

# مطالعه متغیرهای سینتیکی اثر گذار در تولید فراورده‌های سفید کننده گرانو به منظور حفظ کیفیت و افزایش طول عمر فراورده

علی غلامی\*<sup>+</sup>

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

مهشید گلستانه

گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

محمد سعید صانعی طاهری

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

**چکیده:** سدیم لوریل اتر سولفات ماده فعال کننده سطحی است که به عنوان عامل گرانو کننده در مایع سفید کننده به کار می رود. ولی در برخی محیط‌های شیمیایی ویژه، غلظت این ماده فعال سطحی نسبت به زمان کاهش می یابد. این کاهش غلظت باعث تغییر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی فراورده می شود. در این پژوهش با در نظر گرفتن همه متغیرهای اثر گذار بر روی سرعت تجزیه سدیم لوریل اتر سولفات از جمله دما، زمان، غلظت سدیم لوریل اتر سولفات، سدیم هیدروکسید و سدیم هیپوکلریت، میزان تجزیه سدیم لوریل اتر سولفات با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و تیتراسیون دو فاز به دست آمد و با کمک رابطه‌های سینتیکی، ثابت سرعت و مرتبه واکنش تجزیه محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان داد که سرعت تجزیه سدیم لوریل اتر سولفات نسبت به غلظت سدیم هیدروکسید و سدیم هیپوکلریت از درجه اول است. از سویی سرعت تجزیه سدیم لوریل اتر سولفات نسبت به غلظت خودش نیز از درجه اول است. سپس ثابت سرعت تجزیه سدیم لوریل اتر سولفات در سه دمای ۴، ۲۰ و ۴۷ درجه سلسیوس به دست آمد. این نتیجه‌ها می تواند در انتخاب شرایطی که منجر به افزایش طول عمر فراورده می شود و هم چنین تعیین تاریخ انقضای فراورده سفید کننده به کار رود.

**واژگان کلیدی:** سدیم لوریل اتر سولفات، تجزیه فعال کننده سطحی، ثابت سرعت، مرتبه واکنش، تیتراسیون دو فاز، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا.

**KEYWORDS:** Sodium lauryl ether sulfate, Decomposition of surfactant, Rate constant, Order of reaction, Reaction rate, Two-phase titration, High-performance liquid chromatography

## مقدمه

مواد فعال سطحی آنیونی در حدود ۶۰ درصد تولید مواد شوینده در سراسر جهان را تشکیل می‌دهند [۳-۱]. سدیم لوریل اتر سولفات<sup>۱</sup> (SLES) یکی از رایج‌ترین فعال کننده‌های سطحی آنیونی ارزان است که به طور گسترده‌ای در صنایع شوینده به عنوان عامل ایجاد کف و هم‌چنین گرانبه‌ترین مواد شوینده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶-۴]. SLES در بسیاری از فرآورده‌های مراقبت شخصی از جمله صابون، شامپو و خمیر دندان به کار می‌رود [۸-۵]. هم‌چنین به همراه آمونیوم لوریل اتر سولفات در بسیاری از فرآورده‌های آرایشی به عنوان عامل پاک کننده، امولسیفایر و تثبیت کننده بکار می‌رود [۹ و ۵]. SLES ماده‌ای محرک است و مانند بسیاری از مواد پاک کننده می‌تواند باعث سوزش چشم و / یا سوزش پوست شود. شدت سوزش به طور مستقیم با غلظت افزایش می‌یابد [۱۰ و ۹]. با این حال، SLES در سایر آزمایش‌های سمی واکنش‌های ناخواسته ایجاد نمی‌کند و آزمایش‌ها نشان می‌دهد که برای استفاده مصرف کننده ایمن است [۱۱].

فرآورده سفیدکننده معمولی که امروزه تولید و به بازار مصرف عرضه می‌شود دارای گرانبه‌ترین کم در حد گرانبه‌ترین آب می‌باشد. گرانبه‌ترین کم باعث می‌شود که سرعت جاری شدن این فرآورده به هنگام استفاده از آن بر روی سطح‌های شیب‌دار به شدت زیاد باشد به طوری که زمان تماس فرآورده با سطح، بسیار کم است. برای جبران کارایی کم عملکرد فرآورده که ناشی از جاری شدن سریع آن است، مصرف کننده ناچار به استفاده متوالی از فرآورده می‌شود. این امر نه تنها باعث افزایش بی‌رویه مصرف می‌شود بلکه باعث ورود مقدار زیادی از فرآورده به پساب نیز می‌شود. در نتیجه دو نوع خسارت مادی و زیست محیطی حادث می‌شود. SLES یک فعال کننده سطحی بسیار پایدار است که برای افزایش گرانبه‌ترین مایع سفید کننده به آن افزوده می‌شود. ولی این فعال کننده در برخی محیط‌های شیمیایی خاص مانند پاک کننده‌های اسیدی قوی و پاک کننده‌های قلیایی اکسندار دارای سدیم هیپوکلریت (NaClO)، ممکن است پایداری کافی نداشته باشد و دچار تجزیه شده و غلظت آن نسبت به زمان کاهش یابد. این کاهش غلظت باعث تغییر ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی فرآورده می‌شود. برای کنترل ویژگی‌های فرآورده تولیدی نیاز است سرعت از بین رفتن این ماده در محیط مورد نظر اندازه‌گیری شود. برای اندازه‌گیری این فعال کننده سطحی روش‌های بسیاری مانند انواع روش‌های کروماتوگرافی و تیتراسیون دو فاز می‌تواند استفاده قرار می‌گیرد [۱۳، ۱۲].

