

تحضير مواد فعّالة سطحياً كاتيونية باستخدام زيت دوار الشمس

عدنان العزو، د. أيهم الجندي، د. خالد الطويل

قسم الصحة العامة وسلامة الغذاء - كلية الصيدلة - جامعة إدلب

الملخص:

من خلال هذه الدراسة تبين أنه يمكن تصنيع مواد فعّالة سطحياً كاتيونية Cationic Surfactants، عن طريق فصل الأحماض الدسمة من الزيت النباتي بالحلمهة القلوية لإسترات الغليسول، وإدخالها في سلسلة من التفاعلات الكيميائية (أسترة ميتانولية، يليها اصطناع ثنائي إيتانول أميد من خلال تفاعل الإستر الميتانولي مع ثنائي إيتانول أمين، ثم أسترة جديدة للزمر الكحولية بحمض عضوي نقي طبيعي المصدر للحصول على مركب إستر أميدي، يُحوّل في النهاية إلى ملح أمونيوم رباعي في وسط من غاز كلور الهيدروجين)، لتنتج لدينا مركبات كاتيونية ذات قوام دهني قادرة على خفض التوتر السطحي، وبتكلفة منخفضة إذا ما قورنت مع تلك المحضرة من مصادر صناعية.

تجاوز مردود التفاعل الـ 85% في معظم مراحله، وقد أدى المركب النهائي إلى تخفيض التوتر السطحي للماء بمقدار 50% عند استعماله بتركيز 0.25gr/100ml.

الكلمات المفتاحية: مواد فعّالة سطحياً، توتر سطحي، مواد كاتيونية، زيت دوار الشمس، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (تحويل فورييه)، العدد الموجي، انحناء الرابطة، اهتزاز امتطاط.

Preparation of Cationic Surfactants Using Sunflower Oil

Adnan Elizzo, Dr. Ayham Aljunde & Dr. Khaled Altawil.

Department of General Health and Food Safety, Faculty of
Pharmacy, Idlib University.

Abstract:

Through this study, it has been shown that cationic surfactants can be synthesized by separating fatty acids from a vegetable oil, and introducing them in a series of reactions (Methanolic Esterification, followed by Di-ethanol amide production through a reaction between the Methanolic Ester and Di-ethanolamine, then a new Esterification for the Hydroxylic groups by a pure and natural fatty acid, At the end, we can convert it to Quaternary Ammonium Salts in a presences of Hydrogen Chloride) resulting in cationic materials of Greasy texture and able to reduce surface tension at a low financial cost compared to those prepared from industrial sources.

The reaction yield has exceeded 85% in most of its stages. and the final compounds reduced the surface tension of water about 50% when it was used at 0.25gr/100ml concentration.

.Keywords: Surfactant, Surface tension, Cationic Substances, Sunflower Oil, Infra-Red Spectroscopy (**FT-IR**), Wave Number, Bending Vibration, Stretching Vibration.

1- المقدمة:

تُعَدُّ صناعة المواد الفعالة سطحياً واحدة من أهم الصناعات الكيميائية، فقد تطورت بشكل مذهل خلال السنوات الأخيرة. إذ تعود صناعتها واستعمالها إلى ما قبل 2600 عام. إذ يعد الفينيقيون أول من صنع الصابون من مواد دسمة نباتية أو حيوانية مع قلوباتٍ أخذوها من رماد الأشجار أو من بعض النباتات.

ومع مرور الزمن تطورت طرق التصنيع وتنوعت المواد الأولية المستعملة بشكل كبير، فقد بلغ معدل الإنتاج العالمي 10 مليون طن عام 2007م، في حين تخطى عتبة الـ 2 مليون طن في العام 2011م، بقيمة تجارة عالمية تجاوزت 3.52 مليار دولار. ما يعكس الأهمية المنوطة بهذه المركبات ويبين مدى التطور في صناعاتها.

وقد أدى إطلاق المواد الفعالة سطحياً في المسطحات المائية ومياه الصرف الصحي إلى تكوين رغوة في البرك مؤدية إلى انخفاض مستوى الاوكسجين في الماء ما سبّب تدهوراً في النظام البيئي المائي واضطراباً في الدورة المائية نتيجة إعاقة التبخر (Johnson et al., 2021) ما استدعى العمل لإيجاد مركبات بديلة تكون سهلة التدرّك.

المواد الفعالة سطحياً: هي مواد تعمل على خفض التوتر السطحي بين سائلين، أو بين طورين (سائل وصلب، أو سائل وغاز).

2- أهمية العوامل الفعالة على السطح:

للعوامل الفعالة على السطح استخدامات في مجالات متنوعة، كما في:

2-1- صناعة المنظفات: ذات الأنواع المختلفة التي توفر الوقت والجهد في عمليات الغسيل وإزالة الملوثات.

2-2- الصباغة والدباغة: إذ تعمل على تشتيت الاصبغة ضمن محلول الصباغة، وتساعد على تعديل الكهرباء الساكنة للخيوط المستعملة، فتزيد ليونة الاقمشة. وفي الدباغة تشكل العوامل الفعالة على السطح طبقة واقية على الفراء، وتمنع التصاق الألياف

- ببعضها، وتعمل على إبقائها مرنة أثناء عمليات الشد التي يتعرض لها الجلد.
- 2-3- **مواد التجميل والعناية بالبشرة:** يتم مزج الزيوت والمركبات الدهنية المستعملة في الصناعات التجميلية مع مواد فعالة سطحياً لتسريع عملية امتصاص هذه المركبات.
- 2-4- **صناعة الدهانات ومواد الطلاء:** إذ إن إضافة المواد الفعالة على السطح أثناء طحن المواد اللاعضوية الصبغية يخفض الجهد اللازم للطحن والتنعيم بمقدار 75%.
- 2-5- **صناعات أخرى مختلفة:** ففي الصناعات الدوائية تساهم في تشكيل مستحلبات للمادة الفعالة ضمن السواغات، كما تضاف في الصناعات الغذائية كمحسّنات لبعض المنتجات (إسترات السكروز: تزيد طراوة الخبز والمعجنات). كما تدخل في صناعة الورق ومنتجات السيللوز وفي صناعة المبيدات الحشرية (الجندي، 2016م، ص 11-13).

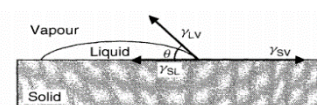
الجدول رقم (1) يوضح أنواع العوامل الفعالة على السطح وأهم استخداماتها

نوع العامل الفعال على السطح	مثال	الاستخدام
Nonionic	إيتوكسيولات الكحول الأليفاتية ، مركبات البولي أوكسي إيثيلن ، ال span	تشكل 45% من مجمل منتجات العوامل الفعالة على السطح ، <u>وتعمل كموامل مبللة في الطلاءات ، وفي المكونات الغذائية</u>
Anionic	ألكيل سلفات ، صوابين ، تيكسابون	تشكل 50% من مجمل المنتجات الفعالة سطحياً ، <u>منظفات ، سوانل الجلي ، شامبوهات</u>
Cationic	أملاح الأمونيوم الرباعية	تستخدم بالمشاركة مع العوامل الفعالة سطحياً الغير شاردة ، <u>كممنعات للمنسوجات ومضافات لتعديل الكهرباء الساكنة .</u>
Zwitterionic	البيتائينات ، أمفواسينات	مكلفة ، <u>لها استخدامات خاصة في مجال مستحضرات التجميل</u>

3- آلية عمل العوامل الفعالة سطحياً:

تتعرض الجزيئات الداخلية في السوائل لقوى تجاذب متساوية من كافة الاتجاهات (كقوى فاندرفالس وعزم ثنائي القطب) في حين تعاني جزيئات الطبقة السطحية من قوى

الفعالة

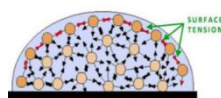


التوتر

العوامل

يتمثل

شدة



تقوم به

على السطح

بتخفيض

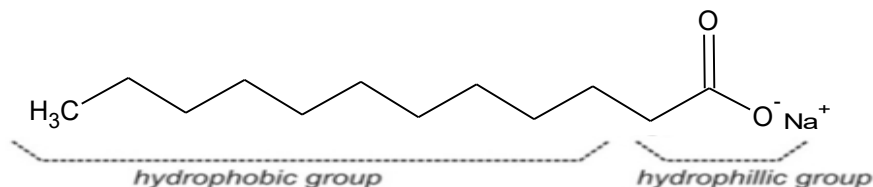
السطحي وزيادة التبيل.



