

NATAŠA P. JOVIĆ-JOVIČIĆ¹
ALEKSANDRA D.
MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ¹
IVAN A. GRŽETIĆ²
PREDRAG T. BANKOVIĆ¹
BRANISLAV Ž. MARKOVIĆ¹
DUŠAN M. JOVANOVIĆ¹

¹Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju, Univerzitet u
Beogradu, Centar za katalizu i
hemijsko inženjerstvo, Beograd

²Hemijski fakultet,
Univerzitet u Beogradu,
Beograd

NAUČNI RAD

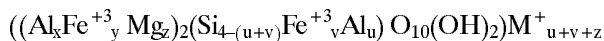
666.32+66-96:54.02:541.183

UTICAJ MODIFIKACIJE NA STRUKTURNA, TEKSTURALNA I ADSORPCIONA SVOJSTVA BENTONITA*

Prirodna bentonitna glina sa lokaliteta Bogovina u Srbiji je natrijumski izmenjena i modifikovana heksadecil-trimetilamonijum-bromidom kao surfaktantom, pri čemu je dobijen organobentonit. Ispitivan je uticaj modifikacije na strukturu, teksturalna i adsorpciona svojstva bentonita. Utvrđeno je da primenjeni postupci modifikacije dovode isključivo do izmene katjona u međulamelarnom sloju smektita, dok modifikacija ne deluje na druge prateće minerale u bentonitu (kvarc, kalcit, feldspat). Uprkos neznatnoj specifičnoj površini sintetizovani organobentonit zahvaljujući novodobijenoj organofilnosti površine pokazuje izuzetna adsorpciona svojstva prema tekstilnim bojama, imajući adsorpcioni kapacitet oko 2 puta veći od aktivnog uglja.

Bentonit je dobio ime po mestu Fort Benton, SAD, savezna država Vajoming, gde je prvi put pronađeno veliko nalazište ove sirovine. To je uobičajeni naziv za glinoviti sediment sa visokim sadržajem minerala smektita. Prirodni bentoniti pored smektita sadrže i druge minerale.

Smektiti su minerali gline troslojnog tipa (slika 1), u kojima se između dva tetraedarska sloja sastavljena od [SiO₄] tetraedara, nalazi intermedijalno, slično sendviču, jedan oktaedarski sloj [M(O,OH)₆], gde su M (Al, Fe, Mg, Ca i dr.) [1]. Od pratećih minerala javljaju se još i ilit (liskun), kaolinit, hidrobiolit, kvarc, kalcit, gips, plagioklasi (feldspati) i drugi. Opšta formula smektita dioktaedarskog tipa može se prikazati kao:



pri čemu je (u+v+z) u rasponu od 0,25 do 0,60.

Kod filosilikata (slojeviti hidratizirani alumosilikati) dolazi do izomorfne supstitucije:

- silicijumovih jona u tetraedarskom sloju jona trivalentnog aluminijuma i/ili
- aluminijumovih jona u oktaedarskom sloju jona Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ i Li⁺.

Izomorfna supstitucija dovodi do manjka pozitivnog naelektrisanja u slojevima, koje je kompenzovano međuslojnim izmenljivim katjonima kao što su Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺. Meru prisustva izmenljivih katjona pokazuje kapacitet katjonske izmene koji se definiše kao broj mmol izmenjivih katjona po gramu gline.

*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.-27. decembar 2007.

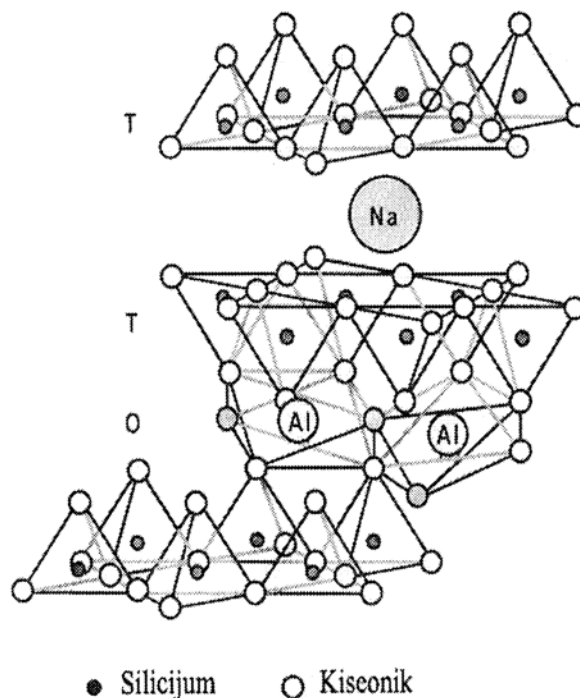
Adresa autora: N. Jović-Jovičić, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija

E-mail: natasha@nanosys.ihtm.bg.ac.yu

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Februar 27, 2008.

