

## شبیه سازی مونت کارلوی مواد فعال سطحی در حضور آلاینده های هیدروکربنی

سید مرتضی موسوی خوشدل<sup>۱\*</sup>، زهرا خدادادی<sup>۲</sup> و محمد خزایی زارع<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> استاد یار شیمی فیزیک، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دکتری شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، گروه شیمی، تهران، ایران

<sup>۳</sup> کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرری، گروه شیمی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۲۷

تاریخ تصحیح: ۹۳/۱۱/۱۷

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۳۰

### چکیده:

فرایند حذف پیشرفته توسط مواد فعال سطحی (SER) یک روش موثر برای حذف آلاینده های آلی آگیریز از سطح خاک و آبهای زیرزمینی آلوده است. با استفاده از شبیه سازی مونت کارلو انحلال آلاینده هیدروکربنی  $C_4$  در غلظت های مختلف توسط محلول مواد فعال سطحی  $H_4T_4$ ،  $H_3T_4$  و  $H_5T_4$  با طول سرهای مختلف بررسی شده است. افزایش تعداد سایت های سر منجر به افزایش خاصیت آبدوستی محلول و مقدار CMC مواد فعال سطحی می شود. افزودن ماده هیدروکربنی  $C_4$  و افزایش خاصیت آگیریزی منجر به کاهش مقدار CMC مواد فعال سطحی و تولید تجمعاتی با اندازه بزرگتر می شود. افزایش طول سر ماده فعال سطحی منجر به افزایش حلالیت ماده هیدروکربنی  $C_4$  در میسل گردیده و در نتیجه تعداد مواد هیدروکربنی در میسل افزایش می یابد. این مواد هیدروکربنی با انحلال در هسته میسل مواد فعال سطحی از آب های آلوده زیر زمینی و سطح خاک های آلوده حذف می شوند. بنابراین استفاده از مواد فعال سطحی با خاصیت آبدوستی بیشتر یک روش موثر جهت حذف آلاینده های آلی آگیریز است.

واژگان کلیدی: شبیه سازی مونت کارلو، ماده فعال سطحی، آلاینده، غلظت بحرانی میسلی شدن، انحلال

### ۱- مقدمه:

مواد فعال سطحی دسته ای از ترکیبات شیمیایی با ساختار مولکولی ویژه هستند که دارای کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف صنعتی و دارویی می باشند. ساختار این مواد از دو بخش آب دوست و آب گریز تشکیل شده است و به دلیل دارا بودن این طبیعت دوگانه، رفتارهای غیرمتعارفی را تحت شرایط مختلف از خود بروز می دهند. بخش آب گریز یا به اصطلاح دم ماده فعال سطحی شامل زنجیر آلکیلی و قسمت آب دوست یا اصطلاحاً سر ماده فعال سطحی شامل گروه های قطبی است. به اینچنین ساختاری در یک مولکول، ساختار دوگانه گویند. زمانی که مولکول های مواد فعال سطحی در آب حل می شوند، در غلظتی که بالاتر از غلظت بحرانی میسلی شدن (Critical micelle concentration) (CMC) است، تشکیل گونه های تجمع یافته ای را می دهند که به نام میسل (Micelle) مشهورند. در میسل های تشکیل شده در محیط های آبی، گروه های قطبی سر در تماس با مولکول های آب هستند در حالیکه بخش غیرقطبی دم در داخل میسل و به دور از هر گونه تماس با مولکول های آب می باشد.

آلودگي خاک و آبهاي زيرزميني توسط آلايندههاي آلي خطرناك يك مشكل مهم زيست محيطي است. مهمترين آلايندههاي شيميايي عبارتند از: هيدروكربنهاي نفتي، آفتكشها، حلالها، سرب و ساير فلزات سنگين ديگر. گازهاي طبيعي، نفت خام، قير و آسفالت هيدروكربنهاي نفتي شامل بخش عظيمي از تركيباتي شامل آلکانها، آروماتيكها و هيدروكربنهاي آروماتيك چند حلقه اي (PAH) هستند. تكنيكهاي متعدد فزيكي، شيميايي، بيولوژيكي و تركيبی از آنها براي حذف آلايندههاي آلي از سيستمهاي آب-خاك گسترش يافتهاند و البته اين فرايند به ميزان واجدي آلايندهها از سطح مشترك خاك-آب بستگي دارد [۱-۲].

فرايند حذف پيشرفته توسط مواد فعال سطحي (SER) يك تكنولوژي موفق جهت حذف آلايندههاي آلي مانند آلکانها مي باشد. در فرايند SER، آلايندهها از خاك و آبهاي زيرزميني وارد هسته آبگريز ميسلهاي مواد فعال سطحي مي شوند [۳]. سپس با تكنولوژي هاي مختلفي از جمله روش فلاشينگ كه يكي از كاربردي ترين روشها است اين آلايندهها و مواد فعال سطحي از سطح خاك و آبهاي زيرزميني حذف مي شوند. اين روش براساس تكنولوژي pump-and-treat است كه به خصوص براي غلظتهاي بالای آلايندهها يك روش مناسب است. با اين روش مواد فعال سطحي با بازده تقريبي ۸۰٪ بازيافت مي شوند [۴].

