

مجله علوم و صنایع غذایی ایران

سایت مجله: www.fsct.modares.ac.ir

مقاله علمی پژوهشی

بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی مونت موریلوینت اصلاح شده با سورفاکtant کاتیونی

سارا عرب مفرد^۱، سید مهدی جعفری^{۲*}، امان محمد ضیایی فر^۳، هدی شهری طبرستانی^۴، قاسم بهلکه^۵

۱-دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

۲-استاد، گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

۳-دانشیار، گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

۴-استادیار، گروه شیمی موادغذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

۵-دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گلستان، علی آباد کتول، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

در این تحقیق، مونت موریلوینت (MMT) با هدف افزایش پتانسیل جذب و بهبود ویژگی‌های عملکردی آن با استفاده از جایگزینی سورفاکtant کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برومید (HDTMA) با کاتیون‌های بین لایه‌ای اصلاح شد. جهت بررسی جذب سورفاکtant به MMT و تعیین ویژگی‌های MMT قبل و بعد از اصلاح شدن، از آنالیزهای دستگاهی پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی تبدیل مادون قرمز فوریه (FTIR)، آنالیز توزین حرارتی و مشتق آن (TGA/DTA)، زاویه تماس و پتانسیل زتا استفاده شد. یافته‌های XRD نشان از افزایش فاصله بین لایه‌های MMT از ۱/۱۷ به ۲/۰۲ نانومتر به خاطر ورود HDTMA داشت. آنالیزهای زاویه تماس و پتانسیل زتا به ترتیب تغییر ویژگی آب‌دوستی سطح MMT به آب‌گریز و افزایش بار سطحی از ۲۱/۶-۲/۵۴-میلی ولت را نشان داد که تأیید کننده حضور HDTMA بر سطح MMT می‌باشد. پیک‌های حاصل از آنالیزهای FTIR تأیید کننده ورود زنجیره‌های آلکیل سورفاکtant کاتیونی به فضای بین لایه‌ای MMT است. آنالیز TGA/DTA نیز برهم کنش MMT و سورفاکtant را ثابت کرد. یافته‌های این تحقیق درجهت کاربرد MMT اصلاح شده به عنوان نانوجاذب در صنایع غذایی، شیمیایی و دارویی می‌باشد.	تاریخ های مقاله :
	تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۱۹
	تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۰۶
	کلمات کلیدی:
	مونت موریلوینت، سورفاکtant کاتیونی، خالص سازی، اصلاح کردن.
	DOI: 10.52547/fsct.19.124.347
	DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.124.11.8
	* مسئول مکاتبات: jafarism@hotmail.com

1. Montmorillonite
2. Hexadecyl trimethyl ammonium bromide
3. X-ray diffraction
4. Fourier-transform infrared spectroscopy
5. Thermal gravimetric analysis

۱- مقدمه

به آب گریز تبدیل شده، بار منفی آن به مثبت تغییر می‌یابد، فاصله بین لایه‌ها افزایش پیدا می‌کند و ظرفیت جذب برای حذف ترکیبات آلی افزایش می‌یابد [۲۸-۱۸]. در بین سورفاکtant‌های کاتیونی، استفاده از نمک‌های الکیل آمونیوم برای اصلاح MMT رواج بیشتری دارد. میزان و نحوه واکنش بین لایه‌های MMT و این دسته از سورفاکtant‌ها، بستگی به طول زنجیره سورفاکtant و میزان ظرفیت تبادل کاتیونی MMT دارد. در واقع کارایی اصلاح شدن MMT با سورفاکtant‌های دارای زنجیره بلند بیشتر از سورفاکtant‌های دارای زنجیره کوتاه می‌باشد [۲۹-۳۱]. هدف از این تحقیق، استفاده از سورفاکtant کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برومید (HDTMA) به منظور اصلاح MMT می‌باشد. همچنین، ویژگی‌های ساختاری MMT و اثر افزودن سورفاکtant بر خصوصیات MMT، شامل فاصله بین لایه‌ها، پیوندهای بین MMT و سورفاکtant، مقاومت گرمایی و خاصیت آب‌دوستی- آب‌گریزی و بارسطحی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. از روش‌های دستگاه‌پیش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنج تبدیل مادون قرمز فوریه (FTIR)، آنالیز توزین حرارتی و مشتق آن (DTA/ TGA)، زاویه تماس و پتانسیل زتا استفاده شد. یافته‌های این تحقیق، در جهت سنتز نانوجاذبی است که با افزودن سورفاکtant HDTMA به MMT به دست می‌آید که قابلیت جذب بالاتری نسبت به MMT خام داشته و به منظور جداسازی یا حذف ترکیباتی نظری فلزات سنگین، آنتی‌بیوتیک‌ها، ترکیبات آروماتیک و ترکیبات فنلی موجود در آب، محلول‌های آبی و پساب کارخانجات مختلف‌بکار گرفته می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

بتنویت مورد استفاده در این پژوهش، از ناحیه سلفچگان تهیه شد. سورفاکtant HDTMA ساخت شرکت Merck (آلمان) با وزن ملکولی ۴/۶۴ با فرمول شیمیایی $C_{19}H_{42}BrN$ تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از نوع آزمایشگاهی بوده و در تمام آزمایش‌ها از آب مقطر استفاده شد.

۲-۱- خالص سازی MMT از بتنویت

به منظور خالص سازی، ابتدا ۱۲ گرم بتنویت با ۴۰۰ میلی‌لیتر

بتنویت نوعی رس از گروه‌اس‌مکتیت‌ها و آلومینیوم سیلیکات‌ها می‌باشد. ترکیبات بتنویت شامل MMT، کوارتز، کریستوبالیت، میکا و کلسیت است [۴-۱]. بتنویت به خاطر داشتن ویژگی‌هایی نظری سطح مخصوص بالا، تخلخل زیاد، فضای قابل تبادل بین لایه‌ای، قابلیت تورم و ساختار آن به عنوان کاتالیست، خوراک حیوان، جاذب و خالص‌کننده مورد استفاده قرار گرفته است [۶۵-۶]. بتنویت به دو صورت خام و خالص سازی شده (با دو روش اسیدی و رسوب دهنی)، قابلیت کاربرد دارد [۷۲-۷].