فعال کننده سطحی آنیونی و صابون‌ها با فعال کننده‌های سطحی کاتیونی ترکیب می‌شوند و زوج یون‌های نامحلول در آب تشکیل می‌دهند. این زوج یون‌ها بی‌درنگ در درون حلال آلی غیر قابل امتزاج با آب استخراج می‌شوند. تیتراسیون فعال کننده‌های سطحی یونی با محلولی استاندارد از یک فعال کننده سطحی دیگر با بار مخالف پایه و اساس تیتراسیون دو فاز می‌تواند تشکیل می‌دهد [۱۴]. تعداد زیادی از مواد رنگی به عنوان شناساگر در تیتراسیون دو فاز می‌روند. متیلن بلو<sup>۲</sup> متداول‌ترین رنگ کاتیونی است که برای اندازه‌گیری عامل‌های فعال سطحی آنیونی در پساب‌ها، خاک‌ها و آب‌های سطحی (حتی رسوب‌ها) به کار می‌رود [۱۵]. تیتراسیون دو فاز می‌تواند با مخلوط شناساگرها نیز انجام شود. این روش نیز بر پایه تشکیل زوج یون فعال کننده سطحی آنیونی با یک فعال کننده سطحی کاتیونی استوار است [۱۶]. نمک به دست آمده از مخلوط فعال کننده سطحی آنیونی و کاتیونی در آب غیر قابل حل بوده، بنابراین به فاز آلی منتقل می‌شود. نقطه پایانی با مخلوط رنگ‌هایی که از نمک‌های تشکیل شده به وجود می‌آید و از یک فاز به فاز دیگر عبور می‌کند، تشخیص داده می‌شود. از کلروفرم به عنوان فاز آلی استفاده می‌شود و در خاتمه تیتراسیون، تیتراکننده کاتیونی جایگزین رنگ می‌شود و رنگ صورتی فاز آلی را از بین می‌برد. افزودن بیش‌تر تیتراکننده پس از نقطه‌ی اکوی والان باعث انتقال رنگ آنیونی به فاز آلی می‌شود و بنابراین تغییر رنگ فاز آلی از صورتی به خاکستری نقطه پایانی را نشان می‌دهد [۱۷].

کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) به دلیل حساسیت، سازگاری آسان برای اندازه‌گیری‌های کمی درست، مناسب بودن آن برای جداسازی گونه‌های ناپایدار یا ناپایدار گرمایی و مهم‌تر از همه، کاربرد گسترده آن برای موادی که در صنعت، زمینه‌های گوناگون دانش و جامعه از اهمیت زیادی برخوردارند، دارای محبوبیت بسیار زیادی است. کروماتوگرافی فاز وارون به عنوان یک روش قدرتمند در جداسازی مخلوط‌های پیچیده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در این پژوهش تلاش شده است پایداری شیمیایی ناشی از افزودن SLES به مایع سفیدکننده معمولی برای افزایش گرانبه‌ترین مایع سفیدکننده بررسی شود. تاکنون پژوهشی انجام نشده است که در آن با استفاده از اندازه‌گیری‌های سینتیکی با روش HPLC و تیتراسیون دو فاز می‌توان سرعت تجزیه یک فعال کننده سطحی به دست آید بنابراین اهمیت این پژوهش از آن جهت است که با استفاده از روش ساده و به نسبت ارزان تیتراسیون دو فاز می‌تواند دارای دقت و درستی بالایی است، معادله‌های سرعت به دست آمد.

(۱) Sodium Lauryl Ether Sulphate

(۲) Methylene blue

مورد نظر توزین و با آب مقطر به وزن ۱۰۰/۰۰ گرم رسانده شد. سپس ۱۰/۰۰ گرم از محلول ساخته شده برداشته و به وزن ۱۰۰/۰۰ گرم رسانده شد. در مرحله‌ی بعد ۳۰/۰۰ گرم از این محلول برداشته و به یک استوانه مدرج درب‌دار افزوده شد. ۱ میلی‌لیتر NaOH یک مولار، ۱۰ میلی‌لیتر کلروفرم و ۱۰ میلی‌لیتر "معرف مخلوط" به استوانه افزوده شد و خوب تکان داده شد تا فاز آلی صورتی رنگ شد. سپس محتویات استوانه با محلول هایامین ۰/۰۰۴ نرمال استاندارد تیترا شد. پس از هر بار اضافه کردن محلول هایامین، مخلوط به شدت تکان داده شد تا استخراج به فاز آلی صورت گیرد. نقطه پایانی تیتراسیون، تغییر رنگ از صورتی به خاکستری بود. از روی حجم مصرفی محلول هایامین، درصد وزنی SLES اندازه‌گیری شد.

