



بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی

سارا عرب مفرد^۱، سید مهدی جعفری^{۲*}، امان محمد ضیایی فر^۳، هدی شهیری 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 مواد غذایی، 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 کنول، ایران.

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۰۶

کلمات کلیدی:

مونت موریلونیت،

سورفاکتانت 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

در این تحقیق، مونت موریلونیت (MMT^۱) با هدف افزایش پتانسیل جذب و بهبود ویژگی های عملکردی آن با استفاده از جایگزینی سورفاکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برومید (HDTMA^۲) با کاتیون های بین لایه ای اصلاح شد. جهت بررسی جذب سورفاکتانت به MMT و تعیین ویژگی های MMT قبل و بعد از اصلاح شدن، از آنالیزهای دستگاهی پراش اشعه ایکس (XRD^۳)، طیف سنجی تبدیل مادون قرمز فوریه (FTIR^۴)، آنالیز توزین حرارتی و مشتق آن (TGA/DTA^۵)، زاویه تماس و پتانسیل زتا استفاده شد. یافته های XRD نشان از افزایش فاصله بین لایه های MMT از ۱/۱۷ به ۲/۰۲ نانومتر به خاطر ورود HDTMA داشت. آنالیزهای زاویه تماس و پتانسیل زتا به ترتیب تغییر ویژگی آب دوستی سطح MMT به آب گریز و افزایش بار سطحی از ۲۱/۶- به ۲/۵۴- میلی ولت را نشان داد که تأیید کننده حضور HDTMA بر سطح MMT می باشد. پیک های حاصل از آنالیزهای FTIR تأیید کننده ورود زنجیره های آلکیل سورفاکتانت کاتیونی به فضای بین لایه ای MMT است. آنالیز TGA/DTA نیز برهم کنش MMT و سورفاکتانت را ثابت کرد. یافته های این تحقیق در جهت کاربرد MMT اصلاح شده به عنوان نانوجاذب در صنایع غذایی، شیمیایی و دارویی می باشد.

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

۱- مقدمه

بتنویت نوعی رس از گروه اسمکتیت‌ها و آلومینیوم سیلیکات‌ها می‌باشد. ترکیبات بتنویت شامل MMT، کوارتز، کریستوبالیت، میکا و کلسیت است [۱-۴]. بتنویت به خاطر داشتن ویژگی‌هایی نظیر 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 [۵-۶]. بتنویت به دو صورت خام و خالص سازی شده (با دو روش اسیدی و رسوب دهی)، قابلیت کاربرد دارد [۷، ۲].

MMT به خاطر ویژگی‌هایی نظیر 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].

MMT با ساختار لایه‌ای از نوع ۲:۱، جزء اصلی سازنده بتنویت می‌باشد [۱۲]. ساختار MMT از یک صفحه هشت وجهی که توسط دو صفحه چهاروجهی احاطه شده، تشکیل شده است. 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 سیلیسیم که در لبه‌های کریستالی MMT قرار دارند، به‌طور جزئی هیدرولیز شده و گروه‌های آلومینول (AIOH) 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، منیزیم، کلسیم و پتاسیم) در MMT، پیوند الکترواستاتیک وجود دارد که قابلیت تبادل کاتیونی با کاتیون‌های آلی و غیرآلی را دارد [۱۵ و ۱۶]. در واقع هیدراسیون کاتیون‌های بین لایه‌ای MMT، عامل ویژگی آب‌دوستی MMT می‌باشد و این خصیصه در MMT خام باعث می‌شود این ماده برای جداسازی ترکیبات آلی، جاذبی بی اثر تلقی شود [۱۷ و ۱۸].

با افزودن برخی سورفاکتانت‌ها، ویژگی‌های MMT با هدف جذب ترکیبات آلی اصلاح می‌شود بطوریکه MMT آب‌دوست