Smektiti poseduju velike vrednosti kapaciteta katjonske izmene. Ukoliko su ovi katjoni hidratizirani, dolazi do tzv. intrakristalnog bubrenje gline.



Slika 1. Struktura smektita

Figure 1. Smectite structure

Reakcijom jonske izmene, katjoni međusloja mogu biti zamenjeni različitim organskim katjonima [2]. U ovu svrhu često se koriste kvaternarni amonijum katjoni, opšte formule [(CH₃)₃NR]⁺ ili [(CH₃)₂NRR']⁺, gde su R i R' aromatične i/ili alkil grupe. Organski kvaternarni amonijum katjoni pre svega se adsorbuju na katjonski izmenjiva mesta smektita. Supstitucija izmenjivog metala organskim amonijum katjonom drastično menja površinske osobine gline od hidrofilne do organofilne. Ovakvom

modifikacijom dobijaju se organogline, koje su za razliku od prirodnih, vrlo efikasni sorbenti nepolarnih organskih zagađivača u vodi. Osim toga, interkalacija organskog amonijum katjona dovodi do povećanja rastojanja između alumosilikatnih slojeva.

PRIMENA BENTONITA U ZAŠTITI ŽIVOTNE SREDINE

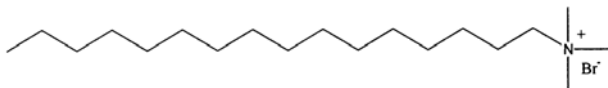
Bentonitne gline danas imaju široku upotrebu u zaštiti životne sredine, što se ogleda u njegovoj primeni u zaštiti zemljišta od erozije, stabilizaciji i rekultivaciji neplodnih zemljišta i deponija, zaštiti zemljišta od zagađenja, detoksikaciji vode za piće, prečišćavanju otpadnih voda i sl. [3]. U svim ovim slučajevima bentonit uglavnom ima ulogu jeftinog sorbenta neorganskih zagađivača. Međutim, organskom modifikacijom, bentonit postaje veoma efikasan sorbent i organskih kontaminanata iz životne sredine. Posebno je značajna primena organobentonita prilikom prečišćavanja otpadnih voda tekstilne industrije [4–7] jer su tekstilne boje i njihovi produkti razgradnje izuzetno toksični za životnu sredinu.

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal

Bentonitna glina korišćena u ovom radu dobijena je iz rudnika mrkog uglja i bentonita Bogovina, Srbija. Priprema bentonita sastojala se u drobljenju, mlevenju i prosejavanju. U radu je korišćena frakcija <math>< 74 \mu\text{m}</math>. Hemijski sastav ove frakcije prethodno osušene na $110 \text{ }^\circ\text{C}</math> bio je: 57,51% SiO_2 ; 17,13% Al_2O_3 , 7,67% Fe_2O_3 ; 2,35% MgO , 1,81% CaO , 0,75% Na_2O , 1,18% K_2O i 0,5 CO_2 . Gubitak žarenjem iznosio je 11,10 mas% [8].$

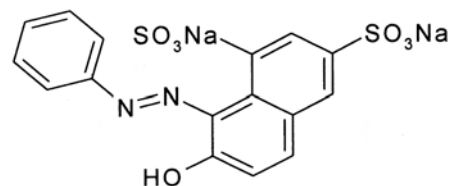
Kvaternarni amonijum katjon (slika 2) – heksadeciltrimetilamonijum (HDTMA) bromid $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}]$, čistoće 98%, proizvođača Alfa–Aesar upotrebljen za sintezu organogline.



Slika 2. Strukturna formula HDTMA–Br
Figure 2. The formula of HDTMA–Br

Tekstilna boja – Acid Orange 10 (AO 10), proizvođača Alfa–Aesar, hemijske čistoće 80% jedna je od dve kisele boje korišćene za proveru adsorpcionih svojstava polaznog i modifikovanog bentonita. Strukturna formula AO 10 data je na slici 3.

Pored Acid Oranž 10 u radu je korišćena i komercijalna kiselna tekstilna boja Bemacid Gelb GR 200% proizvođača Bezema, Nemačka.