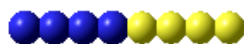
تلسانيا و همكارانش [۵] از شبيه سازي مونت كارلو شبكه براي بررسي انحلال آلايندهها در تجمعات مواد فعال سطحي استفاده کردهاند و شكل و اندازه ميسلها، CMC، موقعيت انحلال، ضرايب تقسيم آلايندهها را تعيين نمودهاند. در يك مطالعه ديگر، تلسانيا و همكارانش [۶] روش جديدي را براي مطالعه رفتار فازی آلايندهها در حضور و غياب مواد فعال سطحي مطرح نمودهاند. آنها نشان دادهاند كه افزودن مواد فعال سطحي به سيستم حلال - حل شونده ابتدا منجر به کاهش انحلال حل شونده و در غلظتهاي بالاتر منجر به يك افزايش مي شوند. كيم و همكارانش [۷]، حضور زنجيرههاي روغن با طولهاي متفاوت (از T تا T<sub>4</sub>) را در سيستمهاي مواد فعال سطحي مطالعه نموده و اثر حضور روغن بر روي CMC مواد فعال سطحي را بررسي نموده است. ثنوري ميدان خود سازگار (SCMF) جهت توصيف خصوصيات سيستم سه تايي روغن، آب و ماده فعال سطحي توسط شانگ و همكارانش [۸] استفاده شده است. نويسندگان اين مقاله هيچ تفاوت قابل ملاحظه اي بين CMC و توزيع دانسيته محاسبات SCMF و شبيه سازي كانوني بزرگ مونت كارلو مشاهده نکردهاند.

مطالعات تجربي متعددي نيز روي انحلال تركيبات آلي توسط مواد فعال سطحي انجام شده است [۱؛ ۳؛ ۹-۱۱]. وير به طور تجربي [۱۲] نشان داده است كه در مخلوط يوني-غيريوني با وجود اينكه هيچ برهمكنشي جاذبه اي بين گروههاي سر نيست اين مخلوط انحراف منفي از رفتار ایده آل دارند. سيستمهايي شامل C<sub>12</sub>TAB-C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> سايتهاي انحلال متفاوتي دارند، به طوريكه هگزاگونال در لايه پرچين ميسل و دكان در هسته ميسل حل مي شوند. براساس اين شواهد نويسندگان بيان

کرده‌اند که برهمکنش ماده فعال سطحی-حل شونده به اندازه برهمکنش‌های ماده فعال سطحی-ماده فعال سطحی حائز اهمیت است. بررسی‌های پایرا و همکارانش [۱۱] بر روی انحلال نفتالن توسط مواد فعال سطحی خالص و مخلوط نشان داده‌اند که انحلال نفتالن در مخلوط مواد فعال سطحی یونی-غیریونی به طور قابل ملاحظه‌ای از حالت ایده‌آل انحراف دارند. هرچند برهمکنش جاذبه جهت تشکیل میسل‌های مخلوط مشاهده شده ولیکن انحلال نفتالن کمتر از تئوری ایده‌آل بوده است.

## ۲- روش شبیه سازی:

دو مدل مهم شبیه‌سازی برای بررسی مواد فعال سطحی استفاده می‌شوند: مدل اتمی و مدل درشت دانه [۱۳-۱۴]. به لحاظ تئوری، روش‌های اتمی بسیار دشوار و در عین حال دقیق هستند. در مدل درشت دانه، چندین اتم با هم یک گروه را تشکیل داده و این مدل جایگزین مدل اتمی است که می‌تواند فرایند میسلی شدن را توصیف نماید. هرچند مدل دانه درشت از جزییات ساختاری که مدل اتمی می‌تواند فراهم نماید بی بهره است. مدل دانه درشت به مدل‌های شبکه و مدل غیر شبکه‌ای قابل تقسیم بندی هستند: مدل‌های غیر شبکه‌ای بسیار واقعی اما مدل‌های شبکه از نظر محاسباتی بسیار سریع هستند [۱۵]. مطالعات شبیه‌سازی متعددی توسط مدل‌های دانه درشت شبکه‌ای [۱۶-۲۳] و غیر شبکه‌ای [۲۴-۲۸] انجام شده است. در این مطالعه شبیه‌سازی مونت کارلوی مواد فعال سطحی با استفاده از نرم افزاری که توسط گروه ما در محیط برنامه نویسی فورترن ۹۰ نوشته شده انجام شده است. مدل شبیه سازی که ما استفاده کرده‌ایم شامل یک جعبه مکعبی  $60 \times 60 \times 60$  با عدد کئوردیناتسیون ۶ (تنها برهمکنش بین نزدیکترین همسایگان در نظر گرفته شده است) است. حجم‌های مستثنی استاندارد و شرایط مرزی متناوب اعمال شده‌اند. ملکولهای حلال تک سایت و ملکولهای ماده فعال سطحی زنجیره‌ای از سایت-های همسایه را اشغال می‌کند. ملکول ماده فعال سطحی به دو بخش تقسیم می‌شوند: سیگمنت‌های سر که برهمکنش مطلوبی با ملکولهای حلال دارند و سیگمنت‌های دم که توسط ملکولهای حلال دفع می‌شوند. تمام سایت‌های شبکه با ملکول حلال (S) ، سیگمنت‌های متعلق به آلایند (C4)، و سیگمنت‌های متعلق به ماده فعال سطحی اشغال شده‌اند. مواد فعال سطحی با  $H3T4, H4T4, H5T4, H6T4$  نشان داده شده‌اند که H سیگمنت‌های سر و T سیگمنت‌های دم می‌باشند. در یک زمان واحد یک خانه از شبکه تنها به وسیله یک دانه اشغال می‌شود. شکل ۱ به طور شماتیک مواد فعال سطحی  $H4T4$  و آلایند C4 را نمایش می‌دهد.



(الف)



(ب)

شکل ۱. نمایش شماتیک (الف) ماده فعال سطحی  $H4T4$ ، گویبهای آبی نشانگر سر ماده فعال سطحی و گویبهای زرد نشانگر دم ماده فعال سطحی، (ب) آلایند  $C4$ .