MMT به خاطر ویژگی‌هایی نظری ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، سطح مخصوص زیاد، قیمت ارزان، قابلیت تورم بالا و تخلخل زیاد در صنایع مختلف همچون آرایشی، شیمیایی، غذایی، داروسازی و محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است [۸-۱۱].

با ساختار لایه‌ای از نوع ۱:۲، جزء اصلی سازنده بتنویت می‌باشد [۱۲]. ساختار MMT از یک صفحه هشت وجهی که توسط دو صفحه چهاروجهی احاطه شده، تشکیل شده‌است. حداقل فاصله بین لایه‌های MMT زمانی که هیچ مولکول قطبی بین لایه‌ها وجود ندارد، حدود ۱ نانومتر است و نیروی واندروالس ضعیفی بین آن‌ها وجود دارد که فقط اجازه نفوذ آب یا مولکول‌های آلی را به فضای بین لایه‌ای می‌دهد [۱۳]. ساختار MMT به نحوی است که قابلیت جذب آب و تورم را دارد، بطوریکه یون‌های آلومینیوم و سیلیسیمکه در لبه‌های کریستالی MMT قرار دارند، به‌طور جزئی هیدرولیز شده و گروه‌های آلومینول (AlOH) و سیلانول (SiOH) را به وجود می‌آورند. جذب توسط MMT در لبه‌های کریستالی و در فاصله بین لایه‌ها اتفاق می‌افتد [۱۴]. بین کاتیون‌های آب‌دوست بین لایه‌ای (سدیم، منیزیوم، کلسیم و پتاسیم) در MMT، پیوند الکترواستاتیک وجود دارد که قابلیت تبادل کاتیونی با کاتیون‌های آلی و غیرآلی را دارد [۱۵-۱۶]. در این تحقیق کاتیون‌های بین لایه‌ای MMT، عامل ویژگی واقع هیدراسیون کاتیون‌های بین لایه‌ای MMT، آب‌دوستی MMT می‌باشد و این خصیصه در MMT خام باعث می‌شود این ماده برای جداسازی ترکیبات آلی، جاذبی بی اثر تلقی شود [۱۷-۱۸].

با افزودن برخی سورفاکtant‌ها، ویژگی‌های MMT با هدف جذب ترکیبات آلی‌اصلاح می‌شود بطوریکه MMT آب‌دوست

شده با استفاده از نیروی سانتریفیوژ در 4000 rpm به مدت ۵ دقیقه بدست آمد و با آب مقطر چندین بار شسته شده و در نهایت در آون با دمای 90°C درجه سانتی گراد خشک گردید [۳۱ و ۳۲].

۴-۲- بررسی MMT قبل و بعد از اصلاح

برای بررسی برهم کنش بین MMT و سورفاکtant از آنالیز XRD با دستگاه Philips-PW1730 استفاده شد. آند دستگاه از جنس مس بوده و آزمون در محدوده $0\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ با سرعت برابر 0.1 mm/s در هر ثانية انجام شد. برای بررسی میزان سورفاکtant جذب شده در MMT اصلاح شده و ظرفیت گرمابی نمونه ها از آنالیز TGA/DTA و دستگاه Q5000 IR apparatus در بازه دمایی $25\text{--}700^\circ\text{C}$ درجه سانتی گراد و با نرخ دمایی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ درجه به ازای هر دقیقه، تحت اتمسفر نیتروژن استفاده شد. همچنین برای تعیین گروه های عاملی قبل و بعد از اصلاح از آنالیز FTIR با استفاده از دستگاه Perkin Elmer Spectrum One در محدوده $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ عدد موجی استفاده شد. از آزمون پتانسیل زتا با دستگاه Zetasizer Nano-ZS برای بررسی بار سطحی MMT قبل و بعد از اصلاح استفاده شد. به منظور بررسی خصوصیت آب دوستی-آب گریزی MMT خام و اصلاح شده از روش زاویه تماس به کمک دستگاه OCA ۲۰ استفاده شد. این دستگاه زاویه تماس قدره آب در زمان اولیه تماس با سطح MMT و 60°C پس از آن را با استفاده از تصویربرداری تعیین می کند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار شیمیایی، گروه های عامل و پیوند های MMT قبل و بعد از اصلاح کردن
مقایسه پیک های FTIR برای MMT و اصلاح شده MMT در شکل ۱ و مشخصات پیک های FTIR مربوط به MMT اصلاح شده در جدول ۱ آمده است. این آزمون برای تعیین گروه های عملگرای و نوع پیوند انجام شد. پیک های جذب قابل مشاهده MMT شامل 520 cm^{-1} , 797 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , 2114 cm^{-1} , 2287 cm^{-1} و 2915 cm^{-1} می باشد. در مورد MMT اصلاح شده علاوه بر پیک های بالا، سه پیک جدید در 1471 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} و 2915 cm^{-1}

آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. سپس مخلوط به مدت ۴ دقیقه با سرعت 4000 rpm سانتریفیوژ شد. سوپرناتانت جدا شده و در دمای 110°C درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا MMT خالص بدست آید [۳۱].

۴-۲- تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

ظرفیت تبادل کاتیونی، حداقل مقدار کاتیونی است که وزن معینی از خاک، قادر به جذب سطحی یا نگهداری از آن است [۳۲]. میزان ظرفیت تبادل کاتیونی MMT بر اساس روش چاپمن مشخص گردید [۳۳]. $4\text{ g}\text{ m}^{-2}$ MMT و $33\text{ mL}\text{ L}^{-1}$ محلول استات سدیم 1 N (pH=۸/۲) در لوله فالکون 50 mm ترکیب شد و به مدت ۵ دقیقه بر روی همزن مکانیکی با دور 300 rpm گذاشته شد. سپس سوپرناتانت حاصل از سانتریفیوژ (دور 4000 rpm به مدت ۵ دقیقه) دور ریخته شد. این کار ۲ بار دیگر تکرار گردید. سپس $33\text{ mL}\text{ L}^{-1}$ ایزوپروپیل الکل به مخلوط اضافه شد و طبق شرایط قبل بر روی شیکر مکانیکی همzedه و در ادامه سانتریفیوژ شد. سوپرناتانت دور ریخته شد. این عمل دو بار دیگر تکرار گردید. سپس $33\text{ mL}\text{ L}^{-1}$ میلانیوم 1 N (pH=۷) به داخل فالکون ریخته شد و مثل قبل همzedه و سپس سانتریفیوژ شد. این عمل یک بار دیگر تکرار شد و سوپرناتانت داخل ارلن ریخته شد و با استات آمونیوم به حجم 100 mL رسانده شد. میزان سدیم با دستگاه فلیم فتو متر اندازه گیری شد و با استفاده از رابطه 1 M میزان ظرفیت تبادل کاتیونی MMT مشخص گردید.