Slika 3. Strukturna formula kisele boje Acid Oranž 10
Figure 3. The formula of Acid Orange 10

Metode ispitivanja

Za određivanje kapaciteta katjonske izmene (Cation exchange capacity – CEC) korišćena su dva metoda:

- *Amonijum–acetatni metod*

Glina se tretira viškom amonijum–acetata čime se prevodi u amonijačni oblik, a zatim, dodavanjem NaOH iz gline se oslobađa vezani amonijak, koji se predestiliše vodenom parom i apsorbuje u kiselini poznatog molariteta uz indikator [9].

- *Metod sa metilen–plavim (MP)*

Vrši se adsorpcija rastvora MP poznate koncentracije na uzorku gline. Koncentracija adsorbovane boje određuje se na osnovu razlike koncentracija početnog rastvora i rastvora nakon adsorpcije, merenjem apsorbanse [10].

Za određivanje specifične površine uzorka takođe su korišćena dva standardna metoda:

- *Brunauer–Emmett–Teller (BET) metod*

Ovaj metod zasniva se na snimanju adsorpciono–desorpcionih izoterma azota na $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ [11–13]. U radu je korišćen Sorptomatic 1990, Thermo Finning. Pre snimanja izoterma, uzorci su degazirani 12 h, na $180 \text{ }^\circ\text{C}$ i pritisku 1 mPa. Na osnovu adsorpciono–desorpcionih izoterma određena je: specifična površina uzoraka, ukupna zapremina pora, zapremina mikropora i raspodela zapremine pora po prečnicima pora.

- *MP adsorpcioni metod*

Vrednost specifične površine izračunata je na osnovu tačke potpune zamene izmenjivih katjona molekulima MP (standardna procedura [10,14,15]). Rastvor MP koncentracije 5 g dm^{-3} dodat je suspenziji bentonita (0,25 g prethodno osušene gline u 25 cm^3 destilovane vode) i mešan na magnetnoj mešalici 2 h na sobnoj temperaturi. Nakon toga, suspenzija stoji 24 h na sobnoj temperaturi, sve do uspostavljanja adsorpcione ravnoteže. Količina adsorbovanog MP određuje se iz razlike početne koncentracije i koncentracije MP nakon adsorpcije. Merenje apsorbanse MP korišćene u postupku određivanja specifične površine, kao i CEC–a vršena je u intervalu talasnih dužina 640–690 nm ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$) na spektrofotometru Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV–VIS.

Rendgeno–strukturnom analizom, snimanjem difraktograma praha na instrumentu PHILIPS PW 1710, korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 0,154178$

nm), određen je fazni sastav polazog, Na–izmenjenog i HDTMA–bentonita.

ATR–IR spektri polaznog, Na–izmenjenog i HDTMA–bentonita snimljeni su na spektrofotometru Thermo Nicolet 6700 FT–IR Spectrophotometer sa dodatkom za ATR (attenuated total reflectance).

Koncentracija tekstilnih boja pre i nakon adsorpcije određene su spektrofotometrijskim postupkom na aparatu Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV–VIS. Utvrđeno je da talasna dužina maksimuma apsorpcije (λ_{max}) iznosi 399 nm za Bemacid Gelb GR 200%, a za Acid Oranž 10–478 nm.

Sinteza Na–bentonita i HDTMA–bentonita

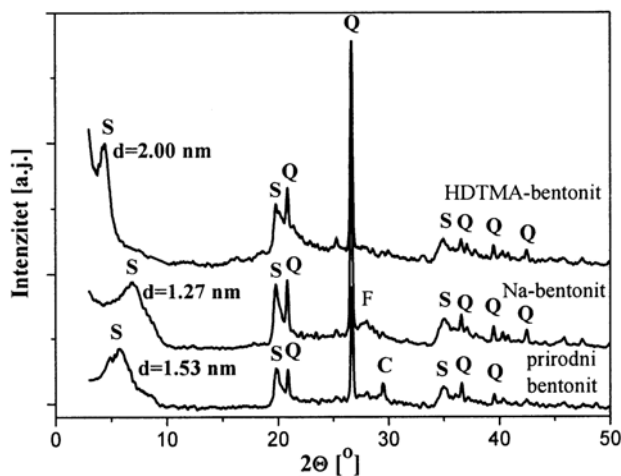
Na–izmenjeni bentonit dobijen je mešanjem uzorka prirodnog bentonita sa 1M rastvorom NaCl u toku 24 h [16]. Nakon toga, suspenzija je procedena kroz Bihnerov levak, a filtracioni kolač ispiran dejonizovanom vodom do negativne reakcije na Cl⁻. Test na hloride je urađen pomoću 0,1 M rastvora AgNO₃.

