

تهیه و بررسی ویژگی‌های رس آلی مونتموریلونیت تغییر یافته با سورفکتانت‌ها و تأثیر آن بر فرایند تولید آمونیاک از آرژنین در خاک

محبوبه ابوالحسنی زراعتکار¹ و امیر لکزبان

استادیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان؛ m.abolhasani@uk.ac.ir

استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد؛ lakzian@um.ac.ir

ص 81 - 94

دریافت: 1401/8/3 و پذیرش: 1401/12/9

چکیده

رس‌های مونتموریلونیت تغییر یافته با مواد آلی به علت کاربردهای گسترده در زمینه‌های مختلف بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، سه نوع رس مونتموریلونیت آلی شده با سورفکتانت آلی هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم با مقادیر متفاوت بر اساس ظرفیت تبادل کاتیونی (HMM ، $0/5 HMM$ و $1 HMM$) تهیه شد. خصوصیات رس‌های تهیه شده با کمک دستگاه‌های پراش اشعه ایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین قابلیت پراکندگی رس‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان داد که فاصله بین لایه‌ای رس‌های مونتموریلونیت افزایش یافت. همچنین نتایج حاصل از بررسی طیف سنجی مادون قرمز نشان داد که باندهای شناسایی شده جدید در رس‌های مونتموریلونیت در اثر اشباع با سورفکتانت‌های آلی بوده است. بررسی مورفولوژی رس‌ها با کمک میکروسکوپ الکترونی نشان داد که رس مونتموریلونیت حالت توده‌ای داشته اما پس از تغییر با سورفکتانت‌های آلی به لایه‌های کوچک‌تر با سطوح متخلخل تغییر یافت. مطالعه قابلیت پراکندگی رس‌ها نشان داد که سطوح رس‌های مونتموریلونیت آلی شده از آب‌دوست به آب‌گریز تبدیل شده که در جذب آلودگی‌های آلی و آنزیم‌ها بسیار مؤثر خواهد بود. سپس تأثیر افزودن رس‌های مونتموریلونیت آلی شده بر فرایند تولید آمونیاک از آرژنین در خاک بررسی شد. آزمایش در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل شامل خاک تیمار شده با رس مونتموریلونیت، خاک تیمار شده با مونتموریلونیت آلی و خاک مزرعه بدون تیمار به عنوان شاهد در پنج زمان (1، 3، 7، 14 و 21 روز) با سه تکرار انجام شد. نتایج پژوهش نشان داد که بیشترین فرایند تولید آمونیاک از آرژنین خاک در نمونه‌های حاکی بود که با رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم (HMM) تیمار شده بودند.

واژه‌های کلیدی: رس آلی مونتموریلونیت، سورفکتانت آلی، پراش اشعه ایکس، تبدیل فوریه

¹ نویسنده مسئول، آدرس: m.abolhasani@uk.ac.ir

مقدمه

کمپوزیت رس آلی مونت‌موریلونیت (ارگانومونت‌موریلونیت) رس‌های مونت‌موریلونیتی هستند که به کمک سورفکتانت‌های آلی ساخته شده‌اند (آناکلی، 2019؛ آلسابانات و آنازی، 2019؛ جاناتان و همکاران، 2020). این رس‌ها موادی هستند که به علت کاربردهای گسترده به عنوان جاذب در آلودگی‌های آلی محیط زیست (تنگ و همکاران، 2008؛ سانا و همکاران، 2018)، ماده پایه در تهیه نانوکمپوزیت‌ها (سینری و اوکاموتو، 2003)، پیش ماده در تهیه ترکیبات با تخلخل متوسط (ایشی و همکاران، 2005) و داروسازی (الیسکو و همکاران، 2011) بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سیلیکات‌های لایه‌ای که معمولاً برای سنتز کمپوزیت‌های رس آلی استفاده می‌شود از خانواده کانی‌های رسی 2:1 می‌باشند. در بین آن‌ها کانی‌های گروه اسمکتایت به ویژه مونت‌موریلونیت بخاطر ویژگی‌هایی از قبیل ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، تورم پذیری، سطح ویژه بالا بیشترین کاربرد را دارد، به جزء مونت‌موریلونیت کانی‌های رسی دیگر از قبیل هکتوریت (وگاریس و پتریدیس، 2002)، سیپولیت (اکیز و همکاران، 2003)، بنتونیت (جاناتان و همکاران، 2020) و ژئولیت (زوهی و همکاران، 1999) نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

عوامل مختلفی از جمله نوع رس‌های آلی، درجه آب دوست بودن، نوع ملکول آلی جذب شده، انحلال‌پذیری در آب، نوع حلال، رس میزبان، شکل و اندازه ملکول‌ها در جذب و نگهداری مواد آلی و معدنی نقش دارند (پیوا و همکاران، 2008؛ هی و همکاران، 2010). رس‌های تغییر یافته در جذب آلاینده‌ها از خاک، آب و هوا، صنعت رنگ‌سازی و غیره کاربرد زیادی دارند. سورفکتانت‌های متفاوتی در تهیه رس‌های آلی استفاده می‌شود، از جمله آن‌ها سورفکتانت‌های کاتیونی یک لایه و دو لایه (ایلماز و یاپار، 2004)، سورفکتانت‌های یونی و غیر یونی (زانگ و همکاران، 2015؛ آناکلی، 2019؛

جاناتان، 2020) و سورفکتانت‌های کاتیونی-آنیونی (زانگ و همکاران، 2013) می‌باشند.

یافته‌ها نشان می‌دهد که رس‌های آلی تهیه شده هم تحت تأثیر نوع سورفکتانت و هم نوع رس مونت‌موریلونیت بکار برده شده قرار دارند.

زیست توده میکروبی جزء زنده ماده آلی خاک (رایت و همکاران، 2005) و در برگ‌برنده باکتری‌ها، اکتینومایست‌ها، قارچ‌ها، پروتوزواها، جلبک‌ها و ریزجانداران خاک می‌باشد. معمولاً کربن زیست توده میکروبی را به عنوان برآوردی از فعالیت و حیات توده میکروبی خاک محسوب می‌کنند (پیچ و همکاران، 1982). تغییرهای زیستی و غیرزیستی مختلف می‌تواند بر فعالیت و توده زنده میکروبی خاک موثر باشد. فعالیت آنزیمی خاک و کربن توده زنده میکروبی خاک شاخص‌های حساس به متغیرهای محیطی هستند و از این پارامترها برای تجزیه و تحلیل اثر عوامل محیطی و تنش‌های وارد بر جمعیت میکروبی خاک استفاده می‌شود (کیلهام، 1994). آرژنین یکی از 20 اسید آمینه ضروری بوده و دارای سه گروه آمین می‌باشد. بیش از 50 گونه باکتری از آرژنین به عنوان منبع کربن و انرژی استفاده می‌کنند.