انرژی در سیستم به صورت جمع همه برهمکنش‌های نزدیکترین همسایه‌ها محاسبه می‌شود. هر سایت سر یا دم با نزدیکترین سایت همسایه با انرژی برهمکنش بدون بعد  $E_{mn}$  برهمکنش دارد که  $m, n = S, C, H, T$  است. انرژی بدون بعد کل سیستم (انرژی تقسیم بر  $k_B T$ ) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$E_{Total} = \sum_{mn} N_{mn} E_{mn} \quad (1)$$

که  $N_{mn}$  تعداد کل جفت‌های  $mn$  سیستم،  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای سیستم است. در معادله (1) فقط برهمکنش بین سیگمنت‌های همسایه متعلق به زنجیره‌های متفاوت در نظر گرفته شده است. انرژی‌های برهمکنش را می‌توان مستقل از هم تنظیم نمود، گرچه بین  $E_{nm}$  و  $E_{mn}$  تفاوتی وجود ندارد.

## ۲-۱- الگوریتم متروپولیس

در این مطالعه از الگوریتم استاندارد متروپولیس استفاده شده است که در آن از بین همه آرایش‌های ممکنه برای یک سیستم، یک آرایش به صورت تصادفی انتخاب شده و انرژی کل این آرایش  $E_{old}$  محاسبه می‌شود. با حرکت‌های تصادفی یک آرایش جدید تولید می‌شود، انرژی این آرایش جدید  $E_{new}$  نیز محاسبه می‌شود. آرایش‌های جدید بر حسب احتمال زیر پذیرفته و یا رد می‌شوند.

$$P = \min\{1, \exp[-(E_{New} - E_{Old})]\} \quad (2)$$

این حرکت انجام شده که ممکن است پذیرفته و یا رد شده باشد به عنوان یک مرحله مونت کارلو در نظر گرفته می‌شود و تا زمانیکه در یک دمای بخصوص به تعادل برسیم این حرکتها ادامه می‌یابد. تعداد بهینه مراحل مونت کارلو، به غلظت کل مولکولهای ماده فعال سطحی و درجه حرارت وابسته است. در این کار بیش از  $10^8$  مرحله مونت کارلو انجام شده است تا ناحیه ای که در آن انرژی داخلی کل تقریباً ثابت است حاصل شود. از طرفی برخی از شبیه سازی‌ها چندین بار تکرار شد که در همه این موارد نتایج یکسانی حاصل گردید.

## ۲-۲- حرکات مونت کارلو

روش‌های گوناگونی در مقالات برای انجام حرکات زنجیر و تولید آرایش‌های جدید از حرکات موضعی که شامل حرکت یک یا دو خانه در زنجیر می‌شود، مانند حرکت وردیر استک مایر تا انواع حرکت‌های پرشی که شامل تغییر محل و دوباره رشد دادن زنجیرها می‌شود، مانند روش حرکتی بایاس، ارایه شده است. حرکتی که در این کار برای تولید آرایش‌های جدید استفاده شده است، حرکت خزشی یا مارگونه می‌باشد که در این حرکت سر یک ماده فعال سطحی به شکلی کاملاً تصادفی انتخاب شده و باز هم به شکلی کاملاً تصادفی به یکی از سایت‌های همسایه‌اش که تک عضوی می‌باشد منتقل می‌شود. سپس بقیه زنجیره در یک فرایند خزشی یکی یکی جایگزین همدیگر شده و در انتها سایت همسایه مورد نظر در آخرین نقطه خالی

شده توسط زنجیره، جایگزین می شود. حرکت خزشی به عنوان حرکتی موثر در شرایط موجود برای تغییر آرایش ها استفاده می شود. الگوریتم این حرکت نسبتاً ساده است و منجر به تعادل نسبتاً سریع سیستم می شود.

### ۲-۳- انرژی های میان کنش

در شبیه سازی که در این کار انجام شده است، مواد فعال سطحی از دو بخش سرهای آب دوست و دم های چربی دوست تشکیل شده اند. بر هم کنشهای سر - حلال در فرایند میسلی شدن ضروری نیستند، بنابراین با صفر کردن این برهم کنش (در مقابل با دانه های دم که دارای برهم کنش دافعه با مولکولهای آب هستند) در حقیقت پتانسیل هیدروفیلی موثری میان دانه های سر و حلال ایجاد می شود. در این کار مطابق مدل ارائه شده توسط رودریگوئز تنها بر هم کنشهای دافعه میان سر - دم ( $E_{HT}$ ) و دم - حلال ( $E_{ST}$ ) هر مولکول ماده فعال سطحی و همچنین سر - آلاینده ( $E_{HC}$ )، حلال - آلاینده ( $E_{SC}$ ) در نظر گرفته شده اند. همه انرژی های برهمکنش غیر صفر  $E_{mn}$  دارای مقدار ثابت  $\epsilon = 0.7$  است. جدول ۱ خلاصه ای از انرژی های میان کنش استفاده شده در این کار را نشان می دهد.

جدول ۱. انرژی های میان کنش برای سیستمهای مطالعه شده.

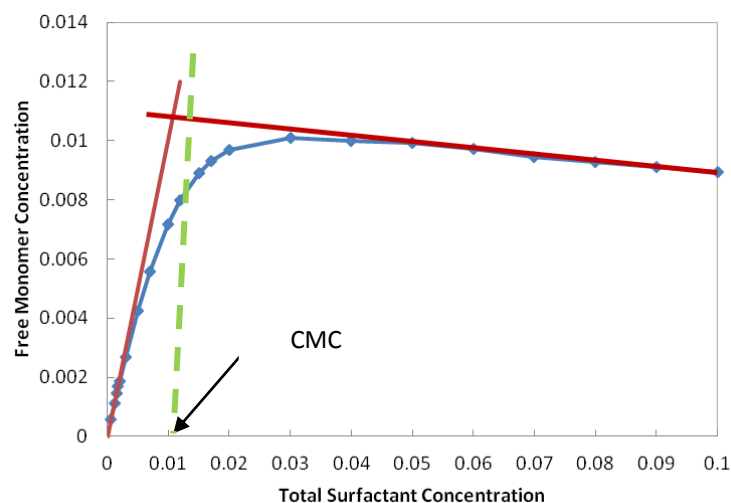
Interaction energies, $E_{mn}$			
$E_{S-T}$	$E_{S-C}$	$E_{T-H}$	$E_{C-H}$
E	E	E	E