5 g Na–bentonita bentonita suspendovano je u 100 ml vode. U suspenziju je ukapan rastvor HDTMA–bromida, koji je dobijen rastvaranjem 2,27 g surfaktanta u 75 ml vode. Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 24 h, a nakon toga procedena kroz Bihnerov levak i isprana vodom do negativne reakcije na Br–jone pomoću 0,1 M rastvora AgNO₃ [17].

REZULTATI I DISKUSIJA

Vrednosti za kapacitet katjonske izmene polazne gline dobijene na osnovu amonijum acetatnog i metilen–plavo metoda su slične i iznose: 62,4 i 69,3 mmol/100 g gline.

Rendgeno–strukturnom analizom uzoraka utvrđeno je prisustvo više kristalnih faza različitog stepena kristalčnosti. Na slici 4 predstavljeni su di-



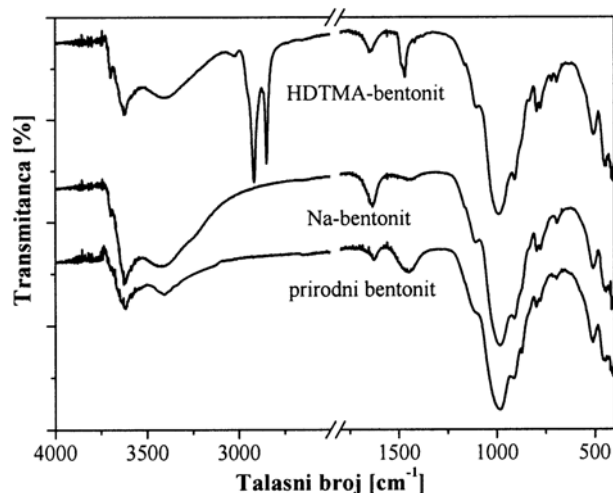
Slika 4. Rendgenski difraktogrami prirodnog, Na–bentonita i HDTMA–bentonita

Figure 4. X–ray diffraction patterns of raw bentonite, Na–bentonite and HDTMA–bentonite

fraktogrami prirodnog, Na–izmenjenog i HDTMA–bentonita.

Korišćenjem standardnih kartica [18,19] identifikovane su prisutne faze i utvrđeno je da je najzastupljeniji mineral smektit (S), a da od pratećih minerala ima najviše kvarca (Q), zatim kalcita (C) i vrlo malo feldspata (F). Pored ovih kristalnih faza prisutna je i manja količina amorfne faze. Uočeno je da modifikacija izaziva pomeranje difrakcionog pika koji odgovara 001 ravni smektita. Ova pojava uslovljena je promenom međuravanskog rastojanja, d_{001} . Kod prirodnog bentonita, kod koga je Ca²⁺ najzastupljeniji izmenljivi katjon $d_{001} = 1,53$ nm. Zamenom Ca²⁺ i drugih katjona, Na⁺ jonima d_{001} se smanjuje na 1,27 nm. Ulaskom HDTMA⁺ jona u međuravanski prostor smektita d_{001} se povećava na 2,00 nm za HDTMA–bentonit [2].

Infracrveni (IC) spektri prirodnog i modifikovanih bentonita dati su na slici 5, dok su u tabeli 1 prikazane identifikovane IC trake za sva tri spektra, pri čemu je za svaku traku izvršena asignacija [20,21]. Spektri prirodnog i Na–bentonita su skoro identični. Međutim, u spektru HDTMA–bentonita dolazi do pojavljivanja tri nove apsorpcione trake.



Slika 5. IC spektri prirodnog, Na–bentonita i HDTMA–bentonita

Figure 5. IR spectra of raw bentonite, Na–bentonite and HDTMA–bentonite

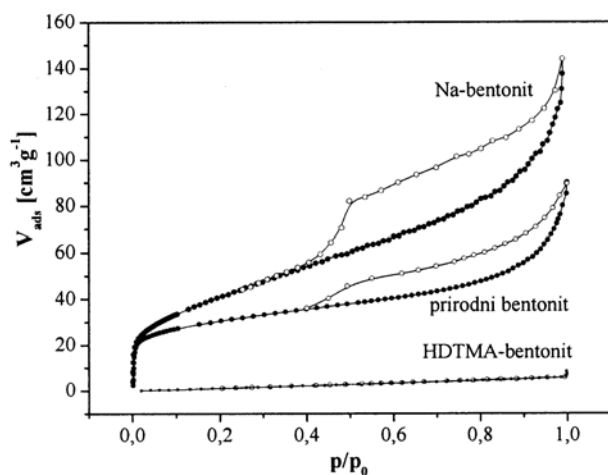
Trake na 2917 i 2849 cm⁻¹ pripisane su simetričnim i asimetričnim valencionim vibracijama metilenske grupe, dok je apsorpciona traka na 1467 cm⁻¹ pripisana deformacionim vibracijama ove iste grupe [22].