$$\text{CEC} = \frac{\text{Na}}{\text{M}} \times \alpha \times 100 \times \frac{1}{\text{m}}$$

که در آن Na غلظت سدیم (g/L), M میزان رقیق سازی نمونه، M جرم ملکولی سدیم (g/mol) و m مقدار CEC برابر مصرف شده می باشد. طبق این روش، مقدار CEC با استات آمونیوم به حجم 100 mL محاسبه شد.

۴-۳- اصلاح MMT با سورفاکtant

HDTMA

برای این منظور 4 g MMT با $400\text{ mL}\text{ L}^{-1}$ آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی (دمای 80°C درجه سانتی گراد) مخلوط گردید و سپس آب مقطر حاوی سورفاکtant کاتیونی (بر اساس CEC برابر 1 g) اضافه شد و در دمای اتاق به مدت یک شبانه روز همzedه شد. MMT اصلاح

6. Cation exchange capacity

موجود در HDTMA می‌باشد. گروه عاملی CH نشان‌دهنده وارد شدن سورفاکتانت به لایه‌های داخلی MMT می‌باشد [۳۵ و ۳۶]. همچنین جایگاه اکثر باندهای موجود در MMT بعد از اصلاح شدن با سورفاکتانت بدون تغییر مانده است که حاکی از حفظ ساختار کریستالی MMT بعد از اصلاح شدن است [۳۱].

مشاهده شد. جذب در 1641 cm^{-1} مربوطه به کشش و ارتعاشات ملکولهای آب می‌باشد. جذب در 3627 cm^{-1} مربوط به ارتعاش OH گروه‌های Si-OH و Al-OH می‌باشد. پیوند مربوط به پیک 1037 cm^{-1} متعلق به Si-O-Si می‌باشد. همچنین پیک 520 cm^{-1} مربوط به ارتعاش لایه‌های Al-O-Si می‌باشد. جذب در سه ناحیه 1468 cm^{-1} ، 2851 cm^{-1} و 2922 cm^{-1} مربوط به CH گروه‌های CH_2 و CH_3 می‌باشد.

Table 1 Positions and assignments of FTIR vibration bands of raw montmorillonite and modified montmorillonite

Sample	Assignment	Frequency (cm^{-1})	References
Montmorillonite	Al-O-Si stretching	520	[35]
	CH_2 rocking	797	[37]
	Si-O stretching	1037	[37]
	H-O-H bending (ν_2)	1641	[37]
	Structural OH stretching	3627	[35]
	CH_2 scissoring	1471	[37]
	Symmetric CH_2 stretching	2850	[37]
	Asymmetric CH_2 stretching	2915	[37]

در چهار سطح CEC ۱/۵، ۰/۵ و ۲ برای HDTMA اصلاح MMT استفاده شد مطابقت دارد [۳۸].

۲-۳- بررسی نتایج ساختار MMT قبل و بعد از اصلاح

به منظور بررسی میزان نفوذ سورفاکtant کاتیونی به فاصله مابین لایه‌های MMT، قبل و بعد از افزودن سورفاکtant از MMT آزمون XRD استفاده شد. در شکل ۲ طیف مربوط به MMT اصلاح شده آمده است. همانطور که مشخص است، MMT یک پیک در $\theta=2\theta=7/51$ دارد و فاصله بین صفحات برابر 17 \AA نانومتر می‌باشد. فاصله بین لایه‌های MMT به دلیل حضور یون‌های Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} می‌باشد که قابلیت تبادل با کاتیون‌های آلی را دارد. در نتیجه‌ی تبادل کاتیونی با سورفاکtant کاتیونی HDTMA و قرارگیری آن در بین لایه‌ها، پسته به سایز یون و مقدار آن، فاصله بین لایه‌ها افزایش پیدا می‌کند [۱۶]. در مورد MMT اصلاح شده یک پیک در زاویه $\theta=2\theta=4/36$ وجود دارد و فاصله بین لایه‌ها در آنها برابر 20.2 \AA نانومتر می‌باشد. در واقع با افزودن سورفاکtant به MMT، پیکشاخن MMT از $5/71$ به زاویه کوچکتر $4/36$ می‌باشد.

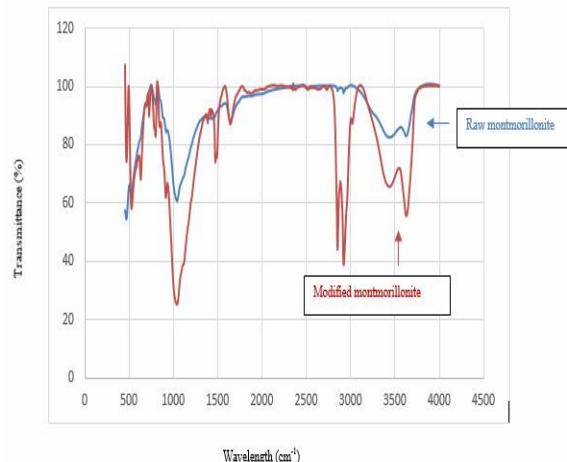


Fig 1 FTIR spectra of raw montmorillonite and modified montmorillonite

محمدی و همکاران از MMT اصلاح شده با تترادسیل تری متیل آمونیوم برومید (TDTB^Y) برای جداسازی فنل از محلول آبی استفاده کردند. به طور مشابه نتایج FTIR آنها نشان داد سه پیک جدید 1468 cm^{-1} ، 2851 cm^{-1} و 2922 cm^{-1} ایجاد شده است که تاییدکننده اتصال TDTB به MMT است [۲۹]. نتایج به دست آمده با نتایج FTIR تحقیقی دیگر که از

