warstwy) wyliczono średnią masę usuniętego oleju przypadającą na 1 mg surfaktantu w roztworze użytym do przemywania zaolejonego złoża. Wyniki przedstawione są na Rys. 59.



Rys. 59. Masa wymytego PAO6 z piasku przypadająca na 1 mg surfaktantu w roztworze w zależności od stężenia surfaktantu.

Z Rysunku 59 widzimy, iż wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu ilość oleju wymyta ze złoża w przeliczeniu na jednostkę masy użytego surfaktantu maleje. Pod tym względem najbardziej efektywnym surfaktantem w wymywaniu oleju z piasku, niezależnie od stężenia, okazał się biosurfaktant, czyli surfaktant o najwyższym HLB. Wraz ze spadkiem HLB, czyli spadkiem hydrofilowości surfaktantu, spada efektywność wymywania oleju przypadająca na jednostkę masy surfaktantu.

Analizując wcześniejsze wyniki dotyczące solubilizacji (Rys. 27,29) widać, że solubilizacja wzrastała ze wzrostem stężenia surfaktantu. Toteż obserwowana na Rys. 59 odwrotna zależność efektywności wymywania oleju z piasku od stężenia surfaktantu, świadczy o tym, iż solubilizacja nie odgrywa znaczącej roli w tym procesie.

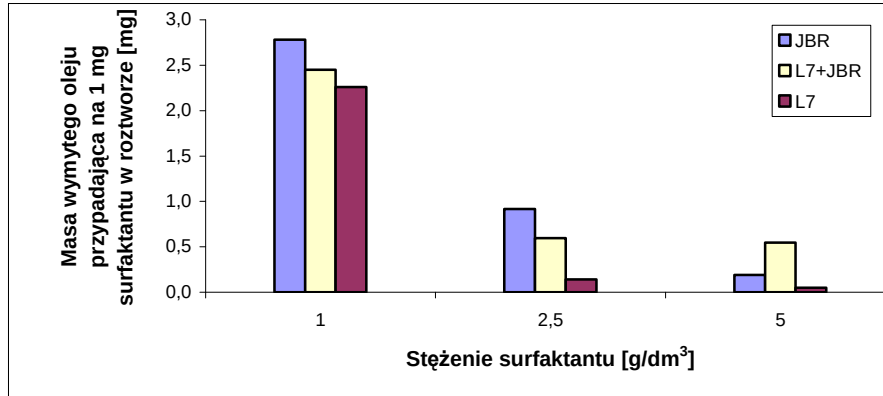
Jeśli chodzi o wpływ stężenia surfaktantu na mobilność oleju w złożu piaskowym i usunięcie go w postaci odrębnej fazy, to jedynie przy niskich stężeniach roztworu surfaktantu stwierdzano obecność wolnego oleju w zbieranych przesączach. Przy wyższych stężeniach olej był widoczny jedynie na górnych ściankach kolumny. Próby oznaczenia wolnego oleju w zbieranych przesączach, za pomocą ekstrakcji heksanem, eterem naftowym lub chlorkiem metylenu kończyły się niepowodzeniem z powodu powstawania trudnych do rozdzielania emulsji co uniemożliwiało rozdział, toteż nie udało się określić ilości wydzielonego wolnego oleju.

Analizując Rys. 59 możemy też wykluczyć, iż przyczyną słabego wymycia oleju z dolnej części złoża, może być adsorpcja surfaktantu na ziarnach gruntu, co powoduje, że jego stężenie w roztworze przemywającym drastycznie spada. Zwiększanie stężenia surfaktantu powinno poprawić efektywność wymycia, ale tego nie obserwowano.

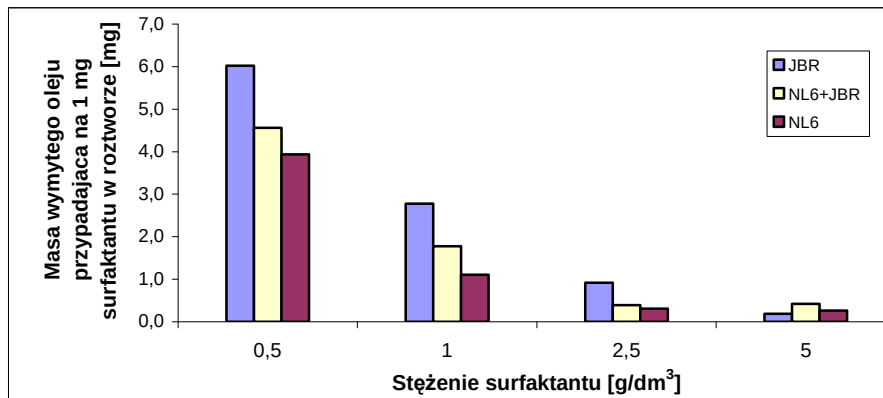
Na podstawie wyników przemywania złoża surfaktantami o różnym stężeniu (Rys. 55-58) możemy stwierdzić, iż najprawdopodobniej wymycie oleju bazowego ze złoża następowało głównie dzięki mechanizmowi mobilizacji (wskazuje na to zwiększona ilość oleju w dolnej części złoża) oraz emulgowania. Emulgowanie było efektywne tylko na początku procesu przemywania (Rys. 59) i malało wraz z ilością roztworu wprowadzanego na zaolejony piasek. Może to wskazywać na tworzenie się stabilnych makroemulsji w złożu, które zatykając pory w gruncie uniemożliwiały kontakt roztworu surfaktantu z olejem i utrudniały jego wymywanie. Negatywny wpływ powstawania makroemulsji przy wymywaniu oleju z piasku obserwowali wcześniej Duffield i współpracownicy [Duffield 2003]. W ich doświadczeniu, także uzyskano bardzo niski stopień wymycia oleju – około 20%, co autorzy przypisywali tworzeniu się lepkich emulsji.

3.2.3 Badanie efektywności odolejania przez mieszaniny surfaktantów

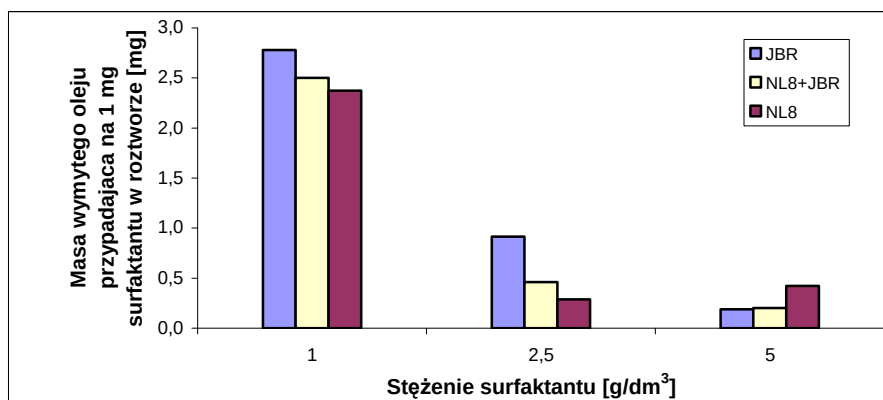
Efektywność wmywania oleju przez roztwory mieszanin surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantu zbadano dla mieszanin o stosunku wagowym 1:1 i sumarycznym stężeniu $0,5\div 10\text{ g/dm}^3$. Wyniki przedstawiono na Rys. 60-62 jako ilość wmytego oleju, przeliczoną na jednostkę masy surfaktantów użytych w roztworach przemylających.



Rys. 60. Porównanie ilości oleju PAO6 wmytego z piasku przez 1 mg surfaktantu (Rokanol L7, JBR 425 i ich mieszaniny w stosunku wagowym 1:1).



Rys. 61. Porównanie ilości oleju PAO6 wmytego z piasku przez 1 mg surfaktantu (Rokanol NL6, JBR 425 i ich mieszaniny w stosunku wagowym 1:1)

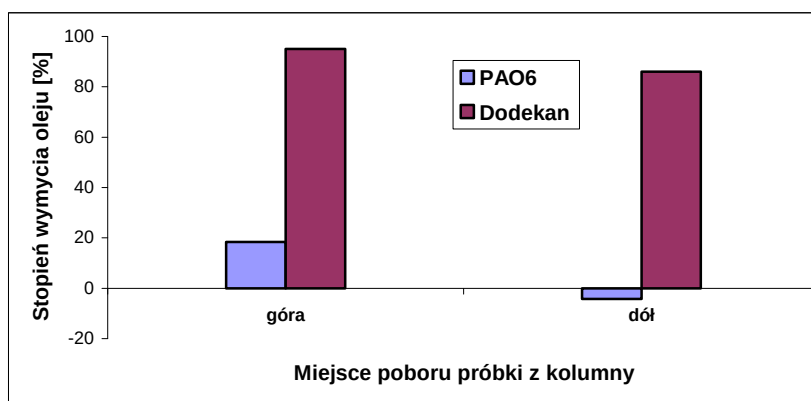


Rys. 62 Porównanie ilości oleju PAO6 wmytego z piasku przez 1 mg surfaktantu (Rokanol NL8, JBR 425 i ich mieszaniny w stosunku wagowym 1:1)

Analizując Rys. 60-62 można zaobserwować, iż przy stosowaniu zarówno mieszanin jak i pojedynczych surfaktantów ilość wymytego oleju przypadająca na jednostkę masy surfaktantu, spada wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów. Efektywność wymycia oleju PAO6 roztworami mieszanin ma wartość pośrednią pomiędzy efektywnościami dla poszczególnych surfaktantów. Jedynie przy stężeniu 5 g/dm^3 obserwuje się w przypadku mieszaniny Rokanolu L7 oraz NL6 z biosurfaktantem, lepsze wymycie oleju roztworami mieszanin niż roztworami pojedynczych surfaktantów (Rys. 60 i 61).

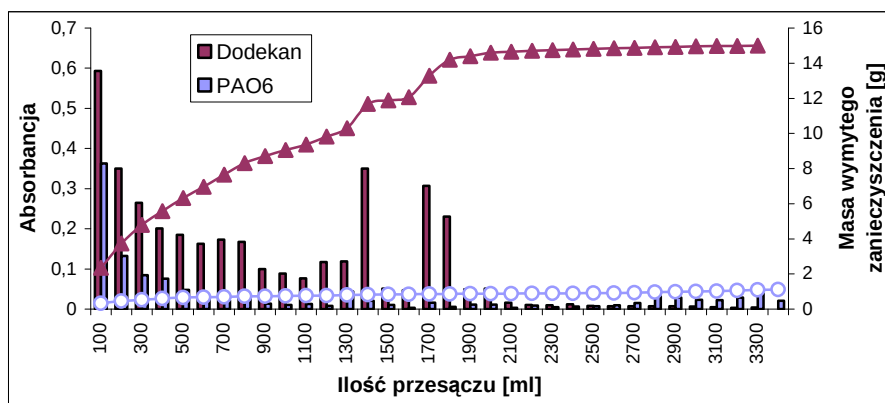
3.2.4 Ocena efektywności usuwania oleju PAO

Z uzyskanych wyników badań fizykochemicznych wynika, iż surfaktanty zachowują się nieco inaczej w układach woda/dodekan i woda/PAO. Dlatego też pomimo, iż wymywanie oleju bazowego PAO z zanieczyszczonego piasku było głównym celem tych badań to dla porównania przeprowadzono także próby wymywania dodekanu z piasku. Wyniki tych badań przedstawia Rys. 63. Jako surfaktant wybrano Rokanol NL6 o stężeniu 1 g/dm^3 . Rys 64 przedstawia wyniki pomiarów absorbancji przy długości fali 530 nm dla zebranych przesączy.



Rys. 63. Porównanie stopnia wymycia oleju PAO6 lub dodekanu z kolumny za pomocą roztworu Rokanolu NL6 o stężeniu 1 g/dm^3 .

Na podstawie Rys. 63, można stwierdzić, że dodekan był usuwany z zanieczyszczonego piasku ze znacznie większą efektywnością niż syntetyczny olej bazowy PAO6. Roztwór Rokanolu NL6 usunął 90% dodekanu, a jedynie około 10% oleju PAO6. W przypadku dodekanu zaobserwowano również dobry efekt wymycia z dolnej warstwy złoża, choć był on o kilka procent niższy niż stopień wymycia z górnej warstwy. Jest to wynik znacznie lepszy niż w przy wymywaniu oleju PAO gdzie w dolnej warstwie obserwuje się wręcz kumulację oleju.



Rys. 64. Zależność absorpcji (słupki) oraz masy wymytego oleju (linia) od ilości zebranego przesączu po przemywaniu piasku zanieczyszczonego PAO6 lub dodekanem za pomocą roztworu Rokanolu NL6 o stężeniu 1 g/dm^3 .

Jak widać z Rys. 64 absorpcja przesączu z przemywania złoża piaskowego zanieczyszczonego dodekanem jest dwa razy wyższa niż absorpcja przesączu z przemywania piasku zanieczyszczonego olejem PAO6. Również kolejne przesącze miały wyższą wartość absorpcji w przypadku wmywania dodekanu. Wskazuje to na lepszą efektywność dyspergowania dodekanu niż oleju PAO6 w trakcie procesu przemywania.

Na podstawie Rys. 63, 64 oraz Rys. 27 możemy wnioskować, iż lepsza efektywność wmycia dodekanu ze złoża w kolumnie jest zapewne związana z lepszą solubilizacją dodekanu przez roztwór Rokanolu NL6 oraz lepszym dyspergowaniem tego węglowodoru w roztworach surfaktantów w porównaniu z solubilizacją i dyspergowaniem syntetycznego oleju PAO6. Usuwanie zanieczyszczenia ze złoża piaskowego poprzez zwiększenie jego mobilności, zarówno w przypadku dodekanu jak i PAO6, powinno być na podobnym poziomie, gdyż roztwory surfaktantów podobnie obniżały napięcie na granicy faz woda/dodekan jak i woda/PAO6. Roztwory surfaktantów również podobnie zwilżały powierzchnie pokryte dodekanem jak i syntetycznym olejem bazowym. Jedyne różnice w zachowaniu obu związków hydrofobowych zaobserwowano właśnie w odniesieniu do ich solubilizacji oraz dyspergowania w roztworach surfaktantów, toteż tym mechanizmom przypisujemy obserwowane różnice w efektywności wmywania.

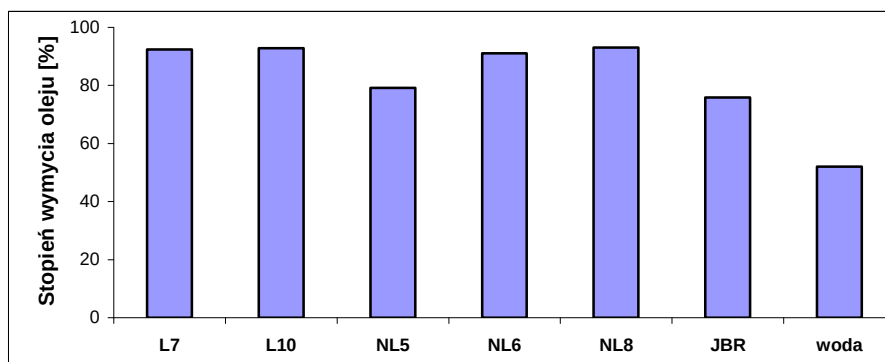
3.3 Oczyszczanie zaolejonych gruntów metodą przemywania w warunkach dynamicznych

Efektywność wymywania oleju PAO ze złoża piaskowego w kolumnie okazała się zbyt niska i mimo zmiany różnych parametrów nie przekraczała 30%. Toteż przeprowadzono badania oczyszczania zaolejonego piasku w warunkach dynamicznych, które zapewniało mieszanie lub wytrząsanie próbek. W celu przemywania zaolejonego złoża użyto roztworów surfaktantów syntetycznych z grupy Rokanoli, biosurfaktantu JBR 425, oraz jego mieszaniny z Rokanolem NL6. Stężenia roztworów zawierały się w przedziale ($0,33 \pm 5 \text{ g/dm}^3$) i zawsze przekraczały wartości krytycznego stężenia micelnego.

Na podstawie wcześniej opisanych badań fizykochemicznych stwierdzono, że zachowanie się Rokanoli i biosurfaktantu jest różne w układach wielofazowych, które mogą występować w remediacji gruntu. Mianowicie, np. Rokanol NL6 solubilizował oraz stabilizował emulsje lepiej niż biosurfaktant, zaś JBR 425 charakteryzował się niższym CMC oraz wykazywał lepsze zdolności zwilżania powierzchni hydrofobowych. W związku z tym można było przypuszczać, że w procesach odolejania surfaktanty te także będą się różnie zachowywać. Toteż te dwa związki wytypowano do badań nad odolejaniem piasku w warunkach dynamicznych.

3.3.1 Badanie efektywności odolejania przez różne surfaktanty

Wyniki badań przeprowadzonych przy użyciu roztworów o stężeniu surfaktantów 1 g/dm^3 przedstawiono na Rys. 65. Warunki dynamiczne w tych doświadczeniach zapewniało użycie wytrząsarki. Jak widać z Rys. 65 zapewnienie warunków dynamicznych pozwoliło na znacznie wyższą efektywność wymycia oleju niż w warunkach statycznych. Zależnie od rodzaju surfaktantu osiągnęto od 75% do ponad 90% usunięcia oleju z piasku.



Rys. 65. Stopień wymycia oleju PAO6 w warunkach dynamicznych (przy użyciu wytrząsarki). Stężenie surfaktantów 1 g/dm^3 .

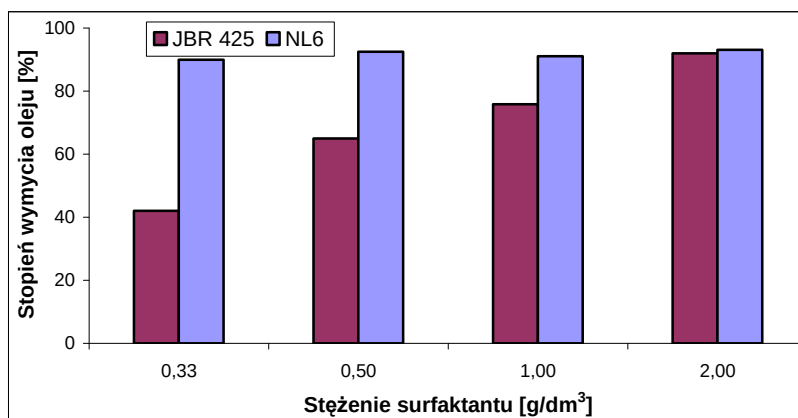
W przypadku oksyetylenowanych pochodnych alkoholi tłuszczowych (Rokanole NL) zauważono wzrost efektywności wymywania oleju z piasku wraz ze zwiększaniem się średniej liczby adduktów tlenu etylenu, czyli ze wzrostem hydrofilowości surfaktantu (Rys. 65). Z kolei w przypadku Rokanoli L7 i L10 nie zauważono różnicy w efektywności wymywania oleju z piasku w warunkach dynamicznych (Rys. 65). Spośród surfaktantów użytych do wymywania oleju z piasku, biosurfaktant usunął najmniej oleju PAO6.

W warunkach dynamicznych, tak jak i w statycznych, olej może być usuwany z piasku dzięki solubilizacji, zwiększonej mobilności oraz dyspergowaniu go w roztworze surfaktantu.

Wcześniej stwierdzono, że solubilizacja oleju PAO6 w roztworach Rokanolu NL6 (przy stężeniu 50 g/dm^3) wynosi $0,5 \text{ g/dm}^3$ (Rys. 30). W przedstawionym tutaj doświadczeniu wymywania, początkowa zawartość PAO6 w piasku wynosiła 30 mg/g . Zastosowane roztwory surfaktantów przy stężeniu 1 g/dm^3 , usuwały 80-90% oleju z piasku. Taki stopień usunięcia oleju powoduje, że zawartość PAO6 w roztworze przemywającym powinna wynosić $16-18 \text{ g/dm}^3$. Wynika stąd, że ilość usuniętego PAO6 w warunkach dynamicznych jest większa niż możliwość zsolubilizowania go w roztworach surfaktantów przy dużo wyższych stężeniach. Dlatego też można stwierdzić, że solubilizacja nie jest głównym mechanizmem usuwania oleju PAO z piasku w warunkach dynamicznych. Wymywanie tego oleju zachodziło dzięki obniżeniu napięcia międzyfazowego przez roztwór surfaktantu, co powoduje wzrost mobilności oleju, a także poprzez emulgowanie uwolnianego oleju w roztworze surfaktantu. W czasie prowadzenia wytrząsania zaolejonego złoża (warunki dynamiczne) z roztworami surfaktantów zaobserwowano tworzące się emulsje.

Podsumowując należy stwierdzić, że dla wszystkich zastosowanych surfaktantów stopień usunięcia oleju z piasku był wyższy niż 75%, a dla kilku nawet ponad 90%. Spodziewano się, że efekt wymycia oleju w warunkach dynamicznych może w znacznym stopniu zależeć od stężenia surfaktantów w roztworze przemywającym. Toteż przeprowadzono doświadczenie z użyciem roztworów o stężeniu $0,33 \pm 5 \text{ g/dm}^3$. Wyniki procesu przedstawiono na Rys. 66. Procesy prowadzono z użyciem wytrząsarki.

Jak wynika z Rys. 66 efektywność wymywania oleju z zanieczyszczonego piasku roztworami biosurfaktantu rośnie wraz ze wzrostem stężenia roztworu, zaś dla Rokanolu NL6 utrzymuje się na stałym, wysokim poziomie, już od najniższego stężenia. Można stwierdzić, że aby usunąć 92% oleju z piasku, wymagane są następujące stężenia surfaktantów: dla Rokanolu NL6 $0,33 \text{ g/dm}^3$, co jest równoważne z wartością $2 \times \text{CMC}$, zaś dla JBR 425 około 2 g/dm^3 , czyli około $25 \times \text{CMC}$.



Rys. 66. Stopień wymycia oleju PAO6 w warunkach dynamicznych za pomocą roztworów JBR 425 i Rokanolu NL6.