Na slici 6 date su adsorpciono–desorpcione izoterme azota za prirodni, Na–izmenjeni i HDTMA–bentonit.

Izoterme za prirodni i Na–bentonit spadaju u izoterme Tipa II prema IUPAC klasifikaciji [11–13].

Tabela 1. Zbirni prikaz identifikovanih IC traka
Table 1. Summary of identified IR bands

Faza/Grupa	Tip vibracije	Prirodan bentonit	Na-bentonit	HDTMA-bentonit
		Talasni broj (cm ⁻¹)		
Smektit	v(OH), Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³	3615	3627	3627
	v(OH)	3420	3445	3420
	δ(HOH)	1625	1634	1651
	v(Si-O-Si)	983	984	989
	δ(Al-O-Al)	920	920	920
	δ(Si-O)	695	695	695
	δ(Al-O-Si)	520	520	510
Kvarc	dublet	777, 799	777, 799	777, 799
Kalcit		1451	1456	1451
CH ₂	v _s (CH ₂) _s			2917
	v _{as} (CH ₂)			2849
CH ₂	δ(CH ₂)			1467



Slika 6. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota polaznog i modifikovanih bentonita

Figure 6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of raw bentonite and modified bentonites

Izoterma ovog tipa ukazuje na postojanje monoslojne i višeslojne adsorpcije na otvorenoj i stabilnoj površini čvrstog materijala, koja može biti neporozna, makroporozna, ili čak u ograničenom obimu i mikroporozna. Pojava prevojne tačke na adsorpcionoj izotermi kao i vrednost za C_{BET} od 50 do 200 pokazuju da je potpuno obrazovan monosloj. Izoterme tipa II se dobijaju za agregate i pločaste čestice koje imaju pore u obliku proreza. Pored toga priro-

dni i Na-bentonit imaju izoterme tipa II sa histerezijsnom petljom H3 koja je karakteristična za mezopozne materijale kod kojih dolazi do kapilarne kondenzacije. Ovakav oblik izoterme je karakterističan i očekivan za gline.

Nasuprot tome za HDTMA-bentonit dobijena je izoterma Tipa III prema IUPAC klasifikaciji. Ovakve izoterme karakteristične su za sisteme u kojima su interakcije adsorbat-adsorbens slabe. Gustina molekula adsorbata u monosloju je neravnomerna, sa relativno velikom koncentracijom molekula na aktivnim mestima. Sa povećanjem pritiska srednja koncentracija molekula se povećava i dolazi do višeslojne adsorpcije na aktivnim mestima, pri čemu je $C_{BET} < 2$.

Najvažnija teksturalna svojstva prirodnog, Na-bentonita i HDTMA-bentonita izračunata korišćenjem softverskog paketa WinADP: specifična površina, S_{BET} , ukupna zapremina pora, V_p , najzastupljenija vrednost prečnika pora, D_{max} i srednja vrednost prečnika pora, D_{med} , i data u tabeli 2.

Organo-modifikacija dovodi do znatnog smanjenja vrednosti specifične površine i zapremine pora.

Specifična površina prirodnog i Na-bentonita određena je i MP adsorpcionim metodom (S_{MP}) i data u tabeli 3. Kao što je očekivano za organobentonit je dobijena vrednost $S_{MP} = 0$, jer uspešno modifikovani organobentonit ima zauzeta sva mesta na koja bi molekul MP mogao da se hemisorbuje.