#### ب) اندازه‌گیری NaOH و NaClO

اندازه‌گیری NaClO به روش یدومتری انجام شد که طی آن محلول نمونه به یک محلول اسیدی پتاسیم یدید افزوده و ید آزاد شده با محلول سدیم تیوسولفات تیترا شد. اندازه‌گیری NaOH هم با تیتراسیون با اسید قوی انجام شد. برای اندازه‌گیری NaOH در حضور NaClO نمی‌توان آن را به‌طور مستقیم توسط اسید قوی تیترا کرد زیرا NaClO در حضور اسید قوی واکنش داده و گاز کلر آزاد می‌کند. برای رفع مزاحمت NaClO، از هیدروژن پراکسید استفاده شد. سدیم هیپوکلریت در مجاورت هیدروژن پراکسید تجزیه می‌شود. از سوی دیگر NaOH محلول، گاز کربن دی‌اکسید را از هوا جذب کرده و نخست تشکیل بی‌کربنات و سپس کربنات می‌دهد. بنابراین لازم است مزاحمت  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  نیز برطرف شود. برای حذف مزاحمت  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  از باریم کلرید استفاده شد تا یون کربنات موجود با باریم کلرید رسوب کند. سپس مقدار سود آزاد در مجاورت شناساگر فنل‌فتالین تیترا شد.

#### اندازه‌گیری غلظت SLES با روش HPLC

پس از اندازه‌گیری SLES با HPLC، باید شرایط اعمالی بر دستگاه بهینه شود. این شرایط در جدول ۱ آورده شده است:

#### آماده‌سازی نمونه

برای اندازه‌گیری غلظت SLES در نمونه‌های مورد نظر، نخست باید منحنی برسنجی را به‌دست آورد. به این منظور، نمونه‌های استاندارد از SLES (با خلوص ۷۰ درصد وزنی/وزنی) با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ ppm از نمونه تجاری تهیه و pH آن توسط بافر در ۶/۵ ثابت شد. سپس با اعمال شرایط بالا و تزریق نمونه توسط سرنگ، پیک مربوط به هر نمونه به‌دست آمد.

با رابطه‌های سینتیکی، مرتبه واکنش تجزیه‌شدن نسبت به هر یک از متغیرها تعیین و معادله نهایی سرعت تجزیه فعال کننده سطحی به‌دست آمد. نتیجه‌های به‌دست آمده می‌تواند برای تعیین تاریخ انقضای فراورده موردنظر در دماهای گوناگون به‌کار برد. همچنین با استفاده از HPLC، پیک‌های کروماتوگرام مربوط به SLES به‌دست آورده شد که مساحت سطح زیر پیک کاهش را با گذشت زمان نشان داد که بیانگر تجزیه شدن و از بین رفتن SLES بود. شناسایی شرایطی که در آن فعال کننده سطحی یاد شده کم‌ترین سرعت تجزیه را داشته باشد از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا با مشخص شدن این شرایط تلاش می‌شود تا در تولید و نگهداری فراورده از قرار دادن فراورده در این شرایط اجتناب شود تا طول عمر آن افزایش یابد.

#### بخش تجربی

##### مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

در این پژوهش فعال کننده سطحی سدیم لوریل اتر سولفات با خلوص ۷۰٪ از شرکت پدیده شیمی نیلی و سدیم هیپوکلریت از شرکت کلران در ایران تهیه شدند. دی‌مدیوم بروماید و دی‌سولفین بلو به‌عنوان شناساگر تیتراسیون دو فاز و هایامین ۱۶۲۲ به‌عنوان فعال کننده سطحی کاتیونی از شرکت مرک آلمان تهیه شد. سایر معرف‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده همگی از شرکت مرک آلمان بوده و بدون هیچ خلوص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند.

##### دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش از دستگاه HPLC، مدل Crystal 200، ساخت شرکت Ati Unicam کشور انگلستان همراه با آشکارساز UV و ستون غیرقطبی فاز وارون ODS-C<sub>18</sub> استفاده شد. pH متر مدل ۶۹۱ شرکت متروهم مدل R160P نیز برای تنظیم pH به‌کار رفت.