7. Tetra decyl trimethyl ammonium bromide

قبل و بعد از اصلاح شدن

به منظور بررسی تغییرات وزنی و مقاومت گرمایی نمونه ها از TGA و DTA در بازه دمایی ۲۵ درجه سانتی گراد تا ۷۰۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر نیتروژن استفاده شد. در شکل ۳ و ۴ به ترتیب نتایج حاصل از TGA و DTA قبل و بعد از اصلاح شدن MMT آورده شده است. در منحنی مربوط به TGA، پیک گرمایی اول در دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد که به صورت کاهش وزن MMT مشاهده می شود مربوط به خروج آب بین لایه های MMT و آب احاطه کننده یون های منیزیوم، کلسیم، سدیم و پتاسیم استو تخریب دیگری مشاهده نشد که نشان از پایداری MMT دارد. در مورد منحنی MMT-TGA اصلاح شده به جز پیک اول، دو پیک دیگر در در بازه دمایی ۲۰۰-۵۰۰ و دمای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی گراد وجود دارد که به ترتیب مربوط به تخریب سورفاکتانت کاتیونی و دهیدروکسیله شدن MMT می باشد [۴۳، ۴۴، ۳۹، ۲۹، ۱۹]. طبق نتایج تحقیقی دیگر که آنالیز TGA بر روی MMT سنتز شده با مقادیر مختلفی از CEC های HDTMA (۰/۲۵ تا ۰/۰) انجام شد، تعداد پیک های اتلاف وزن بستگی به مقدار CEC دارد. در واقع در CEC های کمتر از ۰/۵ فقط یک پیک وجود دارد که مربوط به سورفاکتانت های جذب شده در فضای بین لایه های MMT است. با افزایش CEC به ۰/۵ بعضی سورفاکتانت ها بصورت فیزیکی جذب سطح MMT می شود و پیکی در ۲۶۹ درجه سانتی گراد می دهد. با بیشتر شدن CEC سورفاکتانت ها به MMT نفوذ کرده و با پیوند قوی الکترواستاتیکی به نقاط فعال سطحی MMT متصل می شوند [۴۳]. Xi و همکاران (۲۰۰۵)، از سورفاکتانت ODTMA برای اصلاح MMT استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد تخریب دمایی در ۴ باره دمایی ۱۰۰، ۱۳۶، ۸۹-۳۸۴ و ۵۵۶-۶۳۶ درجه سانتی گراد اتفاق افتاد که به ترتیب مربوط به دهیدراسیون آب جذب شده، دهیدروکسیلایون آب گیرافتاده بین کاتیون ها، از بین رفتن سوپرفاکتانت و از دست رفتن OH به دلیل دهیدروکسیلایون MMT می باشد. همچنین مراحل تخریب شدن TGA، بستگی به نحوه آرایش سورفاکتانت در فضای

منتقل می شود و فاصله بین لایه ها افزایش می باید. با افزودن سورفاکتانت، سورفاکتانت به داخل لایه های MMT نفوذ یافته و براساس طول زنجیره سورفاکتانت، شکل قرار گیری و مقدار آن، در بین لایه ها با آرایش منظمی قرار می گیرد. با استفاده از نتایج XRD که فاصله بین لایه ها را نشان می دهد می توان به نحوه آرایش و چیدمان سورفاکتانت در لایه های MMT پی برد. بطوریکه تحقیقات نشان داده است، MMT اصلاح شده با فاصله بین لایه های حدود ۱/۳۷، ۱/۷۷، ۱/۱۷ و بیشتر از ۲/۲ به ترتیب آرایش تکلایه افقی^۱، دولایه افقی^۲، شبه سه لایه افقی^۳ و تک یا دو لایه عمودی^۴ از سورفاکتانت در فضای بین لایه های MMT را نشان می دهد [۳۹]. در تحقیقی مشابه که در آن HDTMA با MMT اصلاح شد، با افزایش دانسیته ناشی از افزایش مقدار سورفاکتانت (افزایش CEC از ۱ به ۲) و تغییر چیدمان سورفاکتانت در بین لایه های MMT فاصله بین لایه های افزایش یافت [۳۷]. همچنین در تحقیقی HDTMA برای اصلاح MMT استفاده کردند، فاصله بین لایه های MMT نشان دهنده ورود سورفاکتانت به لایه های داخلی و انساط MMT می باشد [۴۰] و همکاران (۲۰۰۴) اصلاح کردند و طبق نتایج ایشان با افزایش مقدار CEC، فاصله بین لایه های افزایش یافت [۴۱].

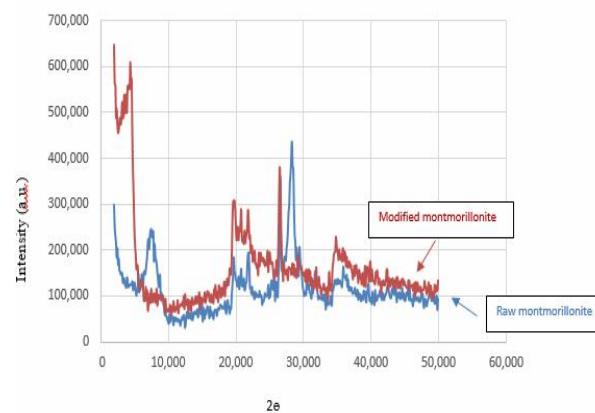


Fig 2- XRD patterns of raw montmorillonite and modified montmorillonite

۳-۳-نتایج بررسی مقاومت گرمایی MMT

- 8. Horizontal monolayer
- 9. Horizontal bilayer
- 10. Horizontal pseudotriple layer
- 11. Paraffin type layer (monolayer or bilayer)
- 12. Octadecyltrimethylammonium bromide