به آب‌گریز تبدیل شده، بار منفی آن به مثبت تغییر می‌یابد، فاصله بین لایه‌ها افزایش پیدا می‌کند و ظرفیت جذب برای حذف ترکیبات آلی افزایش می‌یابد [۱۸-۲۸]. در بین سورفاکتانت‌های کاتیونی، استفاده از نمک‌های آلکیل آمونیوم برای اصلاح MMT رواج بیشتری دارد. میزان و نحوه واکنش بین لایه‌های MMT و این دسته از سورفاکتانت‌ها، بستگی به طول زنجیره سورفاکتانت و میزان ظرفیت تبادل کاتیونی MMT دارد. در واقع کارایی اصلاح شدن MMT با سورفاکتانت‌های دارای زنجیره بلند بیشتر از سورفاکتانت‌های دارای زنجیره کوتاه می‌باشد [۲۹-۳۱]. هدف از این تحقیق، استفاده از سورفاکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برومید (HDTMA) به منظور اصلاح MMT می‌باشد. همچنین، ویژگی‌های ساختاری MMT و اثر افزودن سورفاکتانت بر خصوصیات MMT، شامل فاصله بین لایه‌ها، پیوندهای بین MMT و سورفاکتانت، مقاومت گرمایی و خاصیت آب‌دوستی - آب‌گریزی و بار سطحی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. از روش‌های دستگاهی پراش 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 سورفاکتانت HDTMA به MMT به دست می‌آید که قابلیت جذب بالاتری نسبت به MMT خام داشته و به منظور جداسازی یا حذف ترکیباتی نظیر فلزات سنگین، آنتی‌بیوتیک‌ها، ترکیبات آروماتیک و ترکیبات فنلی موجود در آب، محلول‌های آبی و پساب کارخانجات مختلف‌کار گرفته می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

بتنویت مورد استفاده در این پژوهش، از ناحیه سلفچگان تهیه شد. سورفاکتانت HDTMA ساخت شرکت Merck (آلمان) با وزن ملکولی ۳۶۴/۴۶ 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 میلی لیتر

شده با استفاده از نیروی سانتریفیوژ در ۴۰۰۰rpm به مدت ۵ دقیقه بدست آمد و با آب مقطر چندین بار شسته شده و در نهایت در آن با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۳۱ و ۳۴].

۲-۴- بررسی MMT قبل و بعد از اصلاح

برای بررسی برهم‌کنش بین MMT و سورفاکتانت از آنالیز XRD با دستگاه Philips- PW1730 استفاده شد. آند دستگاه از جنس مس بوده و آزمون در محدوده ۵۲ برابر ۲ تا ۵۰ و با سرعت برابر ۰/۰۱ درجه در هر ثانیه انجام شد. برای بررسی میزان سورفاکتانت جذب شده در MMT اصلاح شده و ظرفیت گرمایی نمونه‌ها از آنالیز TGA/DTA و دستگاه Q5000 IR apparatus در بازه دمایی ۲۵ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ دمایی ۱۰ درجه به ازای هر دقیقه، تحت اتمسفر نیتروژن استفاده شد. همچنین برای تعیین گروه‌های عاملی قبل و بعد از اصلاح از آنالیز FTIR با استفاده از دستگاه Perkin Elmer Spectrum One در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ 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 آب‌دوستی - آب‌گریزی MMT خام و اصلاح شده از روش زاویه تماس به کمک دستگاه OCA 20 استفاده شد. این دستگاه زاویه تماس قطره آب در زمان اولیه تماس با سطح MMT و ۶۰ ثانیه پس از آن را با استفاده از تصویربرداری تعیین می‌کند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار شیمیایی، گروه‌های عامل و

پیوند های MMT قبل و بعد از اصلاح کردن

مقایسه پیک‌های FTIR برای MMT و MMT اصلاح شده در شکل ۱ و مشخصات پیک‌های FTIR مربوط به MMT و MMT اصلاح شده در جدول ۱ آمده است. این آزمون برای تعیین گروه‌های عملگر و نوع پیوند انجام شد. پیک‌های جذب قابل مشاهده MMT شامل 1641cm^{-1} ، 1637cm^{-1} ، 1627cm^{-1} ، 1614cm^{-1} ، 1597cm^{-1} و 1577cm^{-1} می‌باشد. در مورد MMT اصلاح شده علاوه بر پیک‌های بالا، سه پیک جدید در 1471cm^{-1} ، 1450cm^{-1} و 1415cm^{-1}

آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. سپس مخلوط به مدت ۴ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰rpm سانتریفیوژ شد. سوپرناتانت جدا شده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا MMT خالص بدست آید [۳۱].