#### روش کار

##### تیتراسیون دو فاز

##### الف) اندازه‌گیری غلظت SLES به روش تیتراسیون دو فاز

برای اندازه‌گیری SLES به روش تیتراسیون دو فاز از "معرف مخلوط" رقیق شده استفاده شد. برای تهیه معرف مخلوط، نخست ۰/۵۰۰۰ گرم دی‌مدیوم برومید را توزین کرده و به آن ۰/۲۵۰۰ گرم دی‌سولفین بلو افزوده شد. مخلوط مورد نظر با آب مقطر گرم به حجم ۱۰۰/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس ۲۵/۰۰ میلی‌لیتر از این معرف مخلوط به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. بدین ترتیب معرف مخلوط رقیق شده به‌دست آمد. برای اندازه‌گیری SLES، ۵/۰۰ گرم از نمونه

و غلظت دو عامل دیگر ثابت (هر کدام ۵ درصد وزنی/وزنی) بود. در هر مجموعه محلول یک معادله سرعت با ثابت سرعت جدید به دست آمده که تنها به غلظت یک ماده وابسته بود. با رسم منحنی  $\ln \text{Rate}$  بر حسب [غلظت عامل متغیر]  $\ln$  خط راستی به دست می‌آید. که از روی شیب آن درجه واکنش نسبت به عامل متغیر و از روی عرض از مبدا آن ثابت سرعت به دست می‌آید. برای بررسی اثر دما و زمان هر سری محلول به سه قسمت تقسیم شد و در سه دمای ۴ درجه سلسیوس (معروف به دمای یخچال)، ۲۰ درجه سلسیوس (دمای محیط) و ۴۷ درجه سلسیوس (دمای آون) در زمان‌های گوناگون قرار داده شد. با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده و رابطه‌های سینتیکی درجه واکنش نسبت به عامل متغیر و همچنین ثابت سرعت آن در هر دما به دست آمد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### به دست آوردن مرتبه سرعت تجزیه SLES نسبت به NaOH در سه دمای مورد نظر

همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد برای بررسی اثر NaOH، ۵ محلول که در آن غلظت SLES و NaClO ثابت (هر کدام ۵ درصد وزنی/وزنی) و غلظت NaOH از ۰/۱ تا ۰/۵ درصد وزنی/وزنی متغیر بود، تهیه شد. هر کدام از این محلول‌ها، ۴ مرتبه و به فاصله زمانی ۱۰ روز از یک‌دیگر در سه دمای ۴، ۲۰ و ۴۷ سلسیوس قرار داده شد و تغییرهای غلظت NaOH در طول زمان ثبت شد. نتیجه‌های به دست آمده در مورد دمای یخچال در جدول ۲ خلاصه شده است. با کمک داده‌های جدول ۲ می‌توان سرعت تجزیه NaOH را محاسبه کرد و جدولی مانند جدول ۳ تنظیم نمود:

با کمک داده‌های جدول ۳ و رسم منحنی  $\ln \text{Rate}$  بر حسب  $\ln [\text{NaOH}]$ ، خط راستی به دست می‌آید که معادله این خط  $y = 0.8181x - 8.119$  خواهد شد (شکل ۱) که از روی شیب آن درجه واکنش نسبت به NaOH و از روی عرض از مبدا آن ثابت سرعت به دست می‌آید. در این جا درجه واکنش برابر با ۰/۸۱۸۱ و ثابت سرعت  $K'$  برابر با  $10^{-4} \times 2/9783 \text{ h}^{-1}$  و  $10^{-3} \times 6/2635 \text{ h}^{-1}$  و  $10^{-3} \times 1/1746 \text{ h}^{-1}$  در دو دمای ۴۷ و ۲۰، درجه واکنش نسبت به NaOH به ترتیب برابر با ۰/۲۱۰۵ و ۱/۳۶۳۴؛ و ثابت سرعت  $K'$  به ترتیب برابر با  $10^{-4} \times 6/2635$  و  $10^{-3} \times 1/1746$  به دست آمد.

#### جدول ۱- شرایط بهینه برای اندازه‌گیری SLES توسط HPLC

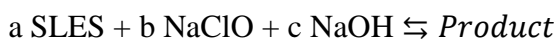
شرایط اعمالی بر دستگاه	توضیحات
حلال شویش	استونیتریل بافری شده با آمونیوم استات ۰/۸M در pH=5.0
ستون جداسازی	اکتادسیل سیلان (ODS-C <sub>18</sub> )
آشکارساز	UV
سرعت جریان شویش	۱۰۰۰ $\mu\text{lit. min}^{-1}$
طول موج آشکارساز	۲۰۰ nm

به هنگام کار با نمونه واقعی دارای NaOH و NaClO، لازم است پیش از انجام هر آزمایش، این مواد در نمونه خنثی شوند. NaClO یک اکسند قوی است. از سویی وجود NaOH در نمونه pH محلول را به شدت قلیایی می‌کند و برای ستون مضر است. برای خنثی کردن NaClO موجود در نمونه، از هیدروژن پراکسید به مقدار کافی استفاده شد. برای از بین بردن فزونی  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، نمونه جوشانده شد تا  $\text{H}_2\text{O}_2$  فزونی تجزیه شود. به منظور خنثی کردن NaOH موجود در نمونه، قطره قطره HCl اضافه گردید تا pH به نقطه دلخواه خنثی رسید. پس از آن نمونه چند مرحله رقیق‌سازی شد بطوری که غلظت SLES در نمونه به حدود ۱۵ ppm رسید که برای انجام آزمایش مناسب بود.