میکروارگانیسم‌ها به وسیله یک یا تعداد بیشتری از چهار مسیر (آرژنین اوره‌آز، آرژنین ترانس‌میداز، آرژنین دامیناز و آرژنین دکربوکسیلاز) آرژنین را تجزیه می‌کنند. در همه مسیرها به جز مسیر آرژنین ترانس‌میداز، محصول نهایی آمونیوم است که به آرامی می‌تواند به نیترات تبدیل شود (لین و بروکس، 1999). آمونیوم حاصل از معدنی شدن آرژنین طی فرایند تجزیه می‌تواند به راحتی از خاک عصاره‌گیری شده و مورد اندازه‌گیری قرار گیرد. همچنین فرایند آرژنین آمونیفیکاسیون یک روش سریع تخمین توده زنده میکروبی خاک به شمار می‌رود (لین و بروکس، 1999؛ هاند و همکاران، 1988). پژوهش حاضر به منظور تهیه و بررسی خصوصیات رس‌های آلی و کارایی آن بر

جداسازی شدند. سپس 10 گرم رس مونتموریلونیت در 200 میلی‌لیتر آب بدون یون ریخته و جهت پراکندگی یکنواخت رس در سوسپانسیون به مدت 15 دقیقه در مقابل امواج ماورای صوت (اولتراسونیک) قرار گرفت. محلول سورفکتانت به رس مونتموریلونیت اضافه و به مدت سه ساعت در دمای 60 درجه سانتی‌گراد همزده شد. این سوسپانسیون 8 بار متوالی با آب مقطر شسته شد. عدم وجود یون بروماید با استفاده از تست نیترات نقره بررسی گردید. سپس در دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک و در هاون کوبیده و از الک 200 مش عبور داده شد (زو و همکاران، 2008؛ لی و همکاران، 2010). در این پژوهش رس‌های آلی تهیه شده با استفاده از سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم *HMM* و بر اساس ظرفیت تبادل کاتیونی *HMM 0.5/1 HMM* نام‌گذاری شد.

خصوصیات رس‌های تهیه شده:

ساختار کمپوزیت‌ها با استفاده از نتایج روش‌های مشخصه‌یابی کمپوزیت‌ها سنجیده می‌شود. فاصله بین لایه‌ای رس‌ها با روش پراش اشعه ایکس (*XRD*) بررسی و توسط نرم‌افزار (*X'pert*) تعیین گردید. دستگاه پراش اشعه ایکس سیستم *X'pert-MPD* شرکت فیلیپس بود. طیف‌های دیفراکتومتری اشعه ایکس در محدوده زوایه‌های 2-40 درجه و لامپ هدف مس با تابش $K\alpha Cu (\lambda=1.544\text{\AA})$ بود. در این آزمایش‌ها ولتاژدهی شتاب دهنده 40 کیلووات و جریان پرتو 30 میلی‌آمپر بکار گرفته شد. در ضمن سرعت روبش زاویه θ روی میزان یک درجه در دقیقه تنظیم شد. با استفاده از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (*FTIR*) گروه‌های عامل سطحی رس‌ها شناسایی و بررسی شد. طیف سنجی با دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه با دکتور *RT-DLATGS* و در محدوده 4000 cm^{-1} -400 با تهیه قرص‌های *KBr* صورت گرفت. 0/5 گرم از هرکدام از رس‌های تهیه شده در 100 میلی‌لیتر آب بدون یون (حلال غیرآلی) و اتانول (حلال آلی) در دمای اتاق

آمونیفیکاسیون ال-آرژنین (تخمین زیست توده میکروبی) در خاک صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

رس مونتموریلونیت: رس مونتموریلونیت سدیم‌دار مورد استفاده در این پژوهش از کشور آمریکا با خلوص 95 درصد و سطح ویژه 725 مترمربع بر گرم تهیه شد. این رس در ابتدا از الک 200 مش (74 میکرومتر) عبور داده شد. در این پژوهش رس مونتموریلونیت تهیه شده *MM* نام‌گذاری شد. به منظور تهیه کمپوزیت رس آلی، سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (*HDTMA-Br*) با وزن مولکولی 364/46 تهیه شد. تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از نوع آزمایشگاهی مرک (*Merck*) و جهت تهیه محلول‌ها و شستشو از آب مقطر و آب بدون یون استفاده شد. در ابتدا رس مونتموریلونیت در هاون ساییده و از الک 200 مش عبور داده شد. نمونه تهیه شده در قوطی‌های درب‌دار برای استفاده‌های بعدی نگهداری شد. برای تهیه رس‌های آلی مونتموریلونیت سدیم‌دار با هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید معادل 0/5، 1 و 2 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس با توجه به معادله (1) به ترتیب مقادیر 1/42، 2/84 و 5/68 گرم از سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم برداشته شد (زو و همکاران، 2008).

معادله (1)

$$Q_a = Q_m \text{CEC} \times 10^{-3} Q_s M$$

Q_a = مقدار سورفکتانت مورد نیاز برای رسیدن به مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی مورد نظر (گرم)؛ Q_m = مقدار رس مونتموریلونیت مورد استفاده (گرم)؛ CEC = ظرفیت تبادل کاتیونی رس مونتموریلونیت (Cmol Kg^{-1})؛ M = وزن مولکولی سورفکتانت (364/46)؛ Q_s = مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی مورد نظر. هر کدام از مقادیر سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم بروماید برداشته شده را در 20 میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و با همزن مغناطیسی به مدت 30 دقیقه در دمای 80 درجه سانتی‌گراد همزده شد تا ذرات سورفکتانت بخوبی از هم

ریخته شد. سوسپانسیون حاصل به مدت 15 دقیقه همزده و سپس وضعیت ظاهری آن‌ها بررسی شد. خصوصیات ساختاری و مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FESEM) تعیین شد. لذا جهت تهیه تصاویر از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tscan Vega-II استفاده شد.

تأثیر کاربرد رس آلی شده بر فرایند تولید آمونیاک از آرژنین خاک:

نمونه برداری مرکب از عمق 20 سانتی‌متر خاک مزرعه صورت گرفت. ذرات درشت و سنگ‌ها از خاک جداسازی شد. خاک مزرعه ابتدا از الک 8 میلی‌متر و سپس از الک 2 میلی‌متر عبور داده شد. خاک دارای بافت لوم شنی، هدایت الکتریکی 4/2 دسی‌زیمنس بر متر، کربن آلی 0/4 درصد و pH 7/9 بود. صد گرم نمونه خاک در ظروف پلاستیکی ریخته و جهت تهیه چند سوراخ روی درب آن ایجاد شد. سپس نمونه‌های خاک به مدت 7 روز در انکوباتور با دمای 25 درجه سانتی‌گراد و رطوبت روزانه 60 درصد ظرفیت نگهداری آب انکوباسیون شدند. بعد از گذشت 7 روز از شروع انکوباسیون به ازای هر گرم خاک 10 میلی‌گرم رس تغییر یافته (نسبت 1 درصد وزنی) اضافه شد و بدین ترتیب نمونه‌های تیمار شده جهت مراحل بعدی تحقیق آماده شد. آزمایش در قالب طرح پایه کاملاً تصادفی با آرایش فاکتوریل شامل دو نوع رس (HMM، MM) 1 و خاک مزرعه بدون تیمار به عنوان شاهد (C)) در پنج زمان (1، 3، 7، 14 و 21 روز) با سه تکرار انجام شد.

بدین منظور نمونه‌های خاک مزرعه با دو نوع رس تیمار و یک نمونه خاک بدون تیمار به عنوان شاهد انتخاب شد. نمونه‌های تهیه شده به مدت 21 روز در دمای 25 درجه سانتی‌گراد در تاریکی انکوباسیون شد. یک نمونه خاک نیز به طور جداگانه سترون شد و با علامت اختصاری S نام‌گذاری شد. برای اندازه‌گیری آمونیفیکاسیون ال-آرژنین 3 گرم از هر نمونه خاک در بالن 50 میلی‌لیتری ریخته، 0/2 میلی‌لیتر تولوئن، 5

میلی‌لیتر بافر تریس و 2 میلی‌لیتر محلول ال-آرژنین (2/5 درصد) به عنوان سوپسترا به صورت قطره قطره اضافه، چرخانده و مخلوط شد. درب بالن را بسته به مدت 2 ساعت در حمام آب گرم با دمای 37 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس بلافاصله 30 میلی‌لیتر محلول کلرید پتاسیم دو مولار اضافه و در همزن دورانی با سرعت rpm 200 به مدت یک ساعت هم زده و حجم نهایی محلول به 50 میلی‌لیتر رسانده و در نهایت از کاغذ صافی عبور داده شد. آمونیوم حاصل از معدنی شدن آرژنین به وسیله کلرید پتاسیم استخراج شد (کندلر و همکاران، 2011). تیمار شاهد نیز در نظر گرفته شد، این تیمار قبل از انکوباسیون سوپسترا دریافت نکرد. میزان نیتروژن آمونیومی استخراج شده با روش ایندوفنل بلو (بشور و سابق، 2007) اندازه‌گیری شد. فعالیت آنزیم بر اساس میکروگرم آمونیوم آزاد شده به ازای یک گرم خاک خشک پس از دو ساعت انکوباسیون گزارش شد.