### ۳- نتایج و بحث

کمترین غلظتی که در آن میسل تشکیل شود غلظت بحرانی میسلی (CMC) گویند. در شبیه سازی سیستمهای مواد فعال سطحی برای محاسبه این کمیت باید غلظت مونومر مواد فعال سطحی در سیستم محاسبه و از روی تغییرات غلظت مونومر برحسب غلظت کل ماده مقدار غلظت بحرانی بدست آید. تعریف مونومر و گونه تجمع یافته در این سیستمها معمولاً به این شکل است که ماده فعال سطحی که در همسایگی سایتهای دم هیچ سایت دمی از ماده فعال سطحی دیگری نباشد یک مونومر است و یک تجمع مجموعه ای از مواد فعال سطحی است که سایتهای دمشان با همدیگر در همسایگی هستند و بین تمام آنها حداقل از طریق یک سایت دم ارتباط وجود دارد.

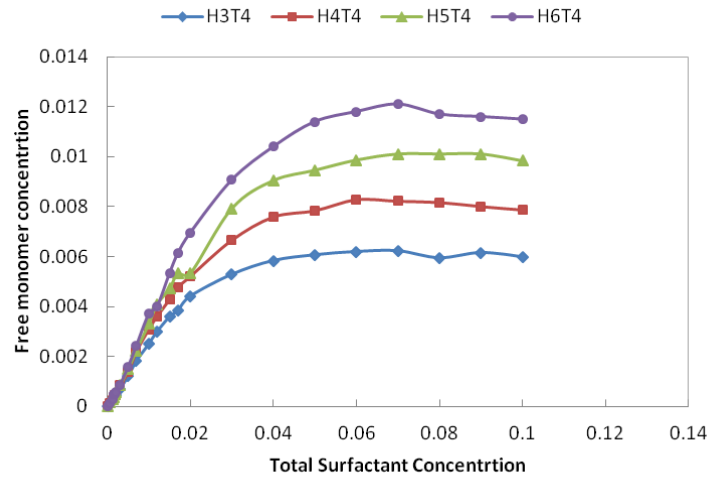
روش های متعددی برای تعیین غلظت میسلی وجود دارد. در روش دسپلات نقطه تقاطع خط مماس بر منحنی غلظت مونومر در قسمت بعد از شکست، با خط  $y=x$  به عنوان نقطه CMC تعریف می شود. اسرائیلاچیولی نقطه تقاطع نمودار غلظت مونومر برحسب غلظت کل با خط  $y=1/2x$  را به عنوان نقطه CMC در نظر می گیرد و این نقطه جایبست که نصف مولکولهای ماده فعال سطحی مورد نظر تجمع یافته و نصف دیگر مونومر است. در این مطالعه از روش دسپلات برای تعیین CMC استفاده شده است. غلظت ها به صورت تعداد سایتهای ماده فعال سطحی تقسیم بر تعداد کل سایتهای شبکه تحت عنوان کسر

حجمی تعریف شده است. شکل ۲ روشی را که ما در محاسبه CMC استفاده کرده‌ایم را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت کل ماده فعال سطحی، ابتدا تقریباً با یک شیب خاص، غلظت مونومر در راستای یک خط افزایش می‌یابد. اما با افزایش غلظت کل ماده فعال سطحی به جایی می‌رسیم که مولکولهای آن تجمع یافته و ترکیب میسلی را بوجود می‌آورند. بنابراین در محدوده تشکیل میسل، غلظت مونومر بر حسب غلظت کل ماده فعال سطحی در نقطه CMC دارای شکست می‌باشد و از روی منطقه شکست می‌توان مقدار CMC را تعیین نمود.



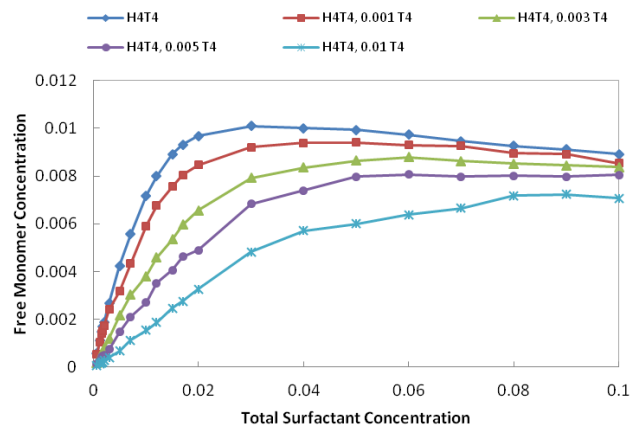
شکل ۲. غلظت مونومری بر حسب غلظت کل ماده فعال سطحی برای سیستم  $H_4T_4$ .

شکل ۳ تغییرات غلظت مونومرهای آزاد بر حسب غلظت کل ماده فعال سطحی برای مواد فعال سطحی مختلف  $H_6T_4$ ،  $H_5T_4$ ،  $H_4T_4$ ،  $H_3T_4$  را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار رسم شده، غلظت مونومرهای آزاد با افزایش تعداد سیگمنت‌های سر افزایش یافته است. مقادیر CMC این سیستم‌های مواد فعال سطحی در جدول ۲ گزارش شده‌اند. همانطور که از جدول مشخص است، هر چه تعداد دانه‌های سر بیشتر باشد با وجود اینکه تعداد دانه‌های دم ثابت است CMC افزایش می‌یابد. مقادیر CMC بستگی به خاصیت آب دوستی هر ماده فعال سطحی دارد. اگر قدرت آب دوستی یا نسبت تعداد دانه‌های سر به دم ثابت در هر ماده فعال سطحی افزایش یابد، مقدار CMC افزایش می‌یابد. همچنین قدرت آب‌گریزی کمتر شده و در نتیجه CMC افزایش می‌یابد.