#### بدست آوردن معادله سرعت تجزیه SLES

تجزیه SLES علاوه بر دما و زمان به غلظت سه ماده SLES، NaOH و NaClO نیز وابسته است. بنابراین انتظار می‌رود واکنش تجزیه SLES به صورت زیر باشد:

(واکنش ۱)



معادله کلی سرعت مربوط به واکنش بالا به صورت زیر تعریف می‌شود:

(۱)

$$\text{Rate} = K [\text{SLES}]^x \cdot [\text{NaClO}]^y \cdot [\text{NaOH}]^z$$

برای بررسی تاثیر این عوامل بر روی سرعت تجزیه SLES سه مجموعه محلول ۵ تایی تهیه شد که در هر سری، غلظت یکی از سه ماده فوق متغیر (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ درصد وزنی/وزنی)

جدول ۲- تغییرهای غلظت NaOH با زمان در محلول‌های پنج‌گانه در دمای یخچال

زمان (ساعت)	%w/w NaOH (محلول ۱)	%w/w NaOH (محلول ۲)	%w/w NaOH (محلول ۳)	%w/w NaOH (محلول ۴)	%w/w NaOH (محلول ۵)
۰	۰/۱	۰/۲	۰/۳	۰/۴	۰/۵
۲۴۰	۰/۰۸۹۲	۰/۱۸۰۱	۰/۲۷۳۸	۰/۳۶۵۹	۰/۴۶۰۱
۴۸۰	۰/۰۷۸۹	۰/۱۶۰۲	۰/۲۴۷۶	۰/۳۳۱۸	۰/۴۲۰۱
۷۲۰	۰/۰۶۷۹	۰/۱۴۰۳	۰/۲۲۱۴	۰/۲۹۷۷	۰/۳۸۰۱
۹۶۰	۰/۰۵۷۳	۰/۱۲۰۴	۰/۱۹۵۲	۰/۲۶۳۶	۰/۳۴۰۱

جدول ۳- غلظت NaOH و سرعت تجزیه محلول‌های پنج‌گانه

%w/w NaOH	سرعت تجزیه $(C_2-C_1)/(T_2-T_1)$	Ln [NaOH]	Ln [Rate]
۰/۱	$۴/۴۴۷۹ \times ۱۰^{-۵}$	-۲/۳۰۲۶	-۱۰/۰۲۰۵
۰/۲	$۸/۲۹۸۹ \times ۱۰^{-۵}$	-۱/۶۰۹۴	-۹/۳۹۶۸
۰/۳	$۱/۰۹۰۷ \times ۱۰^{-۴}$	-۱/۲۰۴۰	-۹/۱۲۳۵
۰/۴	$۱/۴۲۴۲ \times ۱۰^{-۴}$	-۰/۹۱۶۳	-۸/۸۵۶۷
۰/۵	$۱/۶۶۶۰ \times ۱۰^{-۴}$	-۰/۶۹۳۱	-۸/۶۹۹۹

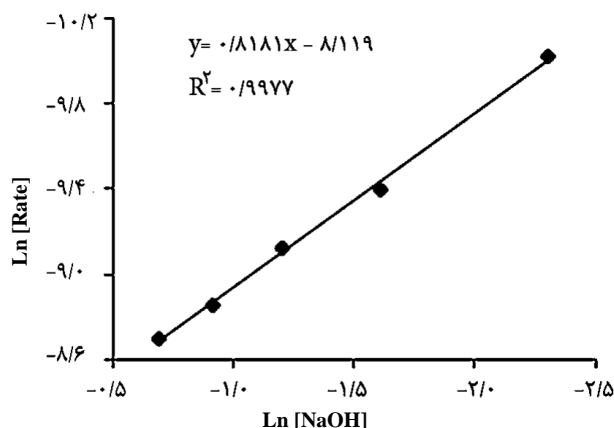
جدول ۴- مقدارهای محاسبه شده درجه واکنش و ثابت سرعت نسبت به NaClO

ثابت سرعت K''	درجه واکنش نسبت به NaClO	دما (°C)
$۲/۱۷۲۴ \times ۱۰^{-۴} \text{ hr}^{-1}$	۰/۹۰۹۳	۴
$۷/۵۷۱۱ \times ۱۰^{-۴} \text{ hr}^{-1}$	۱/۲۸۴۸	۲۰
$۱/۵۰۳۱ \times ۱۰^{-۴} \text{ hr}^{-1}$	۱/۴۵۹۱	۴۷

زمان ثبت شد. با رسم منحنی Ln Rate بر حسب Ln [NaClO] درجه واکنش نسبت به NaClO و ثابت سرعت به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۴ خلاصه شده است. در این جا نیز درجه واکنش "تجزیه SLES نسبت به NaClO" پس از گرد کردن برابر با ۱/۰ به دست آمد.