نتایج حاصل با نرم‌افزار MINITAB مورد آنالیز قرار گرفت. میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح 0/05 مقایسه شد و برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Microsoft Excel XP استفاده گردید.

نتایج و بحث

دیفراکتوگرام اشعه ایکس (XRD) در شکل 1 مربوط به رس مونتموریلونیت (MM) است و با توجه به شکل فاصله بین لایه‌ای پیک رده اول (d_{001}) این رس 11 آنگستروم است. شکل‌های 2 تا 4 به ترتیب مربوط به رس‌های آلی تهیه شده با هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم معادل 0/5، 1 و 2 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس است. با توجه به دیفراکتوگرام اشعه ایکس فاصله بین لایه‌ای پیک رده اول در رس‌های HMM 0/5، HMM 1 و HMM 2 به ترتیب 13/8، 18/1 و 19/4 آنگستروم است. با توجه به نتایج، افزایش فاصله بین لایه‌ای در رس مونتموریلونیت (MM) بعد از تبدیل به رس‌های آلی مشاهده شد. یکی از مهم‌ترین روش‌های بررسی فاصله بین لایه‌ای، در نتیجه میان افزایی لایه‌های رس ناشی از

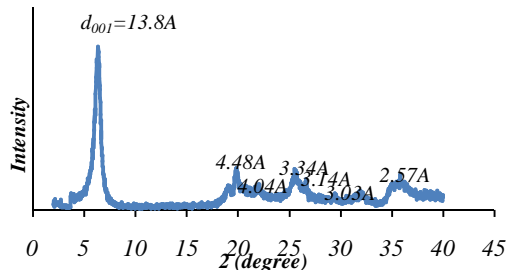
مشاهده کردند که فاصله بین لایه‌ای (d_{001}) رس از 12/4 آنگستروم به 14/4 آنگستروم افزایش یافت. در تحقیقی کاسوجو و همکاران (2010) به رس بتونیت، سورفکتانت ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (CTAB) معادل 1/5 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس اضافه نموده و گزارش کردند که فاصله بین لایه‌ای رس پیک رده اول (d_{001}) از 12/3 آنگستروم به 25/1 آنگستروم افزایش یافت که نشان دهنده ورود سورفکتانت در ساختار بتونیت بود. پژوهشگران دیگر هم از سورفکتانت کاتیونی ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (CTAB) رس بتونیت را تغییر داده و نتایج مشابهی را گزارش کردند (سانتوس و همکاران، 2018؛ سانا و همکاران، 2018؛ آناکلی و همکاران، 2019). در کمپوزیت میان لایه‌ای، سورفکتانت با افزایش فاصله بین لایه‌ها به فضای رس نفوذ می‌یابد اما در کمپوزیت ورقه‌ای، لایه‌های رس بصورت انفرادی در فضای زمینه سورفکتانت با فاصله متوسطی که به نسبت رس به سورفکتانت بستگی دارد، پخش می‌شوند. معمولاً مقدار رس به سورفکتانت در کمپوزیت ورقه‌ای بسیار کمتر از کمپوزیت لایه‌ای است. با توجه به دیفراکتوگرام اشعه ایکس در شکل‌های 2 تا 4 مشاهده شد که افزودن مقادیر مختلف سورفکتانت بر فاصله بین لایه‌ای پیک رده اول رس (d_{001}) تأثیر داشته و هر چه مقدار سورفکتانت افزایش داده شد فاصله بین لایه‌ای نیز افزایش یافت.

با مقایسه شکل 2 با 4 مشاهده شد که وقتی مقدار سورفکتانت اضافه شده از معادل ظرفیت تبادل کاتیونی رس به دو برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس افزایش یافت فاصله بین لایه‌ای پیک رده اول رس (d_{001}) فقط 1/3 آنگستروم افزایش داشت که این افزایش با توجه به دو برابر شدن مقدار سورفکتانت قابل توجه نیست. در این زمینه هی و همکاران (2010) گزارش کردند که مقداری از سورفکتانت‌ها که بیشتر از سطح مورد نیاز برای حداکثر فاصله بین لایه‌ای رس باشد باعث گسترش بین لایه‌ها نمی‌شود و فقط منافذ بین ذرات در ساختار خاکدانه را پر می‌کند. در این میان ظرفیت تبادل کاتیونی رس هم

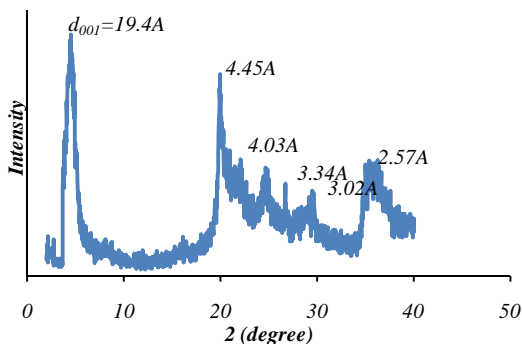
ورود سورفکتانت‌ها، استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس است. این روش با بررسی فاصله بین لایه‌ای پیک رده اول (d_{001}) در نتیجه ورود سورفکتانت‌ها، یکی از مهم‌ترین راه‌ها برای بررسی موفقیت آمیز بودن تغییرات ایجاد شده در رس است. در این پژوهش افزایش فاصله بین لایه‌ای پیک رده اول (d_{001}) در رس‌های آلی تهیه شده با مقادیر متفاوت سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم نشان می‌دهد که سورفکتانت آلی در فضاهای بین لایه‌ای رس مونتموریلونیت قرار گرفته و کمپوزیت رس آلی را بوجود آورده است. در این پروسه با قرارگیری سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم در یک فرایند تبادل یونی به جای یون‌های سدیم، فاصله لایه‌ها افزایش یافته است. تعداد یون‌های مثبت موجود در ساختار رس مونتموریلونیت فرایند تبادل یونی رس با سورفکتانت آلی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تأثیر افزودن سورفکتانت‌ها بر فضای بین لایه‌ای رس‌های آلی موضوعی است که توسط برخی از پژوهشگران مورد تحقیق قرار گرفته است. در پژوهش‌هایی که توسط محققین دیگر صورت گرفته نیز مشاهده شده است که فاصله بین لایه‌ای پیک رده اول (d_{001}) رس‌های آلی با افزودن سورفکتانت‌های مختلف افزایش پیدا کرده است (لاگالی و دکانی، 2005؛ آناکلی، 2019؛ جاناناتان و همکاران، 2020).

در پژوهشی زورا و همکاران (2008) رس بتونیت را به میزان معادل ظرفیت تبادل کاتیونی با کاتیون آلی ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (CTAB) اصلاح کرده و مشاهده نمودند که فاصله بین لایه‌ای در رس بتونیت بعد از تبدیل به رس آلی از 12 آنگستروم به 19 آنگستروم افزایش یافت. در مطالعه دیگر نیز مشاهده شد که فاصله بین لایه‌ای پیک رده اول (d_{001}) رس بتونیت که با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم (HDTMA) معادل با ظرفیت تبادل کاتیونی آلی شده بود، از 14/97 آنگستروم به 21/96 آنگستروم افزایش یافت (کوانجیو و همکاران، 2011). هم‌چنین بایاس و آلسوی (2011) نیز رس مونتموریلونیت را با پلی‌اکریلیک اسید تغییر داده و

سورفکتانت کمتری برای رسیدن به حداکثر فاصله بین لایه‌ای نیاز دارد.