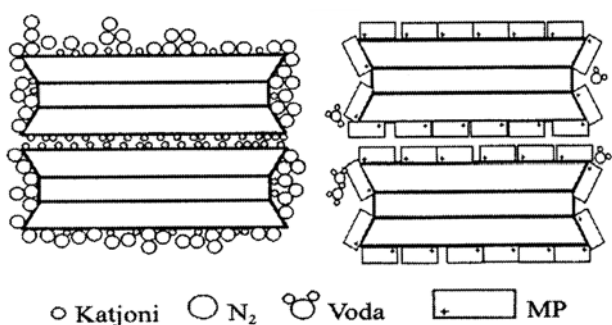
Tabela 2. Teksturalna svojstva
Table 2. Textural properties

Uzorak	S_{BET} (m ² /g)	C_{BET}	$V_{0.98}$ (cm ³ /g)	V_{njc} (cm ³ /g)	D_{max} (nm)	D_{med} (nm)
Prirodni bentonit	96	190	0,111	0,045	3,6	7,8
Na-bentonit	151	61	0,259	0,072	3,9	3,9
HDTMA-bentonit	2	1,44	0,016	/	4,6	6,0

Tabela 3. S_{MP} vrednosti za prirodni i Na-bentonita
Table 3. S_{MB} values of raw and Na-bentonite

Uzorak	S_{MP} (m^2/g)
Prirodni bentonit	510
Na-bentonit	488

Velike razlike u dobijenim vrednostima za specifičnu površinu dvema korišćenim metodama su potpuno očekivane kada se poznaje mehanizam adsorpcije. Na slici 7 shematski je predstavljena interakcija između adsorbata i adsorbensa u ove dve adsorpcione tehnike.



Slika 7. Shematski prikaz adsorpcije azota i MP boje [14]
Figure 7. Schematic representation of nitrogen and MB dye adsorption [14]

Za razliku od višeslojne fizisorpcije azota, gde se interakcija adsorbovanog gasa i čestica ostvaruje Van der Valsovim silama, MP se hemisorbuje u vidu monosloja (veza adsorbat-adsorbens je ostvarena jonskim Kulonovim silama). MP adsorpcioni metod daje veće vrednosti specifične površine smektita u odnosu na BET metod usled toga što je prodor N_2 u međusloj smektita ograničen, dok ne postoje prepreke za potpuni prodor MP u taj sloj [14].

Modifikacija bentonita u organobentonit vrši se radi dobijanja organofilne površine pri čemu se bentonit prevodi u efikasan sorbent organskih jedinjenja. Zbog toga su u ovom radu ispitivane promene adsorpcionih svojstava bentonita do kojih dolazi usled modifikacije strukturnih i teksturalnih svojstava. Adsorpcione osobine prirodnog i modifikovanih bentonita ispitane su u odnosu na dve tekstilne boje, koje mogu predstavljati ozbiljne zagađivače, ako se otpadne vode tekstilne industrije ispuštaju u vodotokove.

Na slici 8 dat je uporedni prikaz uticaja kontaktnog vremena na adsorpciju Acid Oranža 10, dok je na slici 9 dat isti dijagram ali za adsorpciju Bemacida. Kao sorbenti su korišćeni, prirodni, Na-izmenjen HDTMA-bentonit.

Adsorpcija je vršena pod istim uslovima za sve sorbente:

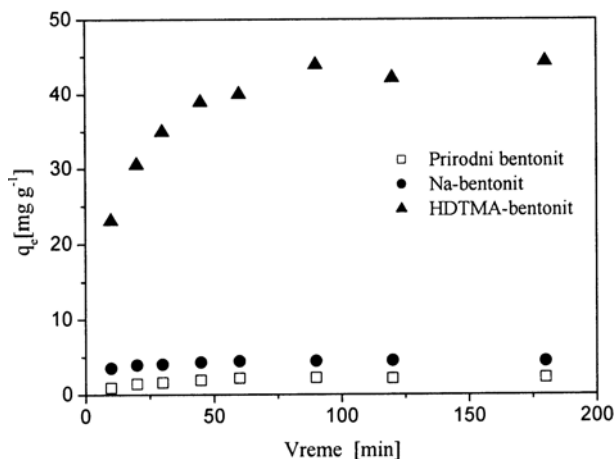
- temperatura, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$,

- zapremina rastvora, $v = 50,0\text{ cm}^3$,
- masa sorbenta, $m_{\text{sorb}} = 10,0\text{ mg}$,
- početna koncentracija obe boje, $C_0 = 50\text{ mg dm}^{-3}$.

Količina adsorbovane boje, q_e (mg g^{-1}), izračunata je na osnovu bilansa mase:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m_{\text{sorb}}} \quad (1)$$

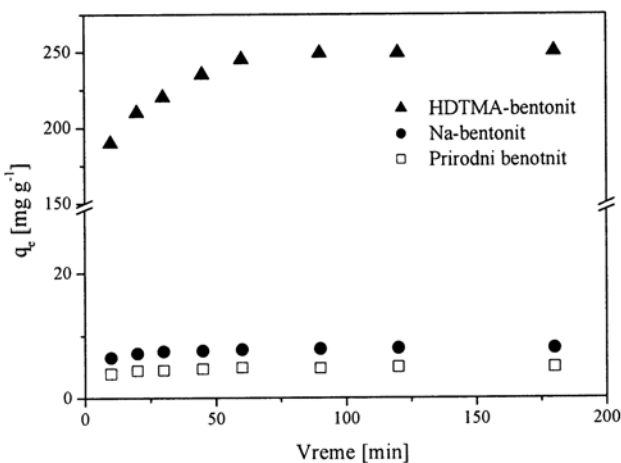
gde je C_e – ravnotežna koncentracija boje.