#### اندازه‌گیری درجه واکنش تجزیه نسبت به SLES

با ثابت گرفتن غلظت‌های NaClO و NaOH و تغییر غلظت SLES در محلول‌های تهیه شده و رسم منحنی Ln Rate بر حسب Ln [SLES] خط راستی به دست آمد که شیب منحنی، درجه واکنش نسبت به SLES را نشان می‌دهد و از روی عرض از مبدا آن ثابت سرعت به دست می‌آید (جدول ۵). متوسط درجه واکنش "تجزیه SLES نسبت به SLES" برابر  $۱/۱۰۳۲$  به دست آمد که پس از گرد کردن  $۱/۰$  در نظر گرفته شد.

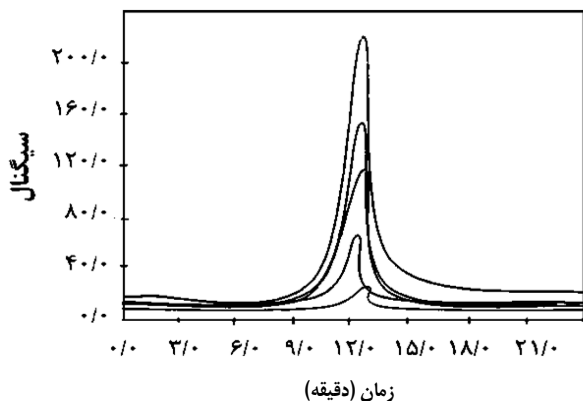


شکل ۱ منحنی Ln Rate بر حسب Ln [NaOH] در دمای یخچال

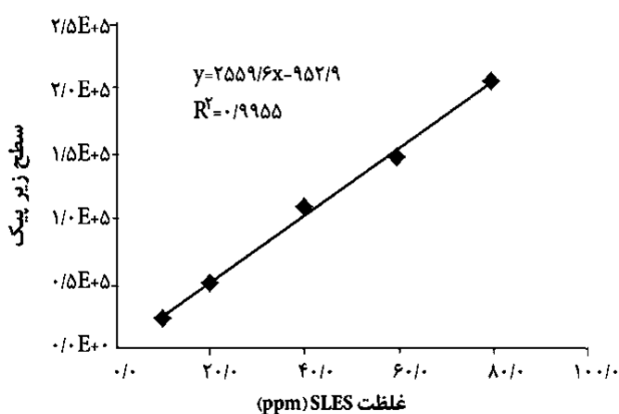
با میانگین گرفتن از مقادیر تجربی بدست آمده برای درجه واکنش NaOH در ۳ دمای مذکور، متوسط درجه واکنش "تجزیه SLES نسبت به NaOH" برابر  $۱/۱۳۰۷$  به دست آمد که پس از گرد کردن، درجه واکنش  $۱/۰$  در نظر گرفته شد که با انتظارات نظری همخوانی دارد.

#### به دست آوردن مرتبه سرعت تجزیه SLES نسبت به NaClO در سه دمای مورد نظر

برای بدست آوردن درجه سرعت تجزیه SLES نسبت به NaClO محلول‌های تهیه شده به سه قسمت تقسیم و در سه دمای ۴۰، ۴۷ و ۴۰°C قرار داده شدند و تغییرهای غلظت NaClO در طول



شکل ۲- کروماتوگرام‌های نمونه‌های استاندارد توسط دستگاه HPLC



شکل ۳- منحنی برسنجی نمونه‌های استاندارد SLES

پس از رسم منحنی برسنجی، غلظت SLES در یک نمونه واقعی شامل ۰/۵ درصد وزنی/وزنی SLES، ۵ درصد NaClO و ۵ درصد NaOH به دست آمد. ۴۰ روز پس از ساخت نمونه، ۱/۰۰ گرم از آن توزین و توسط بالن ژوژه به حجم ۱۰۰/۰۰ میلی لیتر رسانده شد تا غلظت SLES در آن به حدود ۵ ppm برسد. پس از خنثی‌سازی شده NaOH و NaClO، نمونه سه بار طبق همان شرایط اعمال شده برای نمونه‌های استاندارد، تزریق گردید. با توجه به معادله ۵ غلظت مربوط به SLES بر حسب ppm برابر با ۴۳/۱۶ ppm به دست آمد که با معادل سازی آن بر حسب درصد وزنی، غلظت مربوط به SLES، ۰/۴۳۱۶ درصد وزنی/وزنی خواهد بود. غلظت SLES به دست آمده با روش تیتراسیون دو فازی در محلول دارای ۰/۵ درصد وزنی/وزنی از آن در دمای یخچال پس از گذشت ۴۰ روز، ۰/۴۳۷۱ درصد وزنی/وزنی بوده است. با مقایسه مقادیر به دست آمده برای غلظت SLES با دو روش HPLC و تیتراسیون دو فازی مشخص شد که نتیجه‌های به دست آمده از دو اندازه‌گیری به یکدیگر بسیار نزدیک می‌باشد و یکدیگر را تأیید می‌کنند.