شكل رقم (1) يبين ظاهرة التوتر السطحي والاختلاف في درجة التبلييل نتيجة إضافة المواد الفعالة سطحياً

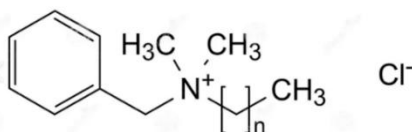
4-1- Anionic Surfactants (سالبية): مركبات ذات رأس قطبي مشحون سلبياً.

وتتعدُّ الكربوكسيلات العوامل السالبة الفعالة على السطح الأكثر استعمالاً على شكل أملاح صوديوم أو بوتاسيوم (صوابين).



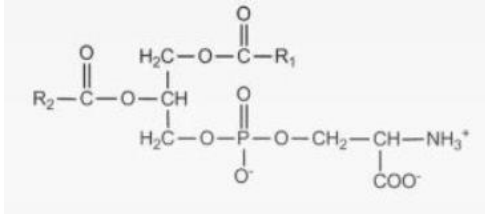
4-2- Cationic Surfactants (موجبة): لهذا النوع من المركبات رأس ذو شحنة

إيجابية. وهي ذات تأثير خافض للتوتر السطحي عند درجات الحموضة PH المختلفة. كما أنها تملك خواصاً مضادة للكهرباء الساكنة، منعمة للألياف والشعر ومضادة للبكتيريا. أهم الأمثلة على هذا النوع من المركبات الفعالة سطحيًا: أملاح الأيونيوم الرباعية.



3-4 - Zwitterionic Surfactants (مذبذبة): تملك مراكز مشحونة إيجابياً وأخرى

مشحونة سلبياً متصلة بنفس الجزيئة. ومن ثمّ تتغير شحنتها بتغير PH الوسط.

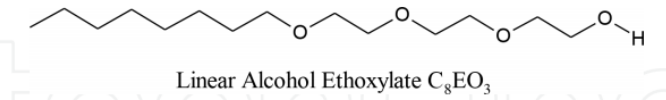


مثالها: Phosphatidyl Serine

4-4 - Nonionic Surfactants (لاقطبية): تملك مجموعات رأس

قطبية غير مشحونة ذات ألفة عالية للماء مرتبطة بذيول كربونية كما في الإيثرات، الأغوال،

وسلاسل



(Barman, & Banjare, 2024, (Biermann et al., 1987) Polyoxyethylene
p.181-199).

5 - مشتقات الحموض الدسمة كعوامل فعالة سطحياً:

تعدّ مشتقات الحموض الدسمة مركبات واعدة من حيث الفعالية السطحية والخصائص المضادة للجراثيم. إذ إنها تخرب الغشاء الخلوي الجرثومي مسببة بذلك تثبيطاً للنمو الجرثومي (Yoon et al., 2018). ومن ثمّ يمكن الاستفادة من بنيتها كمركبات صديقة للبيئة في تحضير مركبات مهمة ذات استعمالات صناعية وحيوية متعددة.

6 - زيت دوار الشمس Sun-Flower oil

تزرع بذور دوار الشمس في الأراضي المروية. وتعتبر مصدراً غذائياً بشكلها النقي والمحمص، كما يمكن استخراج الزيت منها بطريقة العصر أو بالمذيبات. ولزيت بذور دوار الشمس خاصية الغنى بالحموض الدسمة متعددة عدم الإشباع ذات الفوائد الصحية والعلاجية العالية (Akkaya, 2018).

الجدول رقم (2): يوضح نسب أهم الحموض الدسمة في زيت دوار الشمس

Fatty acids	Sunflower oil (%) (standard)	Sunflower oil (%) (mid-oleic acid)	Sunflower oil (%) (high-oleic acid)
Palmitic acid	5.0-7.6	4.0-5.5	2.6-5.0
Stearic acid	2.7-6.5	2.1-5.0	2.9-6.2
Oleic acid	14.0-39.4	43.1-71.8	75.0-90.7
Linoleic acid	48.3-74.0	18.7-45.3	2.1-17.0
Linolenic acid	0-0.3	0-0.5	0-0.3

7- الدراسات المرجعية Reference Studies:

- في العام 2007م نُشر بحث أجراه كل من Sawyer Ahmad، Cheng Hock و Choy Sin Lee في مجلة الجمعية الأمريكية لكيميائيي الزيوت Journal of the American Oil Chemists' Society العدد 84، شرحوا فيه طريقة لاصطناع ثنائي إيتانول الأמיד انطلاقاً من زيت النخيل المكرر بتفاعله مع ثنائي إيتانول أمين (DEA) بنسبة مولية 1:3 مع التسخين لمدة 5 ساعات عند 110°C .
- وفي العام 2014م قام كل من Jie Zhang, Dan Cai, Shanshan Wang, Ying Tang, Zhao Zhang, Ya Liu, Xiaoqing Gao بنشر بحث بعنوان "Efficient method for the synthesis of fatty acid amide from soybean oil methyl ester catalysed by modified CaO" في مجلة الهندسة الكيميائية الكندية، العدد 92، الجزء 5 شرحوا فيه طريقة تحضير أميدات الأحماض الدسمة انطلاقاً من إستر متيل أحماض زيت فول الصويا بتفاعله مع إيتانول أمين بوجود CaO كمحفز مع التسخين $115-125^{\circ}\text{C}$ والتحرك المستمر، فكانت نسبة التحول $80.2-96.3\%$.
- وفي العام 2014م نشر الباحث Adewale Adewuyi بحثاً في المجلة العربية للكيمياء بعنوان "Synthesis and surface-active property of diethanolamide

and epoxidised diethanolamide surfactant from the seed oil of *Baphia nitida* شرح فيه طريق اصطناع ثنائي إيتانول أميد وإيبوكسيد ثنائي إيتانول أميد من زيت بذور نبات *Baphia nitida* (وهو نبات استوائي). إذ تم التفاعل بوجود فوق أوكسيد فورميك أسيد و DEA وزيت نبات *B.nitida*.

- في العام 2021م نشر الباحث Chairuddin في مجلة الموارد الكيميائية الطبيعية الجزء 3، العدد 02 بحثاً بعنوان:

"Synthesis of Cationic Surfactant N, N-(2-Laurate-Ethyl) Stearamidium Chloride" شرح فيه بشكل مفصل طريقة اصطناع مركب أمونيوم رباعي على شكل مركب إستر-أميديوم انطلاقاً من الإستر المتيلي لحمض الشحم إذ تم التفاعل مع (DEA) بوجود محفز شديد القلوية من ميتوكسيد الصوديوم والتسخين إلى $80-90^{\circ}\text{C}$ مع التحريك المستمر لمدة 5 ساعات، ثم أسترة الأميد الناتج مع حمض اللوريك وتحويله إلى QAS بتفاعله مع غاز كلور الهيدروجين بمردود تفاعل يقارب 90%.

- وفي العام 2023م تم نشر بحث في جامعة Pembangunan Nasional قسم الهندسة الكيميائية / كلية التكنولوجيا الصناعية في إندونيسيا بعنوان "Synthesis of Diethanolamide Surfactant from Palm Oil by Esterification and Amidation Processes" تحدث فيه الباحث عن طريقة تحضير ثنائي إيتانول أميد من زيت النخيل بتفاعله مع الميثانول بوجود حمض الكبريت لتشكيل إسترات الميثانول التي تمت مفاعلتها مع DEA بوجود محفز هيدروكسيد الصوديوم. وقد تبين أن أعلى نسبة تحول بلغت 68.95% وذلك عند إجراء التفاعل بنسبة مولية [1:5] من [DEA: متيل إستر].

8- القسم العملي Practical part:

8-1- المواد Materials:

زيت دوار الشمس - هيدروكسيد البوتاسيوم - حمض كلور الماء 37% - فينول فثالين - إيتانول 95% - ميثانول مطلق - حمض الكبريت المركز - ثنائي إيتانول أمين DEA - إكساليين - ثنائي إيتيل إتر - ن،هكسان - بلورات هيدروكسيد الصوديوم - ماء مقطر - أوليك أسيد نقي - ملح كلور الصوديوم مخبري.

8-2- الأدوات Tools:

ميزان إلكتروني حساس (0.000gr) - زجاجيات متنوعة، جهاز FT-IR نوع BIOBASE (ATR RS-01)، صفائح ألومنيوم مغطاة بطبقة سيليكات (TLC)، أنابيب شعيرية، مصباح أشعة فوق البنفسجية، مبخر دوار نوع (SUCHI) مزود بجهاز تخفيض للضغط من نفس الموديل، ورق ترشيح، هاون بورسلان، سخان كهربائي مزود بمحرك مغناطيسي.