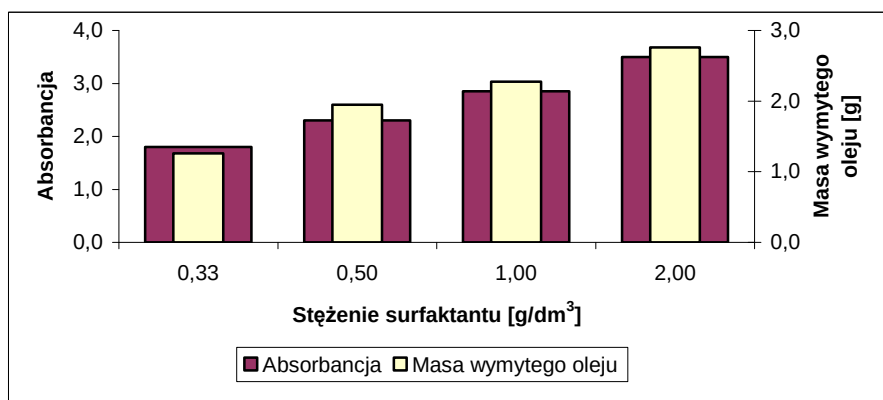
Adsorpcja biosurfaktantu na ziarnach piasku na pewno wpływa na zmniejszenie efektywnego stężenia JBR 425 w roztworze przemywającym zaolejony piasek, jednak konieczność użycia 10-krotnie wyższego stężenia w porównaniu ze stężeniem Rokanolu NL6 wydaje się zastanawiająca. Mając na uwadze, iż Rokanol NL6 lepiej niż JBR dyspergował olej syntetyczny oraz tworzył bardziej trwałe emulsje, właśnie słabe emulgowanie oleju może być odpowiedzialne za niższą efektywność biosurfaktantu w wymywaniu oleju w warunkach dynamicznych. Przyczyną może być też większa adsorpcja JBR 425 na ziarnach piasku, co sprawiło, że efektywne stężenie biosurfaktantu zmniejszyło się. W badaniach Urum i Pekdemir [Urum 2004] dowiedziono, że JBR 425 adsorbuje się w znacznym stopniu na ziarnach gruntu.

Postanowiono sprawdzić, czy istnieje zależność między ilością oleju usuniętego z piasku a ilością oleju zemulgowanego przy stosowaniu różnych stężeń biosurfaktantu. Na Rys. 67 przedstawiono wyniki pomiarów absorbancji oraz sumarycznej masy oleju w emulsji powstałej po przemywaniu piasku zanieczyszczonego olejem PAO6 za pomocą roztworów JBR 425 o różnym stężeniu.

Z Rys. 67 widać, że wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu równocześnie rośnie ilość oleju wymyta z piasku oraz absorbancja cieczy po przemyciu zaolejonego piasku, co jest efektem większego stężenia zemulgowanego oleju w roztworze surfaktantu. Wydaje się więc prawdopodobne, że niższa efektywność biosurfaktantu przy niższych jego stężeniach spowodowana jest gorszym emulgowaniem oleju PAO6.

Absorbancja emulsji, która powstała w warunkach dynamicznych, jest ośmiokrotnie wyższa (absorbancja wynosi około 2,8 - Rys. 67) w porównaniu z absorbancją pierwszej porcji (100 ml) przesącza uzyskanego z przemywania kolumny (absorbancja wynosi około

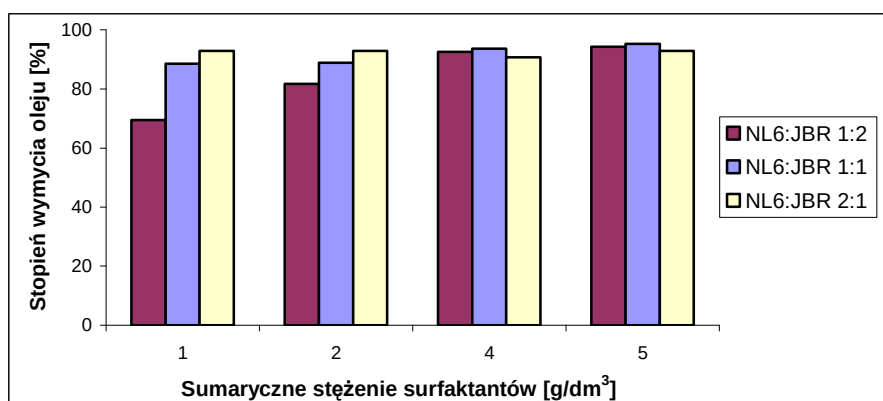
0,35 - Rys. 54). Oczywiście jest to zrozumiałe, gdyż w warunkach dynamicznych proces trwał 30 min i przez cały ten czas roztwór surfaktantu był intensywnie mieszany z zaolejonym złożem, dlatego też zdyspersgowanie oleju PAO6 zaszło w znacznie większym stopniu.



Rys. 67. Zależność absorbancji oraz masy wymytego oleju od stężenia JBR 425 użytego do wymywania PAO6 z zanieczyszczonego piasku w warunkach dynamicznych.

3.3.2 Badanie efektywności odolejania przez mieszaniny surfaktantów

Efektywność usunięcia oleju w warunkach dynamicznych przez roztwory surfaktantów syntetycznych okazała się być wyższa w porównaniu ze stopniem odolejania piasku roztworami biosurfaktantu. Przypuszczając, że surfaktant syntetyczny poprawi efektywność odolejania piasku przez roztwory samego biosurfaktantu, przeprowadzono badania dla mieszanin biosurfaktantu JBR i Rokanolu NL6. Wyniki przemywania piasku zaolejonego olejem PAO6 w warunkach dynamicznych przy użyciu roztworów mieszanin (o stosunku wagowym 1:1, 1:2 oraz 2:1) o stężeniu sumarycznym surfaktantów 1÷5 g/dm³ przedstawiono na Rys. 68.

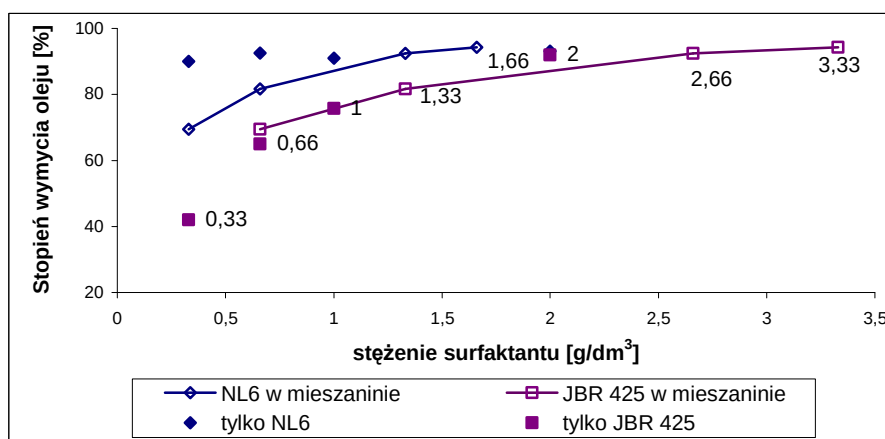


Rys. 68. Stopień wymycia oleju PAO6 w warunkach dynamicznych za pomocą roztworów mieszanin Rokanolu NL6 oraz JBR 425 o różnych stosunkach wagowych.

Jak widać z Rys. 68 mieszaniny Rokanolu NL6 z biosurfaktantem bardzo dobrze wymywają olej PAO z piasku, niezależnie od zastosowanego sumarycznego stężenia oraz

stosunku wagowego obu składników. Jedynie w mieszaninie Rokanolu NL6+JBR (1:2) przy sumarycznym stężeniu 1 oraz 2 g/dm³ uzyskano nieco niższą efektywność wymycia, która wyniosła odpowiednio 69% oraz 81%. Jest to spowodowane większym udziałem biosurfaktantu w mieszaninie, który już wcześniej wykazał się znacznie niższym potencjałem do usuwania oleju z piasku (Rys. 66). Przy niższych sumarycznych stężeniach (1 i 2 g/dm³) efektywność odolejania rośnie wraz ze wzrostem zawartości Rokanolu NL6 w mieszaninie przemywającej (1:2 < 1:1 < 2:1). Można zaobserwować, że stosowanie mieszaniny 2:1 przy wszystkich stężeniach dawało efektywność powyżej 90%, czego nie można powiedzieć o dwóch pozostałych mieszaninach.

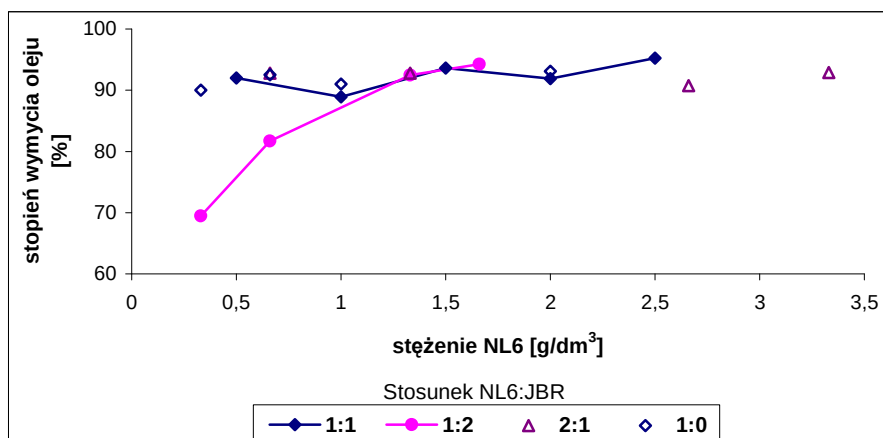
Aby ocenić, który z surfaktantów w mieszaninie decyduje o ostatecznym wyniku odolejania sporządzono Rys. 69 i 70, na których zaznaczono stężenia poszczególnych składników w roztworach mieszanin i odpowiadające tym roztworom efektywności wymycia oleju.



Rys.69. Efektywność odolejania piasku roztworami surfaktantów w roztworach jednoskładnikowych oraz w mieszaninie NL6 + JBR (1:2) przy sumarycznych stężeniach 1, 2, 4 i 5 g/dm³. Wartości liczbowe obok punktów oznaczają stężenia poszczególnych surfaktantów w roztworach.

Z Rys. 69 wynika, że osiągnięcie takich samych efektów odolejania piasku zachodzi przy mniejszym udziale Rokanolu NL6 w mieszaninie przemywającej w porównaniu z udziałem biosurfaktantu. Jednak wpływ biosurfaktantu w mieszaninie dominuje nad wpływem Rokanolu NL6 na efektywność odolejania piasku, gdyż jak widać stopień wymycia oleju roztworami samego biosurfaktantu pokrywa się z efektywnością wymycia roztworami mieszanin, zawierających taką samą ilość biosurfaktantu. Tak więc, Rokanol NL6 nie ma wpływu na stopień wymycia piasku przez mieszaninę zawierającą dwukrotnie więcej biosurfaktantu niż Rokanolu.

Natomiast Rys. 70 pokazuje wpływ stężenia Rokanolu NL6 na efektywność odolejania piasku roztworami mieszanin o stosunkach wagowych (NL6+JBR 425 1:1, 1:2 i 2:1).



Rys.70. Efektywność odolejania piasku roztworami mieszanin Rokanol NL6:JBR 425 (1:1, 1:2, 2:1) oraz roztworem jednoskładnikowym Rokanolu NL6 (1:0) w zależności od stężenia NL6 w roztworze.

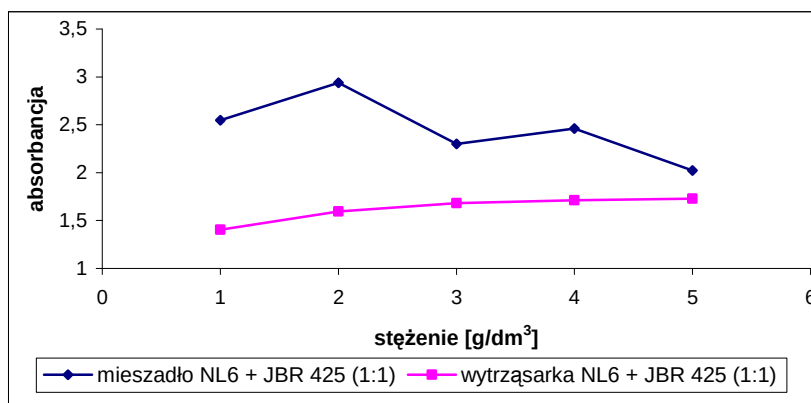
Jak widać z Rys. 70 Rokanol NL6 ma decydujący wpływ na efektywność odolejania piasku w przypadku mieszanin o stosunku NL6+JBR 1:1 oraz 2:1, gdyż nawet przy najniższym stężeniu Rokanolu w mieszaninie ($0,5 \text{ g/dm}^3 = 3 \times \text{CMC}$) stopień wymycia osiąga 90%. Jednakże, jak już to było widać z Rys. 69, zwiększenie udziału biosurfaktantu (NL6+JBR 1:2) obniża efektywność procesu do 70%, choć stężenie NL6 w takiej mieszaninie ($0,33 \text{ g/dm}^3$) powinno wystarczyć, aby usunąć około 90% PAO6, co wynika z procesu z użyciem wyłącznie roztworu NL6 (Rys. 66).

3.3.3 Ocena sposobu prowadzenia procesu w warunkach dynamicznych

Proces odolejania w warunkach dynamicznych był prowadzony albo z użyciem wytrząsarki posuwisto-zwrotnej albo mieszađła mechanicznego. Efektywność odolejania piasku w przypadku obu technik była zbliżona (ilość oleju pozostałego na ziarnach piasku była bardzo niewielka). Jednak zaobserwowano różnice w wyglądzie fazy wodnej, a szczególnie jej mętności.

Na Rys. 71 przedstawiono zmiany wartości absorbancji fazy wodnej uzyskanej po procesie usuwania oleju z użyciem roztworów mieszaniny Rokanol NL6+JBR 425 (1:1).

Jak widać z Rys. 71 wartości absorbancji roztworów po odolejaniu piasku z użyciem mieszađła są wyższe niż z użyciem wytrząsarki. Oznacza to, że stosowanie mieszađła mechanicznego tworzy emulsje o większej mętności (więcej oleju ulega zemulgowaniu), niż mętność emulsji powstających przy użyciu wytrząsarki. Jest to związane z intensywniejszym ruchem całej mieszaniny zaolejony piasek/roztwór przemywający, a więc z lepszym emulgowaniem oleju.



Rys.71. Wartości absorbancji roztworów po procesach usuwania oleju z piasku przy użyciu mieszadła i wyrząsarki.

Należy przy tym podkreślić, że efektywności usuwania oleju PAO6 z piasku przy użyciu mieszadła i wyrząsarki były zbliżone. Toteż, biorąc pod uwagę zalety techniczne wyrząsarki w porównaniu z mieszadłem oraz konieczność destabilizacji powstających emulsji na etapie ich późniejszego unieszkodliwienia, korzystniejsze jest stosowanie wyrząsarki (lub urządzenia o podobnym działaniu) do prowadzenia procesów odolejania w warunkach dynamicznych. Stosowanie mieszadeł w skali nielaboratoryjnej jest niewskazane, ze względu na możliwość szybkiego zniszczenia (zatarcia) w obecności stałych cząstek, takich jak piasek. Oprócz wyrząsarki można także zaproponować mieszalnik wolnoobrotowy.

Podsumowując, można stwierdzić, że w warunkach dynamicznych wszystkie zastosowane surfaktanty bardzo dobrze usunęły olej z zanieczyszczonego piasku, w większości przypadków uzyskano ponad 90%-ową efektywność wymycia. Jedynie w przypadku roztworów biosurfaktantu o najniższym stężeniu efektywność usunięcia oleju była niższa.

Tak wysoki stopień wymycia oleju czyni z metody dynamicznej dobrą propozycję skutecznego usuwania związków hydrofobowych z zanieczyszczonego piasku. W szczególności metoda dynamiczna może być alternatywą dla metody statycznej, którą trudno usunąć niektóre rodzaje zanieczyszczeń. Wymywanie związków hydrofobowych z gruntu, w szczególności olejów, metodą dynamiczną stało się w ostatnich latach metodą preferowaną [Wawrzacz 1998, Urum 2004, 2004b, 2006, Santa Anna 2007]. W każdym z opisanych przez autorów przypadków efektywność wymycia związków hydrofobowych była zadowalająca.

4. Unieszkodliwianie cieczy powstajacych podczas procesu przemylwania zaolejonego piasku w warunkach dynamicznych

Po procesie przemylwania zaolejonych gruntów w warunkach statycznych jak i dynamicznych powstają ścieki, które zawierają znaczne ilości surfaktantów oraz oleje w postaci zemulgowanej, zsolubilizowanej lub wolnej. Oczyszczenie takich ścieków, czy to wypompowanych z gruntu po oczyszczeniu on-site, czy powstałych podczas dynamicznego oczyszczania, może stanowić jedną z alternatyw ich unieszkodliwienia, w szczególności po zakończonych procesach remediacyjnych. W pierwszej kolejności powinno się oddzielić zemulgowany olej aby zmniejszyć ładunek zanieczyszczeń przed następnym etapem oczyszczania. Obecność surfaktantów jak i olejów w tych ściekach powoduje, iż oczyszczanie ich w procesach biologicznych lub chemicznych staje się wyzwaniem [Cort 2006, Margesin 1998]. Toteż należałoby zbadać podatność na biologiczny lub chemiczny rozkład składników powstających ścieków, czyli stosowanych surfaktantów i olejów. Dopiero po zbadaniu efektywności rozkładu pojedynczych składników można będzie ocenić możliwość unieszkodliwiania ścieków zawierających zemulgowane jak i zsolubilizowane związki hydrofobowe przy różnych stężeniach surfaktantów. Ocena efektywności biologicznego rozkładu zanieczyszczeń w takich ściekach pomoże także przewidzieć ich zachowanie się w gruncie, gdyby nie zostały one wydobyte, a miały ulegać biodegradacji przez mikroorganizmy zasiedlające glebę.

4.1 Metodyka badań

4.1.1 Pomiar biodegradacji substancji hydrofobowych

W niniejszej pracy nie badano stopnia biodegradacji surfaktantów, gdyż wcześniejsze badania na ten temat dowiodły, że jest ona wysoka (np. biodegradacja Rokanolu NL6 jest rzędu 80% po 28 dniach) [Łazarczyk 2008]. Skoncentrowano się więc na substancjach hydrofobowych. Biodegradacja związków hydrofobowych prowadzona była za pomocą Testu Zamkniętej Butelki (OECD 301D) zgodnie z wytycznymi podanymi przez OECD oraz Polską normę [OECD 1992, PN-EN ISO 10707:2002]. Pod uwagę wzięto również problem rozpuszczalności badanych substancji, dlatego też próby przygotowywane były zgodnie z wytycznymi dla substancji słabo rozpuszczalnych [PN-EN ISO 10634:2001].

Związki hydrofobowe w ilości 4 mg/dm³ homogenizowano z ciepłą wodą do rozcieńczeń za pomocą homogenizatora MPW-120 przez 10 minut. Wodę do rozcieńczeń przygotowywano wg wytycznych OCED oraz PN: dodawano sole mineralne, napowietrzano przez 48 h oraz zaszczepiano cieczą nadosadową (pobierana z oczyszczalni ścieków Wschód w Gdańsku) w ilości 1 ml/dm³ wody. Próbkę związków hydrofobowych w wodzie do rozcieńczeń rozlewano do butelek a następnie trzymano w ciemności i w stałej temperaturze 20±1°C. Równocześnie dla każdej serii przeprowadzono biodegradację substancji referencyjnej, którą był łatwo biodegradowalny glikol etylenowy. Standardowy czas trwania testu to 28 dni, jednak w przypadku słabej biodegradacji badanych substancji przedłużano go do 50 dni.

W czasie trwania testu co 7 dni badano stężenie rozpuszczonego tlenu w próbkach. Biodegradację obliczano używając wzoru (8) [OECD 1992]:

$$\%_{\text{degradacji}} = \frac{BZT}{TZT} \cdot 100 \quad (8)$$

gdzie: BZT to biologiczne zapotrzebowanie na tlen wyliczane na podstawie analizy zawartości rozpuszczonego tlenu w próbkach; TZT to teoretyczne zapotrzebowanie na tlen wyliczane w oparciu o strukturę chemiczną badanego związku lub badania ChZT w przypadku olejów.

4.1.2 Separacja oleju

Doświadczenie to miało na celu rozdzielenie emulsji oleju w roztworze surfaktantu na dwie fazy, ubogą w olej (tzw. fazę wodną) i bogatą w olej (tzw. śmietankę). Miało to na celu lepszy odzysk oleju ze ścieków. Sporządzano modelowe emulsje oleju bazowego PAO6 (3%) w roztworach o różnym stężeniu surfaktantu niejonowego Rokanolu NL6. W celu separacji faz emulsji, poddawano ją wirowaniu przez 15 min przy 4500 obr/min, a następnie odstawiano na 24 h. Powstałe dwie fazy, fazę wodną i śmietankę, oddzielano i z każdej z nich ekstrahowano olej za pomocą chlorku metylenu. Olej pozostały po odparowaniu rozpuszczalnika, oznaczano grawimetrycznie, co pozwoliło na określenie zawartości oleju w poszczególnych fazach emulsji o/w po jej rozdzieleniu. Doświadczenie powtarzano pięciokrotnie.

4.1.3 Oczyszczanie ścieków wytworzonych podczas procesu przemylwania zaolejonego piasku w warunkach dynamicznych

Ścieki uzyskane po procesie przemylwania w warunkach dynamicznych odstawiano na dwa dni, w celu rozdzielenia się emulsji na fazę wodną i śmietankę odrzucano. Faza wodna, traktowana jako ścieki, poddawana była oczyszczaniu biologicznemu lub oczyszczaniu chemicznemu a następnie biologicznemu. Każdy proces powtarzano co najmniej trzykrotnie.