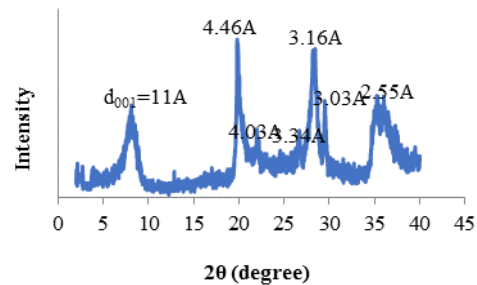


شکل 2- دیفراکتوگرام اشعه ایکس رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم معادل 0/5 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس (0/5 HMM)

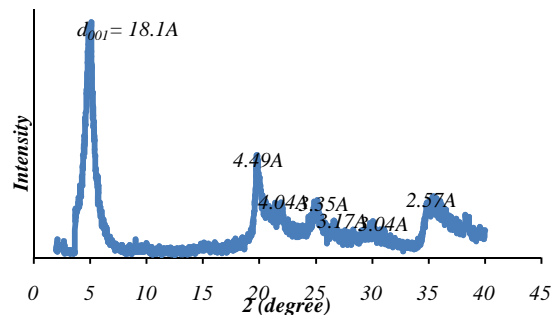


شکل 4 - دیفراکتوگرام اشعه ایکس رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم معادل 2 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس (2 HMM)

تعیین کننده مقدار سورفکتانت مورد نیاز برای رسیدن به حداکثر فاصله بین لایه‌ای است، بطوری که رس مونتموریلونیت با ظرفیت تبادل کاتیونی کم به مقدار



شکل 1- دیفراکتوگرام اشعه ایکس رس مونتموریلونیت سدیم‌دار (MM)



شکل 3- دیفراکتوگرام اشعه ایکس رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم معادل ظرفیت تبادل کاتیونی رس (1 HMM)

گروه‌های عامل رس‌ها:

شکل باند جذبی $3626/53\text{cm}^{-1}$ مربوط به نوسان کششی گروه OH ساختاری رس، باند جذبی $3438/02\text{cm}^{-1}$ مربوط به نوسان کششی $H-OH$ ، باند جذبی $2363/77\text{cm}^{-1}$ مربوط به گروه عامل $C-O-C$ ، باند جذبی $1633/47\text{cm}^{-1}$ مربوط به نوسان خمشی $H-OH$ ، باند جذبی $1045/48\text{cm}^{-1}$ مربوط به نوسان کششی در گروه‌های $Si-O-Si$ ورقه تتراهدرال رس، باند جذبی $919/23\text{cm}^{-1}$ مربوط به نوسان کششی $Al-OH$ ، باند جذبی $799/97\text{cm}^{-1}$ مربوط به نوسان کششی $Si-O$ در رس، باند جذبی $526/13\text{cm}^{-1}$ مربوط به نوسان‌های خمشی $Si-O-Al$ در لایه اکتاهدرال رس، باند جذبی $466/34\text{cm}^{-1}$ مربوط به نوسان‌های

طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه جهت تشخیص گروه‌های عامل رس‌ها استفاده شد. یک گروه عامل خاص تمایل به جذب اشعه مادون قرمز در دامنه طول موج خاص دارد. در نتیجه حضور یا تغییر گروه‌های عامل جدید می‌تواند بوسیله جذب طول موج مربوط یا شیفت باندهای مادون قرمز نمایش داده شود. در این پژوهش برخی باندهای شناسایی شده جدید در رس‌های مونتموریلونیت تغییر یافته مشاهده شد که وجود این باندها ورود سورفکتانت‌ها به رس مونتموریلونیت را تأیید می‌کنند. در شکل 5 طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه رس مونتموریلونیت (MM) قابل مشاهده است. در این

موجود در رس مونتموریلونیت اولیه (MM) در همان محدوده طول موج‌ها و با نوسان‌های خمشی و کششی یکسان، برخی باندهای جذبی جدید شامل باندهای جذبی cm^{-1} 2851/37، cm^{-1} 2930/34، cm^{-1} 1479/11 و cm^{-1} 621/46 متعلق به گروه‌های عامل جدید سورفکتانت در این رس‌های آلی است. شناسایی باندهای جدید ورود سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم را به فضای بین لایه‌ای رس مونتموریلونیت تایید می‌کند. بر اساس تحقیقات پژوهشگران دیگر وجود این باندها نشان می‌دهد، سورفکتانت آلی در سطوح مونتموریلونیت استقرار یافته و اینترکلیت شدن ملکول‌های سورفکتانت بین لایه‌های سیلیکاتی را تأیید می‌کند (لی و وئو، 2010)

قابلیت پراکندگی رس‌ها:

در این آزمایش مشاهده شد که رس‌های مونتموریلونیت سدیم‌دار (MM) آب بطور کامل پراکنده شدند و حالت گل آلود ایجاد کردند، اما در اتانول (حلال آلی) پراکندگی صورت نگرفت. رس‌های مونتموریلونیت آلی شده با سورفکتانت‌های هگزادسیل تری متیل آمونیوم (HMM ، HMM ، $0/5$ و HMM 2) در محیط آبی پراکنده نشدند، اما در اتانول به خوبی پراکنده شدند. نتایج بدست آمده از آزمایش قابلیت پراکندگی رس‌ها نشان دهنده آن است که رس‌های مونتموریلونیت سدیم‌دار (MM) آب‌دوست هستند. اما رس‌های مونتموریلونیت آلی شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم آب‌گریز هستند.

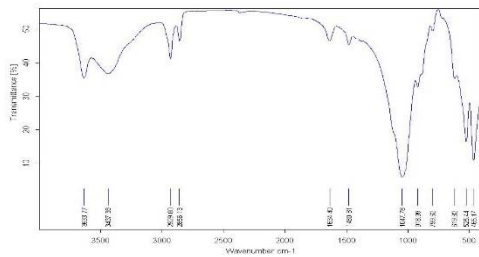
این رس‌های آلی ترکیبات پایدار هستند و سورفکتانت‌ها به راحتی نمی‌توانند جدا شوند و ما می‌توانیم آن‌ها را تا حدودی با انتخاب نوع سورفکتانت مورد استفاده اختصاصی کنیم. رویز هیزکی و وان (2006) استفاده از سورفکتانت‌هایی مانند آلکیل آمونیوم‌ها را در تشکیل کمپوزیت رس آلی برای آب‌گریز شدن رس‌ها و سازش‌پذیری با پلیمرهای آلی مؤثر دانستند، بدین ترتیب که گروه‌های عامل آمونیوم سورفکتانت‌ها، از طریق تبادل یونی، با کاتیون‌های سدیم رس‌ها جانشین شده و

خمشی $Si-O-Si$ در لایه اکتاهدرال رس است (زورا و همکاران، 2008؛ سیرپاتراوان و هارت، 2010؛ لی و وئو، 2010). به طور معمول نوسان کششی $Si-O-Si$ در باند جذبی cm^{-1} 1000-1100 به وجود می‌آید (زورا و همکاران، 2008). شکل‌های 6 تا 8 به ترتیب مربوط به طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه رس‌های آلی تغییر یافته با هگزادسیل تری متیل آمونیوم معادل 0/5، 1 و 2 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس مونتموریلونیت (HMM 0/5، HMM 1 و HMM 2) است.