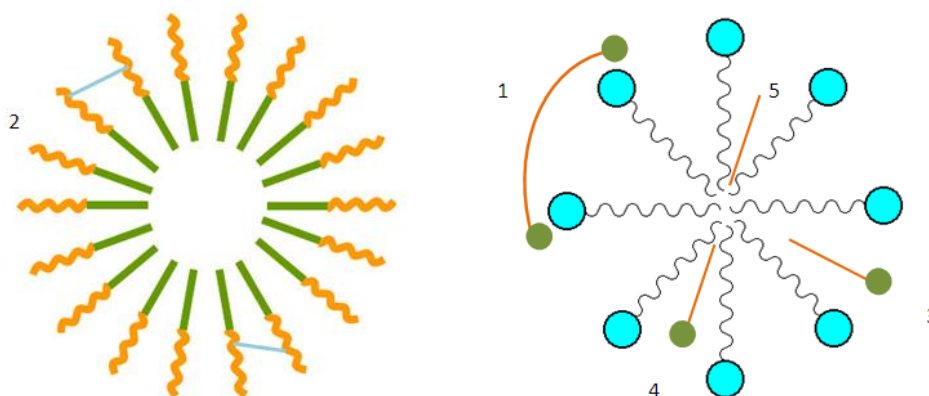
شکل ۳. غلظت مونومر آزاد بر حسب غلظت کل ماده فعال سطحی برای سیستم  $H_6T_4$ ،  $H_5T_4$ ،  $H_4T_4$ ،  $H_3T_4$ .

برای مطالعه اثر حضور آلاینده  $C_4$  به عنوان افزودنی در سیستم های مواد فعال سطحی خالص، این زنجیره هیدروکربنی در غلظت های مختلف  $0.001$ ،  $0.003$ ،  $0.005$  و  $0.01$  به مواد فعال سطحی  $H_6T_4$ ،  $H_5T_4$ ،  $H_4T_4$ ،  $H_3T_4$  افزوده شده است. به عنوان نمونه، در شکل ۴ تغییرات مونومرهای آزاد بر حسب غلظت کل ماده فعال سطحی بدون حضور این آلاینده و در حضور غلظت های مختلف  $C_4$  برای ماده فعال سطحی  $H_4T_4$  نمایش داده شده است. این شکل نشان می دهد که حضور این آلاینده و همچنین افزایش غلظت آن منجر به کاهش غلظت مونومرهای آزاد می شود. در جدول ۲ تغییرات CMC مواد فعال سطحی مورد مطالعه را در غلظت های مختلف زنجیره هیدروکربنی  $C_4$  (آلاینده) گزارش شده است. نتایج نشان می دهند که اضافه نمودن زنجیره هیدروکربنی  $C_4$  (آلاینده) باعث کاهش CMC همه مواد فعال سطحی می شود. همچنین حضور این افزودنی در غلظت های بالاتر مقادیر CMC را به میزان بیشتری کاهش می دهد. کاهش CMC یعنی تمایل بیشتر به میسلی شدن به دلیل حضور ماده هیدروکربنی و افزایش خاصیت آب گریزی محیط. بنابراین تمایل مولکولهای ماده فعال سطحی برای باقی ماندن در محیط کمتر شده، لذا تجمعات زودتر تشکیل شده و CMC کاهش می یابد.



شکل ۴. غلظت مونومر آزاد بر حسب غلظت کل ماده فعال سطحی برای سیستم  $H_4T_4$  و  $C_4$  (آلاینده)، در غلظت های متفاوت از  $C_4$ .

موقعيت انحلال آلاينده‌ها در ميسل بستگى به ماهيت مواد حل شده دارد. موقعيت انحلال مهم است زيرا منعكس كننده نوع برهمكنش‌هاى است كه بين ماده فعال سطحى و جزء حل شونده وجود دارد. به طور تجربى سايت‌هاى انحلال با استفاده از تفرق اشعه X، اسپكتروسكوپى فراينفش، فلورسانس تعيين شده‌اند. براساس اين مطالعات، به نظر مى‌رسد انحلال در سايت-هاى متفاوتى از يك ميسل اتفاق بيافتد: (۱) روى سطح ميسل در سطح مشترك ميسل-حلال (۲) بين گروههاى سر آبدوست (۳) لايه پرچين در ميسل بين گروههاى آبدوست و چند اتم كربن اول گروههاى آبگريز كه شامل سطح خارجى هسته ميسل مى‌شود (۴) عميقا داخل لايه پرچين (۵) در هسته داخلى ميسل. اين مطلب به طور شماتيك در شكل ۵ نمايش داده شده است. ذرات آليفاتيك اشباع و انواع ديگر ملكول‌هاى غير قطبى داخل هسته ميسل، بين انتهاي گروههاى آبگريز ملكول‌هاى مواد فعال سطحى حل مى‌شوند [۲۹]. علاوه بر اين، توزيع دانسيته تجمعات ميسلى و آلاينده‌ها برحسب شعاع ميسل و تجمع نشان مى‌دهد كه اكثر ملكول‌هاى آلاينده آبگريز به داخل هسته ميسل نفوذ مى‌كنند [۷-۸].