۲-۲- تعیین ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)

ظرفیت تبادل کاتیونی، حداکثر 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]. ۴ گرم MMT و ۳۳ میلی‌لیتر محلول استات سدیم ۱ نرمال (pH=۸/۲) در لوله فالدون ۵۰ ترکیب شد و به مدت ۵ دقیقه بر روی همزن مکانیکی با دور ۳۰۰ rpm گذاشته شد. سپس سوپرناتانت حاصل از سانتریفیوژ (دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه) دور ریخته شد. این کار ۲ بار دیگر تکرار گردید. سپس ۳۳ میلی‌لیتر ایزوپروپیل الکل به مخلوط اضافه شد و طبق شرایط قبل بر روی شیکر مکانیکی همزده و در ادامه سانتریفیوژ شد. سوپرناتانت دور ریخته شد. این عمل دو بار دیگر تکرار گردید. سپس ۳۳ میلی‌لیتر استات آمونیوم ۱ نرمال (pH=۷) به داخل فالدون ریخته شد و مثل قبل همزده و سپس سانتریفیوژ شد. این عمل یک بار دیگر تکرار شد و سوپرناتانت داخل ارلن ریخته شد و با استات آمونیوم به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. میزان سدیم با دستگاه فلیم فتومتر اندازه‌گیری شد و با استفاده از رابطه ۱ میزان ظرفیت تبادل کاتیونی MMT مشخص گردید.

$$\text{رابطه ۱: } \text{CEC} = \text{Na} \times \alpha \times 100 \times 100 / \text{M} \times \text{m}$$

که در آن Na غلظت سدیم (g/L)، a میزان رقیق‌سازی نمونه، M جرم ملکولی سدیم (g/mol) و m مقدار MMT (g) مصرف شده می‌باشد. طبق این روش، مقدار CEC برابر $10 \text{ meq}/100\text{g}$ محاسبه شد.

۲-۳- اصلاح MMT با سورفاکتانت

HDTMA

برای این منظور ۴ گرم MMT با ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی (دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد) مخلوط گردید و سپس آب مقطر حاوی سورفاکتانت کاتیونی (بر اساس CEC برابر ۱) اضافه شد و در دمای اتاق به مدت یک شبانه روز همزده 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 Al-OH و Si-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} ، 2922 cm^{-1} و 2851 cm^{-1} مربوط به CH گروه‌های CH_2 و CH_3

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]
Modified montmorillonite	CH ₂ scissoring	1471	[37]
	Symmetric CH ₂ stretching	2850	[37]
	Asymmetric CH ₂ stretching	2915	[37]

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

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

به منظور بررسی میزان نفوذ سورفاکتانت کاتیونی به فاصله مابین لایه‌های MMT، قبل و بعد از افزودن سورفاکتانت از آزمون XRD استفاده شد. در شکل ۲ طیف مربوط به MMT و MMT اصلاح شده آمده است. همانطور که مشخص است، MMT یک پیک در $2\theta = 7/51^\circ$ دارد و فاصله بین صفحات برابر $17/1$ 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 سورفاکتانت کاتیونی HDTMA و قرارگیری آن در بین لایه‌ها، بسته به سایز یون و مقدار آن، فاصله بین لایه‌ها افزایش پیدا می‌کند [۱۶]. در مورد MMT اصلاح شده یک پیک در زاویه $2\theta = 4/36^\circ$ وجود دارد و فاصله بین لایه‌ها در آنها برابر $2/02$ نانومتر می‌باشد. در واقع با افزودن سورفاکتانت به MMT، پیکشخص MMT از $5/71$ به زاویه کوچکتر $4/36$