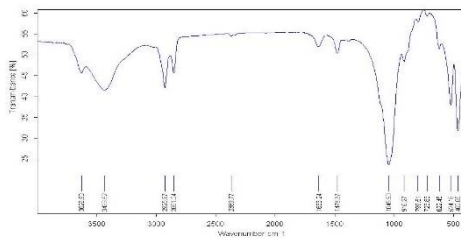
در این شکل‌ها باند جذبی cm^{-1} 3627/07 مربوط به نوسان کششی گروه OH ساختاری رس، باند جذبی cm^{-1} 3435/76 مربوط به نوسان کششی $H-OH$ باندهای جذبی cm^{-1} 2851/37 و cm^{-1} 2930/34 مربوط به نوسان کششی متقارن و نامتقارن متیلن و متیل CH_2 و CH_3 ، باند جذبی cm^{-1} 2368/29 مربوط به گروه عامل $C-O-C$ ، باند جذبی cm^{-1} 1639/32 مربوط به نوسان خمشی $H-OH$ باند جذبی cm^{-1} 1479/11 مربوط به نوسان خمشی آمونیوم (NH_4^+) و یا گروه متیلن (CH_2)، باند جذبی cm^{-1} 1046/28 مربوط نوسان کششی در گروه‌های $Si-O-Si$ ورقه تتراهدرال رس، باند جذبی cm^{-1} 917/43 مربوط به نوسان کششی $Al-OH$ ، باند جذبی cm^{-1} 799/4 مربوط به نوسان کششی $Si-O$ در رس، باند جذبی cm^{-1} 621/46 مربوط به گروه‌های عامل جدید سورفکتانت، باند جذبی cm^{-1} 524/64 مربوط به نوسان‌های خمشی $Si-O-Al$ در لایه اکتاهدرال رس، باند جذبی cm^{-1} 464/1 مربوط به نوسان‌های خمشی $Si-O-Si$ در لایه اکتاهدرال رس است (زورا و همکاران، 2008؛ سیرپاتراوان و هارت، 2010؛ لی و وئو، 2010). با توجه به طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه در این سه رس آلی تهیه شده با مقادیر متفاوت هگزادسیل تری متیل آمونیوم مشاهده شد که تمام پیک‌های این سه رس آلی یکسان است. با مقایسه طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه رس مونتموریلونیت اولیه با رس‌های آلی تهیه شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم مشاهده شد که در این سه رس آلی تهیه شده علاوه بر باندهای جذبی

زنجیره‌های آلکیل آب‌گریز این سورفکتانت‌ها با پلیمرهای

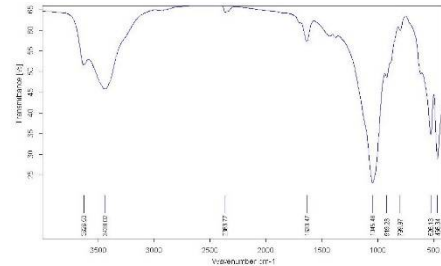
آلی واکنش می‌دهند.



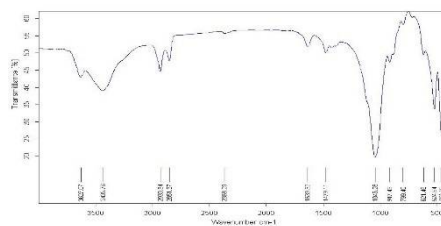
شکل 6- طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم معادل 0/5 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس (HMM 0/5)



شکل 8- طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم معادل 2 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس (HMM 2)



شکل 5- طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه رس مونت‌موریلونیت سدیم‌دار (MM)



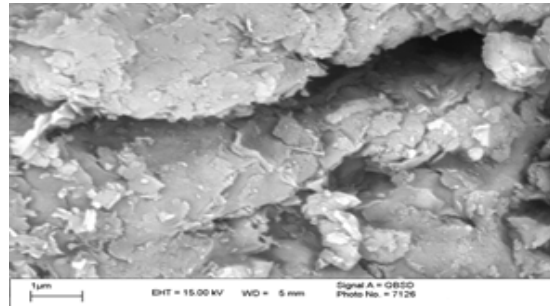
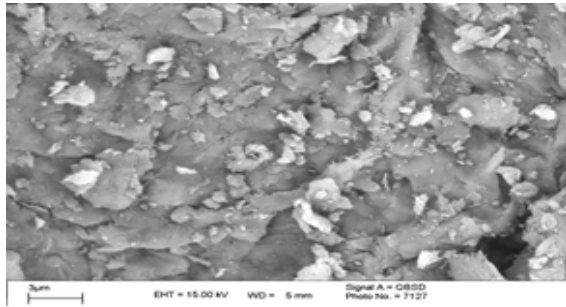
شکل 7- طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم معادل ظرفیت تبادل کاتیونی رس (HMM 1)

در نتیجه افزودن سورفکتانت‌های آلی به رس‌ها و تبدیل آن‌ها به رس آلی سطح رس از ارگانوفوبیک به ارگانوفیلیک تبدیل شده و می‌تواند ترکیبات آلی و آنزیم‌ها را بخوبی جذب و نگهداری کند (ویکلین و همکاران، 2011؛ فوجیموری و همکاران، 2014؛ آن و همکاران، 2015).

خصوصیات ساختاری و مورفولوژی رس‌ها:

در شکل 9 مورفولوژی رس مونت‌موریلونیت سدیم‌دار (MM) در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود مونت‌موریلونیت بیشتر حالت توده‌ای داشته و لایه‌های سیلیکاتی در بزرگنمایی زیاد در آن قابل تشخیص نیست. ساختار یکپارچه و کم تخلخل رس در این تصاویر به وضوح قابل مشاهده است.

هم‌چنین ماهش و همکاران (2011) در مطالعه خود گزارش دادند که رس مونت‌موریلونیت دارای کاتیون‌های هیدراته در سطح خود است و در نتیجه آب‌دوست است و تمایلی به جذب و نگهداری پلیمرهای آلی در سطح خود ندارد. سورفکتانت‌های آلی در فضای بین لایه‌ای رس وارد شده و رس را از حالت آب‌دوست به آب‌گریز تبدیل می‌کنند که نتیجه این کار افزایش فاصله بین لایه‌ای، ایجاد سطح جذب جدید و افزایش تخلخل است. رس‌های آلی مونت‌موریلونیت با سورفکتانت‌ها توسط جایگزینی تبادل (سدیم و کلسیم) موجود در رس مونت‌موریلونیت با کاتیون‌های آلی (کاتیون‌های کواترنری آمونیوم) ساخته می‌شوند. رس‌های آلی شده نسبت به رس‌های طبیعی تغییر نیافته آب‌گریز بوده و برای جذب و نگهداری ملکول‌های آلی و غیرقطبی مناسب هستند (آی و همکاران، 2011). پژوهشگران دیگر نیز بیان کردند که



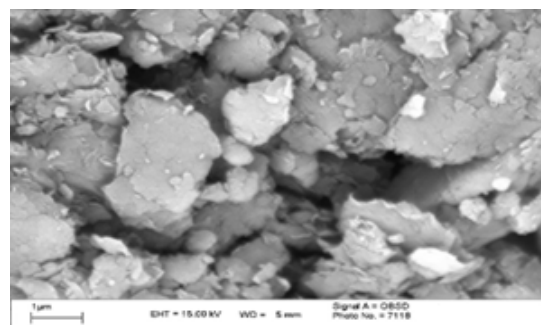
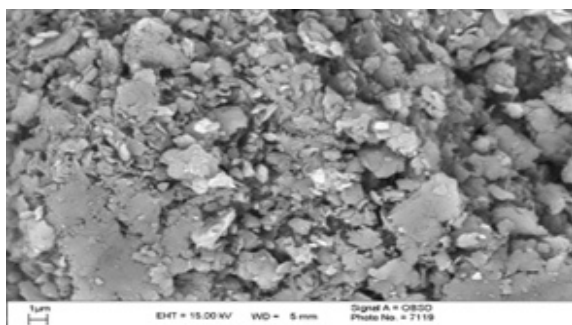
شکل 9- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) رس مونتموریلونیت سدیم‌دار (MM) در بزرگنمایی‌های مختلف

مقدار سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم سورفکتانت بیشتری در فضای بین لایه‌ای وارد شده و لایه‌های رس را بیشتر از هم باز کرده و تخلخل بیشتری مشاهده شد.