8-3- الطرائق The Methods:

8-3-1- توصيف الزيت Oil Description:

8-3-1-1- قرينة الحموضة الحرة Free Acidity value:

قيمة تمثل عدد ميلليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتعديل الحموض الحرة الموجودة في غرام واحد من الزيت.

ويمكن قياسها عن طريق: وضع وزن 5gr من الزيت في أرلينماير وإضافة 25ml من الكحول الإيثيلي 95% ثم نسخن على حمام مائي لمدة 5 دقائق حتى تمام الانحلال، ويبرد المزيج ثم يضاف نقاط من كاشف لوني (مشعر الفينول فتالئين) ونعاير باستعمال محلول قلوي من KOH (0.1N) حتى انقلاب اللون. وتتم معايرة تجربة شاهدة باستعمال نفس الكميات من المحاليل بدون إضافة الزيت. وتحسب قرينة الحموضة الحرة من خلال العلاقة التالية (كاخيا، 2017م، 85) و (Nielsen, 2010):

$$\text{mgKOH/gr قرينة الحموضة الحرة} = 56.1 \times N \times (X - Y) / W$$

حيث Y: حجم الكاشف الذي تم استهلاكه في معايرة الشاهد مقاساً بالـ ml.

X: حجم الكاشف الذي تم استهلاكه في المعايرة في التجربة مقاساً بالـ ml.

W: وزن العينة المستعملة مقاساً بالـ gr.

N: تركيز KOH بالنظامي.

56.1: الوزن الجزيئي لـ KOH.

8-3-2- قرينة التصبن Saponification value:

عدد الميلي غرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبين غرام واحد من المادة الدسمة.

ولتعيين قرينة التصبن يتم وزن 5gr من المادة الدسمة في حوجلة سعة 250 ml مجهزة بمبرد عكوس، ثم تضاف كمية زائدة من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.5 N) KOH الكحولي، ثم نسخن لمدة ساعة عند الدرجة $80^{\circ}C - 90^{\circ}C$. ثم نضيف عدة نقاط من مشعر الفينول فتالئين ونعاير الفائض من هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي بواسطة محلول HCl (0.5N) حتى انقلاب اللون. وتتم معايرة تجربة شاهدة باستعمال نفس الكميات من المحاليل بدون إضافة الزيت. وتُحسب قرينة التصبن من خلال العلاقة التالية (كاخيا، 2017م، 87) و(Nielsen, 2010):

$$\text{mgKOH/gr (قرينة التصبن)} = 56.1 \times N \times (A - B) / W$$

A: حجم الكاشف الذي تم استهلاكه في معايرة الشاهد مقاساً بالـ ml.

B: حجم الكاشف الذي تم استهلاكه في المعايرة في التجربة مقاساً بالـ ml.

W: وزن العينة المستخدمة مقاساً بالـ gr.

N: تركيز KOH بالنظامي.

56.1: الوزن الجزيئي لـ KOH.

8-3-2- فصل الأحماض الدسمة من الزيوت:

وزنت كمية 20gr من الزيت في حوجلة سعة 250ml وأضيف لها كمية فائضة من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.5N)، وتمت عملية التصبن بالتسخين على حمام مائي مع وجود مبرد عكوس والتحرك المستمر لمدة ساعة.

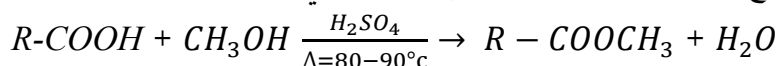
وكانت النتيجة الحصول على مزيج يحتوي أملاح البوتاسيوم للأحماض الدسمة مع الغليسيرين وفائض المحلول القلوي إضافة إلى باقي مكونات الزيت غير القابلة للتصبن.

في المرحلة الثانية: تمت عملية فصل الصابون (الملح البوتاسي للأحماض الدسمة) عن طريق غسل المزيج الناتج بمحلول مشبع لملاح كلور الصوديوم مرات عدة وأخيراً تمت استعادة الحموض بإضافة حمض كلور الماء المركز حتى انقلاب لون ورقة عباد الشمس من اللون الأزرق إلى اللون الأحمر الوردي.

8-3-3- اصطناع إسترات متيل الاحماض الدسمة:

تم وضع 20gr من المستخلص السابق (مزيج الحموض الدسمة) في حوجلة سعة 250ml وأضيف لها 10ml ميتانول 99.9% ، ثم أضيف لها 1ml من حمض الكبريت المركز، ورُكِّب المبرد العكوس، ووضعت الحوجلة ضمن حمام مائي، والبدء بالتسخين على سخان كهربائي مع التحريك المستمر باستعمال المحرك المغناطيسي عند درجة حرارة $90^{\circ}C - 80$ لمدة ساعة.

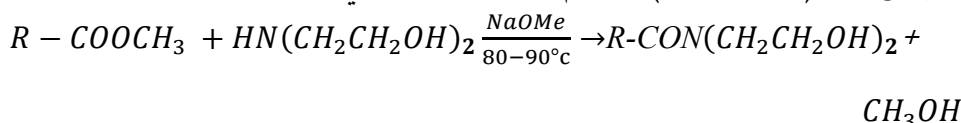
بعد ذلك تم وقف التسخين وتبريد الحوجلة، ومن ثم غسل المزيج بالماء المقطر عدة مرات، وطرح الطور المائي الحاوي على حمض الكبريت وفائض الميتانول. ثم تُخْلِص من بقايا الميتانول والطبقة المائية بالتقطير عند $100^{\circ}C$ للحصول على الإستر الميتانولي الناتج. فتكون معادلة التفاعل على الشكل الآتي:



8-3-4- اصطناع ثنائي إيتانول أميد انطلاقاً من الإستر الميتانولي السابق:

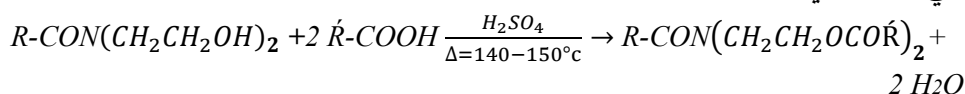
في حوجلة مزودة بمغناطيس تم وضع وزن 14.75gr (يكافئ 0.05mol) من الإستر الميتانولي وأضيف له وزن 9.75gr (يكافئ 0.093mol) من مركب DEA، ورُكِّب مبرد عكوس، وسُخِّن مع استعمال محرك مغناطيسي حتى وصول المزيج إلى درجة حرارة $100^{\circ}C$ إذ أضيف المحفز (ميتوكسيد الصوديوم NaOMe) مع استمرار التحريك والتسخين عند $90^{\circ}C - 80$ لمدة 5 ساعات (Zhang et al., 2014).

وبعد ذلك تُخَلِّص من الميتانول الناتج ومن فائض DEA باستعمال المبخر الدوار عند درجة حرارة 180°C تحت ضغط مخفف ($\approx 60\text{mmHg}$) للحصول على مركبات ثنائي إيتانول أميد الأحماض الدسمة ذات القوام السائل الزيتي بلون أصفر كريستالي. إذ حُصِل على 17.1gr (بمردود 93%) ومن ثَمَّ فمعادلة التفاعل هي:



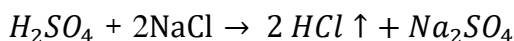
8-3-5- أسترة الأميد (اصطناع ثنائي أوليات ثنائي إيتانول أميد الحموض الدسمة):

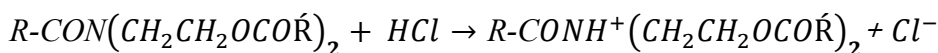
وُضِع وزن (28.2gr) يكافئ 0.1mol من حمض الأوليك في حوجلة ثلاثية الفتحة مرتبطة بمبرد عكوس مع تمرير غاز N_2 ، ثم أُضيف لها وزن 18.4gr (مكافئ لـ 0.05mol) من ثنائي إيتانول الأميد المحضر المرحلة السابقة و 40ml من مذيب الكزايلين و 1ml من حمض الكبريت المركز. وسُخِّن بين درجتي حرارة ($140 - 150^{\circ}\text{C}$) مع التحريك المستمر لمدة 5 ساعات. ثم بُرد المزيج الناتج لمدة 12 ساعة إذ كان الناتج 45.2gr ثنائي أوليات الإيتانول أميد (بمردود 97%) على شكل سائل دهني القوام بلون بني غامق. ويمكن تمثيل التفاعل الحاصل بالمعادلة الآتية:



8-3-6- تحضير العامل الفعال سطحياً الكاتيوني QASs من الإسترأميد:

في حوجلة ثلاثية الفتحة وُضِع 100gr من ملح كلور الصوديوم المخبري ثم رُكِّب جسر زجاجي يصل بينها وبين الحوجلة الحاوية على مركب الإسترأميدي المذاب في الهكسان، ثم أُضيف حمض الكبريت المركز ببطء فوق ملح كلور الصوديوم إذ حدث تفاعل تحرر فيه غاز كلور الهيدروجين HCl الذي انتقل عبر الجسر الزجاجي إلى الحوجلة الأخرى ليتفاعل مع الإستر أميد مكوناً ملح امونيوم رباعي QAS. وكانت معادلات التفاعل الأخير وفق التالي:





9 - النتائج Results:

9-1- بحساب قرينة الحموض الحرة لزيت دوار الشمس كانت كالآتي:

$$\begin{aligned} \text{قرينة الحموضة الحرة (mgKOH/gr)} &= 56.1 \times N \times (X - Y) / W \\ &= 56.1 \times 0.1 \times \frac{(1-0)}{5} = 1.12 \text{mg/gr.} \end{aligned}$$

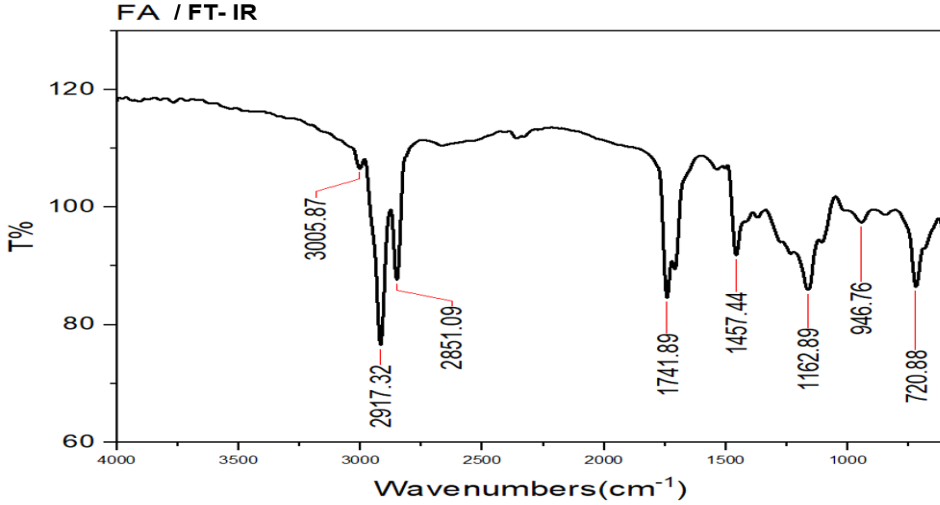
9-2- وبحساب قرينة التصبن لزيت دوار الشمس كانت النتيجة:

$$\begin{aligned} \text{قرينة التصبن (mgKOH/gr)} &= 56.1 \times N \times (A - B) / W \\ &= 56.1 \times 0.5 \times \frac{(20-5.5)}{2.062} = 197.25 \text{mg/gr.} \end{aligned}$$

بالعودة إلى القيم المحسوبة لقرينة الحموضة وقرينة التصبن نجد أن الأرقام التجريبية أعلى قيمة من القيم المرجعية، لأن العينات المدروسة هي من مصادر تجارية لم يُراعى في تحضيرها وحفظها الشروط البحثية (El Kady et al., 1993) إذ تقدر قرينة الحموضة الحرة لزيت دوار الشمس المكرر والمعامل بمواد التبييض وإزالة الرائحة بـ 0.3-0.6mg/gr ، في حين تبلغ قيمة قرينة التصبن المرجعية 188-194mg/gr.

9-3- تأكيد هوية الأحماض الدسمة المستخلصة:

أُجري تفاعل التصبن، ثم فصل الطور العضوي عن الطور المائي وغسل الطور العضوي بمحلول مشبع من كلوريد الصوديوم مرات عدة، ثم مسح طيف FT-IR لمزيج الحموض الناتجة فكان المخطط الموضح بالشكل الآتي:

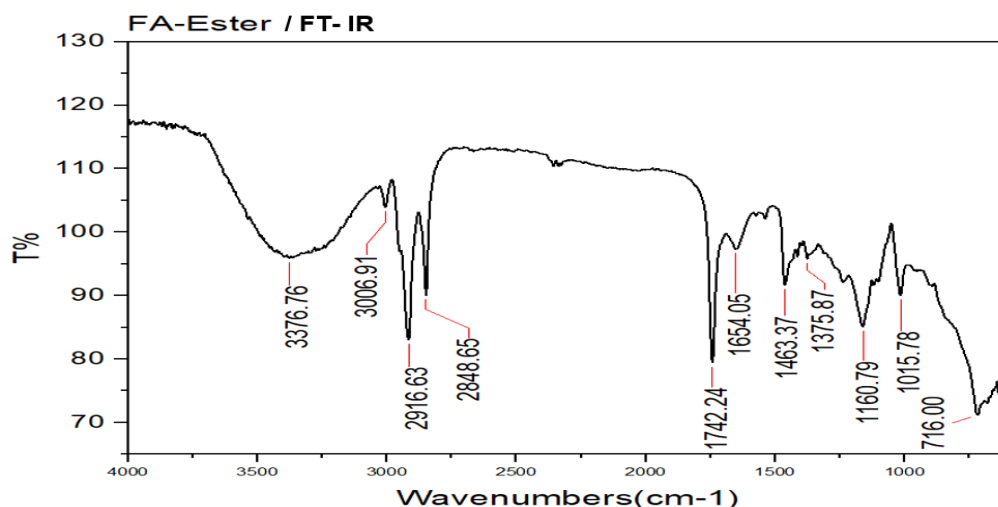


المخطط رقم (1) يظهر طيف FT-IR لمزيج الأحماض الدسمة المستخلصة من زيت دوار الشمس

يُظهر المخطط السابق قمة امتصاص عند العدد الموجي 1741.89cm^{-1} وهي تعود لاهتزاز انحناء الرابطة $\text{C}=\text{O}$ الكربوكسيلية، كما يشير وجود القمة عند العدد الموجي 1162.89cm^{-1} على امتطاط الرابطة $\text{C}-\text{O}$ الكربوكسيلية والقمة 1117.22cm^{-1} على وجود الرابطة $\text{O}-\text{H}$ الكربوكسيلية. في حين دل وجود القمم الحادة عند الأعداد الموجية 2851.09cm^{-1} و 2917.32cm^{-1} على وجود الرابطة $\text{C}-\text{H}$ ذات التهجين sp^3 ، والقمة عند 3005.87cm^{-1} دليل على وجود الروابط المضاعفة من نوع $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ضمن بنية بعض الأحماض الدسمة في المزيج. ومن ثَمَّ فإن النتيجة المتوقعة هي وجود الأحماض الدسمة في مزيج الاستخلاص المدروس.

9-4- اصطناع إستر متيل الأحماض الدسمة:

اصطنع بتفاعل الحموض الدسمة المستخلصة في المرحلة السابقة مع فائض من الميثانول في وسط من حمض الكبريت المركز مع التسخين عند $80-90^{\circ}C$ بوجود المبرد العكوس مع التحريك المستمر، ثم التخلص من الطور المائي. بعد ذلك تمت عملية مسح ودراسة لطيف الامتصاص IR للمزيج، فكان المخطط الآتي:



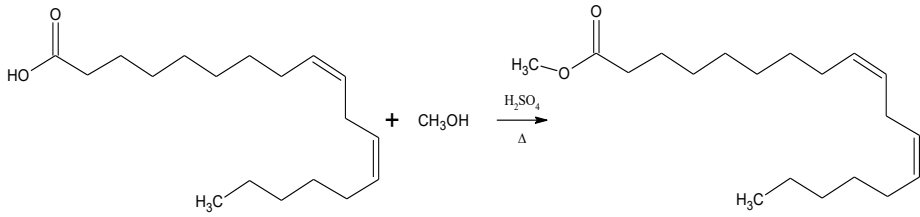
المخطط رقم (2) يظهر طيف FT-IR لمزيج من إسترات المتيل للأحماض الدسمة المستخلصة من زيت دوار الشمس