Ścieki przed i po oczyszczaniu biologicznym czy chemicznym poddawano analizie w celu oznaczenia ChZT [PN-C-04578-03:1974] oraz stężenia surfaktantów niejonowych (spektrofotometryczna metoda z odczynnikiem Dragendorffa) [PN-ISO-7875-2:2002]. Dodatkowo w przypadku biologicznego oczyszczania oznaczano ChZT oraz stężenie surfaktantów w próbkach pobranych podczas prowadzenia procesu.

Biologiczne oczyszczanie ścieków

Oczyszczanie z osadem czynnym prowadzono w reaktorze laboratoryjnym o objętości 2 dm³. Podczas procesu zawartość reaktora była napowietrzana oraz mieszana. Osad czynny pobierany był z miejskiej oczyszczalni ścieków Gdańsk WSCHÓD. Obciążenie osadu ładunkiem zanieczyszczeń było równe 0,12 gChZT/g s.m.o.. Proces prowadzony był przez 6 godzin, w związku z tym, iż jest to średnia długość prowadzenia procesów biologicznych w czyszczalniach ścieków. Próbkę ścieków do analizy pobierane były co 60 minut w czasie trwania procesu oczyszczania.

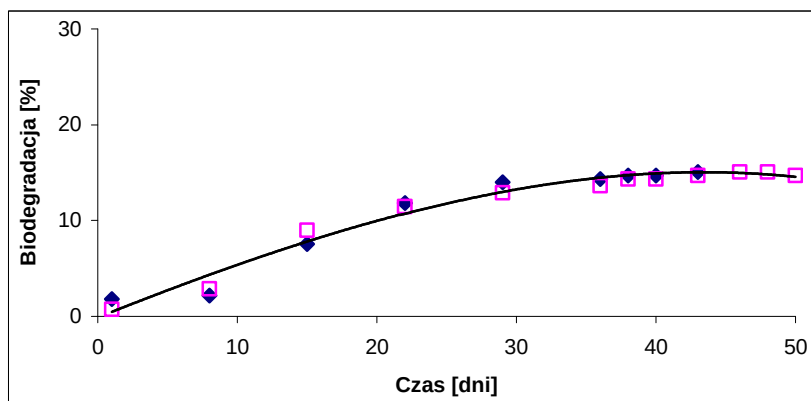
Chemiczne oczyszczanie ścieków

Oczyszczanie chemiczne prowadzono za pomocą reakcji Fentona. W reakcji Fentona czynnikiem utleniającym jest nadtlenek wodoru, który w obecności związków żelaza (katalizator) powoduje rozkład związków organicznych [Neyens 2003]. Stosowano dodatek żelaza (II) (FeSO₄·7H₂O) oraz H₂O₂ w stosunku molowym 1:5. Nadtlenek wodoru wkraplano do mieszaniny reakcyjnej przez 30 minut. Po zakończonym wkraplaniu H₂O₂ roztwór w dalszym ciągu mieszano, zapewniając tym samym ostudzenie mieszaniny i całkowity rozkład H₂O₂. Po około godzinie zatrzymywano reakcję podwyższając pH do około 10. Po opadnięciu osadu wodorotlenku żelaza, oczyszczone ścieki dekantowano, a następnie oznaczano w nich zawartość ChZT oraz zawartość surfaktantów.

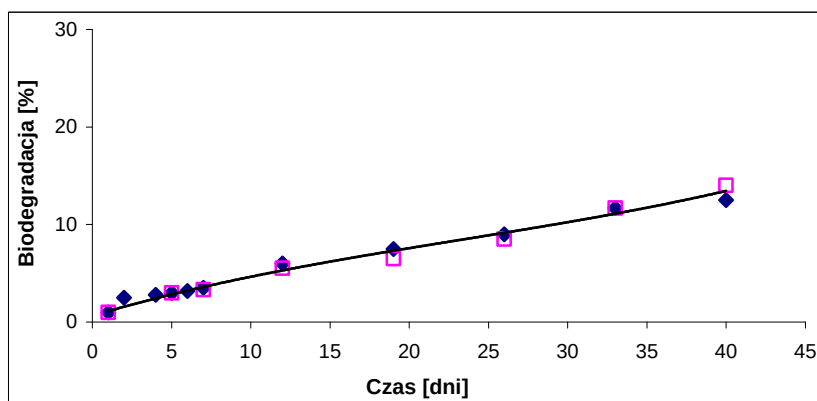
4.2 Badanie biodegradacji związków hydrofobowych

W celu sprawdzenia podatności na mikrobiologiczny rozkład związków hydrofobowych zbadano biodegradację dodekanu, syntetycznego oleju bazowego PAO6 oraz dwóch olejów mineralnych SAE 10/95 i SAE 30/95. Badania wykonano w dwóch równoległych seriach. Charakterystyka badanych związków hydrofobowych przedstawiona była wcześniej w Tabeli 8. Przedstawione poniżej badania biodegradacji substancji hydrofobowych wykonywane były z pomocą dr inż. Renaty Tomczak-Wandzel [Hallmann 2008] w ramach projektu nr N N523 4411 33.

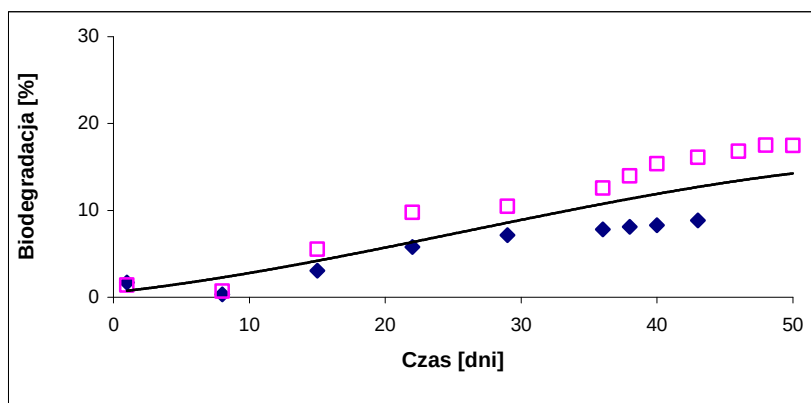
Na Rys. 72-75 przedstawiono postęp biodegradacji badanych substancji hydrofobowych w zależności od czasu. Punkty odpowiadają dwóm seriom przeprowadzonym niezależnie, zaś linie odpowiadają regresji liniowej.



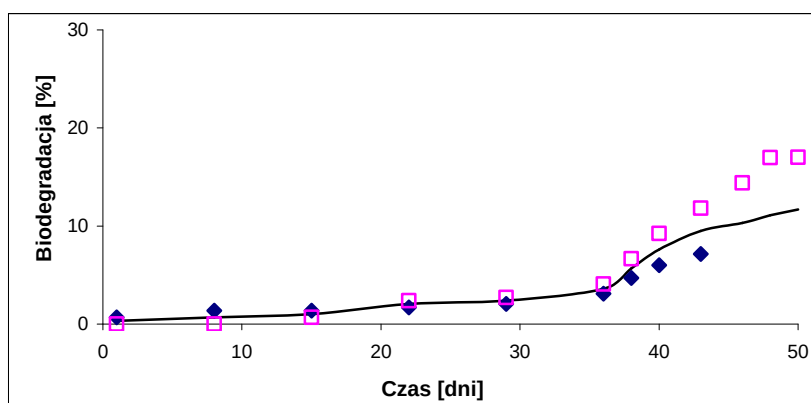
Rys. 72. Postęp biodegradacji dodekanu w czasie.



Rys. 73. Postęp biodegradacji oleju PAO6 w czasie.



Rys. 74. Postępv biodegradacji oleju SAE 10/95 w czasie.



Rys. 75. Postępv biodegradacji oleju SAE 30/95 w czasie.

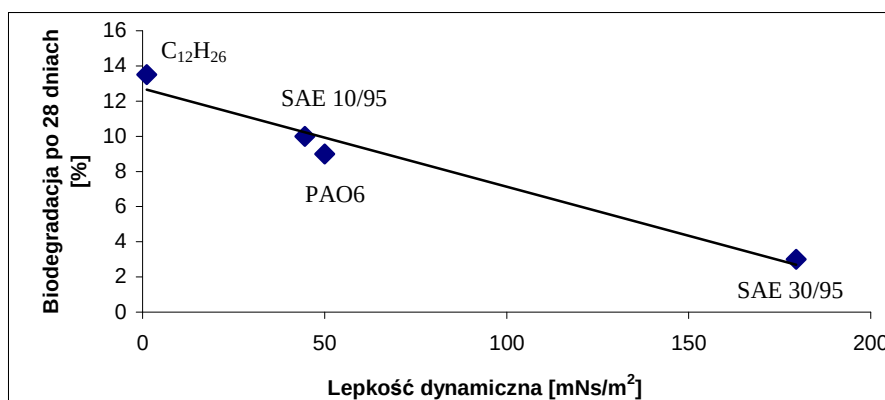
Ocena podatności związku na biodegradację opiera się na uzyskanym stopniu degradacji po 28 dniach. Zgodnie z wytycznymi OECD substancja jest dobrze biodegradowalna gdy stopień jej degradacji po 28 dniach od rozpoczęcia testu osiąga 60%.

Biodegradacja dodekanu oraz wszystkich badanych olejów jest bardzo niska gdyż nie przekracza 15% po 28 dniach testu (Rys. 72-75). Najwyższy stopień degradacji zaobserwowano dla dodekanu (14%), zaś najniższy dla oleju SAE 30/95 (2%). Porównując wytyczne OECD oraz uzyskane wyniki można stwierdzić, że wszystkie zbadane związki hydrofobowe są trudno biodegradowalne, gdyż żadna z substancji nie przekroczyła stopnia biodegradacji wymaganego przez OECD. Nawet wydłużenie czasu trwania testu do 50 dni tylko nieznacznie poprawiło degradację tych substancji.

Tak niski stopień biodegradacji może wynikać z niskiej biodostępności związków hydrofobowych dla degradujących go mikroorganizmów. Można by poprawić dostępność związków hydrofobowych dla bakterii np. poprzez dodatek biosurfaktantów, które zemulgowałyby je czyniąc bardziej podatnymi na biodegradację. Inną przyczyną słabej biodegradacji może być lepkość olejów.

Lepkość jest jedną z najważniejszych właściwości olejów. Wartości lepkości dynamicznej dodekanu oraz badanych olejów mineralnych i syntetycznych mieszczą się w dość szerokim zakresie (Tabela 8). Rys. 76 przedstawia zależność pomiędzy lepkością dynamiczną badanych związków hydrofobowych a ich biodegradacją po 28 dniach.

Z Rys. 76 widać wyraźną zależność pomiędzy stopniem biodegradacji badanych związków a ich lepkością. Widzimy, iż wraz ze wzrostem lepkości dynamicznej substancji hydrofobowych maleje ich biodegradacja. Tendencję spadku biodegradacji olejów ze wzrostem ich lepkości przedstawiał wcześniej Battersby i Haus [Battersby 1997, Haus 2004], a nasze wyniki potwierdzają to.

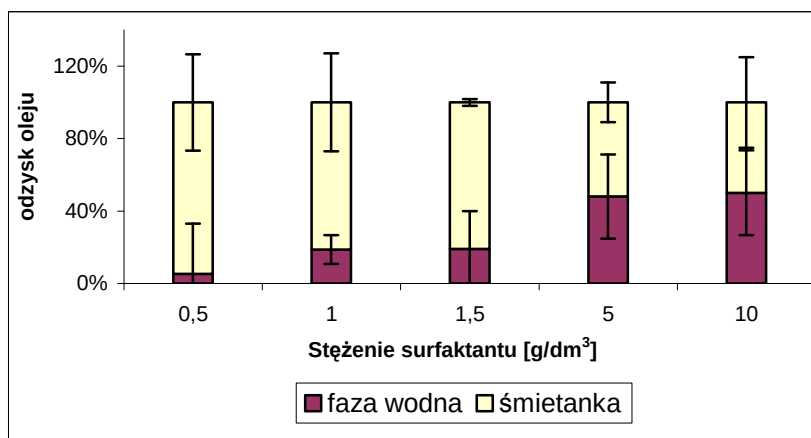


Rys. 76. Liniowa zależność ($r^2 = 0,97$) pomiędzy biodegradacją związków hydrofobowych a lepkością dynamiczną.

4.3 Separacja faz emulsji o/w

Jednym z pierwszych zadań oczyszczania ścieków powinien być odzysk oleju z emulsji powstających podczas przemylwania. Pozwoliłoby to na zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń ścieków a także na wykorzystanie oleju np. do celów energetycznych. Wstępne badania nad odzyskiem oleju dotyczyły emulsji modelowych sporządzonych z użyciem oleju PAO6 (3%) i Rokanolu NL6. Standardowy sposób przygotowania emulsji opisano w Rozdziale IV.2.5. Przedstawione wyniki separacji faz emulsji zostały wykonane przez dr inż. Renatę Tomczak-Wandzel z Politechniki Gdańskiej w ramach realizacji projektu badawczego nr N N523 4411 33.

Celem było sprawdzenie jaka ilość zemulgowanego oleju pozostaje w fazie wodnej a ile przechodzi do śmietanki podczas mechanicznej separacji emulsji. Ze względu na dość wysokie stężenia surfaktantu emulsje były trudne do całkowitego rozdzielenia, stąd wysoki błąd pomiaru. Przykładowe wyniki wraz z wartościami błędów przy poziomie ufności 95% przedstawia Rys. 77.

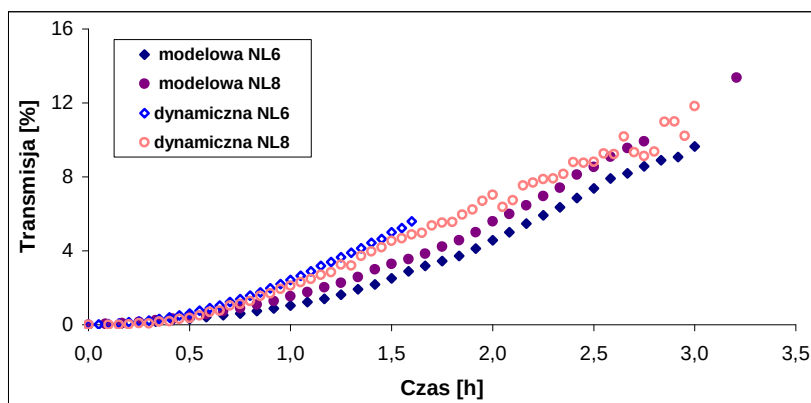


Rys. 77. Podział oleju PAO6 między śmietankę i fazę wodną w zależności od stężenia Rokanolu NL6 w emulsji.

Analizując Rys. 77 można zaobserwować, że podział oleju pomiędzy śmietankę i fazę wodną zależy od stężenia surfaktantu. Najwyższy udział oleju w śmietance obserwowano przy najniższych stężeniach Rokanolu (około 95%). Natomiast ze wzrostem stężenia dodanego surfaktantu zwiększała się ilość oleju pozostająca w fazie wodnej, co mogłoby wskazywać na zwiększenie rozpuszczalności, czyli solubilizację oleju PAO6 przy wyższych stężeniach Rokanolu NL6, ale także na silniejsze zemulgowanie oleju i wolniejszą flokulację zemulgowanych kropli. Im efektywniejsza flokulacja tym więcej „śmietanki” wydziela się z układu emulsyjnego. Duży błąd pomiaru wynika z trudności rozdzielania faz emulsji. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że sumaryczna ilość oleju zemulgowanego, a następnie rozdzielonego pomiędzy fazę wodną i śmietankę zależała od stężenia surfaktantu i była tym większa im wyższe było to stężenie.

Wyniki tego doświadczenia można także wykorzystać do interpretacji efektów wymywania oleju PAO6 z kolumny. Efektywność wymycia przy najniższych stężeniach Rokanolu NL6 była najwyższa (Rys. 56), gdyż olej bazowy nie ulegał dyspergowaniu, czyli nie powstawały emulsje, które mogłyby zatykać pory w gruncie, olej zaś wymywany był dzięki zwiększeniu jego mobilności.

Separacja faz emulsji powstających podczas odolejania gruntów może różnić się od separacji emulsji modelowych. Toteż przeprowadzono badania z użyciem emulsji powstałych podczas przemylwania piasku zanieczyszczonego olejem PAO w warunkach dynamicznych. Testy stabilności tych emulsji wykonano z użyciem aparatu Turbascan. Wyniki przedstawiono na Rys. 78.



Rys. 78. Wartość transmisji emulsji stabilizowanych Rokanolem NL8 i NL6 z 3% udziałem PAO6 w emulsji modelowej oraz w emulsji powstałej podczas procesu wymywania oleju w warunkach dynamicznych. Stężenie surfaktantu 1 g/dm^3 .

Stabilności emulsji, które powstały w procesie dynamicznego przemylwania zanieczyszczonego piasku za pomocą roztworów surfaktantów niejonowych, były zbliżone do stabilności emulsji modelowych wytworzonych z użyciem tych samych surfaktantów. Można więc stwierdzić, że rozdzielenie emulsji powstających podczas przemylwania zaolejonego piasku będzie przebiegało porównywalnie z separacją faz w emulsjach modelowych.

Podsumowując można stwierdzić, że emulsje oleju PAO6 w roztworach surfaktantów o wyższym stężeniu ulegają separacji w niezadawalający stopniu. Po separacji faz, w fazie wodnej jak i w śmietance mamy porównywalne ilości oleju (Rys. 77). Jednak uwzględniając różnice objętości obu faz (śmietanka stanowiła zaledwie kilka % objętości) widać, że stężenie oleju w śmietance jest wielokrotnie wyższe niż w pozostałej fazie wodnej. Aby zwiększyć ilość oleju zgromadzoną w śmietance należałoby zastosować inne parametry separacji, należałoby dłużej prowadzić wirowanie i dłużej prowadzić rozdział faz, aby więcej oleju uległo flokulacji i przeszło do górnych warstw emulsji, co spowodowałoby spadek jego stężenia w fazie wodnej.

Przy niższych stężeniach surfaktantów olej PAO6 dysperguje się słabo a powstająca emulsja szybko ulega rozbiciu i odzysk oleju będzie większy.

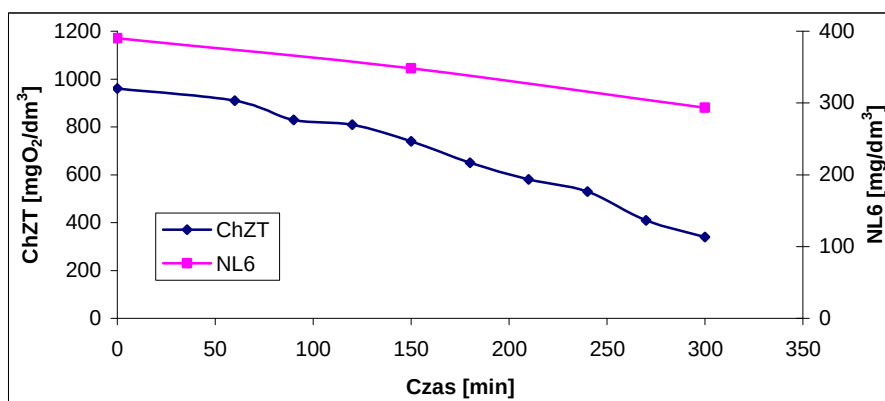
4.4 Oczyszczanie ścieków

Badania w zakresie oczyszczania ścieków ograniczono do prób oczyszczania ścieków rzeczywistych, powstałych podczas procesu przemylwania piasku zanieczyszczonego olejem PAO w warunkach dynamicznych, za pomocą roztworów Rokanolu NL6 o stężeniu 1 g/dm^3 . W czasie przemylwania gruntów w warunkach dynamicznych tworzyła się emulsja o/w.

Wstępne badania biologicznego jak i chemicznego oczyszczania ścieków prowadzono jedynie dla fazy wodnej uzyskanej po mechanicznej separacji faz tej emulsji.

4.4.1 *Biologiczne oczyszczanie ścieków*

Uzyskana po separacji emulsji faza wodna zawierała zsolubilizowany i zemulgowany olej PAO oraz charakteryzowała się wysokim stężeniem Rokanolu NL6, wynoszącym 960 mg/dm^3 oraz wysokim ChZT równym około $2200 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Badania biologicznego oczyszczania tych wód zostały wykonane przez dr inż. Renatę Tomczak-Wandzel z Politechniki Gdańskiej w ramach realizacji projektu badawczego nr N N523 4411 33 a wyniki są wykorzystane we wspólnej publikacji [Hallmann 2008b]. Wyniki biologicznego oczyszczania tych ścieków metodą osadu czynnego przedstawia Rys. 79. Wyniki są średnią z 3 procesów.



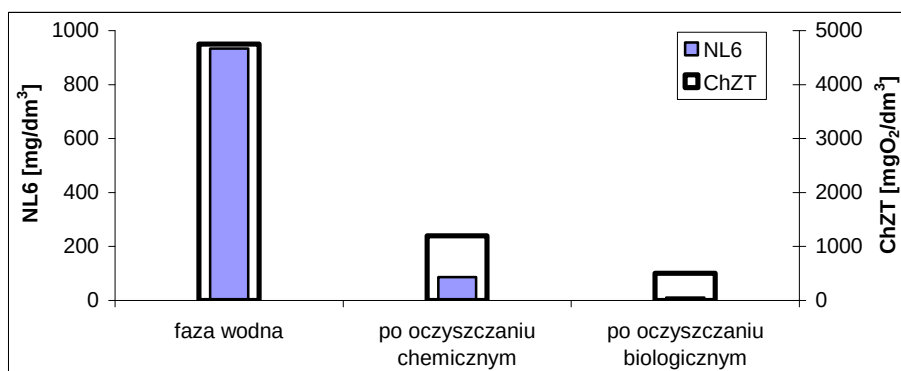
Rys. 79. Zmiana wartości ChZT i stężenia Rokanolu NL6 w cieczy nadosadowej w trakcie biologicznego oczyszczania ścieków powstających w procesie przemylwania piasku.