جدول ۵- مقدارهای محاسبه شده درجه واکنش و ثابت سرعت نسبت به SLES

ثابت سرعت K'''	درجه واکنش نسبت به SLES	دما (°C)
$1/1635 \times 10^{-10} \text{ hr}^{-1}$	۰/۸۷۱۳	۴
$3/7171 \times 10^{-10} \text{ hr}^{-1}$	۱/۱۰۴۹	۲۰
$9/2381 \times 10^{-10} \text{ hr}^{-1}$	۱/۳۳۳۳	۴۷

### به دست آوردن درجه کلی واکنش تجزیه SLES

با توجه به درجه واکنش و ثابت سرعت تجزیه SLES نسبت به متغیرهای NaOH، NaClO و SLES در دماهای گوناگون و با کمک معادله (۱)، سرعت تجزیه کلی SLES نسبت به تمام متغیرهای اثرگذار در این محیط به صورت زیر است:

(۲)

$$\text{Rate}_1 = 7.5279 \times 10^{-12} \cdot [\text{SLES}] \cdot [\text{NaClO}] \cdot [\text{NaOH}] \quad (4^\circ\text{C})$$

(۳)

$$\text{Rate}_2 = 1.7627 \times 10^{-10} \cdot [\text{SLES}] \cdot [\text{NaClO}] \cdot [\text{NaOH}] \quad (20^\circ\text{C})$$

(۴)

$$\text{Rate}_3 = 1.6487 \times 10^{-9} \cdot [\text{SLES}] \cdot [\text{NaClO}] \cdot [\text{NaOH}] \quad (47^\circ\text{C})$$

همان‌گونه که انتظار می‌رود با افزایش دما ثابت‌های سرعت افزایش می‌یابد. حال با استفاده از این روابط می‌توان محاسبه کرد که پس از گذشت مدت زمان مشخص، چه مقدار از این ماده فعال سطحی تجزیه شده است. این کار کمک موثری جهت تعیین تاریخ دقیق انقضای فرآورده در بازار می‌کند و طبق شرایط محیطی هر مکانی می‌توان تاریخ انقضا را روی فرآورده‌ها اعلام نمود.

### اندازه‌گیری SLES با روش HPLC

پس از تهیه نمونه‌های استاندارد مطابق با آنچه که در بخش "آماده سازی نمونه" شرح داده شد، هر نمونه سه بار به ستون تزریق شد. شکل ۲ کروماتوگرام‌های به دست آمده از سه بار تزریق هر نمونه استاندارد و شکل ۳ منحنی برسنجی متناظر با آن را نشان می‌دهد. معادله خط مربوط به منحنی برسنجی نمونه‌های استاندارد SLES به صورت معادله ۵ است. ضریب همبستگی برای این منحنی ۰/۹۹۵۵ است و نشان می‌دهد که منحنی به دست آمده به‌طور مناسبی از خطی بودن پیروی می‌کند.

(۵)

$$y = 2559.6x - 952.9$$

## نتیجه‌گیری

به ترتیب برابر  $2/1724 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ،  $7/5711 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  و  $1/5031 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  می‌باشد. از سویی سرعت تجزیه سدیم لوریل اتر سولفات نسبت به غلظت خودش نیز از درجه اول و ثابت سرعت تجزیه آن در دماهای فوق به ترتیب برابر  $1/1635 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ،  $3/7171 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  و  $9/2381 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  است. به دست آوردن مرتبه‌های سرعت تجزیه و تخریب SLES در دماهای گوناگون از آن جهت مهم است که با داشتن سرعت تجزیه در دماهای گوناگون می‌توان غلظت این ماده در فراورده را نسبت به زمان محاسبه کرد و با تنظیم غلظت، طول عمر مشخصی برای فراورده تعیین کرد.

## قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه کاشان (پژوهانه شماره ۴۶۳۶۰۹) و دانشگاه فرهنگیان برای انجام این کار صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۵

در این پژوهش پایداری فعال کننده سطحی SLES که از آن برای ایجاد گرانروی مناسب در فرمول تولید مایع سفید کننده استفاده می‌شود، بررسی شد. از آنجایی که این فراورده در فصل‌های گوناگون در معرض دماهای گوناگون قرار می‌گیرد، سرعت تجزیه آن در محیط NaOH و NaClO در سه دمای ۴، ۲۰ و ۴۷ سلسیوس بررسی شد و با کمک نتیجه‌های به دست آمده و رابطه‌های سینتیکی مرتبه واکنش و ثابت سرعت واکنش تجزیه شدن به دست آمد. اندازه‌گیری با دو روش تیتراسیون دو فاز و HPLC انجام شد که نتیجه‌های دو روش به یکدیگر بسیار نزدیک بود و یکدیگر را تأیید می‌کردند. نتیجه‌ها نشان داد که سرعت تجزیه سدیم لوریل اتر سولفات نسبت به غلظت سدیم هیدروکسید از درجه اول و ثابت سرعت تجزیه نسبت به آن در سه دمای ۴، ۲۰ و ۴۷ درجه سلسیوس به ترتیب برابر  $2/9783 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ ،  $6/2635 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$  و  $1/1746 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  است. سرعت تجزیه سدیم لوریل اتر سولفات نسبت به غلظت سدیم هیپوکلریت از درجه اول و ثابت سرعت تجزیه در سه دمای بالا