۴-۳- بررسی خاصیت آب‌دوستی و آب‌گریزی MMT قبل و بعد از اصلاح کردن با سورفاکtant

زاویه تماس معیاری مناسب برای بررسی خاصیت آب‌دوستی و آب‌گریزی مواد می‌باشد و با قرارگیری یک قطره آب بر روی سطح ماده خاصیت آن مشخص می‌شود. به طوریکه اگر نیروی چسبندگی سطحی از نیروی چسبندگیبیشتر باشد، زاویه تماس آب با سطح بیش از 90° می‌باشد و قطره آب روی سطح می‌ماند و اگر نیروی چسبندگی بیش از نیروی چسبندگی سطحی باشد، زاویه تماس آب و سطح ماده بیش از 90° بوده و قطره آب بر روی سطح نمونه پخش می‌شود^[۴۷]. نتایج این آزمون نشان داد MMT خام و اصلاح شده در لحظه اولیه برخورد قطره آب با سطح نمونه به ترتیب دارای زاویه تماس $30/70^\circ$ و $70/20^\circ$ می‌باشند. پس از گذشت ۶۰ ثانیه، مجدداً زاویه تماس برای نمونه‌ها اندازه گیری شد و زاویه تماس مربوط به MMT خام و اصلاح شده به ترتیب 90° و 45° تعیین شد (مطابق شکل ۵). زاویه تماس کمتر از 90° درجه، تمایل شدید پخش شدن قطره بر روی سطح و کاهش زاویه تماس پس از ۶۰ ثانیه نشان از خاصیت آب‌دوستی MMT خام دارد. همچنین افزایش زاویه تماس MMT پس از اصلاح شدن و ثابت ماندن زاویه تماس MMT اصلاح شده پس از ۶۰ ثانیه نشان‌دهنده کاهش خصلت آب‌دوستی و افزایش خصلت آب‌گریزی در MMT می‌باشد که نشان از حضور سورفاکtant بر سطح و لایه‌های داخلی MMT اصلاح شده دارد. نتایج این آزمون همسو با نتایج حاصل از پژوهش Shah و همکاران است که از HDTMA و دو سورفاکtant دیگر با طول زنجیره کوتاه‌تر نسبت به HDTMA استفاده نمودند. نتایج آن‌ها نشان دادند به دلیل وجود سورفاکtant‌های کاتیونی در MMT، خاصیت آب‌دوستی MMT به آب‌گریز تغییر پیدا کرد و با افزایش طول زنجیره به دلیل آب‌گریزی MMT بیشتری که سورفاکtant دارد، خاصیت آب‌گریزی MMT اصلاح شده نیز به طبع آن بیشتر شد. طبق نتایج آن‌ها پس از اصلاح شدن MMT میزان زاویه تماس MMT اصلاح شده با HDTMA برابر 72° تخمین زده شد و پتانسیل زتا از -39 به ۱ افزایش یافت^[۴۸].

بین لایه‌ای MMT داشت [۴۵]. تفاوت اتلاف وزن MMT خام و اصلاح شده در منحنی TGA و پیک موجود در بازه دمایی 200 و 400 درجه سانتی‌گراد منحنی DTA مربوط به مقدار سورفاکtant جذب شده در MMT می‌باشد^[۴۶]. در تحقیقی مشابه از سورفاکtant HDTMA برای اصلاح کردن MMT استفاده شد. طبق نتایج آن‌ها پیک آنالیز TGA در بازه دمایی 184 -۴۸۰ ایجاد شد که نشان از تخریب سورفاکtant کاتیونی داشت^[۱۹].