ومن خلال تفسير طيف الـ FT-IR نجد: القمة عند الأعداد الموجية 2916.63cm^{-1}

و 2848.65cm^{-1} تدل على اهتزاز امتطاط الرابطة C-H ذات التهجين sp^3 ، والقمة الحادة عند 1742.24cm^{-1} مميزة للرابطة الإستيرية، بينما القمة عند 1654.05cm^{-1} تشير إلى وجود اهتزاز امتطاط للرابطة C=C، ونجد قمة عند 1160.79cm^{-1} تدل على امتطاط الرابطة C-O الإستيرية، والقمة عند 3006.91cm^{-1} ناتجة عن امتطاط الرابطة C-H المجاورة للرابطة المضاعفة (C=C-H)، أما القمة العريضة عند 3376.76cm^{-1} تشير إلى امتطاط الرابطة O-H والتي قد تكون بسبب بقايا كحول مثيلي أو رطوبة (وهذا مستبعد بسبب التخلص منهما بالتبخير عند درجات حرارة تجاوزت

100°C)، بقي الاحتمال الثالث وهو الأقرب للواقعية والذي يتمثل بوجود بقايا من الاحماض الدسمة لم تتم أسترتها (ويعتبر هذا التفسير الأكثر قوة لأن تفاعل الأسترة عكوس).

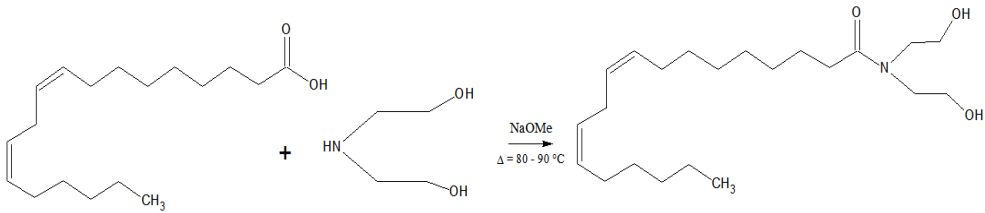
نستنتج مما سبق أن المركب الناتج في هذه المرحلة عبارة عن إستر عضوي مشوب بحمض دسم حر، ما يتوافق مع تفاعل الاصطناع المنشود في هذه المرحلة. كما هو موضح بالمعادلة:



المخطط رقم (3) يبين معادلة اصطناع الإستر المتيلي

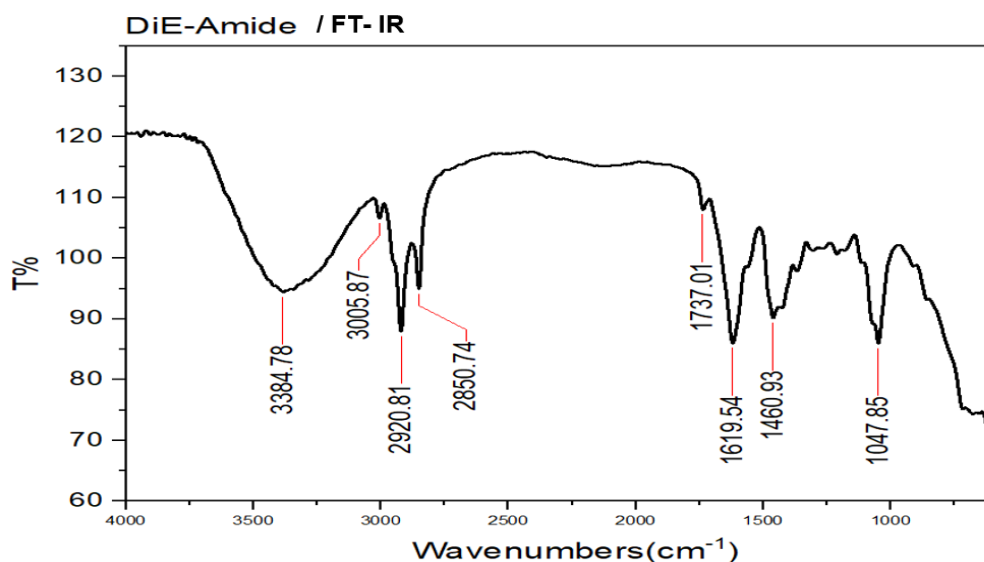
9-5- اصطناع ثنائي إيتانول أميد انطلاقاً من الإستر المتيلي:

تمت العملية من تفاعل الإستر الميثانولي مع فائض من مركب DEA بوجود محفز من ميتوكسيد الصوديوم مع استخدام مبرد عكوس والتسخين إلى $80-90^{\circ}\text{C}$ مع التحريك المستمر لمدة 5 ساعات. ثم تم التخلص من الميثانول ومن فائض DEA باستعمال المبخر الدوار عند 180°C وضغط مخفف ($\approx 60\text{mmHg}$).



المخطط رقم (4) يبين معادلة اصطناع ثنائي إيتانول أميد

بعد ذلك تمت عملية مسح ودراسة لطيف الامتصاص IR لنواتج التفاعل فكانت النتيجة موضحة بالمخطط رقم (5) إذ تمت دراسة الطيف بهدف تفسير الأعداد الموجية التي ظهرت عندها القمم. فكان التفسير المقترح كالآتي:



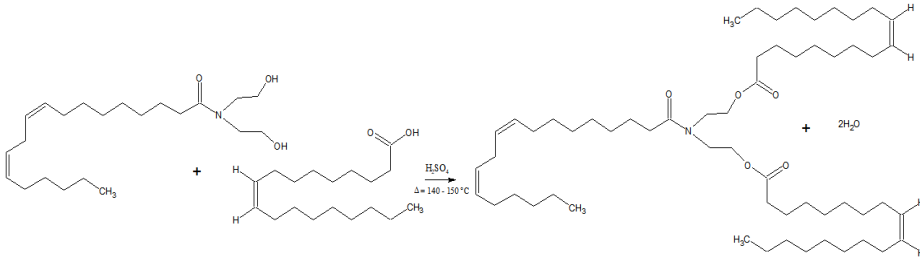
المخطط رقم (5) يظهر طيف FT-IR لمزيج ثنائي إيثانول أميد للأحماض الدسمة المستخلصة من زيت دوار الشمس إن وجود حزم امتصاص عند العدد الموجي 3384.78cm^{-1} توافق وجود زمر الهيدروكسيل وامتطاط الرابطة O-H إذ ترافق وجود هذه القمة مع القمة عند 1365cm^{-1} الناتجة عن انحناء الرابطة O-H، ويتأكد هذا التوصيف بوجود القمة عند 1047.85cm^{-1} التي تعود لاهتزاز الرابطة C-O في الكحول الأولي، والقمة عند 1619.54cm^{-1} تعود لاهتزاز امتطاطي للرابطة C=O الأמידية، وإن وجود حزمة امتصاص عند 1560cm^{-1} يدل على امتطاط الرابطة C-N الأמידية، أما حزم الامتصاص الحادة عند الأعداد الموجية 2920.81cm^{-1} و 2850.74cm^{-1} تدل على امتطاط الرابطة C-H ذات التهجين sp^3 التي تترافق مع وجود قمة أخرى عند 1460.93cm^{-1} لنفس الرابطة، كما وجود قمة عند 3005.87cm^{-1} عائد لـ C-H الألكينية.

من محاولة تفسير الطيف لمعرفة هوية المركبات المدروسة نجد أن تفاعل تحويل الاستر الميثانولي إلى ثنائي إيتانول الأميد كان ناجحاً.