Na Rys. 79 przedstawione są zmiany wartości ChZT oraz stężenia Rokanolu NL6 w cieczy nadosadowej, pobranej z napowietrzanego reaktora w trakcie oczyszczania ścieków. ChZT maleje stopniowo wraz z czasem prowadzenia procesu, od $960 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ do $340 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ po 300 minutach. Stężenie Rokanolu NL6 spada znacznie wolniej, po zakończonym procesie oczyszczania stężenie surfaktantu zmniejszyło się z 390 mg/dm^3 do 293 mg/dm^3 . Efektywność biologicznego procesu oczyszczania nie jest satysfakcjonująca, gdyż redukcja ChZT po pięciu godzinach procesu wyniosła 65% a redukcja stężenia surfaktantu NL6 jedynie 25%. Toteż, uzyskanie poprawy procesu oczyszczania wymaga obszerniejszych badań, np. zastosowania dłuższego czasu napowietrzania lub zmniejszenia obciążenia osadu ładunkiem zanieczyszczeń (w tych badaniach obciążenie było równe $0,12 \text{ gChZT/g s.m.o.}$).

4.4.2 Chemiczne i biologiczne oczyszczanie ścieków

Wyniki biologicznego oczyszczania ścieków nie są zaskoczeniem, jeżeli uwzględnimy fakt, że ładunek zanieczyszczeń składa się ze źle biodegradowalnego oleju PAO6 oraz wysokiego stężenia surfaktantów, które mogą działać negatywnie na bakterie osadu czynnego. Toteż przeprowadzono próbę podczyszczenia chemicznego przed etapem oczyszczania biologicznego, co mogło wpłynąć na zwiększoną podatność zanieczyszczeń na rozkład biologiczny. Pozytywny wpływ utleniania chemicznego na późniejszy efekt biodegradacji został wcześniej wykazany dla takich związków jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [Palmroth 2006].

Ścieki poddawane oczyszczeniu, charakteryzowały się stężeniem Rokanolu NL6 równym około 960 mg/dm^3 oraz ChZT równym około $4200 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Wyniki zmian stężenia Rokanolu NL6 oraz ChZT po oczyszczaniu chemicznym i biologicznym przedstawia Rys. 80. Wyniki są średnią z 3 procesów.



Rys. 80. Zmiana stężenia Rokanolu NL6 w fazie wodnej w kolejnych fazach oczyszczania ścieków po procesie przemylwania gruntu.

Analizując Rys. 80 widać, iż oczyszczanie chemiczne za pomocą odczynnika Fentona, doskonale usuwa Rokanol NL6 ze ścieków. Stężenie surfaktantu zmniejszyło się z 934 mg/dm^3 do 87 mg/dm^3 (91% usunięcia). W trakcie oczyszczania biologicznego następowało dalsze, choć znacznie wolniejsze, usuwanie Rokanolu NL6, po 6 godzinach procesu stężenie spadło do wartości około 11 mg/dm^3 (99% usunięcia). Tak więc połączenie oczyszczania chemicznego i następującego po nim oczyszczania biologicznego daje znakomity rezultat w usuwaniu pozostałego surfaktantu ze ścieków. W przypadku ChZT, po reakcji Fentona obserwowano 75% spadek wartości w porównaniu z wartością ChZT w fazie wodnej, a po oczyszczaniu biologicznym 89% spadek.

Na podstawie przedstawionych wyników możemy stwierdzić, że oczyszczanie fazy wodnej po procesie przemylwania zaolejonych gruntów metodą dynamiczną, pomimo

zawartości trudno biodegradowalnego oleju PAO6 oraz wysokiego stężenia surfaktantu, może być skuteczne, w szczególności gdy zastosuje się połączenie reakcji Fentona z oczyszczaniem biologicznym.

Przedstawione badania są jedynie wstępnym rozpoznaniem możliwości zastosowania poszczególnych metod postępowania ze ściekami, generowanymi podczas przemywania zaolejonego gruntu. Konieczne są znacznie szersze badania w tym zakresie.

5. Ocena statystyczna wyników

Wyniki uzyskane podczas prowadzonych eksperymentów były poddawane analizie statystycznej, oceniono wszystkie metodyki badawcze. Oceny statystycznej wyników dokonano na podstawie testu Q – Dixona (weryfikacja błędów grubych) oraz testu t – Studenta, do określenia błędów systematycznych [Czermiński 1992.].

Parametry Q dla zbadanych wartości różniących się zdecydowanie od pozostałych, czyli dla wartości najmniejszej i największej, obliczone zostały z poniższych zależności:

$$Q_1 = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\gamma_5 - \gamma_1}, \quad Q_5 = \frac{\gamma_5 - \gamma_4}{\gamma_5 - \gamma_1} \quad (9)$$

W celu wyznaczenia przedziału ufności obliczano następujące parametry z poniższych wzorów:

- wartość średnia

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (10)$$

gdzie: x_i – wartość i-tego pomiaru,
 n – liczba pomiarów.

- odchylenie standardowe próby

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (11)$$

- przedział ufności

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

Wartość parametru $\alpha_{0,05;n}$ została odczytana z tablic.

Analiza statystyczna wyników napięć międzyfazowych i powierzchniowych została przeprowadzona dla jednego wybranego stężenia surfaktantu, w celu oszacowania błędów popełnianych podczas pomiarów napięcia międzyfazowego metodą analizy kształtu kropli.

Uzyskane wyniki γ oraz obliczone wartości błędów zawarte są w Tabeli 16. Odczytana z tablic wartość parametru $\alpha_{0,05;5}$ wynosi 2,571.

Tabela 16. Ocena statystyczna pomiaru napięcia międzyfazowego

γ [mN/m]	Wartość średnia $\bar{\gamma}$ [mN/m]	Odchylenie standardowe S	Przedział ufności $\bar{\gamma} \pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$
8,22	8,44	0,16	8,4±0,16
8,67			
8,34			
8,43			
8,55			
8,44			

Jak widać z przedziału ufności (Tabela 16) powtarzalność metody badania napięć międzyfazowych poprzez analizę kształtu kropli jest bardzo dobra. Wyniki napięć międzyfazowych nie różnią się od siebie w sposób statystycznie istotny.

Analiza statystyczna wyników stabilności emulsji została przeprowadzona dla jednej wybranej emulsji, w celu oszacowania błędów popełnianych podczas pomiarów stabilności emulsji metodą badania transmisji emulsji. Otrzymane wyniki transmisji - T oraz obliczone wartości błędów zawarte są w Tabeli 17. Odczytana z tablic wartość parametru $\alpha_{0,05;4}$ wynosi 2,776.

Tabela 17. Ocena statystyczna pomiaru stabilności emulsji

T	Wartość średnia $\bar{T}$	Odchylenie standardowe S	Przedział ufności $\bar{T} \pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$
1,231	1,12	0,73	1,1±0,91
1,427			
2,117			
0,241			
0,600			
0,600			

Jak widać z przedziału ufności (Tabela 17) powtarzalność metody badania stabilności emulsji poprzez pomiar transmisji emulsji jest niezadawalająca, jednak wynik zależy także od poziomu transmisji i otrzymano znacznie lepszą powtarzalność, gdy wartość transmisji była wyższa.

Analiza statystyczna wyników przemywania zaolejonego gruntu w warunkach statycznych i dynamicznych została przeprowadzona dla jednego wybranego procesu w każdych warunkach. Otrzymane wyniki efektywności wymycia oleju w warunkach

statycznych – A, i dynamicznych – B, oraz obliczone wartości błędów zawarte są w Tabelach 18 i 19. Odczytana z tablic wartość parametru $\alpha_{0,05;3}$ wynosi 3,182.

Tabela 18. Ocena statystyczna badania stopnia wymycia oleju z piasku w warunkach statycznych

<i>A</i> [%]	Wartość średnia $\bar{A}$ [%]	Odchylenie standardowe S	Przedział ufności $\bar{A} \pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$
8,44 7,44 7,05 9,15	8,02	0,95	8±1,5

Tabela 19. Ocena statystyczna badania stopnia wymycia oleju z piasku w warunkach dynamicznych

<i>B</i>	Wartość średnia $\bar{B}$	Odchylenie standardowe S	Przedział ufności $\bar{B} \pm \frac{\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$
90,73 91,51 90,35 91,12	90,93	0,50	90,9±0,80

Jak widać z przedziału ufności (Tabela 18, 19) powtarzalność metody wymywania oleju w warunkach statycznych jest zadowalająca. Powtarzalność metody wymywania oleju w warunkach dynamicznych jest znacznie lepsza niż powtarzalność usuwania oleju w warunkach statycznych.

Podsumowując można stwierdzić, że najlepszą powtarzalność uzyskano podczas badania napięć międzyfazowych metodą analizy kształtu kropli oraz podczas wymywania oleju z piasku w warunkach dynamicznych.

6. Dyskusja wyników

6.1 Ocena wyników badań fizykochemicznych

Wymywanie oleju z zanieczyszczonego gruntu zależy od skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego, zwilżalności hydrofobowej powierzchni, zdolności emulgowania zanieczyszczeń i stabilności powstałych emulsji oraz solubilizacji zanieczyszczeń przez micelarne roztwory surfaktantów. Mając na uwadze powyższe fakty, wyniki z przeprowadzonych badań fizykochemicznych poddane zostały analizie pod względem ich wpływu na skuteczność wymywania oleju PAO6 ze złoża piaskowego w kolumnie.

Adsorpcja i zwilżanie

Sprawność i skuteczność obniżania napięcia międzyfazowego oraz zmniejszenie kąta zwilżania przez roztwory surfaktantów ma niezaprzeczalny wpływ na zwiększenie mobilności olejów w gruncie. Na podstawie przeprowadzonych badań fizykochemicznych (Rozdział IV.2.1-IV.2.5) można stwierdzić, że najlepszym surfaktantem pod względem skuteczności obniżania napięcia jak i zwilżania powierzchni hydrofobowych okazał się biosurfaktant JBR 425. Wybrane surfaktanty syntetyczne charakteryzowały się gorszymi właściwościami zwilżającymi jak i powierzchniowymi w porównaniu z biosurfaktantem. Z Rokanoli najlepszy pod względem wymienionych wyżej właściwości był Rokanol L7, następnie L10, NL6 i NL8. Nie zauważono wpływu hydrofobowości surfaktantu na jego właściwości powierzchniowe. Dodatek biosurfaktantu do surfaktantu syntetycznego w znacznym stopniu poprawiał właściwości, zarówno powierzchniowe jak i zwilżające surfaktantów syntetycznych. W niektórych przypadkach (Rokanol L7+JBR 425) mieszanina wykazywała nawet lepsze właściwości niż sam biosurfaktant. Szereg surfaktantów pod względem rosnącej aktywności powierzchniowej jak i wzrastających zdolności zwilżających przedstawia się następująco:

$$\text{NL8} < \text{NL6} \leq \text{NL5} < \text{L10} < \text{Triton X-100} < \text{L7} < \text{JBR} \quad (13)$$

W badaniach napięcia międzyfazowego jak i w pomiarach zwilżalności nie zauważono istotnych różnic przy obniżaniu napięcia na granicy faz olej PAO6/woda i dodekan/woda jak i przy zwilżaniu dodekanu i oleju bazowego PAO6 przez roztwory wybranych surfaktantów. Powierzchnie pokryte dodekanem były lepiej zwilżane niż powierzchnie pokryte olejem PAO6, jednak to na granicy faz olej PAO/woda notowano lepszą sprawność i skuteczność obniżania napięcia międzyfazowego. Tak więc, biorąc pod uwagę jedynie badania

fizykochemiczne można stwierdzić, że roztwory badanych surfaktantów powinny podobnie zwiększać mobilność dodekanu jak i oleju PAO6 w warstwie zanieczyszczonego piasku.

Solubilizacja

Solubilizacja jest także bardzo istotnym procesem podczas remediacji zaolejonych gruntów. Analizując wyniki przedstawione w Rozdziale IV.2.4 można stwierdzić, iż spośród badanych zanieczyszczeń, najlepiej solubilizacji ulegał PCE, następnie dodekan, zaś najslabiej olej PAO6. Tak więc, stosując stężenia surfaktantów wielokrotnie wyższe od wartości CMC (rzędu 1-5% wag.) można spodziewać się bardzo dobrego wymycia PCE z piasku, właśnie głównie dzięki solubilizacji. Biorąc pod uwagę wyłącznie mechanizm solubilizacji to dodekan byłby wymywany słabiej w porównaniu z PCE, a w przypadku oleju PAO6 wymycie byłoby bardzo niskie.

Na podstawie zdolności poszczególnych surfaktantów do solubilizacji dodekanu oraz oleju PAO6, można uszeregować te surfaktanty według rosnących właściwości solubilizacyjnych w następującej kolejności:

$$\mathbf{L7 \leq L10 < NL8 \leq JBR \leq NL6 \leq NL5} \quad (14)$$

Emulgowanie

Następnym ważnym czynnikiem w remediacji gruntów jest zdolność do dyspergowania zanieczyszczeń w roztworach surfaktantów oraz stabilność powstałych emulsji. Z wyników badań przedstawionych w Rozdziale IV.2.5 wynika, iż zdolność do dyspergowania zanieczyszczeń hydrofobowych oraz stabilność powstałych emulsji wyraźnie zależy od właściwości fazy organicznej. Roztwory wybranych surfaktantów i ich mieszanin bardzo dobrze dyspergowały związki typu DNAPL (tetrachloroetylen i o-dichlorobenzen), choć stabilność tych emulsji była różna. W przypadku LNAPL, zdolność roztworów surfaktantów do ich dyspergowania oraz stabilność powstałych emulsji były gorsze, zwłaszcza dotyczy to oleju PAO6.

Analizując wpływ rodzaju surfaktantów na stabilność emulsji, można stwierdzić, że najmniej stabilne były emulsje z biosurfaktantem, niezależnie od stosowanej fazy organicznej. Ponadto, dodatek biosurfaktantu do surfaktantu syntetycznego pogarszał stabilność emulsji. Szereg surfaktantów pod względem rosnących właściwości stabilizujących emulsje przedstawia się następująco:

$$\mathbf{JBR < NL8 < L10 < L7 \leq NL6 < NL5} \quad (15)$$

Emulgowanie zanieczyszczeń w trakcie przemywania gruntów roztworami surfaktantów ułatwia ich usunięcie i przemieszczanie się w złożu gruntowym, ale przy zbyt lepkich i stabilnych emulsjach może doprowadzić do zatykania porów i zahamowania dalszego przepływu roztworu przemywającego. Również ze względu na oczyszczanie wytworzonych ścieków korzystniejsze byłoby aby tworzące się emulsje były jak najmniej stabilne.

W Tabeli 20 przedstawiono ocenę właściwości fizykochemicznych badanych surfaktantów z uwzględnieniem mechanizmów biorących udział w remediacji zaolejonych gruntów metodą przemywania.

Tabela 20. Ocena właściwości fizykochemicznych odpowiedzialnych za usuwanie olejów z gruntu w procesie przemywania roztworami surfaktantów.

Surfaktant	Właściwości surfaktantów odpowiadające za usuwanie zanieczyszczeń w gruncie wg mechanizmu		
	Zwiększenie mobilności	Solubilizacja	Stabilizowanie emulsji
Rokanol L7	++++	++	++++
Rokanol L10	+++	++	+++
Rokanol NL5	+++	+++++	+++++
Rokanol NL6	+++	++++	++++
Rokanol NL8	++	+++	++
JBR 425	+++++	++++	+

gdzie: (+++++) bardzo dobre, (++++) dobre, (+++) umiarkowane, (++) niezadowalające, (+) złe

Jak widać z powyższej dyskusji wyników, Rokanol L7 wykazywał wysoką efektywność pod względem obniżania napięć międzyfazowych oraz zwilżania hydrofobowych powierzchni, zaś w przypadku stabilizacji emulsji oraz solubilizacji jego właściwości były umiarkowane. Z kolei Rokanol NL5 bardzo dobrze solubilizował substancje hydrofobowe oraz stabilizował emulsje, za to wykazał się średnio dobrymi właściwościami w przypadku obniżania napięć międzyfazowych i zwilżania, a więc w skuteczności mobilizacji olejów. Rokanol NL8 (opierając się na jego właściwościach fizykochemicznych) byłby najgorszym ze wszystkich przebadanych surfaktantów pod względem usuwania zanieczyszczeń z gruntu, gdyż najslabiej zwiększałby mobilność zanieczyszczeń w gruncie, a ich solubilizowanie byłoby również niewystarczające. Natomiast najlepsze zdolności do

mobilizacji olejów wykazywał biosurfaktant, a jego zdolność do solubilizacji była również wysoka (Tabela 20).

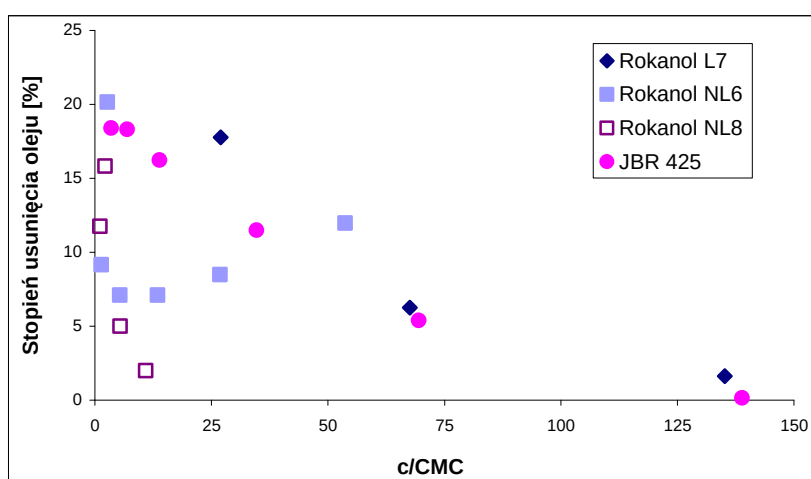
Podsumowując wyniki badań fizykochemicznych pod względem doboru surfaktantów do przemywania zaolejonego gruntu, można stwierdzić, że biosurfaktant oraz jego mieszaniny z surfaktantami syntetycznymi byłyby najbardziej odpowiednie do tego celu. Biosurfaktant skutecznie obniżał napięcie międzyfazowe na granicy o/w, wykazał się bardzo dobrymi właściwościami zwilżającymi powierzchnie hydrofobowe, dobrą zdolnością do solubilizacji oraz, co jest korzystne w remediacji gruntów i w późniejszym oczyszczaniu ścieków - tworzył najmniej stabilne emulsje. Mieszaniny biosurfaktantu z surfaktantami syntetycznymi posiadały właściwości lepsze od właściwości samych surfaktantów syntetycznych, ale nieco gorsze niż sam biosurfaktant.

6.2 Ocena wyników przemywania zaolejonego piasku

Badania przemywania roztworami surfaktantów zaolejonego piasku upakowanego w kolumnie, czyli w warunkach statycznych oraz przemywania w warunkach dynamicznych stanowią weryfikację wyników, uzyskanych w badaniach fizykochemicznych.

Przemywanie w warunkach statycznych

Na Rys. 81 przedstawiono zależność stopnia wymywania oleju bazowego PAO6 ze złoża piaskowego od stężenia surfaktantów, wyrażonego jako wielokrotność stężenia ich CMC.



Rys. 81. Stopień wymycia oleju PAO6 ze złoża piaskowego w zależności od stężenia użytego surfaktantu (wyrażonego jako krotność CMC).

Jak widać z Rys. 81 największą efektywność wymywania oleju syntetycznego z górnej warstwy złoża piaskowego posiadały roztwory surfaktantów o najniższym zakresie stężeń $0,25 \pm 1 \text{ g/dm}^3$, co odpowiadało niskiej krotności krytycznego stężenia micelnego. Wraz ze wzrostem stężenia, a co za tym idzie ze wzrostem krotności krytycznego stężenia micelnego efektywność wymywania oleju ze złoża piaskowego spadała. Jedynie w przypadku Rokanolu NL6 obserwuje się wzrost usunięcia oleju ze wzrostem stężenia od $5 \times \text{CMC}$ do $50 \times \text{CMC}$. Świadczy to o przeważającym udziale mechanizmu solubilizacji podczas przemywania roztworami tego związku. W przeciwieństwie do Rokanolu NL6, w przypadku pozostałych surfaktantów obserwuje się najwyższe usunięcie oleju przy najniższych stężeniach tych związków, a wraz ze wzrostem krotności CMC – obniżanie efektywności usunięcia oleju. Najbardziej jest to widoczne w przypadku Rokanolu NL8. Taka zależność świadczy o tym, że dominującym mechanizmem w usuwaniu oleju przez roztwory tych surfaktantów jest mobilizacja. Stwierdzony wpływ stężenia poszczególnych surfaktantów na ich efektywność wymywania oleju PAO jest wyraźnie związany z ich właściwościami fizykochemicznymi – gdyż Rokanol NL6 wykazywał najlepsze właściwości solubilizacyjne (szereg 14), zaś pozostałe surfaktanty dobrze obniżały napięcia międzyfazowe i dobrze zwilżały powierzchnie pokryte olejem (szereg 13).

Spodziewano się, że w przypadku wyższych stężeń surfaktantów dominującym mechanizmem będzie solubilizacja. Jednak gdy stężenia były 50 ± 150 razy wyższe niż CMC, solubilizacja także nie odegrała znaczącej roli w usuwaniu zanieczyszczeń, gdyż w dalszym ciągu obserwowano kumulację oleju w dolnej części złoża i efektywność wymycia była bardzo niska. Najbardziej było to widoczne w przypadku użycia roztworów biosurfaktantu. Przy najwyższym stężeniu JBR - 10 g/dm^3 , efektywność wymycia oleju spadła do 0%. Ten ewidentny spadek ze wzrostem stężenia, a tym samym ze wzrostem liczby agregatów można wyjaśnić w oparciu o budowę tych agregatów. Jak już wspomniano w rozdziale IV.2.2, stężone roztwory JBR zawierają raczej pęcherzyki, a nie klasyczne micelle kuliste. Wnętrze pęcherzyka ma hydrofilowy charakter w odróżnieniu od charakteru hydrofobowego rdzenia micel kulistych, co nie sprzyja solubilizacji substancji hydrofobowych. W przypadku najniższego użytego stężenia, gdy krotność CMC nie była zbyt duża, głównym mechanizmem odpowiedzialnym za usuwanie oleju ze złoża piaskowego była mobilizacja oraz emulgowanie tego oleju.