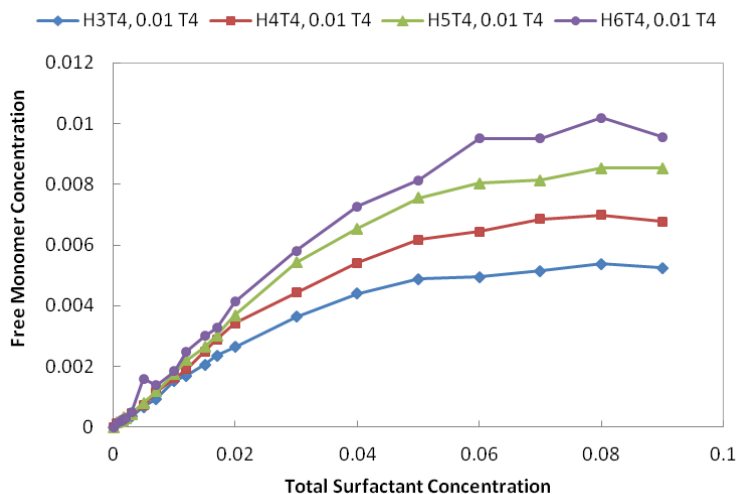
شكل ۵. موقعيت انحلال مواد در ميسل يك ماده فعال سطحى [۶].

شكل ۶ هر چهار سيستم ماده فعال سطحى  $H_6T_4$ ،  $H_5T_4$ ،  $H_4T_4$ ،  $H_3T_4$  را در حضور زنجيره هيدروكربنى  $C_4$  (آلاينده) به عنوان ماده افزودنى در غلظت‌هاى مختلف نشان مى‌دهد. در نمودار فوق مشاهده مى‌شود كه افزايش غلظت زنجيره هيدروكربنى  $C_4$  (آلاينده) باعث کاهش غلظت مونومرهاى آزاد مى‌شود. لذا براى هر ماده فعال سطحى با افزايش غلظت آلاينده، CMC کاهش مى‌يابد. همچنين هر چه تعداد دانه‌هاى سر افزايش يابد در غلظت‌هاى ثابت زنجيره هيدروكربنى  $C_4$  (آلاينده)، CMC افزايش مى‌يابد.

جدول ۲. غلظت بحراني ميسلى CMC براى سيستم‌هاى مختلف مواد فعال سطحى در حضور غلظت‌هاى مختلف آلاينده

Surfactant	$H_3T_4$	$H_4T_4$	$H_5T_4$	$H_6T_4$
Contaminant Concentration				
0.00	0.008	0.012	0.013	0.015
0.003	0.0065	0.009	0.011	0.012
0.005	0.006	0.0085	0.0105	0.011
0.01	0.0045	0.0075	0.0075	0.0085

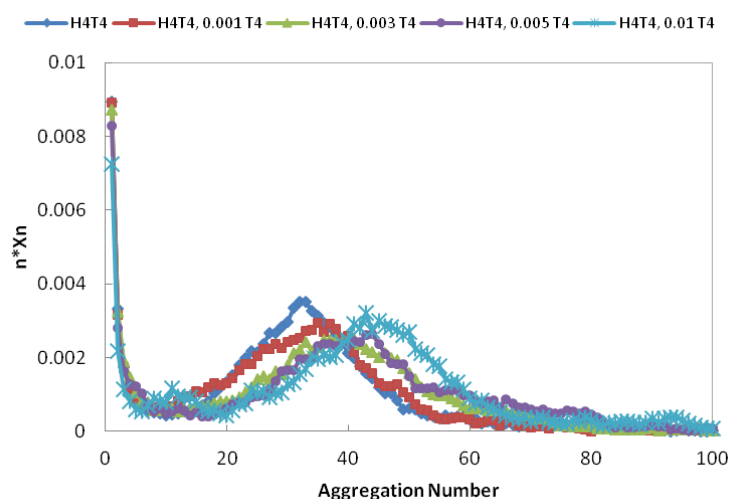




شکل ۶. غلظت مونومر آزاد بر حسب غلظت کل ماده فعال سطحی برای سیستم  $H_3T_4, H_4T_4, H_5T_4$  و  $H_6T_4$  در غلظت ۰/۰۱ از  $C_4$  (آلاینده).

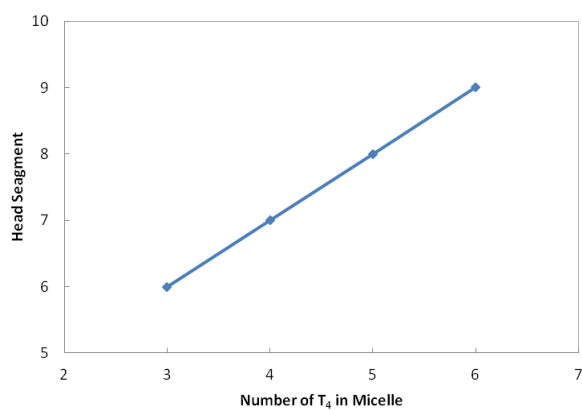
یکی از خواص پر اهمیت در مورد سیستم های خود تجمع شونده، توزیع اندازه تجمعات تشکیل شده در این سیستمها می- باشد. منحنی توزیع مونومرها در کلاستر، به عنوان تابعی از عدد تجمع، دارای دو ماکزیمم و یک مینیمم است. ماکزیمم اولی مربوط به غلظت مونومر و ماکزیمم دومی مربوط به غلظت میسل می باشد. همچنین قسمت مینیمم در منحنی توزیع کلاسترها مربوط به ناحیه تشکیل پیش میسلها می باشد. توزیع پهن تر این منحنی بیانگر وجود میسلهایی با اندازه های متنوع بوده و یا به عبارت بهتر بس پاشیدگی در مورد این سیستمها بیشتر است. شرط تجمع، همسایگی دم مواد فعال سطحی در نظر گرفته شده و آمفی فایل های غیر تجمع شونده، آمفی فایل های آزاد یا منفرد نامیده می شوند. سایز یک تجمع با  $n$  توصیف می شود که  $n$  تعداد زنجیره های آمفی فایل در تجمع است.