Slika 8. Adsorpcija Acid Oranž 10 na prirodnom, Na- i HDTMA-bentonitu

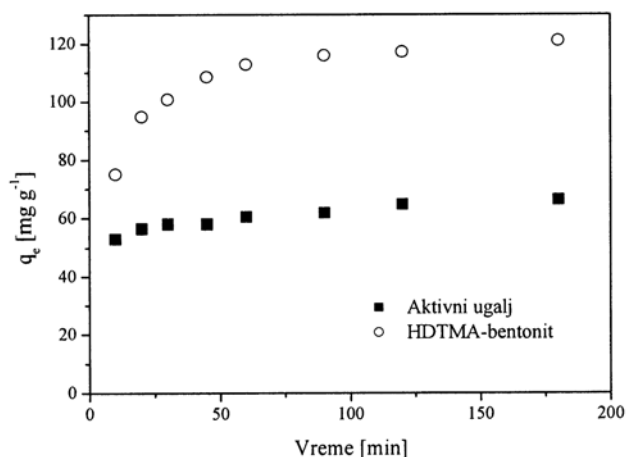
Figure 8. Adsorption of Acid Orange 10 on raw, Na- and HDTMA-bentonite

Za obe ispitane boje uočljiv je isti efekat modifikacije. Na-izmenjeni bentonit ima nešto bolja sorpciona svojstva od prirodnog bentonita, što se može pripisati povećanju vrednosti S_{BET} . Nasuprot tome jasno se uočava da je organo modifikacijom došlo do



Slika 9. Adsorpcija bemacida na prirodnom, Na- i HDTMA-bentonitu

Figure 9. Adsorption of Bemacide on raw, Na- and HDTMA-bentonite



Slika 10. Adsorpcija Acid Oranž 10 na HDTMA-bentonitu i komercijalnom aktivnom uglju

Figure 10. Adsorption of Acid Orange 10 onto HDTMA-bentonite and commercial activated carbon

značajnog povećanja sorpcionog kapaciteta u odnosu na prirodni i Na-izmenjeni bentonit. Ovakvo značajno poboljšanje sorpcionih svojstava kod HDTMA-bentonita može se pripisati isključivo promeni osobina površine gline iz hidrofilne u organofilnu.

Radi upoređenja efikasnosti sintetizovanog HDTMA-bentonita kao sorbenta tekstilnih boja na slici 10 data je zavisnost adsorbovane boje Acid Oranž 10 od vremena kontakta za komercijalni aktivni uglj, Kemika i sintetizovani HDTMA-bentonita. Uslovi adsorpcije su isti ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 50,0\text{ cm}^3$, $m_{\text{sorb}} = 10,0\text{ mg}$, $C_0 = 70\text{ mg dm}^{-3}$).

Sa slike 10 se jasno uočava da je adsorpcioni kapacitet HDTMA-bentonita približno 2 puta veći od adsorpcionog kapaciteta aktivnog uglja.

ZAKLJUČAK

Prirodna bentonitna glina sa lokaliteta Bogovina u Srbiji je Na-izmenjena i modifikovana heksadeciltrimetilamonijum bromidom kao surfaktantom, pri čemu je dobijen organobentonit. Ispitivan je uticaj modifikacije na strukturu, teksturalna i adsorpciona svojstva bentonita.

Utvrđeno je da primenjeni postupci modifikacije dovode isključivo do izmene katjona u međulamelarnom sloju smektita, dok modifikacija ne deluje na druge prateće minerale u bentonitu (kvarc, kalcit, feldspat). Ovakva zapažanja potvrđena su rendgenostrukturalnom i infracrvenom analizom. Kod difraktograma uočava se da modifikacije dovode do promene međuravanskog rastojanja d_{001} smektita (smanjenja za Na-izmenu i povećanja za organsku modifikaciju), dok pojava tri nove trake u IC spektru HDTMA-bentonita koje potiču od vibracija metilenskih grupa potvrđuju da je došlo do ugradnje alifatičnog katjona u smektitnu strukturu.