9-6- أسترة الأميد (اصطناع ثنائي أوليات ثنائي إيتانول أميد الحموض الدسمة):

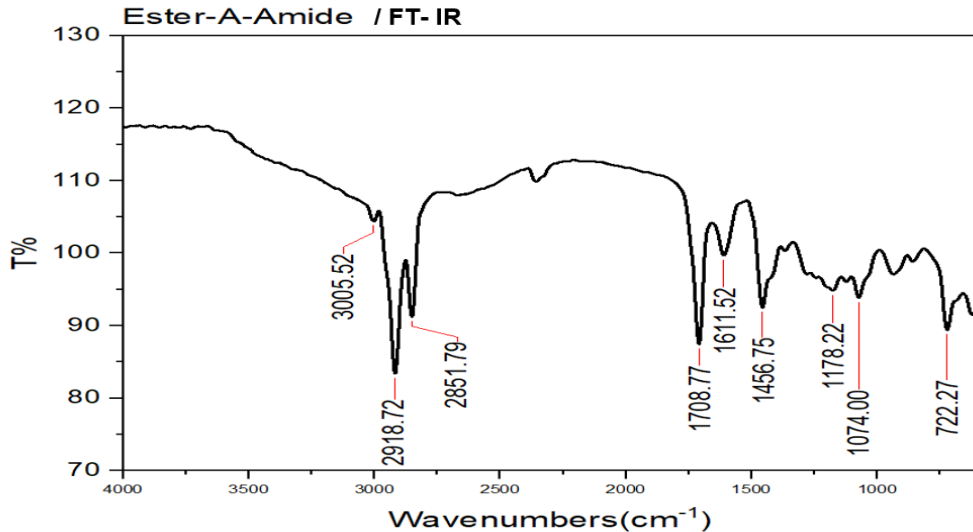
حُصِلَ على إستر أوليات ثنائي إيتانول أميد للحموض الدسمة من خلال

تفاعل أسترة لثنائي إيتانول أميدات الحموض الدسمة مع حمض الأوليك بوجود محل الكزاليين والتسخين إلى $140-150^{\circ}\text{C}$ لمدة 5 ساعات بوجود غاز الآزوت والتحرك المستمر. وكان التفاعل الحاصل كما هو موضح بالمعادلة التالية:



المخطط رقم (6) يبين معادلة اصطناع إستر أوليات ثنائي إيتانول أميد

بعد ذلك تمت دراسة طيف الامتصاص FT-IR لنواتج التفاعل، فكان المخطط الآتي:

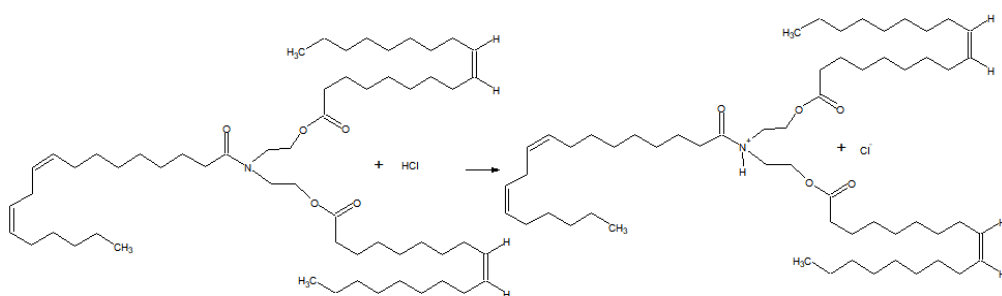


المخطط رقم (7) يظهر طيف FT-IR لمزيج من إستر أوليات ثنائي إيتانول أميد للأحماض زيت دوار الشمس

بالرجوع إلى مخطط الطيف لوحظ غياب قمة الامتصاص التي كانت موجودة قبل الأسترة عند العدد الموجي 3384.78cm^{-1} بشكل نهائي، ما يعني الأسترة الكاملة لزمر الهيدروكسيل، في حين بقيت قمم امتصاص الزمرة C-H ذات التهجين sp^3 عند الأعداد الموجية 2851.79cm^{-1} و 2918.72cm^{-1} إذ الاهتزاز الامتطاطي الذي يرافقه اهتزاز لنفس الرابطة عند 1456.75cm^{-1} ، والقمة الحادة عند 1708.77cm^{-1} ناتجة عن اهتزاز طينيني للرابطة C=O الإسترية ويرافقها القمة 1178.22cm^{-1} الناتجة عن امتطاط الرابطة C-O الإسترية، والقمة عند 1611.52cm^{-1} تمثل اهتزاز الرابطة C=O الأמידية. مما يعني أن المركب المدروس عبارة عن إسترأמיד نتج عن أسترة مركب الهيدروكسيل أמיד السابق بحمض أوليك، وأن تفاعل الاصطناع كان ناجحاً.

9-7- تحضير العامل الفعال سطحياً الكاتيوني من الإسترأמיד:

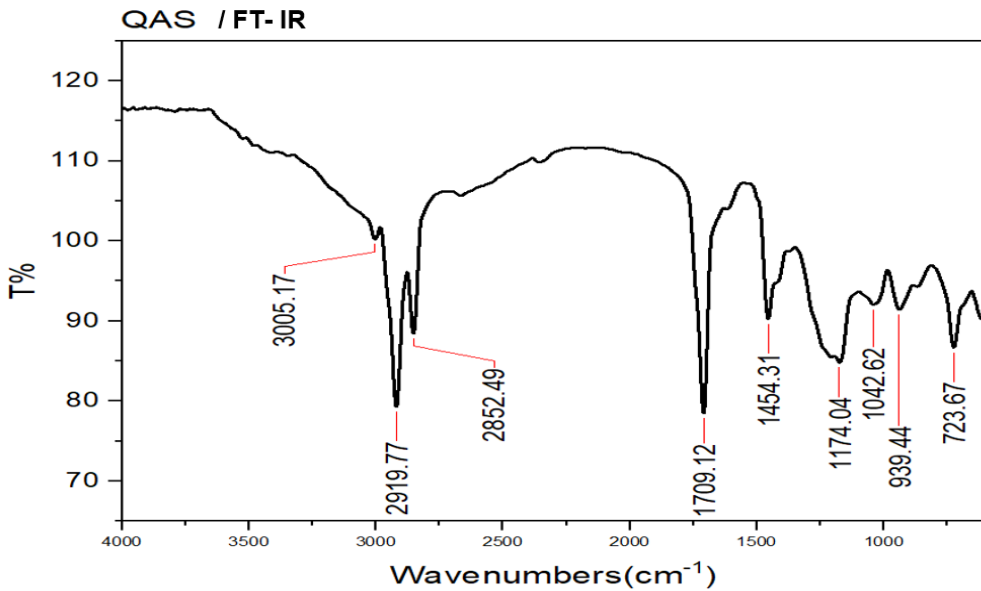
جرى التفاعل الأخير في جو من غاز كلور الهيدروجين. إذ أُصل غاز كلور الهيدروجين الناتج من تفاعل ملح كلورالصوديوم مع حمض الكبريت المركز في حوجلة مزودة بثلاث فتحات إلى الحوجلة الحاوية على الإستر المنحل في الهكسان بواسطة كوع زجاجي مع التحريك المستمر.



المخطط رقم (8) يبين معادلة اصطناع ملح أمونيوم رباعي من إستر أوليات ثنائي إيتانول أמיד

وعند تحليل النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام مطيافية FT-IR ظهرت حزمة امتصاص في منطقة العدد الموجي $2000-3000\text{cm}^{-1}$ وهو ناتج عن اهتزاز امتطاط الرابطة N-H في شوارد الأمونيوم، وقمم الامتصاص عند 2919.77cm^{-1} و 2852.49cm^{-1} هي لاهتزاز امتطاط للرابطة C-H ذات التهجين sp^3 التي تترافق مع

وجود قمة أخرى عند 1454.31cm^{-1} ، في حين تمثل قمة الامتصاص القوية عند 1709.12cm^{-1} اهتزاز الرابطة C=O للإستر، أما قمة الامتصاص عند العدد الموجي 1630cm^{-1} تمثل امتطاط الرابطة C=O لأמיד الكربونيل الثالثي. فالمخطط يدل على صحة الاصطناع وأن المركب النهائي هو ملح أمونيوم رباعي. (Nainggolan & Sembiring, 2021)



المخطط رقم (9) يظهر طيف FT-IR لمزيج كاتيونات استر أوليات ثنائي إيتانول أميد للأحماض الدسمة المستخلصة من زيت دوار الشمس

10- دراسة مراحل الاصطناع باستعمال طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة :TLC

تم إجراء اختبار التفريق باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography (TLC) بهدف تتبع مراحل الاصطناع والتغيرات الحاصلة على المركبات في كل مرحلة.