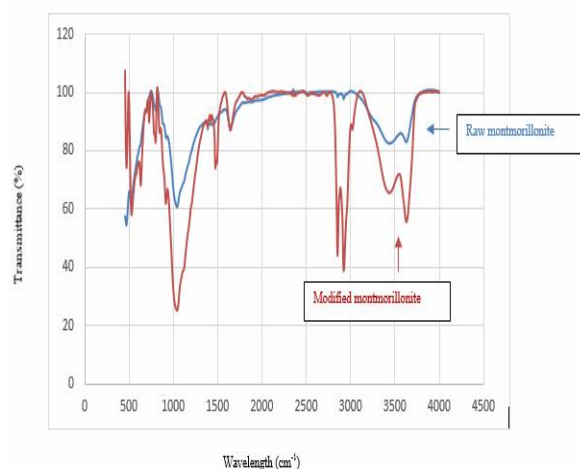


Fig 1 FTIR spectra of raw montmorillonite and modified montmorillonite

محمدی و همکاران از MMT اصلاح شده با تترادسیل تری متیل آمونیوم برومید (TDTB^v) برای جداسازی فنل از محلول آبی استفاده کردند. به طور مشابه نتایج FTIR آن‌ها نشان داد سه پیک جدید 2851 cm^{-1} ، 2922 cm^{-1} و 1468 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 اصلاح شدن MMT، پیک گرمای 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 منیزیم، کلسیم، سدیم و پتاسیم استو تخریب دیگری مشاهده نشد که نشان از پایداری MMT دارد. در مورد منحنی TGA، اصلاح شده به جز پیک اول، دو پیک دیگر در بازه دمایی ۵۰۰-۲۰۰ و دمای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی گراد وجود دارد که به ترتیب مربوط به تخریب سورفاکتانت کاتیونی و دهیدروکسیله شدن MMT می باشد [۴۴، ۴۳، ۳۹، ۲۹، ۱۹]. طبق نتایج تحقیقی دیگر که آنالیز TGA بر روی MMT سنتز شده با مقادیر مختلفی از HDTMA (CEC های ۰/۲۵ تا ۲) 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 آن ها نشان داد تخریب دمایی در ۴ بازه دمایی ۱۰۰، ۱۳۶-۸۹، ۳۸۴-۱۷۹ و ۵۵۶-۶۳۶ درجه سانتی گراد اتفاق افتاد که به ترتیب مربوط به دهیدراسیون آب جذب شده، دهیدراسیون آب گیرافتاده بین کاتیون ها، از بین رفتن سورفاکتانت و از دست رفتن OH به دلیل دهیدروکسیلاسیون 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 یابد. با افزودن سورفاکتانت، سورفاکتانت به داخل لایه های MMT نفوذ یافته و براساس طول زنجیره سورفاکتانت، شکل قرارگیری 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، ۲/۱۷ و بیشتر از ۲/۲ به ترتیب آرایش تک لایه افقی^۸، دو لایه افقی^۹، شبه سه لایه افقی^{۱۰} و تک یا دو لایه عمودی^{۱۱} از سورفاکتانت در فضای بین لایه های MMT را نشان می دهد [۳۹]. در تحقیقی مشابه که در آن MMT با HDTMA 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 دیگر که از HDTMA برای اصلاح MMT استفاده کردند، فاصله بین لایه ها از ۵۳/۱ به ۱۶/۲ نانومتر افزایش یافت. افزایش فاصله بین لایه های MMT نشان دهنده ورود سورفاکتانت به لایه های داخلی و انبساط MMT می باشد [۴۰] Xi و همکاران (۲۰۰۴) MMT را با سورفاکتانت ODTMA^{۱۲} CEC های ۰/۵ تا ۴ اصلاح کردند و طبق نتایج ایشان با افزایش مقدار CEC، فاصله بین لایه ها افزایش یافت [۴۱].

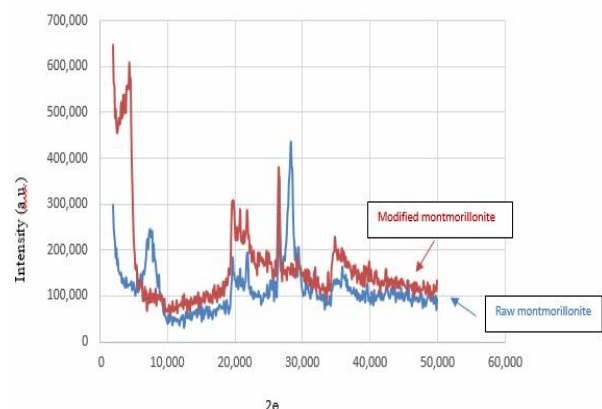


Fig 2- XRD patterns of raw montmorillonite and modified montmorillonite

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 سورفاکتانت

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 چسبندگی بیشتر 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 $67/2^\circ$ و $30/65^\circ$ می‌باشند. پس از گذشت ۶۰ ثانیه، مجدداً زاویه تماس برای نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و زاویه تماس مربوط به MMT خام و اصلاح شده به ترتیب 9° و $66/45^\circ$ 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 سورفاکتانت 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 دو سورفاکتانت دیگر با طول زنجیره کوتاه‌تر نسبت به HDTMA استفاده نمودند. نتایج آن‌ها نشان دادند به دلیل وجود سورفاکتانت‌های کاتیونی در MMT، خاصیت آب‌دوستی MMT به آب‌گریزی تغییر پیدا کرد و با افزایش طول زنجیره به دلیل آب‌گریزی بیشتری که سورفاکتانت 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 1 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°C در منحنی سانتی‌گراد منحنی DTA مربوط به مقدار سورفاکتانت جذب شده در MMT می‌باشد [۴۶]. در تحقیقی مشابه از سورفاکتانت HDTMA برای اصلاح کردن MMT استفاده شد. طبق نتایج آن‌ها پیک آنالیز TGA در بازه دمایی $184-480$ ایجاد شد که نشان از تخریب سورفاکتانت کاتیونی داشت [۱۹].