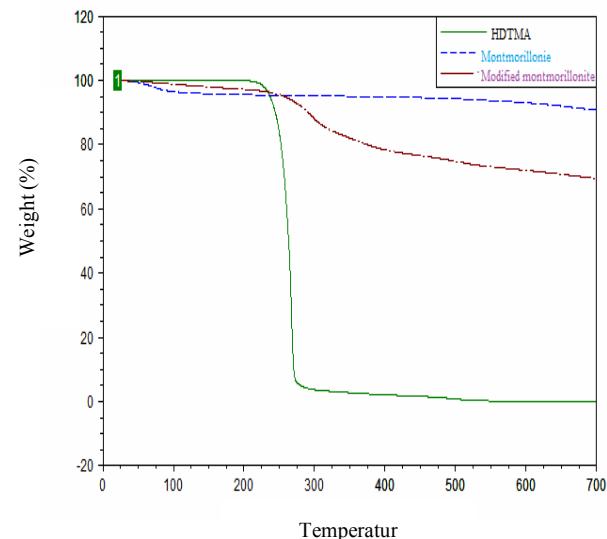


Fig 3 TGA curves for raw montmorillonite and modified montmorillonite

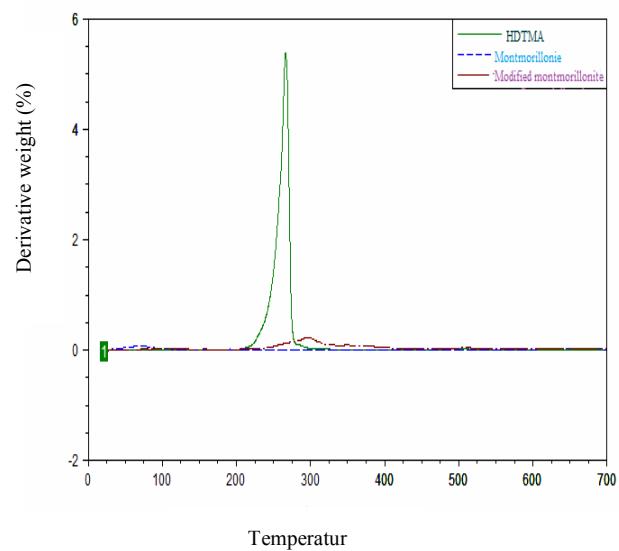


Fig 4 DTA curves for raw montmorillonite and modified montmorillonite

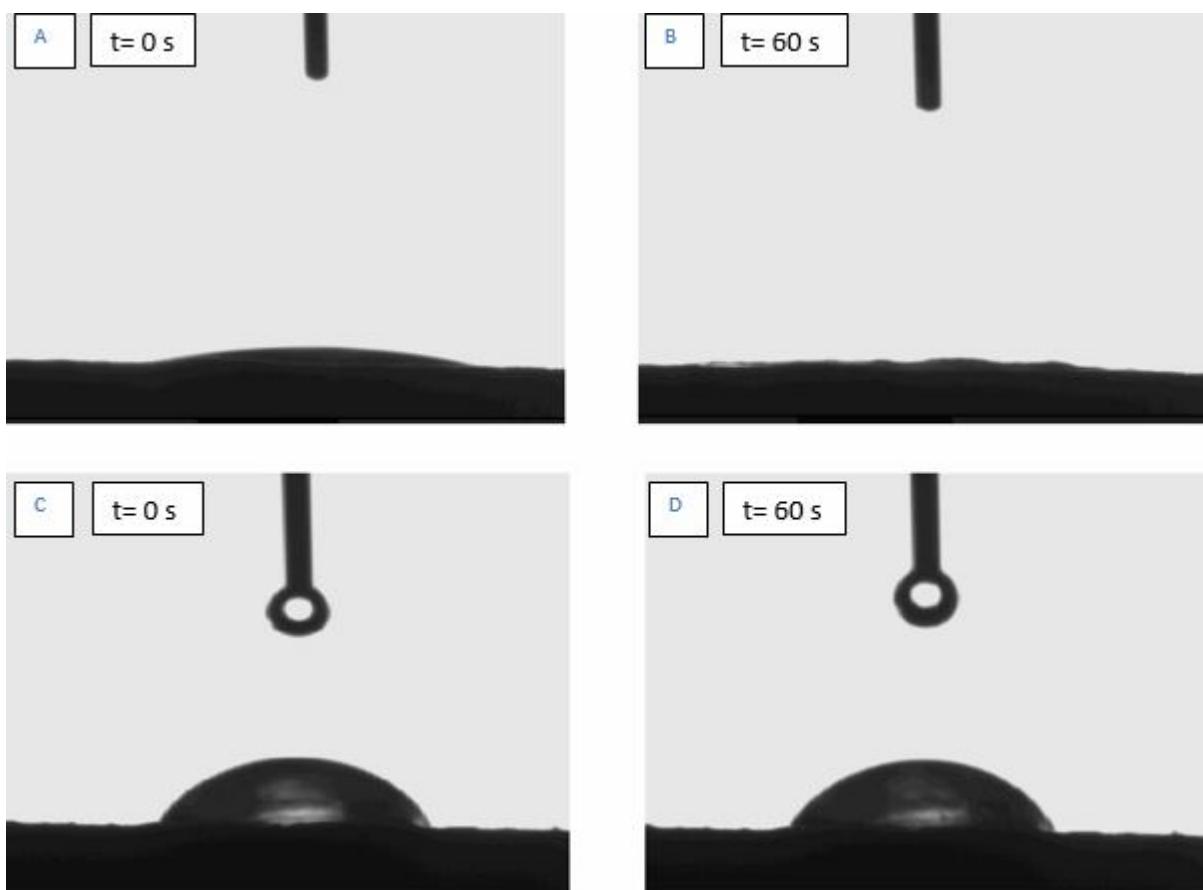


Fig 5 Water contact angle measurements of montmorillonite (A and B) and modified montmorillonite (C and D)

زنگیره نسبت به سایر سورفاکtant‌ها بود، بیشترین مقدار زاویه تماس و پتانسیل زتا را دارا بود که مقادیر آن به ترتیب بعد از اصلاح شدن از $52/8^\circ$ و $31/80^\circ$ به $70/30^\circ$ و $12/55^\circ$ افزایش یافت [۸].

همچنین نتایج این آزمون با نتایج پژوهشی که به منظور بررسی نفوذ HDTMA به لایه‌های MMT انجام شده بود همسو می‌باشد، بطوریکه با افزایش مقدار CEC از ۰ به ۲، مقدار پتانسیل زتا از $7/88\text{ mV}$ به $7/80\text{ mV}$ افزایش یافت [۳۸].

۴- نتیجه گیری

یکی از محدودیت‌های پژوهش حاضر اینست که سورفاکtant در سطوح مختلفی از CEC به MMT اضافه نشد تا مقایسه اثر CEC بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی MMT بررسی شود. محدودیت دیگر افزودن فقط یک نوع سورفاکtant به MMT است. پیشنهاد می‌شود در تحقیقاتی دیگر از سورفاکtant‌های کاتیونی با طول زنگیره متفاوت و در سطوح گوناگون CEC استفاده شود. چرا که طبق تحقیقات، این دو عامل نقش مهمی در تغییر خصوصیات فیزیکوشیمیایی MMT اصلاح شده

۳-۵- بررسی بار سطحی MMT قبل و بعد از اصلاح کردن با سورفاکtant

با قرارگیری ذره در محلول، یون‌هایی اطراف ذره قرار می‌گیرد که باعث تشکیل لایه باردار بر سطح ذره می‌شود. پتانسیل الکتریکی این لایه، پتانسیل زتا نام دارد [۴۹]. میزان پتانسیل زتا برای MMT قبل و بعد از اصلاح به ترتیب $-21/6$ و $-2/54$ میلی ولت می‌باشد. به طور کلی بار سطحی MMT به دلیل حضور یون‌هایی نظری سدیم می‌باشد که بعد از اصلاح شدن، یون‌های HDTMA جایگزین آن‌ها می‌شود. در نتیجه، پتانسیل زتا بعد از اصلاح MMT به دلیل حضور سورفاکtant‌ها بر سطح MMT افزایش می‌یابد. همچنین نتایج پتانسیل زتا، نتایج حاصل از زاویه تماس را تایید می‌کند. در تحقیقی Açıaklı و همکاران از سورفاکtant‌های کاتیونی با طول زنگیره متفاوت برای بررسی اثر طول زنگیره بر جذب سورفاکtant به MMT استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد با افزایش طول زنگیره، میزان زاویه تماس و پتانسیل زتا افزایش یافته و قابلیت جذب سورفاکtant به MMT افزایش پیدا می‌کند. MMT اصلاح شده با HDTMA که دارای بلندترین