10-1- في المرحلة الأولى تم حل العينات بمذيب الهكسان، واستُعمل طور متحرك مكون من (50% Methanol: 50% n-Hexane). فكانت النتيجة موضحة بالصورة التالية:

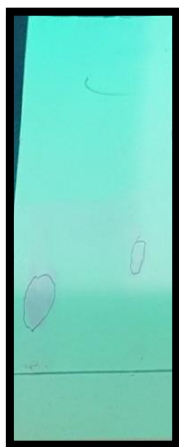
$$RF = \frac{\text{المسافة التي قطعها المذاب}}{\text{المسافة التي قطعها المذيب}} \quad \text{حيث:}$$

- Fatty acids (أقصى اليسار)
 $RF=5\text{cm}/5\text{cm} = 1$
- F.A.Methyl Ester (الوسط)
 $RF=3.3\text{cm}/5\text{cm} = 0.66$
- Di-ethanol amide (أقصى اليمين)
 $RF=0.4\text{cm}/5\text{cm} = 0.08$



شكل رقم (2) يوضح تطور النواتج في مراحل الاصطناع

10-2- في المرحلة الثانية حُلَّت العينات بمذيب الهكسان أيضاً، واستُعمل طور متحرك مكون من (65% Methanol: 35% n-Hexane). فكانت النتيجة موضحة بالصورة التالية:



- Di-ethanol amide (في الجهة اليسرى)
 $RF = 1.5\text{cm}/4.3\text{cm} = 0.35$
- Oleate Di-ethanol amide (في الجهة اليمنى)
 $RF = 2.3\text{cm}/4.3\text{cm} = 0.53$

شكل رقم (3) يوضح تطور النواتج في مراحل الاصطناع

ففي الشكل (2) كان انتقال الحموض الدسمة هو الأبعد إذ إن الـ Retention

$$\text{Factor (RF)} = 100\%$$

بينما كانت مرحلة الأسترة الميثانولية غير كاملة ما أدى إلى انقسام العينة المنتقلة إلى: الحموض الدسمة غير المتأسترة بقيمة RF=100% والإستر الميثانولي ذو RF=66%. وكانت عملية تحويل الإستر الميثانولي إلى ثنائي إيثانول أميد كاملة، إذ حُدِّدت قيمة RF لها باستعمال طور متحرك أكثر قطبية فكانت قيمته 35%، في حين كانت RF= 53% لمركب الإستر أميدي Oleate Lauric Di-ethanol amide كما هو ظاهر في الشكل (3).

ومن ثم فإن تغيُّر قيم RF ترافق مع التغيرات الحاصلة في طيف الـ FT-IR بما يتوافق مع التعديلات في صيغة المركبات الناتجة عن كل تفاعل.

11- دراسة الفعالية السطحية Surface Activity study:

إن قيمة التوتر السطحي للماء المقطر عند الدرجة 20°C تساوي

$$T_1 = 72.8 \text{ dyn.cm}^{-1} \text{ وقد دُرِست الفعالية السطحية للمركب المدروس كـ QAS بطريقة}$$

ارتفاع القطرة في أنبوب شعري (Adhikari et al., 2023) وفق القانون الآتي:

$$T = \frac{r.h.d.g}{2} \Rightarrow r = \frac{2*T}{h.d.g} \Leftrightarrow r = \frac{2 \times 72.8}{2.1 \times 1 \times 981} = 0.071 \text{ cm}$$

تمت إضافة 0.25gr من الـ QAS وحلها في 100ml ماء مقطر ثم أُخِذت قراءة ارتفاع القطرة في الأنبوب الشعري فكانت 1.1 cm ومنه حُسبت قيمة T_2 الناتجة عن الإضافة فكانت:

$$T_2 = \frac{r.h.d.g}{2} = \frac{0.071 \times 1.1 \times 981 \times 1}{2} = 38.31 \text{ dyn.cm}^{-1}$$

ومنه حُسبت الفعالية السطحية لمركب QAS المدروس من خلال العلاقة:

$$\Delta T = T_1 - T_2 = 72.8 - 38.31 = 34.49 \text{ dyn.cm}^{-1}$$

12- تحديد قيمة Hydrophilic Lipophilic Balance (HLB):

حُدِّدَت قيمة HLB للتنبؤ بسلوك المادة المستحلبة معتمدين على نسبة وزن المجموعات المحبة للماء إلى الوزن الجزيئي للمركب كلياً بغية تحديد مجال الاستحلاب المناسب لاستخدام العامل الفعال على السطح المدروس (الرفاعي، 2020، ص8) عن طريق تطبيق القاعدة الآتية:

$$HLB = 20(M_h/M) = 20 \times (211.5/935.5) = 4.52$$

وبالعودة إلى المخطط رقم (10) تبين أن قيمة HLB للمركبات المدروسة تقع ضمن زمرة العوامل المبللة وعوامل الاستحلاب من النمط: ماء في الزيت (W/O) كما في المراهم.

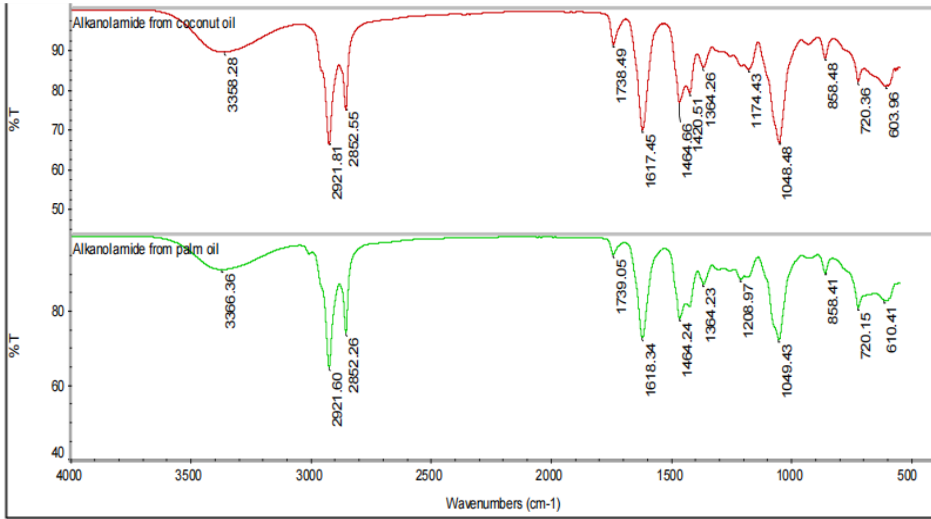
مضادة للرغوة	مبيلات	عوامل استحلاب م/ز	عوامل استحلاب ز/م	منظفات	مساعدة على الانحلال																																																												
1.5-3	3-6	1-7	7-20	13-15	15-18																																																												
<table><tr><td colspan="10">عوامل استحلاب زيت / ماء</td><td colspan="10">عوامل استحلاب ماء / زيت</td></tr><tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td><td>12</td><td>13</td><td>14</td><td>15</td><td>16</td><td>17</td><td>18</td><td>19</td><td>20</td></tr><tr><td colspan="10">مضادة للرغوة</td><td colspan="10">منظفات</td></tr></table>						عوامل استحلاب زيت / ماء										عوامل استحلاب ماء / زيت										1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	مضادة للرغوة										منظفات									
عوامل استحلاب زيت / ماء										عوامل استحلاب ماء / زيت																																																							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																														
مضادة للرغوة										منظفات																																																							

المخطط رقم (10) يبين العلاقة بين قيمة HLB والدور الذي يقوم به العامل الفعال سطحياً

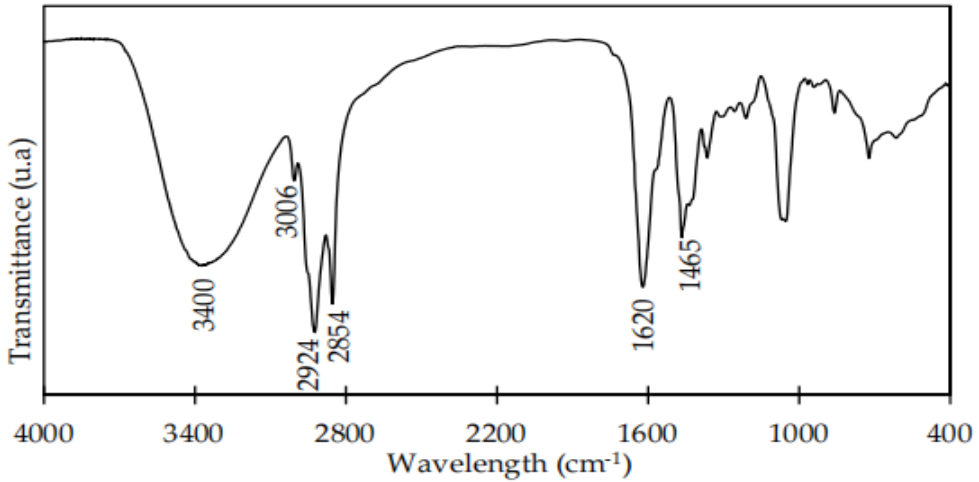
13- المناقشة Discussion:

1. يمكن تحضير مواد فعالة سطحياً كاتيونية انطلاقاً من مواد دسمة محلية مفصولة من زيت عباد الشمس.
2. وتمتلك المركبات المحضرة تأثيراً واضحاً على التوتر السطحي، حيث بلغت قيمة الفعالية السطحية للمركبات المحضرة $34.49 \text{ dyn. cm}^{-1}$.
3. لوحظ بأن هذه المواد المحضرة تمتلك قيم CMC ذات جدوى اقتصادية، وذلك لأننا نحصل على التوتر السطحي المنخفض دون الحاجة إلى إضافة كميات كبيرة من المادة الفعالة سطحياً، نظراً لكونها تمتلك قيمة CMC منخفضة.
4. قورن طيف FT-IR لمركبات ثنائي إيتانول أميد الناتجة في البحث كمركب وسطي (المخطط رقم 5) مع أطيايف مماثلة لأמידات محضرة من زيوت النخيل وزيت جوز الهند بمراحل اصطناع وشروط اصطناع متنوعة، فكانت الأطيايف متطابقة من

حيث تموضع قمم الامتصاص وأشكال القمم، ما يدعم صوابية طريقة التحضير المتبعة في البحث. كما هو مبين بالمخطط رقم (11). (Sari et al., 2018).