Część badaczy uważa, że duże średnice micel mogą wpływać na zatykanie się porów w gruncie i uniemożliwić tym samym efektywne wymycie substancji hydrofobowej ze strefy

zanieczyszczonej przez roztwory surfaktantów [Abdul 1992]. Jednak w przypadku niniejszych wyników nie zaobserwowano związku pomiędzy średnicą miceli (Tabela 13) (mierzone techniką DLS, na aparacie Zetasizer Nano) a efektywnością wymywania oleju bazowego PAO6. Roztwory Rokanolu NL8, dla których uzyskiwano najgorsze rezultaty wymycia PAO6 ze złoża piaskowego oraz przy których najczęściej obserwowano przyrost masy oleju w dolnych warstwach złoża, posiadają jedne z najmniejszych zbadanych micel.

Stopień wymycia oleju bazowego PAO6 w warunkach statycznych, za pomocą roztworów surfaktantów, był niski. Na tak małą efektywność procesu wpływa także słaba zdolność surfaktantów do dyspergowania oleju PAO6. Porównując efektywność wymywania oleju PAO6 i dodekanu z kolumny (Rys. 63), można stwierdzić, że tak duża różnica efektywności musi być spowodowana lepszą zdolnością surfaktantów do emulgowania i solubilizacji dodekanu (pomimo niskiego stężenia surfaktantów) niż oleju PAO. Różnica ta nie wynika z poprawy mobilności dodekanu, gdyż skuteczności obniżania napięcia i zwilżania dla granicy faz woda/dodekan i woda/PAO6 były zbliżone.

Na podstawie wyników badań fizykochemicznych, można stwierdzić że najlepsze usunięcie PAO6 z zanieczyszczonego piasku obserwuje się przy niskich stężeniach surfaktantów, kiedy emulsje są najmniej stabilne, jednak gdy stężenie jest na tyle wysokie, że zachodzi dobre zwilżanie oleju i dobre obniżanie napięcia na granicy faz woda/olej.

Tak więc, olej PAO6 był usuwany dzięki ułatwionej jego mobilności w złożu oraz dzięki dyspergowaniu w roztworach surfaktantów.

Przemywanie w warunkach dynamicznych

Prowadzenie wymywania zaolejonego piasku w warunkach dynamicznych sprawiło, iż efektywność procesu wzrosła niemal ośmiokrotnie, w porównaniu ze stopniem odolejania piasku w warunkach statycznych. W przypadku większości zastosowanych roztworów uzyskano ponad 90%-ową efektywność wymycia oleju. Jedynie w przypadku roztworów biosurfaktantu o najniższym stężeniu efektywność usunięcia oleju była niższa. Gorsze emulgowanie oleju bazowego w roztworach biosurfaktantu o niskim stężeniu powoduje mniejszą efektywność wymycia oleju w warunkach dynamicznych, zaś najlepsze w warunkach statycznych.

Ocena przydatności mieszanin surfaktantów syntetycznych z biosurfaktantem do oczyszczania zaolejonego gruntu

Jednym z celów tej pracy było sprawdzenie czy efektywność remediacji gruntu będzie wyższa przy zastosowaniu mieszanin surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantu. Byłoby to korzystne w przypadku kombinacji przemywania gruntu roztworami surfaktantów z następującą po nim bioremediacją. Zaadsorbowane na cząstkach gruntu surfaktanty, po przepłukaniu gruntu, nie powinny być szkodliwe dla środowiska, ale raczej wspomagać bioremediację resztkowych ilości zanieczyszczeń organicznych.

Znając wyniki badań przemywania zaolejonych gruntów oraz właściwości fizykochemicznych surfaktantów, można stwierdzić, że mieszaniny surfaktantów syntetycznych z biosurfaktantem JBR 425 byłyby korzystnym środkiem do remediacji gruntów. Mieszaniny te posiadają właściwości bardzo korzystne dla usuwania oleju z zanieczyszczonego piasku, takie jak niskie napięcie międzyfazowe na granicy faz olej/woda, dobre właściwości zwilżające oraz solubilizacyjne. Równocześnie, tworzą mało stabilne emulsje. Bardzo korzystnym faktem okazała się wysoka efektywność usunięcia oleju z piasku przy niskich stężeniach surfaktantów, gdyż im niższe stężenie surfaktantów w gruncie tym lepiej dla późniejszej bioremediacji resztkowych zanieczyszczeń. Poza tym, niższe będą też koszty użytych materiałów.

6.3 Ocena możliwości unieszkodliwiania ścieków powstających podczas przemywania gruntu roztworami surfaktantów

Po procesie przemywania zaolejonych gruntów w warunkach statycznych jak i dynamicznych powstają ścieki, które zawierają znaczne ilości surfaktantów oraz oleje w postaci zemulgowanej i zsolubilizowanej lub wolnej. Oczyszczenie takich ścieków jest koniecznością.

Badane oleje (PAO6, SAE 10/95 oraz SAE 30/95) okazały się bardzo słabo biodegradowalne co ogranicza możliwość zastosowania biologicznego oczyszczania ścieków. Toteż pierwszym etapem powinna być separacja oleju, która niestety okazała się przy pierwszych próbach rozpoznawczych, niezadawalająca. Oczyszczanie fazy wodnej po procesie przemywania zaolejonych gruntów metodą dynamiczną, pomimo zawartości trudno biodegradowalnego oleju PAO6 oraz wysokiego stężenia surfaktantu, zachodziło w znacznym stopniu dopiero gdy zastosowano połączenie reakcji Fentona z oczyszczaniem biologicznym. Przeprowadzone badania są jedynie wstępnym rozpoznaniem możliwości wykorzystania

poszczególnych metod postępowania ze ściekami, generowanymi podczas przemylwania zaolejonego gruntu i niezbędne są dalsze próby zwiększania efektywności ich oczyszczania

6.4 Sugestie co do dalszych badań

W celu poprawy efektywności przemylwania zaolejonego gruntu roztworami związków powierzchniowo czynnych w warunkach statycznych, konieczne byłoby tak zmienić właściwości fizykochemiczne roztworów, aby wzmocnić mechanizmy usuwania zanieczyszczeń. Jedną z możliwości może być zastosowanie kosurfaktantu lub kosolwentu, w mieszaninie z surfaktantem w roztworze przemylującym. Zastosowanie kosurfaktantu nie tylko poprawi solubilizację zanieczyszczeń, ale również wpłynie na intensyfikację mobilizacji oleju w gruncie, poprzez większy spadek napięcia międzyfazowego. Aby wykorzystać te efekty dla poprawy usuwania zanieczyszczeń z gruntu konieczne będą szersze badania.

W przeprowadzonych dotąd wstępnych badaniach stwierdzono np., że dodatek alkoholu amyłowego (2% wag.) do roztworu Rokanolu NL6 o stężeniu 50 g/dm³, poprawił solubilizację oleju PAO6 około 20-sto krotnie [Pastewski 2007].

Wciąż wiele nowych typów surfaktantów nie było ocenianych pod względem ich przydatności w odolejaniu gruntów i tu być może istnieją dalsze możliwości poprawy efektywności tego procesu.

V. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie badań fizykochemicznych oraz badań wymywania syntetycznego oleju bazowego z piasku w warunkach dynamicznych jak i statycznych, można sformułować następujące wnioski:

- Biosurfaktant JBR 425 wykazał najlepszą skuteczność i sprawność obniżania napięcia na wszystkich badanych granicach faz, jak i najlepsze właściwości zwilżania powierzchni hydrofobowych. Dodatek biosurfaktantu do roztworów surfaktantów syntetycznych znacząco poprawiał właściwości adsorpcyjne i zwilżające tych roztworów.
- Roztwory badanych surfaktantów bardzo dobrze dyspergowały stosowane substancje hydrofobowe typu DANPL, a słabiej LNAPL. Najgorzej był emulgowany olej bazowy PAO6 i to niezależnie od użytego surfaktantu. W grupie surfaktantów syntetycznych o podobnej długości łańcucha węglowego (serie Rokanoli NL lub Rokanoli L), lepiej stabilizowały emulsje te związki, których wartości HLB były niższe. Najmniej stabilne, niezależnie od emulgowanej fazy organicznej, były emulsje z biosurfaktantem, a jego dodatek do roztworów surfaktantów syntetycznych pogarszał stabilność emulsji. Mając na uwadze fakt, iż w remediacji gruntu stabilność emulsji, nie jest pożądana, wpływ biosurfaktantu należy uznać za korzystny.
- Podczas przemywania zaolejonego złoża piaskowego stwierdzono, że największą efektywność wymywania oleju syntetycznego PAO uzyskano przy najniższych stężeniach surfaktantów. Niestety, zauważono, iż w niektórych przypadkach następowało gromadzenie się oleju w dolnej części złoża, co było skutkiem zatykania porów przez tworzące się emulsje.
- Kluczowymi mechanizmami odpowiedzialnymi za usuwanie oleju PAO6 z piasku, okazały się zwiększenie mobilności oraz emulgowanie zanieczyszczeń. Natomiast solubilizacja oleju PAO6 przez roztwory surfaktantów była bardzo niska i nie miała wpływu na efektywność odolejania piasku.
- Wymywanie w warunkach dynamicznych oleju bazowego PAO6, za pomocą tych samych roztworów surfaktantów co w warunkach statycznych, zwiększyło efektywność wymycia oleju niemal ośmiokrotnie i osiągało ponad 90% usunięcia.

- Najwyższą efektywność usuwania oleju PAO6 z piasku wykazał biosurfaktant, który na podstawie badań fizykochemicznych został wytypowany jako prawdopodobnie najlepszy surfaktant do tego celu. Jest to potwierdzenie przydatności badań fizykochemicznych przy opracowywaniu parametrów procesu odolejania.

Na podstawie wyników niniejszej pracy, konieczne jest uwzględnienie właściwości danego w gruncie NAPL, przy preferowaniu konkretnego mechanizmu jego usuwania. Gdy zamierza się prowadzić odolejanie gruntów z przewagą procesu mobilizacji konieczne jest uzyskanie dobrej zwilżalności i niskiego napięcia międzyfazowego w oczyszczanym układzie, a to można osiągnąć stosując niskie stężenia surfaktantów. Z kolei przy zastosowaniu roztworów o wyższym stężeniu surfaktantu, solubilizacja oraz zdolność do emulgowania odgrywać będą główną rolę w usuwaniu zanieczyszczeń hydrofobowych. Tak więc, projektując proces usuwania substancji hydrofobowej za pomocą roztworów surfaktantu, należy przede wszystkim zbadać jego właściwości fizykochemiczne w odniesieniu do całego układu jaki będzie się tworzył podczas tego procesu.

LITERATURA

- Abalos A., Pinazo A., Infante M.R., Casals M., Garcia F., Manresa A., 2001. Physicochemical and antimicrobial properties of new rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* AT10 from soybean oil refinery wastes. *Langmuir* **17**, 1367-1371.
- Abdul A.S., Gibson T.L., Ang C.C., Smith J.C., Sobczyński R.E., 1992. In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site. *Ground Water* **2**, 219-231.
- Abdul A.S., Gibson T.L., 1991. Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material. *Environ. Sci. Technol.* **4**, 665-671.
- Abriola L., Weber W.J., Prak D.J.L. Jr., Bocksteyn K.A., 2000. Solubilization rates of n-alkanes in micellar solutions of nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 476-482.
- Alexander M., *Biodegradation and bioremediation*, Academic Press. A division of Harcourt Brace & Company, 1994.
- Arashiro E.Y., Demarquette N.R., 1999. Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers. *Mat. Res.* **2**, 23-32.
- Arino S., Marchal R., Vandecasteele J.P., 1996. Identification and production of a rhamnolipid biosurfactant by a *Pseudomonas* species. *Appl. Environ. Microbiol.* **45**, 162-168.
- Aronstein B.N., Calvillo Y.M., Alexander M., 1991. Effect of surfactant at low concentrations on the desorption and biodegradation of sorbed aromatic compounds in soil. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1726-1731.
- Aronstein B.N., Alexander M., 1993. Effect of a non-ionic surfactant added to the soil surface on the biodegradation of aromatic hydrocarbons within the soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **39**, 386-390.
- Bai G., Brusseau M.L., Maier R.M., 1997. Biosurfactant enhanced removal of residual hydrocarbon from soil, *J. Cont. Hydrol.* **25**, 157-170.
- Bai G.Y., Brusseau M.L., Miller R.M., 1997b. Influence of a rhamnolipid biosurfactant on the transport of bacteria through a sandy soil. *Appl Environ Microbiol* **63**, 1866-73.
- Bai G., Brusseau M.L., Maier R.M., 1998. Influence of cation type, ionic strength, and pH on solubilization and mobilization of residual hydrocarbon by a biosurfactant. *J. Cont. Hydrol.* **30**, 265-279.
- Banat I.M., 1995. Biosurfactant production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation: a review. *Bioresour. Technol.* **51**, 1-12.
- Barathi S., Vasudevan N., 2001. Utilization of petroleum hydrocarbons by *Pseudomonas fluorescens* isolated from a petroleum-contaminated soil. *Environ. International* **26**, 413-416.
- Barkay T., Navon-Venezia S., Ron E.Z., Rosenberg E., 1999. Enhancement of solubilization and biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by the bioemulsifier Alasan. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 2697-2702.
- Battersby N.S., Morgan P., 1997. A note of the use of the CEC L-33-A-93 test to predict the potential biodegradation of mineral oil based lubricants in soil, *Chemosphere* **35**, 1773-1779.
- Beal R., Betts W.B., 2000. Role of rhamnolipid biosurfactants in the uptake and mineralization of hexadecane in *Pseudomonas aeruginosa*. *J. Appl. Microbiol.* **89**, 158-168.
- Bednarski W., Adamczak M., 1999. Biotechnologiczne metody otrzymywania związków powierzchniowo aktywnych. Część II. Synteza związków powierzchniowo aktywnych przez mikroorganizmy. *Biotechnologia* **47**, 25-44.
- Bento F.M., de Oliveira Camargo F.A., Okeke B.C., Frankenberger Jr. W.T., 2005. Diversity of biosurfactant producing microorganisms isolated from soils contaminated with diesel oil, *Microbiological Research* **160**, 249-255.
- Berselli S., Milone G., Canepa P., Gioia D., Fava F., 2004. Effects of cyclodextrins, humic substances, and rhamnolipids on the washing of a historically contaminated soil and on the aerobic bioremediation of the resulting effluents. *Biotechnol. Bioeng.* **88**, 111-120.
- Błażejowski M., Grocholski K., 1994. Zachowanie się substancji ropopochodnych w warstwie wodonośnej. Materiały konferencyjne: *Związki ropopochodne – kryteria i metodyka oceny skażenia*, Karwice, 19-33.
- Bodour A.A., Miller-Maier R.M., 1998. Application of a modified drop-collapse technique for surfactant quantitation and screening of biosurfactant-producing microorganisms. *J. Microbiol. Methods* **32**, 273-280.
- Bognolo G., Biosurfactants as emulsifying agents for hydrocarbons, *Colloids Surf. A* **152** (1999), 41-52.
- Boszczyk-Maleszak, H., Bieszkiewicz, E., Lelas, A., Dukielska, A., Kaciszczenko, J., 2000. Wpływ wybranych czynników biotycznych i abiotycznych na przebieg biodegradacji produktów naftowych w glebie. Materiały II Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Techniczne *Bioremediacja gruntów*. Wisła Jarzębata, 109-118.

- Brown M.J., Moses V., 1988. Biosurfactants for petroleum recovery. Proceedings World Conference on Biotechnology.
- Brusseau M.L., Jessup R.E., Rao P.S.C., 1991. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes. Environ. Sci. Technol. **25**, 134-142.
- Butler E.C., Hayes K.F., 1998. Micellar solubilization of nonaqueous phase liquid contaminants by nonionic surfactant mixtures: effects of sorption, partitioning and mixing. Wat. Res. **32**, 1345-1354.
- Butt H.J., Kappl M., *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VCH Verlag & Co., 2003.
- Cesare D., Smith J.A., 1994. Surfactant effects on desorption rate of nonionic organic compounds from soils to water. Rev. Environ. Contam. Toxicol. **134**, 1-29.
- Chaiko M.A., Nagarajan R., Ruckenstein E., 1984. Solubilization of single-component and binary mixtures of hydrocarbons in aqueous micellar solutions. J. Colloid Interface Sci. **99**, 168.
- Champion J.T., Gilkey J.C., Lamparski H., Retterer J., Miller R.M., 1995. Electron Microscopy of rhamnolipid (biosurfactant) morphology: effects of pH, cadmium, and octadecane. J. Colloid Interface Sci. **170**, 569-574.
- Chen G., Zhu H., 2005. lux-Marked *Pseudomonas aeruginosa* lipopolysaccharide production in the presence of rhamnolipid. Colloid Surf. B, **41**, 43-48.
- Childs J., Acosta E., Annable M.D., Brooks M.C., Enfield C.G., Harwell J.H., Hasegawa M., Knox R.C., Rao S.C., Sabatini D.A., Shiao B., Szekeres E., Wood L.A., 2006. Field demonstration of surfactant-enhanced solubilization of DNAPL at Dover Air Force Base, Delaware. J. Contam. Hydrol. **82**, 1-22.
- Costa S.G., Nitschke M., Haddad R., Eberlin M.N., Contiero J., 2006. Production of *Pseudomonas aeruginosa* LBI rhamnolipids following growth on Brazilian native oils. Process Biochemistry **41**, 483-488.
- Christofi N., Ivshina I.B., 2002. Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation. J. Appl. Microbiol. **93**, 915-929.
- Churchill P.F., Dudley R.J., Churchill S.A., 1995. Surfactant enhanced bioremediation, Waste Manage. **15**, 371-377.
- Churchill S.A., Griffin R.A., Jones L.P., Churchill P.F., 1995b. Biodegradation rate enhancement by an oleophilic fertilizer and a rhamnolipid biosurfactant. J. Environ. Qual. **24**, 19-28.
- Cort T.L., Park S.K., Wozniak C., Bielefeldt A.R., 2006. Biotreatment of surfactant flush wastewater from wood treatment soil. J. Environmental Eng. **132**, 112-119.
- Dean S.M., Jin Y., Cha D.K., Wilson S.V., Radosevich M., 2001. Phenanthrene degradation in soil co-inoculated with phenanthrene-degrading and biosurfactant-producing bacteria. J. Environ. Qual. **30**, 1126-1133.
- Desai A.J., Patel R.M., Desai J.D., 1994. Advances in the production of biosurfactants and their commercial applications. J. Sci. Ind. Res. **53**, 619-629.
- Deshpande S., Shiao B.J., Wade D., Sabatini D.A., Harwell J.H., 1990. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. Wat. Res. **33** 351-360.
- Deziel E., Le'pine F., Dennie D., Boismenu D., Mamer O.A., Villemur R., 1999. Liquid chromatography/mass spectrometry analysis of mixtures of rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* strain 57RP grown on mannitol or naphthalene. Biochim. Biophys. Acta **1440**, 244-252.
- Deziel E., Lepine F., Milot S., Villemur R., 2000. Mass spectrometry monitoring of rhamnolipids from a growing culture of *Pseudomonas aeruginosa* strain 57RP. Biochim. Biophys. Acta **1485**, 145-152.
- Duffield A.R., Ramamurthy R.S., Campanelli J.R., 2003. Surfactant enhanced mobilization of mineral oil within porous media. Water, Air, Soil Pollut. **143**, 111-122.
- Dutkiewicz, E.T., *Fizykochemia powierzchni*, Wydawnictwa Naukowe – Techniczne, Warszawa, 1998.
- Edwards K.R., Lepo J.E., Lewis M.A., 2003. Toxicity comparison of biosurfactants and synthetic surfactants used in spill remediation to two estuarine species. Mar. Pollut. Bull. **46**, 309-1316.
- Edwards D.A., Luthy R.G., Liu Z., 1991. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. Environ. Sci. Technol. **25**, 127-133.
- Farbiszewska T., Farbiszewska-Bajer J., Szpala K., 1996. Optymalizacja warunków i polowa próba biodegradacji substancji ropopochodnych. Proceedings of International Conference *Analysis and Utilisation of Oily Waste Auzo'96*, Gdańsk, 292-296.
- Fiechter A., 1992. Biosurfactants moving towards industrial application. Tibtech **10**, 208-217.
- Fountain J.C., Starr R.C., Middleton T., Beikirch M., Taylor C., Hodge D., 1996. A controlled field test of surfactant-enhanced aquifer remediation. Ground Water **34**, 910-916.
- Gannon O.K., Bibring P., Raney K., Ward J.A., Wilson D.J., Underwood J.L., Debelak K.A., 1989. Soil clean-up by in-situ surfactant flushing III Laboratory results. Separat. Sci. Technol. **14**, 1073-1094.
- Gerstl Z. (red.), *Toxic organic chemicals in porous media*, Ecological Studies vol. 73, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- Greinert H., Greinert A., Ochrona i rekultywacja środowiska glebowego, Wyd. Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra, 1999.
- Guerra-Santos L., Kapelli O., Fiechter A., 1984. *Pseudomonas aeruginosa* biosurfactant production in continuous culture with glucose as carbon source. Appl. Environ. Microbiol. **48**, 302-305.