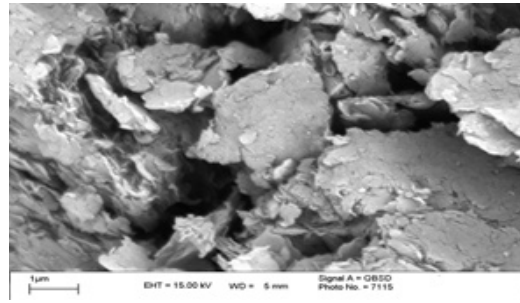
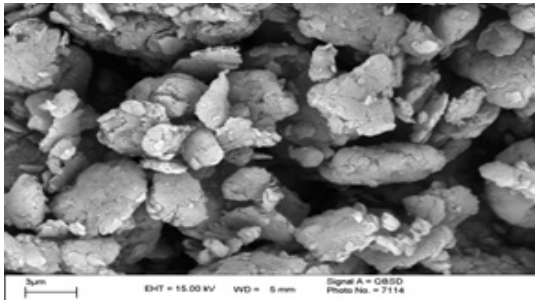
تأثیر کاربرد رس آلی شده بر فرایند تولید آمونیاک از آرژنین خاک

بر اساس مطالعات صورت گرفته گزارش شده که فرایند آرژنین آمونیفیکاسیون متناسب با مقدار توده زنده میکروبی است و اختلاف در این فرایند حاکی از اختلاف در توده زنده میکروبی در خاک است (لین و بروکس، 1999).

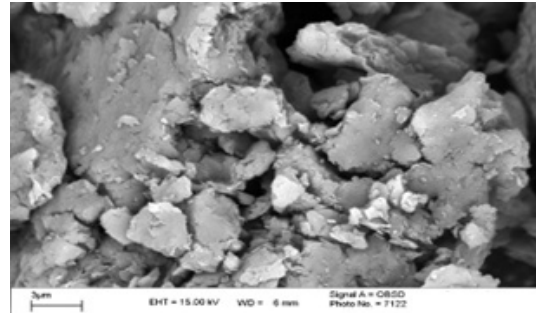
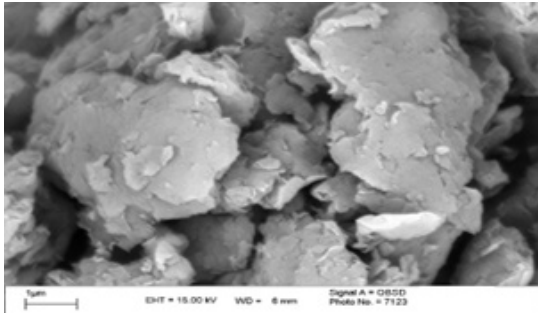
تصاویر موجود در شکل‌های 10 تا 12 مورفولوژی رس‌های تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم (HMM و $HMM.0/5$ و HMM 2) در بزرگنمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر مشاهده شد که پس از تغییر رس مونتموریلونیت با مقادیر متفاوت سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم ذراتی با سطوح متخلخل ایجاد شد و لایه‌های سیلیکاتی، به دلیل ورود سورفکتانت آلی به فضای بین لایه‌ای و واکنش زنجیره‌ای کربن این سورفکتانت با سطوح رس، انبساط پیدا کرده و ضخامت ورقه‌های سیلیکاتی رس‌های آلی نانومتری شده است (شکل‌های 10 تا 12). ناهمواری‌ها و خلل و فرج بر روی سطح رس‌های آلی در تصاویر کاملاً مشخص است. با مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی رس‌های آلی (HMM و $HMM.0/5$ و HMM 2) مشاهده شد که با افزایش



شکل 10- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم معادل 0/5 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس (HMM 0/5) در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل 11 - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم معادل ظرفیت تبادل کاتیونی رس (HMM 1) در بزرگنمایی‌های مختلف



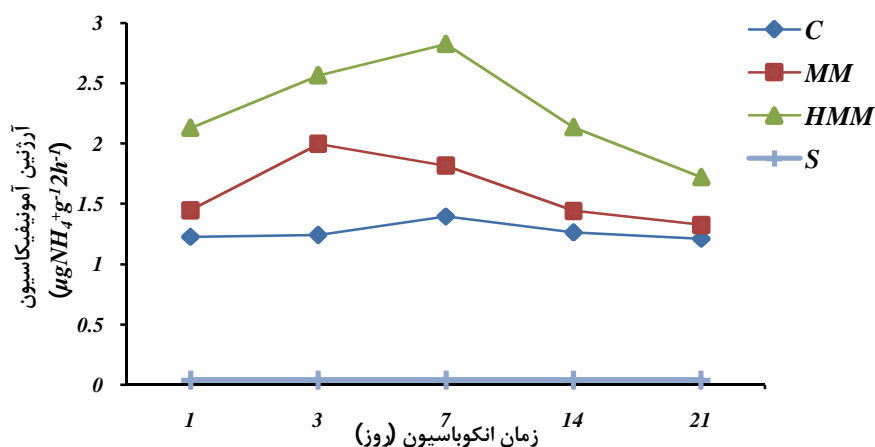
شکل 12 - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) رس تغییر یافته با سورفکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم معادل 2 برابر ظرفیت تبادل کاتیونی رس (HMM 2) در بزرگنمایی‌های مختلف

آمونیفیکاسیون پس از 7 روز به وضوح آشکار است. میزان فرایند آرژنین آمونیفیکاسیون در این نمونه‌ها به طور چشم‌گیری بالاتر از نمونه شاهد (C) و رس مونتموریلونیت (MM) است. فعالیت آنزیمی و توده زنده میکروبی ارتباط نزدیکی با یکدیگر دارند زیرا تبدیل عناصر آلی مهم از طریق میکروارگانیسم‌ها صورت می‌پذیرد. لین و بروکس (1999) مشاهده کردند که با افزودن محلول آرژنین به 13 نوع خاک و اندازه‌گیری مجموع نترات و آمونیوم پس از دو ساعت انکوباسیون مقدار نیتروژن معدنی کل با مقدار ATP خاک، توده زنده کربن و تنفس ناشی از سوبسترا (SIR) همبستگی زیادی داشت (0/91 تا $r=0/83$). آلف و همکاران (1988) به وجود همبستگی معنی‌دار بین آرژنین آمونیفیکاسیون و سرعت معدنی شدن نیتروژن خاک اشاره نمودند. گاتاهی و همکاران (2016) تأثیر نانوکمپوزیت کیتوسان و نانوسیلیکا بر سلامت ریزوسفر گوجه فرنگی را مورد بررسی قرار دادند و نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که نانوکمپوزیت مورد استفاده در منطقه ریزوسفر گیاه باعث کنترل بیولوژیک و مقاومت ریشه گیاه در برابر عوامل

تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثر تیمار نوع رس، مدت زمان انکوباسیون و اثر متقابل آن‌ها بر فرایند آرژنین آمونیفیکاسیون خاک در سطح 5 درصد معنی‌دار است. بر اساس نتایج مقایسه میانگین میزان آرژنین آمونیفیکاسیون با اضافه کردن رس مونتموریلونیت (MM) به خاک 1/3 برابر و رس مونتموریلونیت آلی تغییر یافته با هگزادسیل تری متیل آمونیوم (HMM) 1/8 برابر افزایش نشان داد (شکل 13). بر اساس این پژوهش بیشترین میزان آرژنین آمونیفیکاسیون مربوط به خاک تیمار شده با رس تغییر یافته با هگزادسیل تری متیل آمونیوم (HMM)، پس از گذشت 7 روز انکوباسیون و کمترین میزان آرژنین آمونیفیکاسیون مربوط به خاک شاهد (C) در زمان شروع آزمایش بود. با بررسی شکل 13 مشاهده شد که با گذشت زمان در نمونه شاهد به طور تقریبی آرژنین آمونیفیکاسیون در طول زمان ثابت است، در نمونه‌های خاک تیمار شده با رس تغییر یافته با هگزادسیل تری متیل آمونیوم (HMM) میزان آرژنین آمونیفیکاسیون در ابتدا تا 7 روز افزایش یافته و سپس با شیب تند کاهش یافته تا به روند ثابت رسیدند. بیشترین شیب کاهش میزان آرژنین

در نتیجه افزایش تولید محصول شد.