## مراجع

- [1] Paulo, A.M.S., Aydin, R.; Dimitrov, M.R., Vreeling, H., Cavaleiro, A.J., Garcia-Encina, P.A., Stams, A.J. M., Plugge, C.M., Sodium Lauryl Ether Sulfate (SLES) Degradation by Nitrate-reducing bacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **101**: 5163- 5173 (2017).
- [2] Caracciolo, A.B., Cardoni, M., Pescatore, T., Patrolecco, L., Characteristics and Environmental Fate of the Anionic Surfactant Sodium Lauryl Ether Sulphate (SLES) used as the Main Component in Foaming Agents for Mechanized Tunneling. *Environ. Pollut.* **226**: 94-103 (2017).
- [3] Holmberg, K., Jonsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution", John Wiley & Sons, Inc., USA, (2002).
- [4] Vleugels, L. F.W., Feat, A., Voets, I.K., Tuinier, R., Toluidine Blue-Sodium Lauryl Ether Sulfate Complexes: Influence of Ethylene Oxide Length. *Dyes Pigments*, **141**: 420-427 (2017).
- [5] Kosswig, K., "Surfactants in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Wiley-VCH, (2005).
- [6] Khleifat, K.M., Biodegradation of Sodium Lauryl Ether Sulfate (SLES) by Two Different Bacterial Consortia. *Curr. Microbiol.*, **53**: 444-448 (2006).
- [7] Lara-Martin, P.A., Gomez-Parra, A., Gonzalez-Mazo, E., Sources, transport and reactivity of Anionic and Non-Ionic Surfactants in Several Aquatic Ecosystems in SW Spain: A Comparative Study. *Environ. Pollut.*, **156**: 36- 45 (2008).

- [8] Baderna, D., Lomazzi, E., Passoni, A., Pogliaghi, A., Petoumenou, M.I., Bagnati, R., Lodi, M., Viarengo, A., Sforzini, S., Benfenati, E., Fanelli, R., Chemical Characterization and Ecotoxicity of Three Soil Foaming Agents Used in Mechanized Tunneling. *J. Hazard. Mater.*, **296**: 210- 220 (2015).
- [9] Robinson, V.C., Bergfeld, W.F., Belsito, D.V., Hill, R.A., Klaassen, D., Marks Jr, J.G., Shank, R.C., Slaga, T.J., Snyder P.W., Alan Andersen, F., Final Report of the Amended Safety Assessment of Sodium Laureth Sulfate and Related Salts of Sulfated Ethoxylated Alcohols. *Int. J. Toxicol.*, **29**: 151s- 161s (2010).
- [10] Elder R.I., Final Report on the Safety Assessment of Sodium Laureth Sulfate and Ammonium Laureth Sulfate. *J. Am. Coll. Toxicol.*, **2**: 1-34 (1983).
- [11] Bondi, A.M., Marks, J.L., Wroblewski, L.B., Raatikainen, H.S., Lenox, S.R., Gebhardt, K.E., Human and Environmental Toxicity of Sodium Lauryl Sulfate (SLS): Evidence for Safe Use in Household Cleaning Products. *Environ. Health Insights.*, **9**: 27- 32 (2015).
- [12] Ye M.Y., Walkup R.G., Hill K.D., Determination of Surfactant Sodium Lauryl Ether Sulfate by Ion Pairing Chromatography with Suppressed Conductivity Detection. *J. Liq. Chromatog.* **17**: 4087- 4097 (1994).
- [13] Schwuger, M.J., "Surfactant Science Series, Vol. 65, Detergent in Environment, Chapter 3" (1997).
- [14] Schulz, R., Goldschmidt, T.; "Titrimetric Determination of Surfactants and Pharmaceuticals, Modern Methods for Analytical Practice, Vol 18" (1999).
- [۱۵] صفرزاده، محمد امین؛ محمد صالحی، مهدی؛ طباطبایی نژاد، سید علیرضا؛ بررسی آزمایشگاهی پدیده‌ی جذب در فرایند تزریق متناوب محلول فعال کننده ی سطحی و گاز نیتروژن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۳(۳)**: ۷ تا ۱۸ (۱۳۹۳).
- [16] Schmitt, T.M., "Surfactant Science Series", Vol. 40., "Analysis of Surfactant" (1992).
- [17] Spiker, R., Waldhoff, H., "Handbook of Detergent", Surfactant Science Series, Vol. 123, "Part C Analysis" (2005).