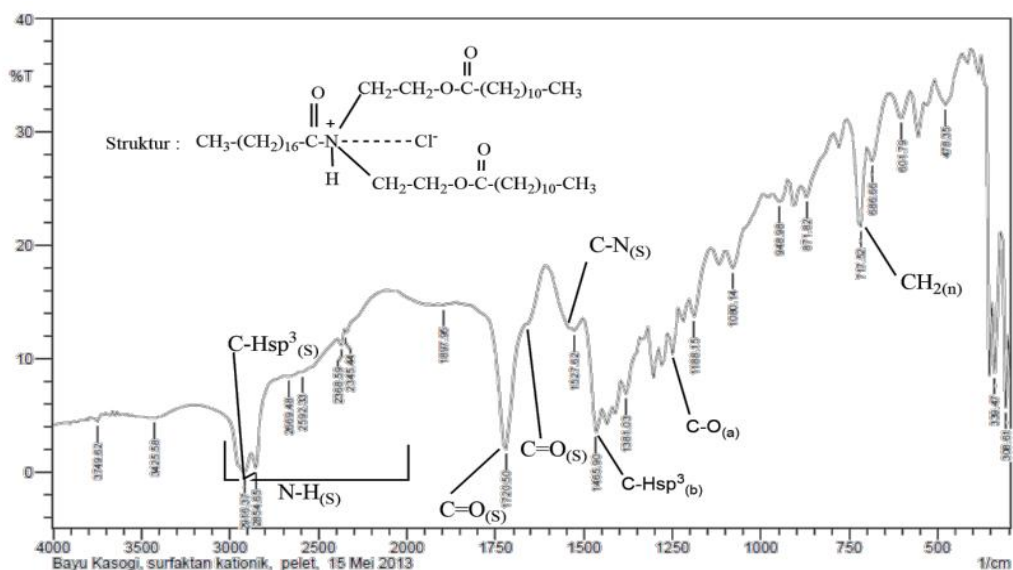


المخطط رقم (11) يظهر أطراف امتصاص مركبات ثنائي إيتانول أميد لأحماض زيوت النخيل وزيت جوز الهند 5. كذلك تمت مقارنة نفس الطيف مع طيف FT-IR لمركب ثنائي إيتانول أميد حمض الأوليك (PC Caplan et al., 2019) وكانت قمم الامتصاص متوافقة مع الدراسة.



المخطط رقم (12) يظهر طيف امتصاص مركب ثنائي إيتانول أميد لحمض الأوليك

6. كذلك قورن طيف FT-IR للمركب النهائي المحضر في البحث (المخطط رقم 9) مع طيف QAS لإستر أوليات ثنائي إيتانول أميد حمض الاستياريك فكانت قمم الامتصاص للمركبين عند أعداد موجية متطابقة، كما يظهر في المخطط رقم (13).



المخطط رقم (13) يظهر طيف امتصاص QAS لإستر أوليات ثنائي إيتانول أميد حمض الاستياريك

7. وتعود أهمية البحث بشكل خاص إلى محتوى زيت دوار الشمس من الحموض الدسمة الغير مشبعة ذات القيمة الغذائية العالية والخصائص الصحية في الوقاية والعلاج، وأن تلك الحموض ومشتقاتها التي حُصِّرت تشكل مركبات سهلة التثكك، صديقة للبيئة، وخاصة إذا علمنا أنه لا توجد دراسات سابقة عن تحضير مركبات كاتيونية من حموض زيت بذور دوار الشمس.

المراجع العربية:

- 1- الجندي، أيهم. 2016م. تحضير مواد فعالة سطحياً أمفوتيرية باستخدام مواد دسمة محلية. ط1. د. أيهم الجندي. جامعة حلب.
- 2- شيخ عثمان، لمياء، 2007م. تكنولوجيا الزيوت والدهون. الطبعة الأولى، دار علاء الدين، سورية، 346.
- 3- كاخيا، طارق، 2017م. تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة. 85-87.
- 4- الموصافات السورية المتعلقة بالدهون والزيوت لعام 1981م
- 5- الرفاعي، بلال، 2020م. المواد الفعالة سطحياً ومستحضرات التجميل والشعر. الكيميائي بلال عبد الوهاب الرفاعي. دمشق.
- 6- الرفاعي، بلال عبد الوهاب. 2020م. المواد الفعالة سطحياً ومستحضرات التجميل والشعر. 8.

المراجع الأجنبية:

1. Adhikari, D. R., Budha, T. B., Basnet, A., Adhikari, S. K., & Baral, S. P. (2023). Surface Tension of Liquids (Water, Chloroform and Acetone) by Capillary Rise Method. *BMC Journal of Scientific Research*, 6(1), 31–36.
2. Akkaya, M. R. (2018). Fatty acid compositions of sunflowers (*Helianthus annuus* L.) grown in east Mediterranean region. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 95(4).
3. Biermann, M., Lange, F., Piore, R., Ploog, U., Rutzen, H., Schindler, J., Schmid, R., & Falbe, J. (1987). Surfactants in consumer products. *Theory, Technology and Application*. Springer, Heidelberg, 86–106.
4. El Kady, S. A., Abd El Gawwad, A. J., Kassem, A. J., Lasztity, R., Hamed, M. I., & Rabie, M. M. (1993). Effect of refining on the physical and chemical properties of sunflower and soybean oils. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 37(3–4), 135–146.
5. Johnson, P., Trybala, A., Starov, V., & Pinfield, V. J. (2021). Effect of

- synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 288, 102340.
6. Nainggolan, I., & Sembiring, A. (2021). Synthesis of Cationic Surfactant N, N-(2-Laurate-Ethyl) Stearamidium Chloride. *Journal of Chemical Natural Resources Vol*, 3(02), 131–142.
 7. Nielsen, S. S. (2010). *Food analysis*.
 8. PC Caplan, S., BG Silva, T., DS Franscisco, A., R. Lachter, E., & SV Nascimento, R. (2019). Sulfonated polystyrene nanoparticles as oleic acid diethanolamide surfactant nanocarriers for enhanced oil recovery processes. *Polymers*, 11(9), 1513.
 9. Sari, F., Susanto, B. H., & Bismo, S. (2018). The potential utilization of coconut oil and palm oil as raw material of alkanolamide under alkaline conditions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 105(1), 12035.
 10. Yoon, B. K., Jackman, J. A., Valle-González, E. R., & Cho, N.-J. (2018). Antibacterial free fatty acids and monoglycerides: biological activities, experimental testing, and therapeutic applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(4), 1114.
 11. Zhang, J., Cai, D., Wang, S., Tang, Y., Zhang, Z., Liu, Y., & Gao, X. (2014). Efficient method for the synthesis of fatty acid amide from soybean oil methyl ester catalysed by modified CaO. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92(5), 871–875.
 12. Barman, Benvikram, Manoj Kumar Banjare. (2024). "A Review On The Study Of Physicochemical Properties And Application Of Surfactants". *Futuristic Trends in Chemical Material Sciences & Nano Technology*, 3(5):181-199.
 13. Adewuyi, Adewale, (2019) "Synthesis and surface-active property of diethanolamide and epoxidised diethanolamide surfactant from the seed oil of *Baphia nitida*". *Arabian Journal of Chemistry*, 7(12): 1545-1551.