- Guha S., Jaffé P.R., 1996. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1382-1391.
- Guha S., Jaffé P.R. 1996b. Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 605-611.
- Guha S., Jaffe P.R., Peters C.A., 1998. Solubilization of PAH Mixtures by a Nonionic Surfactant. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 930.
- Gupta D.K., Kishore K.A., 2001. Laboratory study of surfactant flushing of DNAPL in the presence of macroemulsion. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2836-2843.
- Gworek B., (red) *Technologia rekultywacji gleb*, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 2004.
- Haba E., Espuny MJ., Busquets M., Manresa A., 2000. Screening and production of rhamnolipids by *Pseudomonas aeruginosa* 47T2 NCBI 40044 from waste frying oils. *J. Appl. Microbiol.* **88**, 379-387.
- Haba E., Abalos A., Jauregui O., Espuny MJ., Manresa A., 2003. Use of liquid chromatography-mass spectroscopy for studying the composition and properties of rhamnolipids produced by different strains of *Pseudomonas aeruginosa*. *J. Surfactants Deterg.* **6**, 155-161.
- Hallmann E., Tomczak-Wandzel R., 2008. Biodegradability of synthetic and mineral base oils. *Materiały V konferencji, "Oils & Environment"* Gdańsk - przygotowywane do druku.
- Hallmann E., Tomczak-Wandzel R., Pastewski S., Mędrzycka K., 2008b. Oiled soil washing in dynamic conditions by micellar surfactants solutions and obtained effluents treatment. *Pol. J. Environ. Stud.* – zaakceptowane do druku.
- Harmen J., 2004. Landfarming of oil and PAHs contaminated dredged sediment. *Proceedings of Euro Summer School Trends in remediation of soils and sediments*, Wageningen.
- Harwell J.H., Sabatini D.A., Knox R.C., 1999. Surfactants for ground water remediation. *Colloids Surf., A* **151**, 255-268.
- Hatzinger P.B., Alexander M., 1995. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 537-545.
- Haus F., Boisel O., Junter G.A., 2004. Primary and ultimate biodegradabilities of mineral base oils and their relationships with oil viscosity. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **54**, 189-192.
- Helenius A., Simons K., 1975. Solubilization of membranes by detergents. *BioChem. Biophys. Acta* **415**, 29-79.
- Helvacı S.S., Peker S., Özdemir G., 2004. Effect of electrolytes on the surface behavior of rhamnolipids R1 and R2. *Colloids Surf., B* **35**, 225-233.
- Herman D.C., Zhang Y., Miller R.M., 1997. Rhamnolipid (biosurfactant) effects on cell aggregation and biodegradation of residual hexadecane under saturated conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**, 3622-3627.
- Holmberg, K., *Handbook of Applied surface and colloid chemistry*, John Wiley & Sons, LTD, Vol.1 i 2, 2001.
- Holmberg, K., 2001b. Natural surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 148-159.
- Hua Z., Chen J., Lun S., Wang X., 2003. Influence of biosurfactants produced by *Candida antarctica* on surface properties of microorganism and biodegradation of n-alkanes. *Wat. Res.* **37**, 4143-4150.
- Instrukcja obsługi aparatu do dejonizacji wody typu D4700 NANOpure Bioresearch Deionization system firmy BARNSTEAD.
- Instrukcja obsługi aparatu Turbiscan Tlab Expert.
- Isaacson P.J., Frink C.R., 1984. Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: the role of sediment organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 43-48
- Ishigami Y., Gama Y., Nagahora H., 1987. The pH-sensitive conversion of molecular aggregated of rhamnolipid biosurfactant. *Chem. Lett.* **5**, 763-766
- Ishigami Y., Gama Y., Ischii F., Kook Choi Y., 1993. Colloid chemical effect of polar head moieties of a rhamnolipid-type biosurfactant. *Langmuir* **9**, 1634-6.
- Jain V., Demond A.H., 2002. Conductivity reduction due to emulsification during surfactant enhanced-aquifer remediation. 1. Emulsion transport. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 5426-5433.
- Jain D.K., Collins-Thompson D.L., Lee H., Trevors J.T., 1991. A drop-collapsing test for screening surfactant-producing microorganisms. *J. Microbiol. Methods* **13**, 271-279.
- Jarvis F.G., Johnson M.J., 1949. A glycolipid by *Pseudomonas aeruginosa*. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 4124-4126.
- Jonge H., Freijer J., Verstraten J., Westerveld J., Wielen F., 1997. Relation between bioavailability and fuel oil hydrocarbon composition in contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 771-775.
- Karty produktów firmy „Rokita”, Brzeg Dolny.
- Khan F.I., Husain H., Hejazi R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *J. Environ. Manage.* **71**, 95-122.
- Klimiuk E., Łebkowska M., *Biotechnologia w Ochronie Środowiska*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.
- Kołwzan B., *Bioremediacja gleb skażonych produktami naftowymi wraz z oceną ekotoksologiczną*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.

- Kołwzan B., 2002. Rola mikroorganizmów w oczyszczaniu gruntów skażonych produktami naftowymi. *Prz. Komunalny* **11**, 144-145.
- Kołwzan B., 2002b. Application of bacterial preparation for degradation of petroleum products in soil. *Proceedings of 3rd International Conference OIL POLLUTION, Prevention, Characterization, Clean Technology*, Gdańsk, 17-23.
- Kołwzan B., Karpenko E., Vidanova-Martishin R., Śliwka E., Grabas K., 2003. Influence of biosurfactants on biodegradation of petroleum hydrocarbons. *Proceedings of Scientific conference Surfactants and dispersed systems in theory and practise*, Polanica Zdrój.
- Kosaric N., *Biosurfactants and biotechnology*, Marcel Dekker, New York 1987.
- Kostecki P.T., Calabrese E.J., in: *Petroleum contaminated soils. Remediation techniques, environmental fate, risk assessment*, Lewis Publishers, Chelsea 1988.
- Kwok D.Y., Vollhardt D., Miller R., Li D., Neumann A.W., 1994. Axisymmetric drop shape analysis as a film balance. *Colloids Surf.*, A, **88**, 51.
- Laha S., Luthy R.G., 1991. Inhibition of phenantrene mineralization by nonionic surfactants in soil-water systems. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1920-1930.
- Leser M.E., Luisi P.L., 1990. Application of reverse micelles for the extraction of amino acids and proteins. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **44**, 270-282.
- Li I.L., Chen B.H., 2002. Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbon by nonionic surfactants. *Chem. Eng. Sci.* **57**, 2825-2835.
- Li Q., Kang C., Wang H., Liu C., Zhang C., 2002. Application of microbial enhanced oil recovery technique to Daqing Oilfield. *Biochem. Engin. J.* **11**, 197-199.
- Lowe D.F., Oubre C.L., Ward C.H., *Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation. A Technology Practices Manual*, Lewis Publishers, 2000.
- Łazarczyk E., Pawłusewicz A., 2008. Badanie podatności na biodegradację wybranych emulgatorów acylopropylenoglikolowych, acyloetylenoglikolowych, acyloglicerolowych, Praca magisterska, Promotor – Tomczak-Wandzel R., Gdańsk.
- Łebkowska M., 2004. Biologiczne związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie do oczyszczania gruntów z produktów naftowych. *Biotechnologia* **64**, 45-53.
- Maier R.M., Soberon-Chavez G., 2000. *Pseudomonas aeruginosa* rhamnolipids: biosynthesis and potential applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **54**, 525-633.
- Malina G., Szczepański A., 1994. *Likwidacja zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi w środowisku wodno-gruntowym*, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.
- Marchesi J.R., Russell N.J., White G.F., House W.A., 1991. Effects of surfactant adsorption and biodegradability on the distribution of bacteria between sediments and water in a freshwater microcosm. *Appl. Environ. Microbiol.* **57**, 2507- 2513.
- Margesin R., Schinner F., 1998. Low-temperature bioremediation of a waste water contaminated with anionic surfactants and fuel oil. *Appl Microbiol. Biotechnol.* **49**, 482-486.
- Mata-Sandoval J.C., Karns J., Torrents A., 1999. HPLC method for the characterization of rhamnolipids mixtures produced by *Pseudomonas aeruginosa* UG2 on corn oil. *J. Chromatogr. A* **864**, 211-220.
- Mercade M.E., Manresa A., Robert M., Espuny M.J., De Andres C., Guinea J., 1993. Olive oil mill effluent (OOME). New substrate for biosurfactant production. *Bioresour. Technol.* **43**, 1-6.
- Mittal K.L., Lindman B., *Surfactants in Solution*, Plenum Press, Vol. 3, 1984.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., 2001. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Eng. Geol.* **60**, 371-380.
- Mulligan C.N., 2005. Environmental application for biosurfactants. *Environ. Pollut.* **133**, 183-198.
- Muratova A.Y., 1999. Biodegradation of heavy oil fractions. *Proceedings of 2nd International Conference Analysis and Utilization of Oily Wastes AUZO'99: Environmental Technology for Oil Pollution*, Jurata, 46-49.
- Nagarajan R., 1996. Solubilization in aqueous solutions of amphiphiles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1**, 391.
- Neu T.R., 1996. Significance of bacterial surface-active compounds in interaction of bacteria with interfaces. *Microbiol. Rev.* **60**, 151-166.
- Neyens E., Baeyens J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazardous Mat. B98*, 33-50.
- Nguyen T.T., Youssef N.H., McInerney M.J., Sabatini D.A., 2008. Rhamnolipid biosurfactant mixtures for environmental remediation. *Water Res.* **42**, 1735-1743.
- Nitschke M., Costa S.G., Contiero J., 2005. Rhamnolipid surfactants: An update on the general aspects of these remarkable biomolecules. *Biotechnol. Prog.* **21**, 1593-1600.
- Noordman W.H., Janssen D.B., 2002. Rhamnolipid stimulates uptake of hydrophobic compounds by *Pseudomonas aeruginosa*. *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 4502-4508.

- OECD, 1992d. Ready Biodegradability: Closed Bottle Test. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) guideline for testing of chemicals, No. 301D
- Okuda I., McBride J.F., Gleyzer S.N., Miller C.T., 1996. Physicochemical transport processes affecting the removal of residual DNAPL by nonionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1852-1860.
- Ottosen L., 2004. Electro-remediation of heavy metal contaminated soil. *Proceedings of Euro Summer School Trends in remediation of soils and sediments*, Wageningen.
- Özdemir G., Peker S., Helvacı S.S., 2004. Effect of pH on the surface and interfacial behaviour of rhamnolipids R1 and R2. *Colloids Surf., A*. **234**, 135-143.
- Özdemir G., Malayoglu U., 2004b. Wetting characteristics of aqueous rhamnolipids solutions. *Colloids Surf., B*. **39**, 1-7.
- Palmroth M.R.T., Langwaldt J.H., Aunola T.A., Goi A., Puhakka J.A., Tuhkanen T.A., 2006. Treatment of PAH-contaminated soil by combination of Fenton's reaction and biodegradation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **81**, 598-607.
- Panchenko L., Turkoskaya O., Volkov M., Muratova A., Dubrovskaya Y., Pleshakova Y., Pozdnyakova N., 2002. Large-scale in-situ bioremediation of oil-slime. *Proceedings of 3rd International Conference OIL POLLUTION, Prevention, Characterization, Clean Technology*, Gdańsk, 9-16.
- Paraszkiewicz K., Długoński J., 2003. Biosurfaktanty drobnoustrojowe synteza i zastosowanie, *Biotechnologia* **63**, 82-91.
- Parra J.L., Guinea J., Manresa A., Robert M., Mercade M.E., Comelles F., Bosch M.P., 1989. Chemical characterization and physicochemical behavior of biosurfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **66**, 141-145.
- Pastewski S., Hallmann E., Doliwa D., Mędrzycka K., 2005. The effect of surfactant composition on solubilization and emulsification of hydrophobic soil pollutants. *Materiały IV konferencji, "Oils & Environment"*, Gdańsk, 144-151.
- Pastewski S., Hallmann E., Mędrzycka K., 2006. Physicochemical aspects of surfactants and biosurfactants application in soil remediation. *Environ. Eng. Sci.* **23**, 579-588.
- Pastewski S., Hallmann E., Mędrzycka K., 2006b. Właściwości solubilizujące i emulgujące surfaktantów niejonowych w kontekście remediacji gruntów. *Przem. Chem.* **85**, 1346-1348.
- Pastewski S., Dobkowska A., 2007. Micellar solubilization of mineral and synthetic oils in nonionic surfactant solutions. *Proceedings of Scientific conference "SURUZ 2007 "Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice"*, Zamek Książ, 481.
- Pastewski S., Hallmann E., Mędrzycka K., 2007b. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil by surfactants and biosurfactants solutions flushing. *Pol. J. Environ. Stud.* **16**, 386-391.
- Patel R.M., Desai A.J., 1997. Biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* GS3 from molasses. *Lett. Appl. Microbiol.* **25**, 91-94.
- Penfold J., Staples E., Cummins P.G., 1992. The study of nonionic surfactant micelles by small angle neutron scattering. *Physica B* **180-181**, 537-538.
- Pennell K.D., Abriola L.M., Weber W.J., 1993. Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2332.
- Pennell K.D., Pope G.A., Abriola L.M., 1996. Influence of viscous and buoyancy forces on the mobilization of residual tetrachloroethylene during surfactant flushing. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1328-1335.
- Pennell K.D., Adinolfi A.M., Abriola L.M., Diallo M.S., 1997. Solubilization of dodecane, tetrachloroethylene and 1,2-dichlorobenzene in micellar solutions of ethoxylated nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1382
- Piechowiak K., Kaczorek E., Olszanowski A., 2000. Wpływ słabego pola elektrycznego na biodegradację ropopochodnych w gruncie. *Materiały II Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Techniczne Bioremediacja gruntów*, Wisła Jarzębata, 119-130.
- Piechowiak K., Olszanowski A., 2002. Wpływ biosurfaktantów i surfaktantów syntetycznych w obecności słabego pola elektrycznego na migrację bakterii i biodegradację zanieczyszczeń w gruncie. *Materiały III Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Techniczne Bioremediacja gruntów*, Wisła Jarzębata, 13-21.
- Piechowiak K., Olszanowski A., 2002b. Application of electric field and surfactants to enhance bacteria mobility and hydrocarbon biodegradation in soil. *Proceedings of 3rd International Conference OIL POLLUTION, Prevention, Characterization, Clean Technology*, Gdańsk, 24-30.
- Piekarska K., Kołwzan B., Traczewska T.M., 2000. Zastosowanie metod biologicznych do prognozowania biodegradacji substancji ropopochodnych w gruntach. *Materiały II Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Techniczne Bioremediacja gruntów*, Wisła Jarzębata, 89-99.
- Pleshakova Y.V., Pozdnyakova N.N., Turkovskaya O.V., 2002. Stimulation of indigenous hydrocarbon-oxidizing microflora in oil-contaminated soil. *Proceedings of 3rd International Conference OIL POLLUTION, Prevention, Characterization, Clean Technology*, Gdańsk, 46-52.
- Plaža G.A., Zjawiony I., Banat I.M., 2006. Use of different methods for detection of termophilic biosurfactant producing bacteria from hydrocarbon-contaminated and bioremediated soils. *J. Pet. Sci. Eng.* **50**, 71-77.

- Plaža G.A. *Bioremediacja gruntów zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi z terenu rafinerii metodą biopryzmy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
- PN-68/C-04019:1968. Wyznaczanie lepkości dynamicznej za pomocą wiskozymetru Höpplera.
- PN-C-04578-03:1974. Woda i ścieki. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową.
- PN-86/C-04573.01 Substancje ekstrahujące się rozpuszczalnikami (oleje), zawartość w wodzie i ściekach-metoda wagowa.
- PN-ISO-7875-2:2002. Jakość wody. Oznaczenie surfaktantów niejonowych z zastosowaniem odczynnika Dragendorffa.
- PN-EN ISO 10707:2002. Jakość wody. Oznaczanie "całkowitej" tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym. Metoda oznaczania biochemicznego zapotrzebowania tlenu (test zamkniętych butelek).
- PN-EN ISO 10634:2001. Jakość wody. Wytyczne dotyczące przygotowania i obróbki słabo rozpuszczalnych związków organicznych w celu oceny ich biodegradacji w środowisku wodnym.
- Pornsunthornatawee O., 2008. Wongpanit P., Chavadej S., Abe M., Rujiravanit R., Structural and physicochemical characterization of crude biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* SP4 isolated from petroleum-contaminated soil. *Bioresour. Technol.* **99**, 1589-1595.
- Poulsen MM., Kueper BH., 1992. A field experiment to study the behaviour of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 889-895.
- Prager J.C. (red), *Environmental contaminant reference databook, vol. I*, Van Nostrand Reinhold, New York 1995.
- Prak D.J.L., Pritchard P.H., 2002. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Wat. Res.* **36**, 3463-3472.
- Providenti M.A., Flemming C.A., Lee H., Trevors J.T., 1995. Effect of addition of rhamnolipid biosurfactants or rhamnolipid-producing *Pseudomonas aeruginosa* on phenanthrene mineralization in soil slurries. *FEMS Microb. Ecol.* **17**, 15-26.
- Rahman K.S.M., Rahman T.J., McClean S., Marchant R., Banat I.M., 2002. Rhamnolipid biosurfactant production by strains of *Pseudomonas aeruginosa* using low-cost raw materials. *Biotechnol. Prog.* **18**, 1277-1281.
- Rahman K.S.M., Rahman T.J., Kourkoutas Y., Petsas I., Marchant R., Banat I.M., 2003. Enhanced bioremediation of n-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients. *Bioresource Technol.* **90**, 159-168.
- Ramsburg C.A. Pennell K.D., Kibbey T.C.G., Hayes K.F., 2003. Use of a surfactant-stabilized emulsion to deliver 1-butanol for density-modified displacement of trichloroethene. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4246-4253.
- Rendell N.B., Taylor G.W., Somerville M., Todd H., Wilson R., Cole J., 1990. Characterization of *Pseudomonas* rhamnolipids. *Biochim. Biophys. Acta* **1045**, 189-193.
- Riis V., Brandt M., Miethe D., Babel W., 2000. Influence of special surfactants on the microbial degradation of mineral oils. *Chemosph.* **41**, 1001-1006.
- Robert M., Mercade M.E., Bosch M.P., Parra J.L., Espiny M.J., Manresa M.A., Guinea J., 1989. Effect of the carbon source on biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* 44T1. *Biotechnol. Lett.* **11**, 871-874.
- Robinson K.G., Ghosh M.M., Shi Z., 1996. Mineralization enhancement of non-aqueous phase and soil-bound PCB using biosurfactant. *Wat. Sci. Technol.* **7-8**, 303-309.
- Ron E.Z., Rosenberg E., 2002. Biosurfactants and oil bioremediation. *Curr. Opin. Biotechnol.* **13**, 249-252.
- Rosen M.J., Mathias J.H., Davenport L., 1999. Aberrant aggregation behavior in cationic gemini surfactants investigated by surface tension, interfacial tension. and fluorescence methods, *Langmuir* **15**, 7340-7346.
- Rosen M.J., Murphy D.S., 1988. Effect of nonaqueous phase on interfacial properties of surfactants. 1. Thermodynamics and interfacial properties of a zwitterionic surfactants in hydrocarbon/water systems. *J. Phys. Chem.* **92**, 2870-2873.
- Rosen M.J., Murphy D.S., 1991. Effect of nonaqueous phase on interfacial properties of surfactants. 2. Individual and mixed nonionic surfactants in hydrocarbon/water system. *Langmuir* **7**, 2630-2635.
- Rosen M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, A Wiley Interscience Publication, 1978.
- Rosenberg E., Ron E.Z., 1997. Biosurfactants: microbial polymeric emulsifiers. *Curr. Opin. Biotechnol.* **8**, 313-316.
- Rotenberg Y., Boruvka L., Neuman A.W., 1983. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **93**, 169-183.
- Roy D., Kommalapati. R., Mandava SS., Valsaraj KT., Constant WD., 1997. Soil washing potential of a natural surfactant. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 670-675.
- Rulkens W., 2004. Treatment of polluted sediments: an introduction. *Proceedings of Euro Summer School Trends in remediation of soils and sediments*, Wageningen.