- [6] Prabhu, P. P., & Prabhu, B. (2018). A review on removal of heavy metal ions from waste water using natural/modified bentonite. In *MATEC Web of conferences* (Vol. 144, p. 02021). EDP Sciences.
- [7] Karimi, L., & Salem, A. (2011). The role of bentonite particle size distribution on kinetic of cation exchange capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(1), 90-95.
- [8] Açıslı, Ö., Karaca, S., & Gürses, A. (2017). Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 142, 90-99.
- [9] Liao, L., Lv, G., Cai, D., & Wu, L. (2016). The sequential intercalation of three types of surfactants into sodium montmorillonite. *Applied Clay Science*, 119, 82-86.
- [10] Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., & He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, 123, 239-258.
- [11] Ma, L., Chen, Q., Zhu, J., Xi, Y., He, H., Zhu, R., ... & Ayoko, G. A. (2016). Adsorption of phenol and Cu (II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems. *Chemical Engineering Journal*, 283, 880-888.
- [12] Almasri, D. A., Rhadfi, T., Atieh, M. A., McKay, G., & Ahzi, S. (2018). High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal. *Chemical engineering journal*, 335, 1-12.
- [13] Bertuoli, P. T., Piazza, D., Scienza, L. C., & Zattera, A. J. (2014). Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Applied Clay Science*, 87, 46-51.
- [14] Kon'kova, T. V., Rysev, A. P., & Mishchenko, E. V. (2020). Mechanism of Inversion of Montmorillonite Sorption Properties by Cationic Surfactant. *Inorganic Materials: Applied Research*, 11(5), 1110-1115.
- [15] Mei, L., Tao, H., He, C., Xin, X., Liao, L., Wu, L., & Lv, G. (2015). Cd²⁺ Exchange for Na⁺ and K⁺ in the Interlayer of Montmorillonite: Experiment and Molecular Simulation. *Journal of Nanomaterials*, 2015.

داشته تا با یافتن شرایط بهینه ستر، MMT اصلاح شده به عنوان جاذب که کاربرد نهایی آن است، اثرگذاری کافی داشته باشد.

با جذب سورفاکتانت‌های کاتیونی به سطح و فواصل بین لایه‌ای MMT و جایگزینی آن‌ها با کاتیون‌های MMT خصوصیات ساختاری آن تغییر یافت. طبق نتایج XRD، در نتیجه ورود سورفاکتانت و انبساط ایجاد شده ناشی از آن در بین لایه‌های MMT، فاصله بین لایه‌ها افزایش می‌پابد. نتایج FTIR و حضور سه پیک جدید cm^{-1} ۲۸۵۰، ۲۹۱۵ و $471 cm^{-1}$ نشان داد پیوند بین سورفاکتانت و MMT ایجاده شده و دو ماده به خوبی با هم درگیر شده اند. بر طبق نتایج زاویه تماس می‌توان گفت به دلیل حضور یون‌های سورفاکتانت بر سطح MMT، میل به آب‌دوستی MMT به آب‌گریزی تغییر پیدا کرده است. پس از جذب سورفاکتانت توسط MMT، به دلیل پیوند الکترواستاتیکی بین سورفاکتانت و MMT میزان پتانسیل زتا افزایش یافت. همچنین سه TGA مرحله کاهش وزن در نتیجه‌ی از دست دادن آب، از بین رفتان سورفاکتانت و دهیدروکسیله شدن، بعد از جذب سورفاکتانت به خوبی MMT نشان داد. بطورکلی نتایج نشان داد MMT به اصلاح شده و قابلیت استفاده عنوان نانوجاذب در جداسازی ترکیبات هدف از محلول‌های آبی را دارا می‌باشد.

۵- منابع

- [1] Duman, O., & Tunç, S. (2009). Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1-2), 331-338
- [2] Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., & Wang, C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 629-654.
- [3] Moosavi, M. (2017). Bentonite clay as a natural remedy: a brief review. *Iranian journal of public health*, 46(9), 1176.
- [4] Uddin, F. (2018). *Montmorillonite: An introduction to properties and utilization* (pp. 3-23). London: IntechOpen
- [5] Dehn, J., & McNutt, S. R. (2015). Volcanic materials in commerce and industry. In *The encyclopedia of volcanoes* (pp. 1285-1294). Academic Press.

- nanocomposites from clay mineral: a new approach using pillaring method combined with selective leaching. *Microporous and mesoporous materials*, 79(1-3), 111-119.
- [26] Xie, W., Gao, Z., Liu, K., Pan, W. P., Vaia, R., Hunter, D., & Singh, A. (2001). Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*, 367, 339-350.
- [27] Park, Y., Ayoko, G. A., Kristof, J., Horváth, E., & Frost, R. L. (2012). A thermoanalytical assessment of an organoclay. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 107(3), 1137-1142.
- [28] Seid-Mohammadi, A., Rahmani, A. R., Asgari, G., Bajalan, S., & Shabanloo, A. (2017). Comparison performance of raw and cationic surfactant modified nanoclay in removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*, 10(1).
- [29] Chanra, J., Budianto, E., & Soegijono, B. (2019, April). Surface modification of montmorillonite by the use of organic cations via conventional ion exchange method. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 509, No. 1, p. 012057). IOP Publishing.
- [30] Vazquez, A., López, M., Kortaberria, G., Martín, L., & Mondragon, I. (2008). Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Applied Clay Science*, 41(1-2), 24-36.
- [31] Veiskarami, M., Sarvi, M. N., & Mokhtari, A. R. (2016). Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Applied Clay Science*, 120, 111-120.
- [32] Hezarjaribi, A., Nosrati, K. F., Abdollahnezhad, K., & Ghorbani, K. (2013). The prediction possibility of soil cation exchange capacity by using of easily accessible soil parameters. *Journal of Water and Soil*, 712-719.
- [33] Chapman, H. D. (1965). Cation-exchange capacity. Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties, 9, 891-901.
- [34] Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., & Al-Dujaili, A. H. (2009). The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous*
- [16] Ltifi, I., Ayari, F., Chehimi, D. B. H., & Ayadi, M. T. (2018). Physicochemical characteristics of organophilic clays prepared using two organo-modifiers: alkylammonium cation arrangement models. *Applied Water Science*, 8(3), 1-8.
- [17] Fu, M., Zhang, Z., Wu, L., Zhuang, G., Zhang, S., Yuan, J., & Liao, L. (2016). Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants. *Applied Clay Science*, 132, 694-701.
- [18] Kim, D. G., Song, D. I., & Jeon, Y. W. (2001). pH-dependent sorptions of phenolic compounds onto montmorillonite modified with hexadecyltrimethylammonium cation. *Separation Science and Technology*, 36(14), 3159-3174.
- [19] Abbas, A., Sallam, A. S., Usman, A. R., & Al-Wabel, M. I. (2017). Organoclay-based nanoparticles from montmorillonite and natural clay deposits: Synthesis, characteristics, and application for MTBE removal. *Applied Clay Science*, 142, 21-29.
- [20] Zhu, R., Zhou, Q., Zhu, J., Xi, Y., & He, H. (2015). Organo-clays as sorbents of hydrophobic organic contaminants: sorptive characteristics and approaches to enhancing sorption capacity. *Clays and Clay Minerals*, 63(3), 199-221.
- [21] Zhu, R., Chen, Q., Liu, H., Ge, F., Zhu, L., Zhu, J., & He, H. (2014). Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. *Applied clay science*, 88, 33-38.
- [22] Okada, T., Seki, Y., & Ogawa, M. (2014). Designed nanostructures of clay for controlled adsorption of organic compounds. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(3), 2121-2134.
- [23] He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P., & Qing, Y. (2010). Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied clay science*, 48(1-2), 67-72.
- [24] Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- [25] Ishii, R., Nakatsuji, M., & Ooi, K. (2005). Preparation of highly porous silica