بیماری‌زا موجود در خاک و همچنین حفظ توده زنده میکروبی و افزایش فعالیت آنزیم‌های کتیناز و گلوکاناز و



شکل 13- فعالیت آرژنین آمونیفیکاسیون در خاک در حضور رس مونتوریلونیت و رس آلی با گذشت زمان انکوباسیون در دمای 25 درجه سانتی‌گراد

پژوهش حاضر از رس مونتوریلونیت استفاده و با افزودن سورفکتانت‌های آلی (HMM) سطح کانی رسی از حالت آب‌دوست به آب‌گریز تبدیل شد، که در نتیجه موفق آمیز بودن این تغییر توانایی جذب و نگهداری آنزیم‌ها افزایش می‌یابد (آن و همکاران، 2015؛ ویکلین و همکاران، 2011؛ فوجیموری و همکاران، 2014). در تحقیقات صورت گرفته مشاهده شده است که با جذب و نگهداری آنزیم‌ها روی کانی‌های رسی و رس‌های آلی شده موجود در محیط پیرامون آنزیم‌ها از طریق جذب سطحی، به دام افتادن و هم‌پلیمریزه شدن می‌توان پایداری آن‌ها را افزایش داد. زیرا از دسترس فلزات سنگین و آنزیم‌های پروتئولیتیک خارج شده و پروتئین آنزیم‌ها هیدرولیز نمی‌شود. در سطح مولکولی، آنزیم‌ها با کمپلکس‌های رسی و هوموسی همراه می‌شود، این عمل سبب پایداری آنزیم برای دوره‌های طولانی مدت می‌شود (باستیدا و همکاران، 2008). در نتیجه با این تغییرات رس آلی تهیه شده به خوبی قادر به نگهداری آنزیم‌ها است و این تغییرات برای تهیه رس آلی مونتوریلونیت ارزان به منظور افزایش فعالیت و پایداری آنزیم‌های خاک و همچنین افزایش ذخیره سازی آنزیم‌ها در حفظ محیط

نتیجه‌گیری

در این پژوهش رس مونتوریلونیت با موفقیت توسط مقادیر متفاوت سورفکتانت HDTMA اصلاح شد. افزودن رس مونتوریلونیت (MM) و رس مونتوریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت آلی (HMM) به طور معنی‌داری تولید آمونیاک از آرژنین در خاک را افزایش داد. در هر چهار مسیر تجزیه آرژنین آنزیم‌ها نقش اصلی را ایفا می‌کنند و محصول نهایی آمونیوم است. آنزیم‌های داخل و خارج سلولی رها شده به درون خاک مدت زمان کوتاهی در خاک فعالیت دارند زیرا به محض ورود به خاک به سرعت تجزیه یا غیرفعال شده، ساختمان خود را از دست داده و از بین می‌روند. با مهندسی آنزیم می‌توان بر عیب بزرگ طول عمر کوتاه آنزیم‌ها غلبه کرد. در مهندسی آنزیم برای افزایش پایداری آنزیم‌ها روش‌های مختلفی استفاده می‌شود، از جمله این روش‌ها تثبیت آنزیم، اصلاح آنزیم و مهندسی محیط پیرامون آنزیم‌ها است (هگدوس و ناگی، 2009). در روش مهندسی محیط پیرامون آنزیم‌ها با استفاده از تغییر در محیط اطراف آنزیم و نه تغییر ساختار آن می‌توان سبب افزایش پایداری آنزیم شد (هگدوس و ناگی، 2009؛ کیم و همکاران، 2006). در

فهرست منابع:

1. Ai, L., Zhou, Y., and Jiang, J. 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Desalination*. 266: 72-77.
2. Akyuz, S., and Akyuz, T. 2003. FTIR spectroscopic investigations of surface and intercalated 2-aminopyrimidine adsorbed on sepiolite and montmorillonite from Anatolia. *J. Mol. Struct.* 651: 205-210.
3. Alef, K., Beck, T., Zelles, L., and Kleiner, D. 1988. A comparison of methods to estimate microbial biomass and N mineralization in agricultural and grassland soils. *Soil Biol. Biochem.* 20: 561-565.
4. Alshabanat, M., and AL-Anazy, M. 2019. Effect of cationic-surfactant-modified Saudi bentonite on the thermal and flammability properties of poly (vinyl alcohol)-based nanocomposite films. *J. Taibah. Univ. Sci.* 13 (1): 360-369.
5. An, N., Zhou, C.H., Zhuang, X.Y., Tong, D.S., and Yu, W.H. 2015. Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors. *Appl. Clay Sci.* 114: 283-296.
6. Anakli, D. 2019. Effects of the three types of surfactants on the structure of organo-modified bentonite. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A- Appl. Sci. and Eng.* 20: 30-35.
7. Bashour, I.I., and Sayegh, A.H. 2007. *Methods of analysis for soils of arid and semi-arid regions. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.*
8. Bastida, F.Z.A., Hernandez, H., and Garcia, C. 2008. Past, present and future of soil quality indices: A biological perspective. *Geoderma.* 147: 159-171.
9. Baybas, D., and Ulusoy, U. 2011. Polyacrylamide-aluminosilicate composites for thorium adsorption. *Appl. Clay Sci.* 51: 138-146.
10. Fujimori, A., Arai, S., Soutome, Y., and Hashimoto, M. 2014. Improvement of thermal stability of enzyme via immobilization on Langmuir-Blodgett films of organo-modified aluminosilicate with high coverage. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 448: 45-52.
11. Gatahi, D.M., Wanyika, H.N., Mumo Kavoo, A., Kihurani, A.W., and Ateka, E.M. 2016. Enhancement of bacterial wilt resistance and rhizosphere health in tomato using bionanocomposites. *Int. J. Hort. Sci. Technol.* 3: 129-144.
12. He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P., and Qing, Y. 2010. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Appl. Clay Sci.* 48: 67-72.
13. Hegedus, I., and Nagy, E. 2009. Improvement of chymotrypsin enzyme stability as single enzyme nanoparticles. *Chem. Eng. Sci.* 64: 1053-1060.
14. Hund, K., Zelles, L., Scheunert, I., and Fort, F. 1988. A critical estimation of methods for measuring side effects of chemicals on microorganisms in soil. *Chemosphere.* 17: 1183-1188.
15. Iliescu, R., Andronescu, E., Voicu, G., Ficai, A., and Covaliu, C.I. 2011. Hybrid materials based on montmorillonite and citostatic drugs Preparation and characterization. *Appl. Clay Sci.* 52: 62-68.
16. Ishii, R., Nakatsuji, M., and Ooi, K. 2005. Preparation of highly porous silica nanocomposites from clay mineral: a new approach using pillaring method combined with selective. *Micror. Mesopr. Mat.* 79: 111-119.