- Rychlicki S. (red.) Metody usuwania zanieczyszczeń węglowodorowych ze środowiska gruntowo-wodnego, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2006.
- Rzychoń D., Worsztynowicz A., Adamski M., Iwaszenko S., Ulfing K., Łukasik K., Tien A., 2000. Bioremediacja gleby zanieczyszczonej ropopochodnymi w obecności związków powierzchniowo czynnych. Materiały II Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Techniczne *Bioremediacja gruntów*, Wisła Jarzębata, 183-193.
- Sabatini D.A., Knox R.C., Harwell J.H., Wu B., 2000. Integrated design of surfactant enhanced DNAPL remediation: efficient supersolubilization and gradient systems. *J. Contam. Hydrol.* **45**, 99-121.
- Santa Anna L.M., Soriano A.U., Gomes A.C., Menezes E.P., Gutarra M.L.E., Freire D.M.G., Pereira N Jr., 2007. Use of biosurfactant in the removal of oil from contaminated sandy soil. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82**, 687-691.
- Sar N., Rosenberg E., 1983. Emulsifier production by *Acinetobacter calcoaceticus* strains. *Curr. Microbiol.* **9**, 309-314.
- Schippers C., Geßner K., Müller T., Scheper T., 2000. Microbial degradation of phenanthrene by addition of a sophorolipid mixture. *J. Biotechnol.* **83**, 189-198.
- Sim L., Ward O.P., Li Z.Y., 1997. Production and characterization of a biosurfactant isolated from *Pseudomonas aeruginosa* UW-1. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **19**, 232-238.
- Smreczak B., Maliszewska-Kordybach B., 2002. Wstępne badania nad oznaczaniem biodostępnej frakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach zanieczyszczonych tymi związkami. Materiały III Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Techniczne *Bioremediacja gruntów*, Wisła Jarzębata, 5-12.
- Soma J., Papadopoulos K.D., 1997. Deposition of oil-in-water emulsions in sand beds in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1040-1045.
- Song B., Springer J., 1996. Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing 1. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 77-91.
- Steinberg S.M., Pignatello J.J., Sawhney B.L., 1987. Persistence of 1,2-dibromomethane in soils: entrapment in intraparticle micropores. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1201-1208.
- Surygała, J., *Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2001.
- Surygała J., Śliwka E., 2002. Oil Spill Hazards in Poland. Proceedings of 3rd International Conference OIL POLLUTION, Prevention, Characterization, Clean Technology, Gdańsk, 134-138.
- Surygała, J., *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*, Oficyna wydawnicza PWN, Wrocław 2000.
- Suzuki S., Green P.G., Bumgarner R.E., Dasgupta S., Goddard W.A., Blake G., 1992. Benzene forms hydrogen bonds with water. *Science* **257**, 942-945.
- Tanford C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*, 2nd. ed.; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- Tiehm A., 1994. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants. *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, 258-263.
- Tongcumpou C., Acosta E., Quencer L., Joseph A., Scamehorn J., Sabatini D., Yanumet N., Chavadej S., 2005. Microemulsion formation and detergency with oily soils: III. performance and mechanisms. *J. Surfactants and Detergents* **8**, 147.
- Tschui M., Brunner P.H., 1985. Die Bildung von 4-Nonylphenol aus 4-Nonylphenolmono- und-diethoxylat bei der Schlammfäulung. *Vom Wasser* **65**, 9-19.
- Urum K., Pekdemir T., Copur M., 2004. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. *J. Colloid Interface Sci.* **276**, 456-464.
- Urum K., Pekdemir T., 2004b. Evaluation of biosurfactant for crude oil contaminated soil washing. *Chemosph.* **57**, 1139-1150.
- Urum K., Grigson S., Pekdemir T., McMenamy S., 2006. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosph.* **62**, 1403-1410.
- Van Dyke M.I., Couture P., Brauer M., Lee H., Trevors J.T., 1993. *Pseudomonas aeruginosa* UG2 rhamnolipid biosurfactant: structural characterization and their use in removing hydrophobic compounds from soil. *Can. J. Microbiol.* **39**, 1071-1078.
- van Loosdrecht M.C., 1990. Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiol. Rev.* **54**, 75-87.
- Vazquez-Duhalt F., Marquez-Rocha E., Ponce A.F., Viana M.T., 2006. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. *Appl. Ecol. Environ. Res.* **4**, 1-25
- Verschueren K. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1983.
- Vivek J., 2002. Demond A.H., Conductivity reduction due to emulsification during surfactant enhanced-aquifer remediation. 2. Formation of emulsion in situ. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 5434-5440.
- Volkering F., Breure J.G., Andel J.G., Rulkens W.H., 1995. Influence of nonionic surfactants on bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl. Env. Microbiol.* **61**, 1699-1705.

- Volkerling F., Breure A.M., Rulkens W.H., 1998. Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. *Biodegradation* **8**, 401-417.
- Wagner F., 1988. Strategies for biosurfactant production. *Proceedings World Conference on Biotechnology*.
- Warchołowska T., 1999. Analiza zdarzeń mogących spowodować nadzwyczajne zagrożenia środowiska w 1998 r. informacja GIOŚ, Warszawa.
- Wawrzacz B., 1998. Wpływ oddziaływań cząstek mineralnych z fazą olejową na efektywność oczyszczania zaolejonych gruntów. Praca doktorska, Promotor – Hupka J., Gdańsk.
- Wei Y-H., Chou C-L., Chang J-S., 2005. Rhamnolipid production by indigenous *Pseudomonas aeruginosa* J4 originating from petrochemical wastewater. *Biochem. Eng. J.* **27**, 146-154.
- West C., Harwell J.H., 1992. Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 2324-2330.
- Willumsen P.A., Karlson U., Pritchard P.H., 1998. Response of fluoranthene-degrading bacteria to surfactants. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **50**, 475-483.
- Wu S-C., Gschwend P.M., 1986. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 717-725.
- Xie Y., Li Y., Ye R., 2005. Effect of alcohols on the phase behavior of microemulsions formed by a biosurfactant – rhamnolipid. *J. Dispers. Sci. Technol.* **26**, 455-461.
- Yeh C.K., Peng S., Hsu L., 2002. Co-surfactant of ethoxylated sorbitan ester and sorbitan monooleate for enhanced flushing of tetrachloroethylene. *Chemosph.* **49**, 421-430.
- Youssef N.H., Nguyen T.T., Sabatini D.A., McInerney M.J., 2007. Basis for formulation biosurfactant mixtures to achieve ultra low interfacial tension values against hydrocarbons. *J Ind Microbiol Biotechnol* **34**, 497-507.
- Yoshimura K., 1986. Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **63**, 1590–1596.
- Zabłocka-Godlewska E., Miksch K., 2002. Efekty zastosowania biopreparatów naturalnych i komercyjnych w bioremediacji gruntów zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi. Materiały III Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Techniczne *Bioremediacja gruntów*, Wisła Jarzębata, 23-31.
- Zadroga B., Olańczuk-Nayman K., *Ochrona i Rekultywacja podłoża gruntowego. Aspekty geotechniczno-budowlane*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2001.
- Zhang C., Valsaraj K.T., Constant D.W., Roy D., 1999. Aerobic biodegradation kinetics of fouranionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations (cmcs). *Wat. Res.* **33**, 115-124.
- Zhang Y., Maier W.J., 1999. Effect of a *Pseudomonas* rhamnolipid biosurfactant on cell hydrophobicity and biodegradation of octadecane. *Appl. Environ. Microbiol.* **60**, 2101-2106.
- Zhang Y., Maier W.J., 1992. Enhanced octadecane dispersion and biodegradation by a *Pseudomonas* rhamnolipid surfactant (biosurfactant). *Appl. Environ. Microbiol.* **58**, 3276-3282.
- Zhang Y., Miller R.M., 1995. Effect of rhamnolipid (biosurfactant) structure on solubilization and biodegradation of n-alkanes. *Appl. Environ. Microbiol.* **6**, 2247-2251.
- Zhao B., Zhu L., 2006. Solubilization of DNAPLs by mixed surfactant: Synergism and solubilization capacity. *J. Hazard. Mater.* **B136**, 513–519.
- Zhao B., Chen X., Zhu K., Zhu L., 2007. Micellar solubilization of TCE and PCE by mixed surfactant: Effects of surfactant partitioning and DNAPL mixing. *Colloids Surf., A.* **296**, 167–173
- Zheng Z., Obbard J.F., 2002. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system. *Water Res.* **36**, 2667-2672.
- Zhou M., Rhue R.D., 2000. Screening commercial surfactants suitable for remediation DNAPL sources zones by solubilization. *Environ Sci Technol* **34**, 1985-1990.
- Zhou W., Zhu L., 2004. Solubilization of pyrene by anionic–nonionic mixed surfactants. *J.Hazard. Mater.* **B109**, 213–220.
- Zieliński R., *Surfaktanty – towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2000.
- Zieliński S., *Skażenia chemiczne w środowisku*. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2000.
- Zimoch J., 1999. Aktywność powierzchniowa wąskofrakcyjnych oksyetylatów alkoholi i ich mieszanin z anionowymi surfaktantami, Praca doktorska. Promotor – Szymanowski J., Kędzierzyn-Koźle.

STRESZCZENIE

Praca dotyczy wykorzystania badań fizykochemicznych do określenia efektywności i skuteczności odolejania gruntu metodą przemycania.

W części literaturowej przedstawiono zarys wiedzy na temat mechanizmów usuwania substancji hydrofobowych z gruntu za pomocą roztworów surfaktantów. Omówiono wpływ biosurfaktantów oraz surfaktantów syntetycznych na takie procesy jak: biodegradacja i emulgowanie zanieczyszczeń, solubilizacja przez roztwory micelarne oraz migracja zanieczyszczeń w gruncie. Szczególną uwagę zwrócono na pozytywny wpływ biosurfaktantu na efektywność procesu wymywania oleju z gruntu w warunkach *in-situ*.

W części doświadczalnej podjęto próbę znalezienia zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi roztworów surfaktantów a efektywnością procesu odolejania piasku zanieczyszczonego syntetycznym olejem bazowym PAO6.

Badania właściwości fizykochemicznych roztworów wybranych surfaktantów oparto na pomiarze napięć powierzchniowych i międzyfazowych na granicy faz woda/dodekan i woda/PAO6, badaniu zwilżania tymi roztworami powierzchni pokrytej substancją hydrofobową, zbadaniu efektywności dyspergowania fazy organicznej w tych roztworach oraz badaniu stabilności powstałych emulsji. Wskazano przydatność metody „drop-collapse” do oceny zwilżalności hydrofobowej powierzchni przez roztwory surfaktantów.

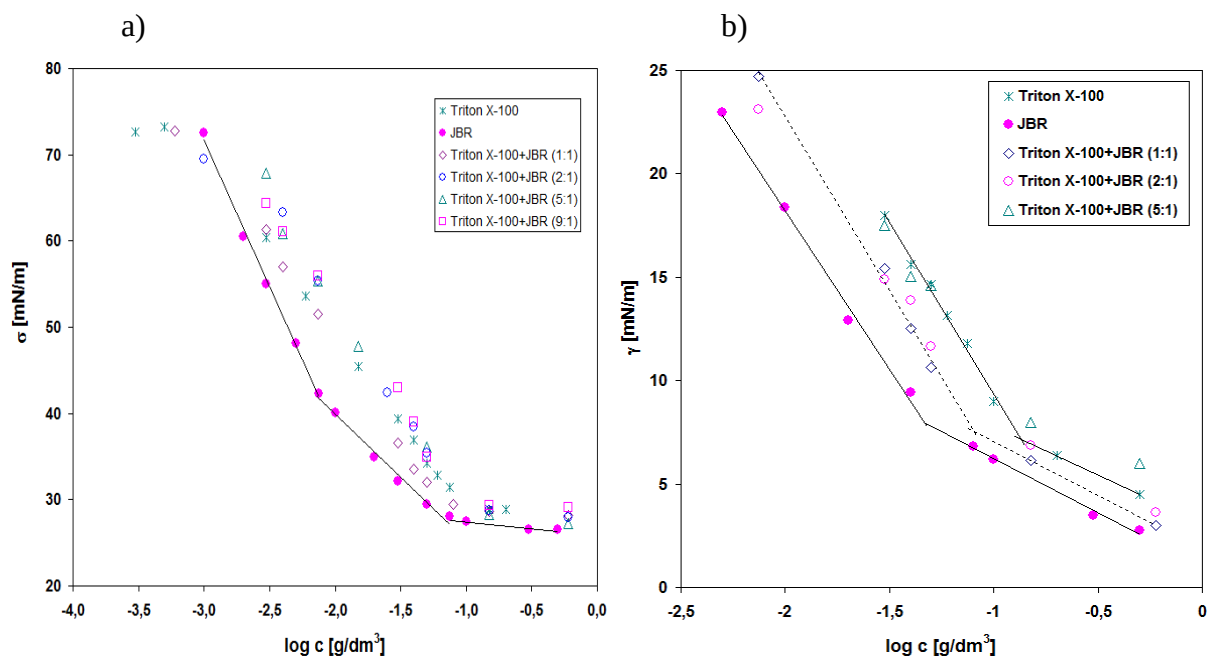
Do badań wytypowano sześć surfaktantów syntetycznych (Rokanole L7, L10, NL6, NL6 i NL8, oraz Triton X-100), jeden biosurfaktant (JBR 425) a także mieszaniny surfaktantów syntetycznych z biosurfaktantem.

Na podstawie badań fizykochemicznych oraz późniejszych doświadczeń wymywania oleju zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych, stwierdzono, że dominującym mechanizmem w usuwaniu oleju PAO6 było zwiększenie mobilności oleju w złożu piaskowym oraz emulgowanie tego oleju w roztworach surfaktantów. Zaobserwowano, że efektywność wymywania oleju zależy od stężenia roztworów surfaktantów.

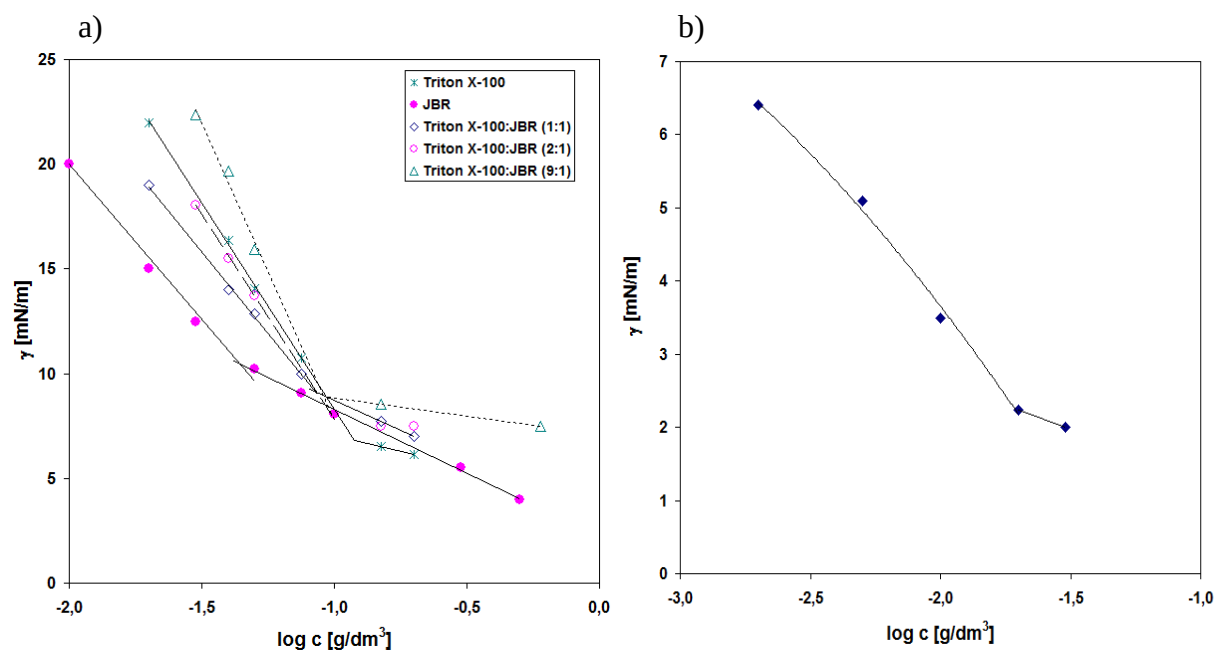
Wykazano przydatność badań fizykochemicznych do interpretowania wyników badań remediacyjnych w warunkach *in-situ* oraz do opracowania składu roztworów surfaktantów do usuwania konkretnego zanieczyszczenia hydrofobowego. Wykazano też, że wyniki badań fizykochemicznych będą przydatne przy opracowywaniu technologii unieszkodliwiania ścieków powstających podczas odolejania gruntów.

ANEKS

Izotermy napięć powierzchniowych i międzyfazowych

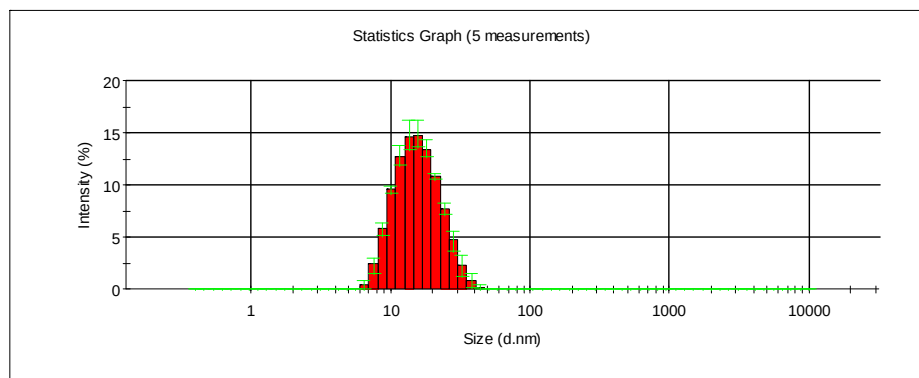


Rys. 82. Izotermy napięcia powierzchniowego na granicy woda/powietrze (a) oraz na granicy woda/ dodekan (b) wodnych roztworów Tritonu X-100, JBR oraz ich mieszanin o różnych stosunkach wagowych.

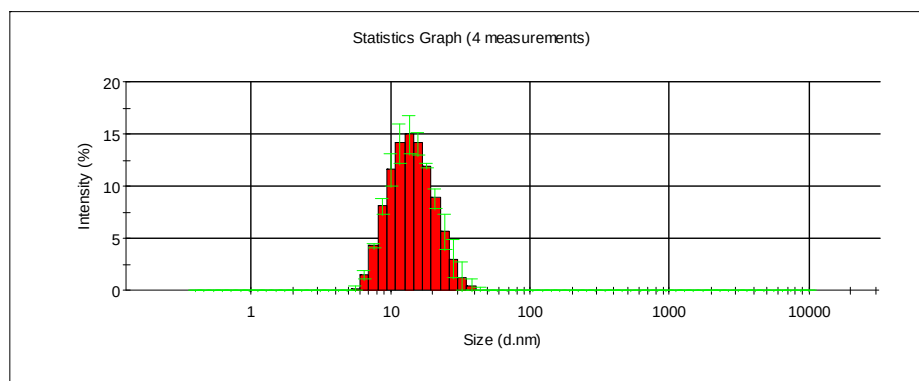


Rys. 83. Izotermy napięcia międzyfazowego: a) na granicy woda/PAO wodnych roztworów Tritonu X-100, JBR oraz ich mieszanin o różnych stosunkach wagowych; b) na granicy woda/SAE 30/95 wodnych roztworów JBR.

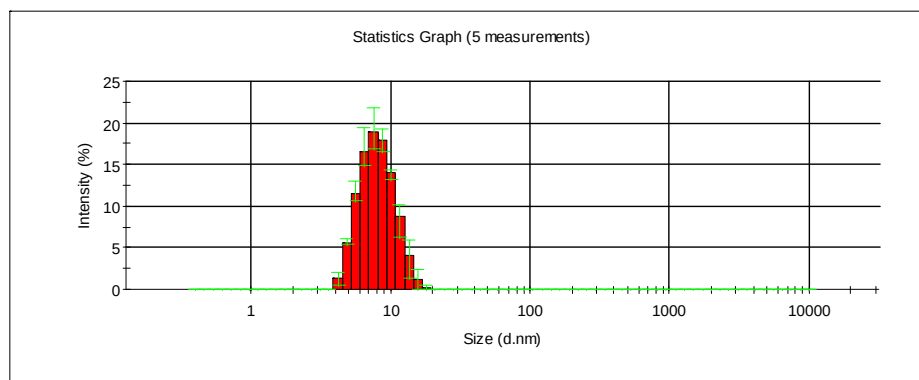
Badania wielkości micel



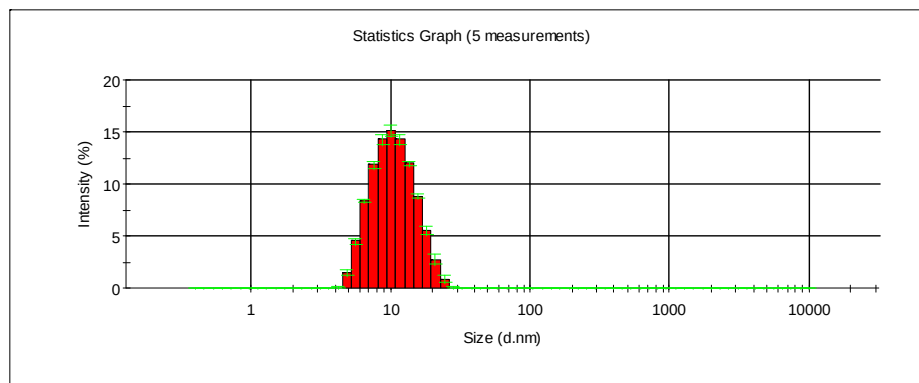
Rys. 84. Rozkład wielkości średnicy micel Rokanolu L7 o stężeniu 10 g/dm^3 . Średnia średnica miceli – $14,7 \text{ nm}$.



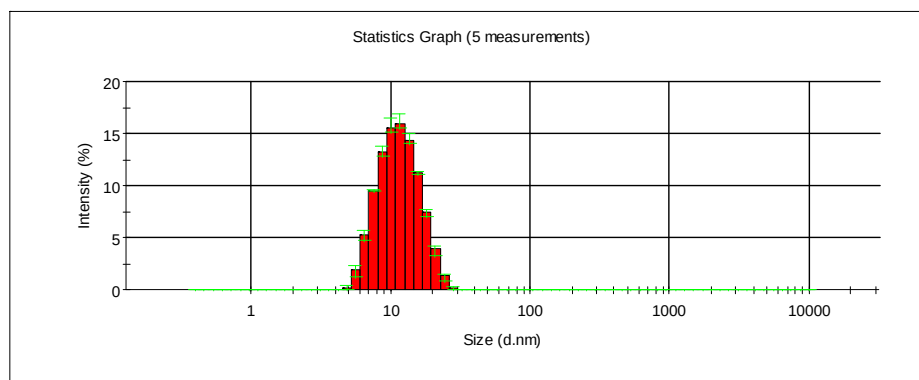
Rys. 85. Rozkład wielkości średnicy micel Rokanolu L7 o stężeniu 5 g/dm^3 . Średnia średnica miceli – $14,1 \text{ nm}$.