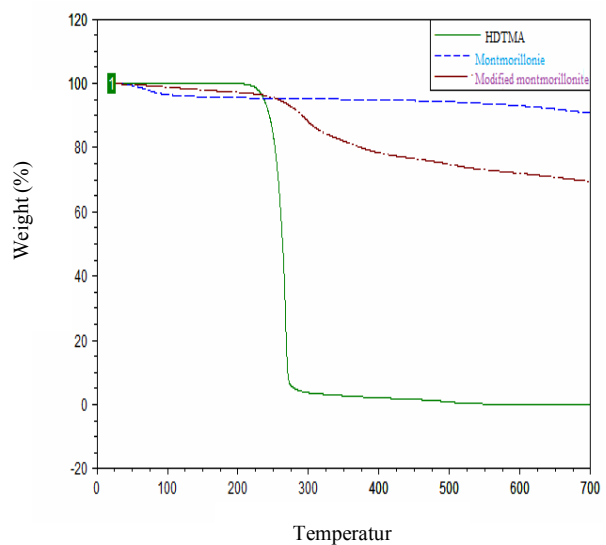


Fig 3 TGA curves for raw montmorillonite and modified montmorillonite

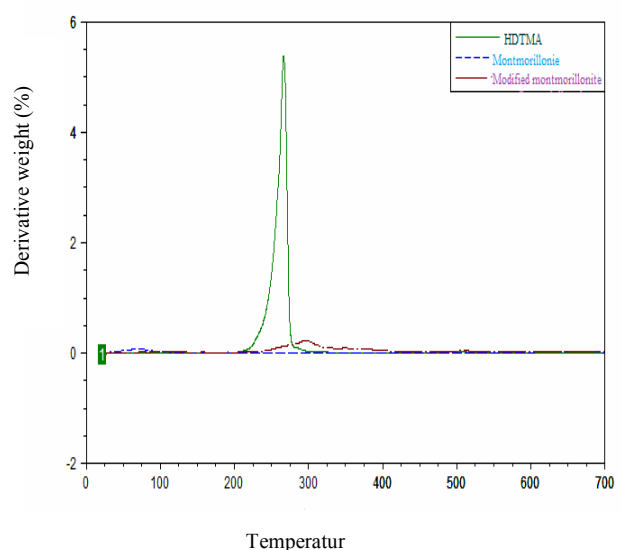


Fig 4 DTA curves for raw montmorillonite and modified montmorillonite

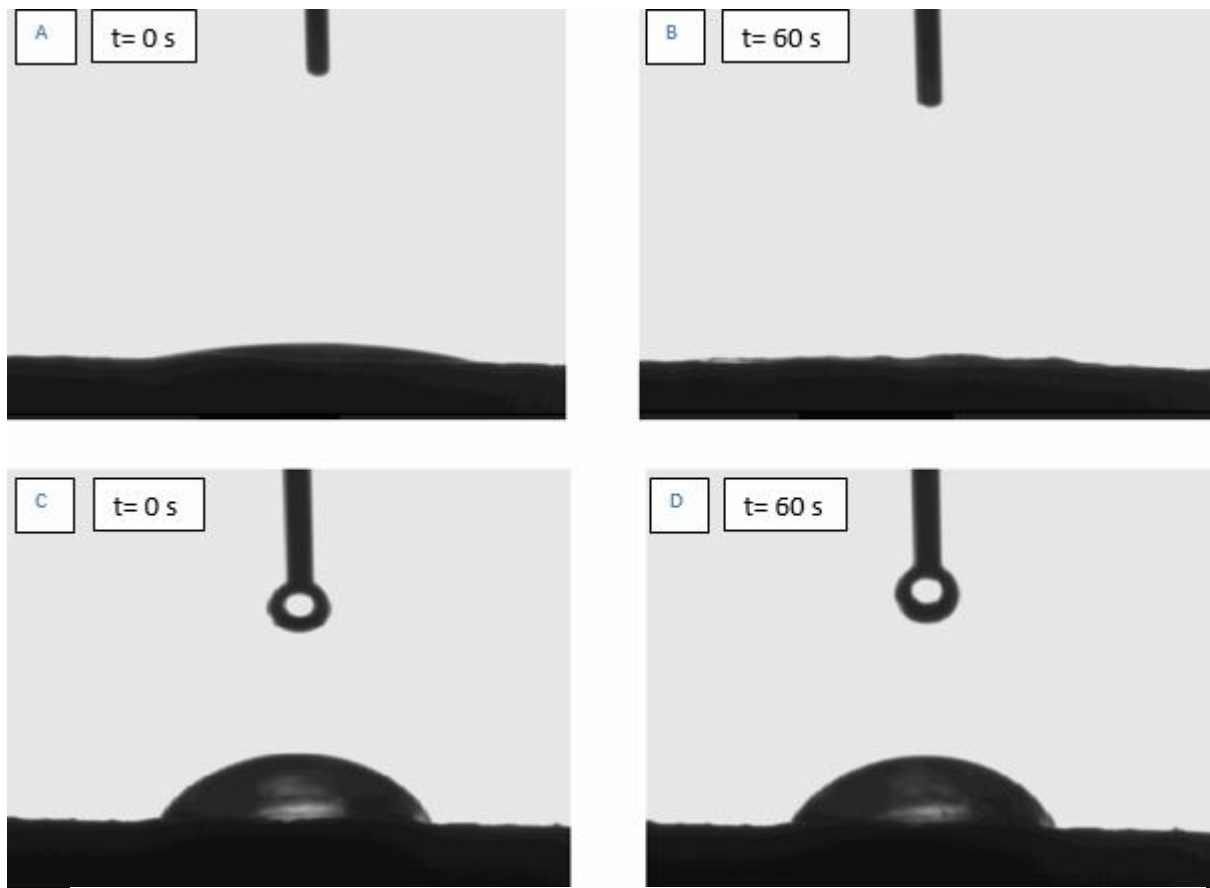


Fig 5 Water contact angle measurements of montmorillonite (A and B) and modified montmorillonite (C and D)

زنجیره نسبت به سایر سورفاکتانت‌ها 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 $31/8^\circ$ به $70/3^\circ$ 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 $30/7 \text{ mV}$ به $17/88 \text{ mV}$ افزایش یافت [۳۸].

۴- نتیجه گیری

یکی از محدودیت‌های پژوهش حاضر اینست که سورفاکتانت 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 سورفاکتانت به MMT است. پیشنهاد می‌شود در تحقیقات دیگر از سورفاکتانت‌های کاتیونی با طول زنجیره 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 سورفاکتانت

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 نظیر سدیم می‌باشد که بعد از اصلاح شدن، یون‌های HDTMA جایگزین آن‌ها می‌شود. در نتیجه، پتانسیل زتا بعد از اصلاح MMT به دلیل حضور سورفاکتانت‌ها بر سطح MMT افزایش می‌یابد. همچنین نتایج پتانسیل زتا، نتایج حاصل از زاویه تماس را تایید می‌کند. در تحقیقی Açıışlı و همکاران از سورفاکتانت‌های کاتیونی با طول زنجیره متفاوت برای بررسی اثر طول زنجیره بر جذب سورفاکتانت به MMT استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد با افزایش طول زنجیره، میزان زاویه تماس و پتانسیل زتا افزایش یافته و قابلیت جذب سورفاکتانت 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 سنتز، MMT اصلاح شده به عنوان جاذب که کاربرد نهایی آن است، اثرگذاری کافی داشته باشد.

با جذب سورفاکتانت‌های کاتیونی به سطح و فواصل بین لایه‌های 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 می‌یابد. نتایج FTIR و حضور سه پیک جدید 2850cm^{-1} ، 2915cm^{-1} و 1718cm^{-1} نشان داد پیوند بین سورفاکتانت و MMT ایجاد 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 TGA سه مرحله کاهش وزن در نتیجه‌ی از دست دادن آب، از بین رفتن سورفاکتانت و دهیدروکسیله شدن، بعد از جذب سورفاکتانت به MMT نشان داد. بطورکلی نتایج نشان داد MMT به خوبی 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., Budiando, 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., Sarantópoulos, 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., Dehghannia, 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] Kıranşan, 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*



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

Arabmofrad, S.¹, Jafari, S. M.^{2*}, Ziaefar, 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

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 HDTAM 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 nano-adsorbent for food, chemical, and pharmaceutical industries.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2021/ 09/ 10
Accepted 2022/ 01/ 26

Keywords:

Montmorillonite,
Cationic surfactant,
Purification,
Modification.

DOI: 10.52547/fsct.19.124.347

DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.124.11.8

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