17. Johnatan, D., Castro-Castro, J.D., Macías-Quiroga, I.F., Sanabria-González, N.R. 2020. Adsorption of Cr (VI) in Aqueous Solution Using a Surfactant-Modified Bentonite. *Sci. World J.* Article ID 3628163, 9 pages. <https://doi.org/10.1155/2020/3628163>.
18. Kandeler, E., Poll, C., Frankenberger, W.T., and Tabatabai, M.A. 2011. Nitrogen Cycle Enzymes. In: Dick R.P., (ed.). *Methods of soil enzymology*, pp. 211-245. Soil Science Society of America. Madison.
19. Killham, K. 1994. *Soil Ecology*. Cambridge University Press.
20. Kim, J., Grate, J.W., and Wang, P. 2006. Nanostructures for enzyme stabilization. *Chem. Eng. Sci.* 61: 1017-1026.
21. Koswojo, R., Utomo, R.P., Ju, Y.H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J., and Ismadji, S. 2010. Acid green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan. *Appl. clay sci.* 48: 81-86.
22. Koyuncu, H., Yildiz, N., Salgin, U., Koroglu, F., and Calimlt, A. 2011. Adsorption of o-m and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. *J. Hazard. Mater.* 185, 1332-1339.
23. Lagaly, G., and Dekany, I. (2005). Adsorption on hydrophobized surfaces: clusters and self organization. *Adv. Colloid Interface Sci.* 114:189-204.
24. Li, S. and Wu, P. 2010. Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu (II) and Co (II). *J. Hazard. Mater.* 173: 62-70.
25. Li, S., Wu, P., Li, H., Zhu, N., Li, P., Wu, J., Wang, X., and Dang, Z. 2010. Synthesis and characterization of organomontmorillonite supported iron nanoparticles (Zero-valent iron). *Appl. Clay Sci.* 45: 330-336.
26. Lin, Q., and Brookes, B.C. 1999. Arginine ammonification as a method to estimate soil microbial biomass and microbial community structure. *Soil Biol. Biochem.* 31: 1985-1997.
27. Ozturk, H., Pollet, E., Phalip, V., Guvenilir, Y., Averous, L. 2016. Nanoclays for Lipase Immobilization: Biocatalyst Characterization and Activity in Polyester Synthesis. *Polym. J.* 416: 1-17.
28. Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. 1982. *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. American Society of Agronomy, In Soil Science Society of America, Madison Publisher, Wisconsin. USA.
29. Paiva, L.B., Morales, A.R., and Diaz, F.R.V. 2008. Organoclay: Properties, preparation and applications. *Appl. Clay Sci.* 42: 8-24.
30. Ruiz Hitzky, E., and Van, A. 2006. Clay Mineral and Organoclay Polymer Nanocomposite. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., and Lagaly, G. (eds.) *Handbook of clay science. Developments of clay science*. p. 583-621. Elsevier Science Ltd. Amesterdam.
31. Sana, A., and Khizra, Y. 2018. Removal of Organic Pollutants by Using Surfactant Modified Bentonite. *J. Chem. Soc. Pak.* 40(3): 447-456.
32. Santos, D.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. *J. Hazard. Mater.* 355(5): 136-144.
33. Sinha Ray, S., and Okamoto, M. 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28: 1539-1641.
34. Siripatrawan, U., and Harte, B.R. 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocoll.* 24: 770-775.
35. Theng, B.K.G., Churchman, G.J., Gates, W.P., and Yuan, G. 2008. Organically Modified Clays for Pollutant Uptake and Environmental Protection. In: Huang, Q., Huang, P.M.,

- and Violante, A. (eds.) *Soil mineral microbe organic interactions: Theories and applications*. p. 145–174. Springer Verlag. Berlin.
36. Vougaris, D., and Petridis, D. 2002. Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammoniumhectorita in polystyrene/poly (ethylmethacrylate) blends. *Polym.* 43: 2213–2218.
 37. Wicklein, B., Darder, M., Aranda, P., and Ruiz Hitzky, E. 2011. Phospholipid sepiolite biomimetic interfaces for the immobilization of enzymes. *ACS Applied Materials Interfaces*, 3: 4339-4348.
 38. Wright, A.L., Hons, F.M., and Matocha, J.E. 2005. Tillage impacts on microbial biomass and soil carbon and nitrogen dynamics of corn and cotton rotations. *Appl. Soil Ecol.* 29: 85-92.
 39. Zhang, Z., Zhang, J., Liao, L. and Xia, Z. 2013. Synergistic effect of cationic and anionic surfactant for the modification of Ca-montmorillonite. *Mater. Res. Bull.* 48: 1811-1816.
 40. Zhaohui, L., Bowman, R., and Jones, K. 1999. Enhanced reduction of chromate and pelletized surfactant modified zeolite/zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* 33: 4326-4330.
 41. Zhou, Q., He, H.P., Zhu, J.X., Shen, W., Frost, R.L., and Yuan, P. 2008. Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite implications for water purification. *J. Hazard. Mater.* 154: 1025–1032.
 42. Zhuang, G., Zhang, Z., Guo, J., Liao, L., and Zhao, J. 2015. A new ball milling method to produce organomontmorillonite from anionic and nonionic surfactants. *Appl. Clay Sci.* 104: 18-26.
 43. Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Norredine, B., and Zoubir, D. 2008. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *J. Chem. Eng.* 136: 295-305.

Preparation and Evaluation of the Organo-Montmorillonite Clay Modified with Surfactants and Their Effects on Ammonia Production Process from Arginine in Soil

M. Abolhasani Zeraatkar¹ and A. Lakzian²

Assistant Professor, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman; E-mail: m.abolhasani@uk.ac.ir

Professor, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad; E-mail: lakzian@um.ac.ir

Received: October, 2022, and Accepted: February, 2023

Abstract

Organo-clays, like organo-montmorillonite, have attracted interest in different sciences, due to their wide range of applications. In this study, three types of organo-montmorillonite clay were produced based on Cation Exchange Capacity (2 HMM, 1HMM, 0.5 HMM), using different amounts of hexadecyl trimethyl ammonium bromide surfactant. To analyze their properties, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and field emission scanning electron microscope (FE-SEM) were employed and clays' dispersive capability was investigated. Results of XRD showed that the basal spacing of the treated organo-clay increased. Results of FTIR spectra also illustrated that the newly identified bands in organo-montmorillonite were due to organic surfactants. SEM morphological study of clays depicted that although the montmorillonite clay was in agglomerative form, treating with organic surfactants altered it to the shorter layers with porous surfaces. Results of XRD indicated that treatment on organo-montmorillonite changes the surface properties from hydrophilic to hydrophobic, and this affects the absorbance of organic pollutants and enzymes. This study has an important role in preparing the cheap organo-clays, employing such additives to decrease the environmental pollutants and increase the biological activities of the soil, specifically to activate the soil enzymes. Effects of applying the organo-clay on L-arginine ammonification process were then determined. Experiments were carried out using a completely randomized design with factorial arrangement employing three clay types (montmorillonite, montmorillonite intercalated with hexa decyl trimethyl ammonium bromide, and the control) for five durations (1, 3, 7, 14, and 21 days) with three replications. Results indicated that the highest ammonification of L-arginine, as an estimate of the soil microbial biomass, was in the soil samples that were treated with montmorillonite intercalated with hexa decyl trimethyl ammonium bromide (HMM) surfactant. Results indicated that the change in the soil environment surrounding the enzymes with the organic surfactant increased activity and stability of enzymes in soil during the 21-day incubation period.

Keywords: *Organic surfactant, Interlayer spacing, X-ray diffraction, Fourier transform infrared*

¹. Corresponding author: E-mail: m.abolhasani@uk.ac.ir