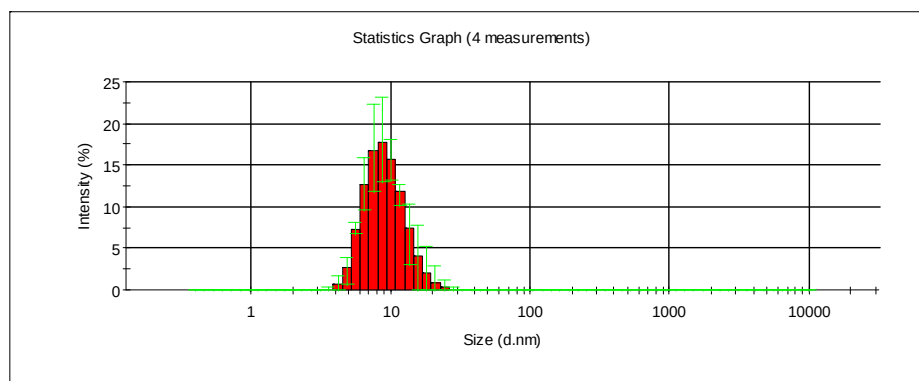
Rys. 86. Rozkład wielkości średnicy micel Rokanolu L10 o stężeniu 5 g/dm^3 . Średnia średnica miceli – $8,0 \text{ nm}$.



Rys. 87. Rozkład wielkości średnicy micel Rokanolu NL6 o stężeniu 5 g/dm³. Średnia średnica miceli – 9,8 nm.



Rys. 88. Rozkład wielkości średnicy micel Rokanolu NL6 o stężeniu 50 g/dm³. Średnia średnica miceli – 10,8 nm.



Rys. 89. Rozkład wielkości średnicy micel Tritonu X-100 o stężeniu 5 g/dm³. Średnia średnica miceli – 14,5 nm.

Badanie zwilżalności powierzchni hydrofobowej

Tabela 21. Funkcje aproksymujące i ich współczynniki korelacji dla określonego przedziału stężeń roztworów surfaktantów, zwilżających powierzchnie pokryte dodekanem

Surfaktant	Zakres stężeń [g/dm ³]	Funkcja aproksymująca	Współczynnik korelacji
L7	0,0005÷0,005	$y = 0,0817x + 2,2184$	0,9953
	0,01÷1	$y = 0,7275x + 3,6357$	0,9971
JBR	0,0005÷0,01	$y = 0,0665x + 2,1488$	0,9892
	0,02÷0,2	$y = 0,5806x + 3,0925$	0,9959
NL6	0,0003÷0,003	$y = 0,0698x + 2,1538$	0,9882
	0,006÷0,1	$y = 0,2455x + 2,5717$	0,9958
	0,2÷0,5	$y = 1,1291x + 3,2379$	0,9999

Tabela 22. Funkcje aproksymujące i ich współczynniki korelacji dla określonego przedziału stężeń roztworów Rokanoli, zwilżających powierzchnie pokryte olejem PAO6

Surfaktant	Zakres stężeń [g/dm ³]	Funkcja aproksymująca	Współczynnik korelacji
L7	0,0005÷0,005	$y = 0,0785x + 2,1319$	0,9935
	0,01÷0,05	$y = 0,4029x + 2,8027$	0,9939
	0,1÷1	$y = 1,0961x + 3,485$	0,9983
L10	0,0003÷0,006	$y = 0,1065x + 2,3025$	0,9957
	0,01÷0,05	$y = 0,2669x + 2,6619$	0,9935
	0,1÷1	$y = 0,5245x + 2,9759$	0,9983
NL8	0,005÷0,01	$y = 0,1203x + 2,2211$	0,9999
	0,03÷0,3	$y = 0,188x + 2,3257$	0,9987
	0,4÷1	$y = 1,3027x + 2,8925$	0,9802
NL6	0,0003÷0,003	$y = 0,0701x + 2,128$	0,9969
	0,006÷0,1	$y = 0,2462x + 2,5368$	0,9946
	0,2÷0,5	$y = 1,1556x + 3,2075$	1
NL5	0,0005÷0,005	$y = 0,0698x + 2,1298$	0,9988
	0,0075÷0,1	$y = 0,2873x + 2,6328$	0,9981
	0,15÷0,5	$y = 0,8623x + 3,1559$	0,9994
JBR	0,0005÷0,005	$y = 0,05x + 2,075$	1
	0,005÷0,02	$y = 0,1827x + 2,3787$	0,9973
	0,02÷0,2	$y = 0,5626x + 3,024$	0,9955

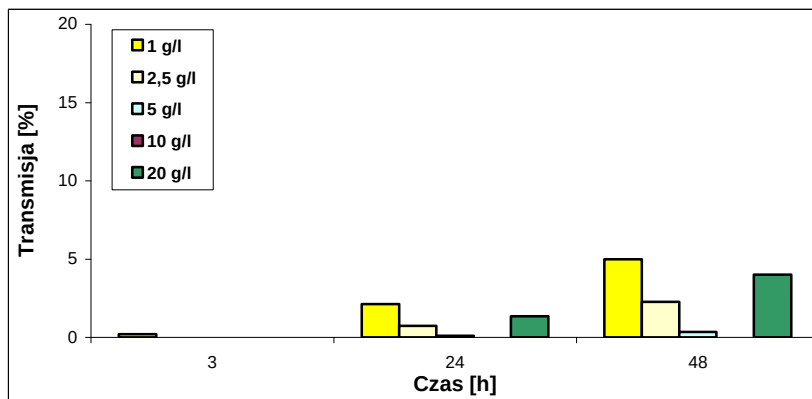
Tabela 23. Funkcje aproksymujące i ich współczynniki korelacji dla określonego przedziału stężeń roztworów biosurfaktantu i jego mieszanin z Rokanolem, zwilżających powierzchnie pokryte PAO6

Surfaktant	Zakres stężeń [g/dm ³]	Funkcja aproksymująca	Współczynnik korelacji
NL6+JBR (1:1)	0,0005÷0,002	$y = 0,0997x + 2,229$	1
	0,005÷0,05	$y = 0,233x + 2,5512$	0,9971
	0,1÷0,3	$y = 0,7368x + 3,0891$	0,9991
NL8+JBR (1:1)	0,001÷0,003	$y = 0,0629x + 2,1186$	1
	0,005÷0,05	$y = 0,1878x + 2,4733$	0,9994
	0,1÷0,5	$y = 0,9971x + 3,3314$	0,9991
L7+JBR (1:1)	0,001÷0,003	$y = 0,0629x + 2,1286$	1
	0,005÷0,05	$y = 0,372x + 2,8421$	0,9964
	0,1÷0,5	$y = 1,6166x + 3,8739$	0,9941

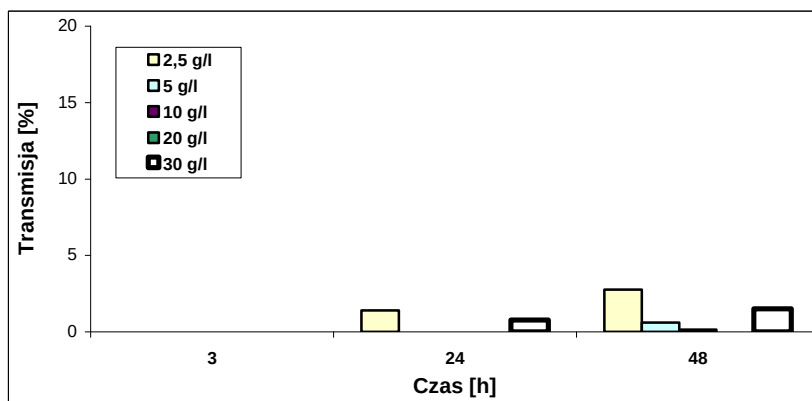
Tabela 24. Funkcje aproksymujące i ich współczynniki korelacji dla określonego przedziału stężeń roztworów JBR.

Olej	Zakres stężeń JBR 425 [g/dm ³]	Funkcja aproksymująca	Współczynnik korelacji
SAE 30/95	0,0005÷0,02	$y = 0,1365x + 2,5287$	0,9942
	0,02÷0,2	$y = 0,6764x + 3,4397$	0,9982
SAE 10/95	0,0005÷0,02	$y = 0,1093x + 2,4275$	0,9912
	0,02÷0,2	$y = 0,5118x + 3,1187$	0,9999
SAE 30/95	0,0003÷0,006	$y = 0,1065x + 2,6125$	0,9957
	0,006÷0,1	$y = 0,2619x + 2,9546$	0,9969
	0,1÷0,2	$y = 1,0914x + 3,7878$	0,9979
SAE 10/95	0,0003÷0,006	$y = 0,1004x + 2,5527$	0,9996
	0,006÷0,1	$y = 0,262x + 2,9008$	0,9937
	0,1÷0,35	$y = 1,015x + 3,6484$	0,9939

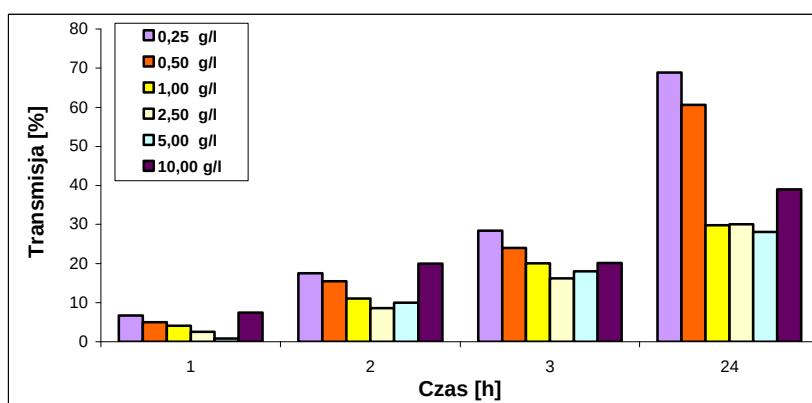
Badania stabilności emulsji



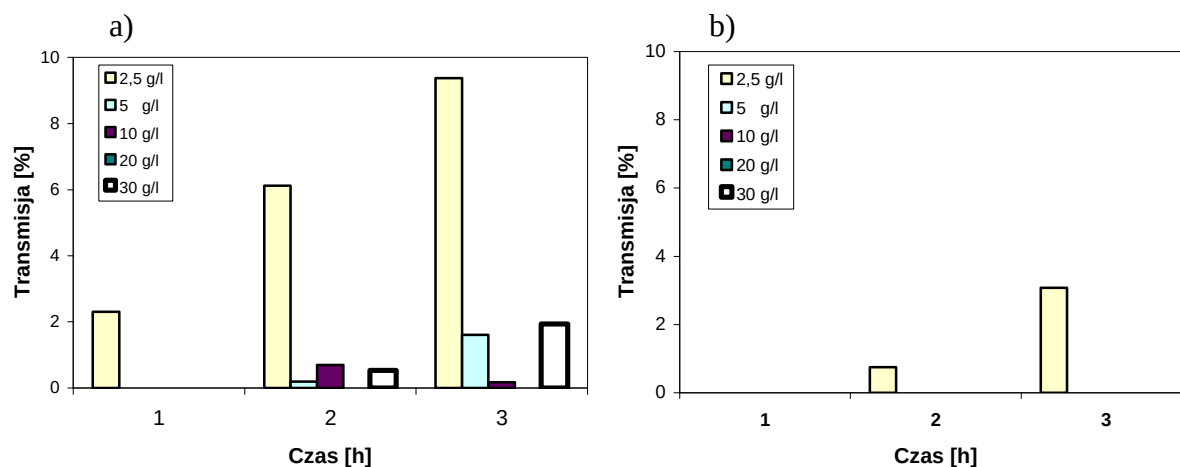
Rys. 90. Wartość transmisji dolnych warstw emulsji dodekanu (3%) w wodzie, stabilizowanych Rokanolem NL5 o zmiennym stężeniu.



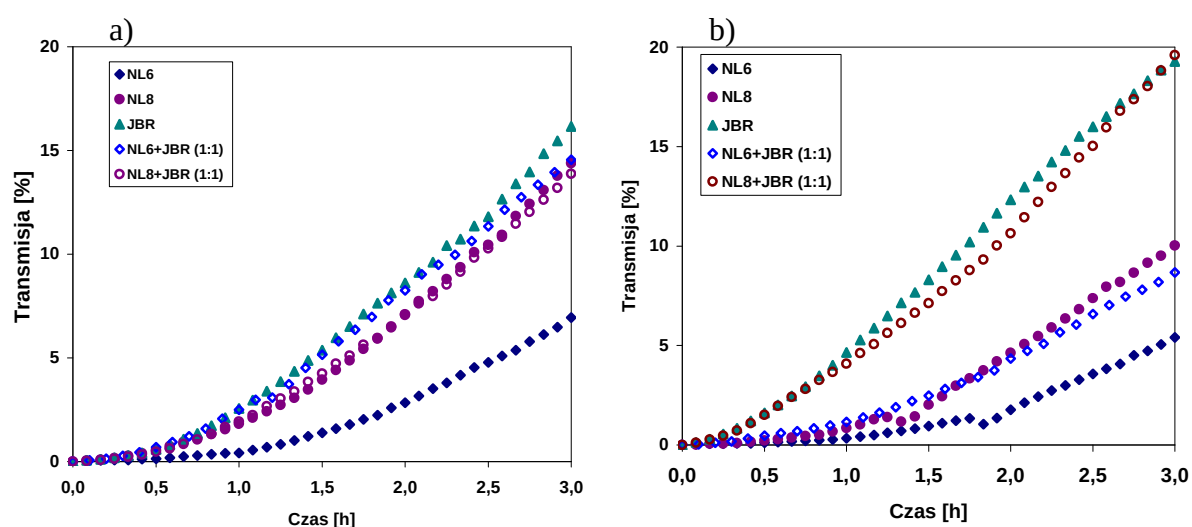
Rys. 91. Wartość transmisji dolnych warstw emulsji dodekanu (3%) w wodzie, stabilizowanych Rokanolem L7 o zmiennym stężeniu.



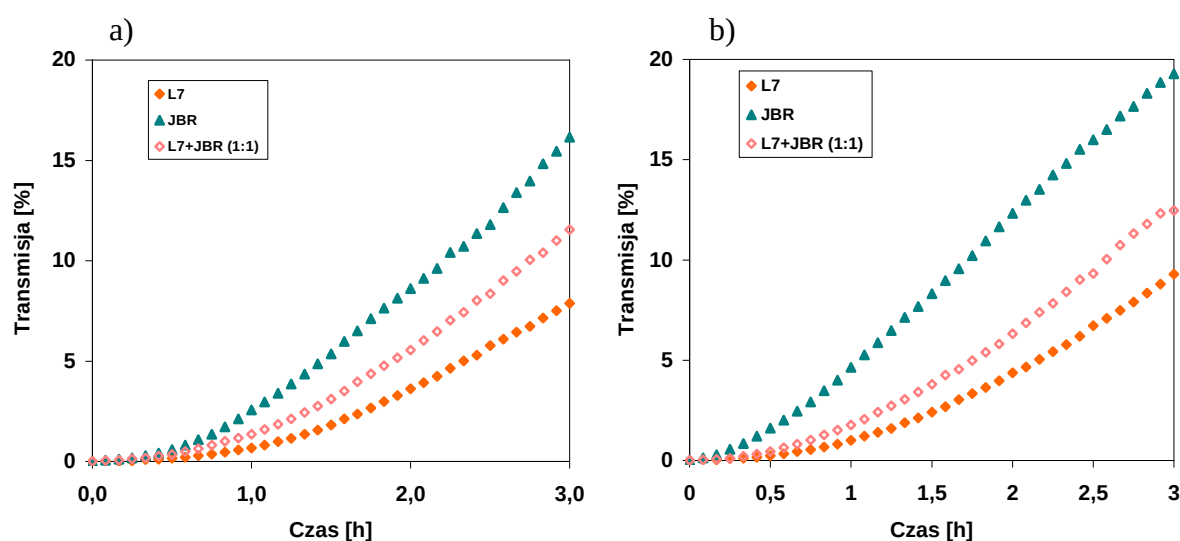
Rys. 92. Wartość transmisji dolnych warstw emulsji PAO6 (3%) w wodzie, stabilizowanych JBR 425 o zmiennym stężeniu.



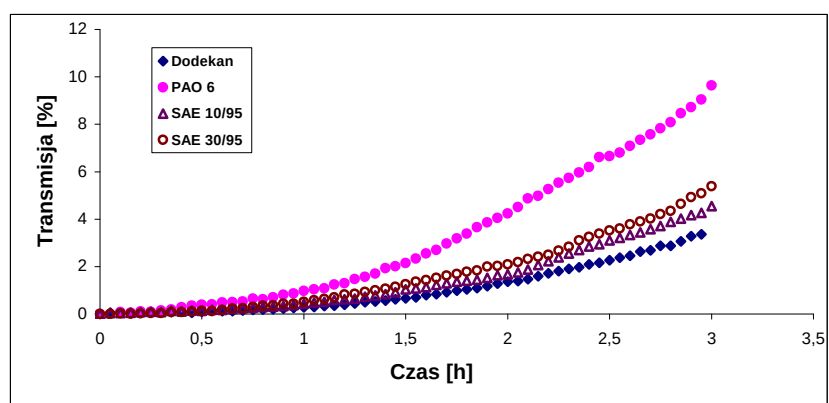
Rys. 93. Wartość transmisji górnych warstw emulsji stabilizowanych Rokanolem L10 oraz z 3% udziałem PCE (a) i DCB (b) w temperaturze 25°C



Rys. 94. Wartość transmisji górnych warstw emulsji PAO6 (3%) w wodzie stabilizowanej mieszaninami JBR 425, NL6 lub NL8 (1:1) o sumarycznym stężeniu surfaktantów 2,5 g/dm³ (a) oraz 5 g/dm³ (b).



Rys. 95. Wartość transmisji górnych warstw emulsji PAO6 (3%) w wodzie stabilizowanej mieszaninami JBR 425 i L7 (1:1) o sumarycznym stężeniu surfaktantów 2,5 g/dm³ (a) oraz 5 g/dm³ (b).



Rys. 96. Wartość transmisji górnych warstw emulsji stabilizowanych JBR 425 o stężeniu 1 g/dm^3 oraz z 3% udziałem różnych faz organicznych.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej

- Pastewski S., Hallmann E., Mędrzycka K., Removal of hydrophobic organic pollutants from soil by surfactants and biosurfactants solutions flushing, *Pol. J. Environ. Stud.* 16 (2007), 386-391.
- Rajewska A., Mędrzycka K., Hallmann E., A study of the structure of mixed micellar solutions based on heptaethylene glycol monotetradecyl ether and sodium (lithium) dodecyl sulfate by the small-angle neutron scattering method, *Crystallogr. Rep.* 52 (2007), 781-784.
- Pastewski S., Hallmann E., Mędrzycka K., Physicochemical aspects of the application of surfactants and biosurfactants in soil remediation, *Environ. Eng. Sci.* 23 (2006), 579-588.
- Pastewski S., Hallmann E., Mędrzycka K., Właściwości solubilizujące i emulgujące surfaktantów niejonowych w kontekście remediacji gruntów, *Przem. Chem.* 85 (2006), 1346-1348.

Publikacje w recenzowanych wydawnictwach zbiorowych

- Hallmann E., Mędrzycka K., Adsorption study of surfactants and biosurfactant mixtures at different interfaces, materiały konferencji "SURUZ 2007 Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice", Zamek Książ, 22-24 maj 2007, str. 117-120.
- Mędrzycka K., Pastewski S., Hallmann E., On the mechanisms of soil remediation with the use of surfactants, materiały konferencji "SURUZ 2007 Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice", Zamek Książ, 22-24 maj 2007, str. 481-488.
- Pastewski S., Hallmann E., Doliwa D., Mędrzycka K., The effect of surfactant composition on solubilization and emulsification of hydrophobic soil pollutants, materiały IV konferencji, "Oils & Environment", Gdańsk, 20-23 czerwiec 2005, str. 144-151.
- Mędrzycka K., Hallmann E., Pastewski S. and Karpenko E., Study of surfactants and biosurfactants adsorption properties in the context of soil remediation, materiały IV konferencji "Oils & Environment", Gdańsk, 20-23 czerwiec 2005, str. 138-143.
- Hallmann E., Mędrzycka K., Emulsifying properties of surfactants and biosurfactants in the context of soil remediation, materiały konferencji "SURUZ 2005 Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice", Polanica Zdrój, 31-4 maj/czerwiec 2005, str. 347-350.
- Mędrzycka K., S. Cytawa, Tomczak-Wandzel R., Hallmann E., Nitrogenous compounds transformation in SBR system. Dependence on the operating parameters, in: *Integration and optimization of urban sanitation systems*, Joint Polish-Swedish Reports No. 11, Royal Institute of Technology, Stockholm, TRITA-LWR.REPORT 3007-SE, 2004, str. 133-140.

Rozdziały w monografiach i podręcznikach akademickich

- Mędrzycka K., Pastewski S., Tomczak-Wandzel R., Hallmann E., Surfactants in the environment, in *Pathways of pollutants and mitigation strategies of their impact on the ecosystems*, seria: *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, vol. 27, Lublin 2004, str. 287-309.

Komunikaty

- Mędrzycka K., Hallmann E., Adsorption of synthetic surfactant and biosurfactant mixture in the context of soil remediation, materiały seminarium *Cost D43&Suruz Workshop*, Kraków, 19-21 marzec 2007, str. 81.
- Hallmann E., Zastosowanie mieszanin surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantów w celu remediacji gruntów, materiały *Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej*, Gdańsk, 25-26 wrzesień, 2006, str.110.
- Pastewski S., Hallmann E., Mędrzycka K., Właściwości solubilizujące i emulgujące surfaktantów niejonowych w kontekście remediacji gruntów, materiały konferencyjne *V kongresu Technologii Chemicznej*, Poznań, 11-15 wrzesień 2006, str. 346 (tom 2).
- Hallmann E., Właściwości emulgujące surfaktantów syntetycznych i biosurfaktantów w kontekście remediacji gruntów, materiały *Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej*, Gdańsk, 22-23 wrzesień, 2005, str.122.
- Hallmann E., Właściwości fizykochemiczne mieszanin surfaktantów i biosurfaktantów w świetle procesów oczyszczania zaolejonych gruntów, materiały *Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej*, Gdańsk, 23-24 wrzesień, 2004, str.122.

*Praca była częściowo finansowana
z grantów Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego
nr 1 T09D 065 30 oraz N N523 4411 33.*