- Minerals*, 53(3), 287-293.
- [43] Park, Y., Frost, R. L., Ayoko, G. A., & Morgan, D. L. (2013). Adsorption of p-nitrophenol on organoclays. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111(1), 41-47.
- [44] Ahmat, A. M., Thiebault, T., & Guégan, R. (2019). Phenolic acids interactions with clay minerals: A spotlight on the adsorption mechanisms of Gallic Acid onto montmorillonite. *Applied Clay Science*, 180, 105188.
- [45] Xi, Y., Martens, W., He, H., & Frost, R. L. (2005). Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81(1), 91-97.
- [46] Muñoz-Shugulí, C., Rodríguez, F. J., Bruna, J. E., Galotto, M. J., Sarantópolous, C., Perez, M. A. F., & Padula, M. (2019). Cetylpyridinium bromide-modified montmorillonite as filler in low density polyethylene nanocomposite films. *Applied Clay Science*, 168, 203-210.
- [47] Abolghasemi Fakhri, L., Ghanbarzadeh, B., Dehgannia, J., & Entezami, A. A. (2012). Effect of Nanoclay (Montmorillonite) on Water Vapour Permeability, Contact Angle and Thermal Properties of Carboxymethyl Cellulose-polyvinyl Alcohol Based Nanocomposite Films. *Iranian Journal Food Science and Technology Research*, 8(4).
- [48] Shah, K. J., Mishra, M. K., Shukla, A. D., Imae, T., & Shah, D. O. (2013). Controlling wettability and hydrophobicity of organoclays modified with quaternary ammonium surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 407, 493-499.
- [49] Nasr, E. A. R., Daneshi, S. J., & Farmanesh, K. (2010). Zeta potential effect of the method of sedimentation in nanocomposite coatings produced by pulse electrodeposition process.
- Materials*, 169(1-3), 324-332.
- [35] Dos Santos, A., Viante, M. F., Pochapski, D. J., Downs, A. J., & Almeida, C. A. P. (2018). Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. *Journal of hazardous materials*, 355, 136-144.
- [36] Widjonarko, D. M., Mayasari, O. D., Wahyuningsih, S., & Nugrahaningtyas, K. D. (2018, March). Modification of Montmorillonite with Cetyl Trimethylammonium Bromide and Tetra Ethyl Ortho Silicate. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 333, No. 1, p. 012048). IOP Publishing.
- [37] Kiranşan, M., Soltani, R. D. C., Hassani, A., Karaca, S., & Khataee, A. (2014). Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye. *Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers*, 45(5), 2565-2577.
- [39] Karaca, S., Gürses, A., & Ejder Korucu, M. (2013). Investigation of the orientation of CTA⁺ ions in the interlayer of CTAB pillared montmorillonite. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [30] Kumar, C. S. (Ed.). (2010). *Biomimetic and bioinspired nanomaterials*. John Wiley & Sons.
- [40] Wu, P., Dai, Y., Long, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J., & Dang, Z. (2012). Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr (II) removal: equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 191, 288-296.
- [41] Xi, Y., Ding, Z., He, H., & Frost, R. L. (2004). Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 116-120.
- [42] He, H., Ding, Z., Zhu, J., Yuan, P., Xi, Y., Yang, D., & Frost, R. L. (2005). Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*

Homepage: www.fsct.modares.ir

Scientific Research

Investigation of physico-chemical properties of montmorillonite modified with cationic surfactant

**Arabmofrad, S.¹, Jafari, S. M.^{2*}, Ziaeifar, A. M.³, Shahiri Tabarestani, H.⁴,
Bahlakeh, Gh.⁴**

1. PhD. student, Department of Food Materials and Process Design Engineering, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
2. Professor, Department of Food Materials and Process Design Engineering, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
3. Associate Professor, Department of Food Materials and Process Design Engineering, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
4. Assistant professor, Department of Food chemistry, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.
5. Assistant professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan university, Aliabad Katoul, Golestan, Iran.

ABSTRACT**ARTICLE INFO**

In this study, montmorillonite (MMT) was modified by hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HDTMA) to enhance its adsorption capacity and improve its functional properties that it was done through conventional ion exchange. The intercalation of cationic surfactant into layers of MMT and properties of MMT before and after modification was evaluated by Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, Thermal gravimetric analysis, contact angle, and zeta potential. The XRD results showed the interlayer spacing was increased from 1.17 to 2.02 nm due to intercalation of HDTMA. The contact angle and zeta potential analyses revealed that the surface wettability of MMT was changed from hydrophilic to hydrophobic and the surface charge was changed from -21.6 to -2.54 due to adsorption of HDTMA on surface of MMT. FTIR spectra show the successful of inserting alkyl groups from cationic surfactant in the interlayer space of MMT. The results are supported by the measurements of TGA/DTA. The findings of this study are useful for the application of modified MMT as a nanoadsorbent for food, chemical, and pharmaceutical industries.

Article History:

Received 2021/09/10

Accepted 2022/01/26

Keywords:

Montmorillonite,
Cationic surfactant,
Purification,
Modification.

DOI: [10.52547/fsct.19.124.347](https://doi.org/10.52547/fsct.19.124.347)**DOR:** [20.1001.1.20088787.1401.19.124.11.8](https://doi.org/10.1001.1.20088787.1401.19.124.11.8)

*Corresponding Author E-Mail:
jafarism@hotmail.com