شکل ۷ توزیع مونومر در کلاسترها بر حسب اعداد تجمع را برای سیستم ماده فعال سطحی  $H_4T_4$  و زنجیره هیدروکربنی  $C_4$  (آلاینده) در غلظت های مختلفی از زنجیره هیدروکربنی  $C_4$  (آلاینده) نشان می دهد. با افزودن ماده هیدروکربنی آلاینده عدد تجمع به سمت مقادیر بالاتر جابجا می شود. با افزایش غلظت آلاینده تجمعاتی با اندازه بزرگ تر تشکیل می شود.

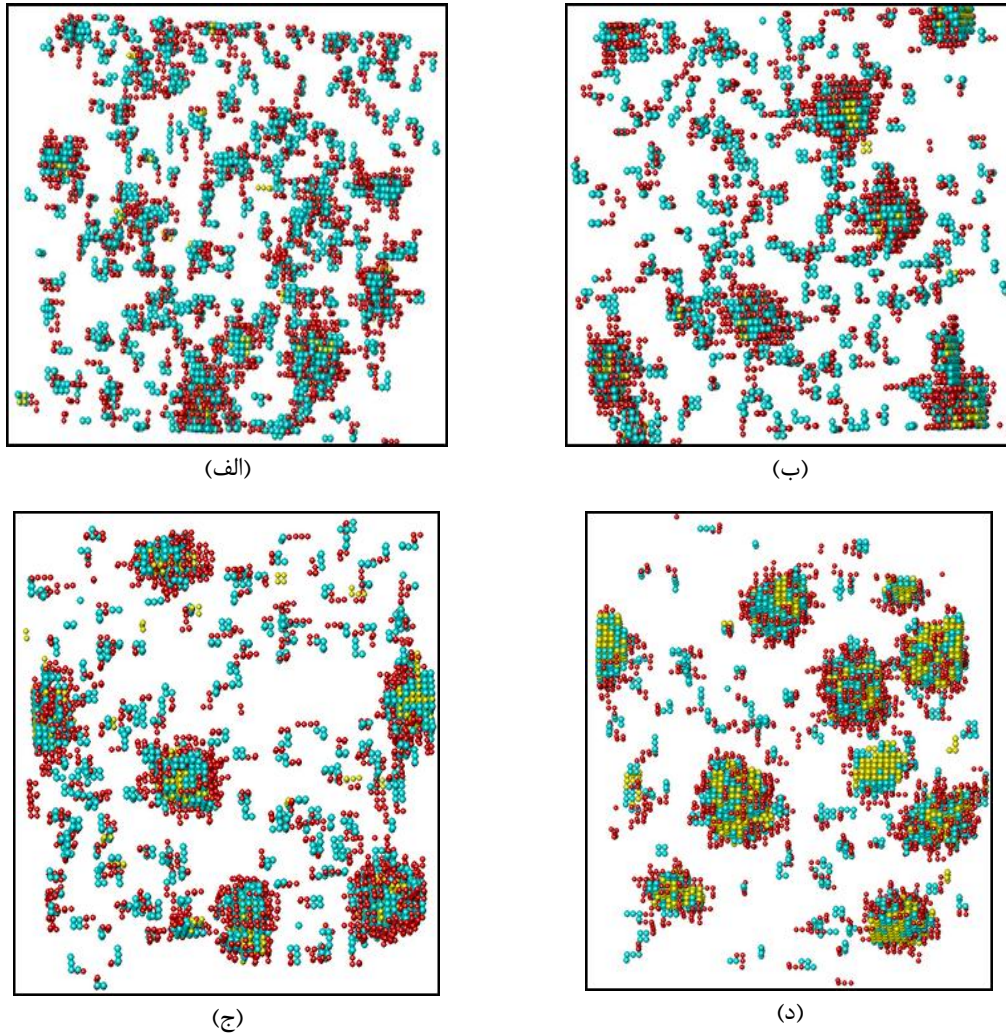


شکل ۷. توزیع اندازه تجمعات برای سیستم ماده فعال سطحی  $H_4T_4$  (با غلظت ۰/۱) و زنجیره هیدروکربنی  $C_4$  (آلاینده) در غلظت های مختلفی از زنجیره هیدروکربنی  $C_4$  (آلاینده).

برای بررسی اثر طول سیگمنت های سر بر روی حلالیت ماده آلاینده  $C_4$ ، تغییرات تعداد ماده آلاینده در میسل ها بر حسب تغییرات تعداد سیگمنت های سر بررسی شده است. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است با افزایش تعداد سیگمنت های سر، تعداد ماده آلاینده  $C_4$  افزایش یافته است. پس افزایش خاصیت آبدوستی و افزایش حلالیت ماده فعال سطحی در حلال منجر به افزایش حلالیت آلاینده شده است.



شکل ۸. تغییرات تعداد زنجیره آلاینده  $C_4$  در میسل بر حسب سیگمنت های سر.



شکل ۹. تصاویر لحظه ای از تجمعات میسلی برای سیستم ماده فعال سطحی  $H_4T_4$  و زنجیره هیدروکربنی  $C_4$  (آلاینده) در غلظت‌های (الف) ۰/۰۰۱، (ب) ۰/۰۰۳، (ج) ۰/۰۰۵ و (د) ۰/۰۱. گویهای قرمز نشانگر سر ماده فعال سطحی، گویهای آبی دم ماده فعال سطحی و گویهای زرد نشانگر آلاینده  $C_4$ .

تصاویر لحظه ای از جعبه شبیه سازی برای تجمعات میسلی ماده فعال سطحی  $H_4T_4$  در حضور زنجیره هیدروکربنی در غلظت‌های مختلفی از آلاینده  $C_4$  در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می شود که با افزایش غلظت آلاینده به غلظت خاصی از ماده فعال سطحی، توده های میسلی کروی تر و بزرگتری تشکیل می شوند. در حالیکه در غلظت های پائینتری از آلاینده، تجمعات میسلی کوچکتر می باشند. همچنین مشاهده می شود که مولکولهای آلاینده در داخل توده های میسلی قرار گرفته اند و به عبارتی در بین مولکولهای ماده فعال سطحی حل شده اند.

#### ۴- نتیجه گیری:

در این مقاله حذف و انحلال آلاینده  $C_4$  توسط میسل‌های مواد فعال سطحی  $H_3T_4, H_4T_4, H_5T_4$  و  $H_6T_4$  در غلظت‌های مختلف آلاینده  $C_4$  توسط شبیه‌سازی مونت کارلو بررسی شده است. ابتدا اثر طول سر مواد فعال سطحی  $H_3T_4, H_4T_4, H_5T_4$  و  $H_6T_4$  بر پارامتر میسلی شدن بدون حضور آلاینده  $C_4$  مطالعه شده است. نتایج نشان داده‌اند که با افزایش تعداد سایت‌های سر

خاصیت آبدوستی ماده فعال سطحی افزایش یافته و بنابراین مقدار CMC افزایش می‌یابد. در نتیجه ماده فعال سطحی  $H_3T_4$  کمترین و ماده فعال سطحی  $H_6T_4$  بیشترین مقدار CMC را دارد.

افزودن آلاینده هیدروکربنی  $C_4$  منجر به افزایش خاصیت آبریزی محلول ماده فعال سطحی می‌شود. با توجه به خاصیت آبریزی این مواد، این توانایی را دارند که در هسته میسل‌های مواد فعال سطحی حل شوند. اثر ماده هیدروکربنی  $C_4$  در غلظت‌های مختلف  $0/001$ ،  $0/003$ ،  $0/005$  و  $0/01$  بررسی شده است. با اضافه شدن این مواد هیدروکربنی مقدار CMC مواد فعال سطحی کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت آلاینده  $C_4$ ، مقدار CMC به میزان بیشتری کاهش می‌یابد. با کاهش مقدار CMC، اندازه تجمعات افزایش یافته و میسل‌های بزرگتری تشکیل می‌شود. از طرفی دیگر، با افزایش سیگمنت‌های سر و افزایش حلالیت ماده فعال سطحی در آب، تعداد بیشتری از آلاینده در میسل حل می‌شوند. بنابراین مواد فعال سطحی با خاصیت آبدوستی بیشتر می‌توانند با انحلال بیشتر آلاینده‌های هیدروکربنی در هسته میسلی خود منجر به حذف این آلاینده‌ها از محیط زیست می‌شوند.

#### ۵- مراجع

- [1] L. Zhu, S. Feng, *Chemosphere*, **53** (2003) 459.
- [2] W. Zhou, L. Zhu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **255** (2005) 145.
- [3] Kabir-ud-Dina, M. Shafia, P. A. Bhatb, A. A. Darb, *J. Hazard. Mater*, **167** (2009) 575.
- [4] G. R. Boyd, K. J. Farley, NAPL removal from groundwater by alcohol flooding: Laboratory studies and applications, in *Hydrocarbon Contaminated Soils and Groundwater*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1992.
- [5] S. K. Talsania, Y. Wang, R. Rajagopalan, K. K. Mohanty, *J. Colloid Interface Sci* **190** (1997) 92.
- [6] S. K. Talsania, L. A. Rodri'guez-Guadarrama, K. K. Mohanty, *Langmuir*, **14** (1998) 2684.
- [7] S. Y. Kim, A. Z. Panagiotopoulos, *Mol. Phys*, **100** (2002) 2213.
- [8] M. Al-Shannag, M. Matouq, Z. Al-Anber, *Asia. Jour. Chem* **20** (2008) 4021.
- [9] A. A. Dar, G. M. Rather, A. R. Das, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 3122.
- [10] W. Zhou, L. Zhu, *J. Hazard. Mater*, **109** (2004) 213.
- [11] S. Paria, P. K. Yuet, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (2006) 3552.
- [12] J. G. Weers, *JAOCs*, **67** (1990) 340.
- [13] W. M. Gelbart, A. BenShaul, *J. Phys. Chem*, **100** (1996) 13169.
- [14] J. C. Shelley, M. Y. Shelley, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*, **5** (2000) 101.
- [15] D. W. Cheong, A. Z. Panagiotopoulos, *Langmuir*, **22** (2006) 4076.
- [16] C. M. Care, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **83** (1987) 2905.
- [17] P. H. Nelson, G. C. Rutledge, T. A. Hatton, *J. Chem. Phys* **107** (1997) 10777.

- [18] A. Z. Panagiotopoulos, M. A. Floriano, S. K. Kumar, *Langmuir*, **18** (2002) 2940.
- [19] A. Bernardes, V. Henriques, P. Bisch, *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 645.
- [20] A. D. Mackie, A. Z. Panagiotopoulos, I. Szleifer, *Langmuir*, **13** (1997) 5022.
- [21] D. Brindle, C. Care, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88** (1992) 2163.
- [22] M. A. Floriano, E. Caponetti, A. Z. Panagiotopoulos, *Langmuir*, **15** (1999) 3143.
- [23] J. C. Desplat, C. M. Care, *Mol. Phys.*, **87** (1996) 441.
- [24] C. M. Wijmans, P. Linse, *Langmuir*, **11** (1995) 3748.
- [25] B. Smit, K. Esselink, P. Hilbers, N. v. Os, *Langmuir*, **9** (1993) 9.
- [26] D. Viduna, A. Milchev, K. Binder, *Theory Simul.*, **7** (1998) 649.
- [27] A. Milchev, A. Bhattacharya, K. Binder, *Macromolecules*, **34** (2001) 1881.
- [28] F. V. Gottberg, K. Smith, T. Hatton, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 9850.
- [29] M. J. Rosen, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1989.