Kod organobentonita dolazi do značajne promene teksturalnih svojstava uz drastičan pad specifične površine materijala i prelazak mikro i mezoporoznog materijala u gotovo potpuno neporozan. Uprkos neznatnoj specifičnoj površini sintetizovani organobentonit zahvaljujući organofilnosti svoje površine pokazuje izuzetna adsorpciona svojstva prema tekstilnim bojama, imajući adsorpcioni kapacitet oko 2 puta veći od aktivnog uglja.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao iz Projekta TR 6712B koji finansira Ministarstvo nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Z. Vuković, Teksturalna svojstva smektita modifikovanog kiselinom, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2007.
- [2] Clay Surfaces: Fundamentals and Applications, F. Wypych, K.G.Satyanarayana, 8eds.), Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [3] A. Milutinović-Nikolić, Z. Vuković, D. Randelović, D. Jovanović, Ekološki i medicinski potencijali bentonitnih materijala, Zbornik radova XLVIII ETRAN, 2, 2004, str. 367–370.
- [4] A.S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite, J. Colloid Interface Sci. **280** (2004) 44–54.
- [5] A. Pielesz, I. Baranowska, A. Rybak, A. Wochowicz, Detection and determination of aromatic amines as products of reductive splitting from selected azo dyes, Ecotoxicol. Environ. Saf. **53** (2002) 42–47.
- [6] V. Suryavathia, S. Sharma, P. Saxena, S. Pandeya, R. Grover, S. Kumar, K.P. Sharma, Acute toxicity of textile dye wastewaters (untreated and treated) of Sangner on male reproductive systems of albino rats and mice, Reproductive Toxicol. **19** (2005) 547–556.
- [7] S.S. Tahir, N. Rauf, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, Chemosphere **63**, (2006) 1842–1848.
- [8] Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, Lj. Rožić, Z. Nedić, D. Jovanović, The influence of acid treatment on the composition of bentonite, Clays Clay Miner. **54** (2006) 697–702.
- [9] Lj. Kostić-Gvozdenović, Praktikum iz tehnologije keramike, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1975.
- [10] P.T. Hang, G.W. Brindley, Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities, Clays Clay Miner. **18** (1970) 203–212.
- [11] S.H. Gregg, K.S. Sing, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York, 1967.
- [12] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999.
- [13] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Peroliti, J. Rouquerol, T. Sieminska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure Appl. Chem., **57** (1985) 603.

- [14] J.C. Santamarina, K.A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, Specific surface: determination and relevance, *Can. Geotech. J.* **39** (2002) 233–241.
- [15] G. Chen, J. Pan, B. Han, H. Yan, Adsorption of methylene blue on montmorillonite, *J. Disper. Sci. Technol.* **20** (4) (1999) 1179–1187.
- [16] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Adsorption of acid dye onto organobentonite, *J. Hazard. Mater.*, **B 128** (2006) 138–144.
- [17] A.S. Ozcan, B. Erdem, A. Ozcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA–bentonite, *Colloids Surf.*, **A 266** (2005) 73–81.
- [18] International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swarthmore, USA, 1990.
- [19] D.M.C. MacEwan, M.J. Wilson, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980, p. 197–248.
- [20] J. Madejová, P. Komadel, B. Čičel, Infrared study of octahedral site populations in smectites, *Clay Miner.* **29** gold (1994) 319–326.
- [21] J. Madejová, J. Bujadák, M. Janek, P. Komadel, Comparative FT–IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochim. Acta, Part A* **54** (1998) 1397–1406.
- [22] E.A.V. Ebsworth, N. Sheppard, The infra–red spectra of some methylammonium iodides: angle deformation frequencies of NH^+ and NH_2^+ groups, *Spectrochim. Acta* **13** (1959) 261–270.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF MODIFICATION ON STRUCTURAL, TEXTURAL AND ADSORPTION PROPERTIES OF BENTONITE

(Scientific paper)

Nataša P. Jović–Jovičić¹, Aleksandra D. Milutinović–Nikolić¹, Ivan A. Gržetić², Predrag T. Banković¹, Branislav Ž. Marković¹, Dušan M. Jovanović¹

¹Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Center for Catalysis, University of Belgrade

²Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade

Natural bentonite clay from the Bogovina locality in Serbia was Na–exchanged and modified using hexadecyl–trimethylammonium bromide as surfactant and organobentonite was obtained. The influence of modifications on the structural, textural and sorption properties of bentonite was investigated. It was estimated that modifications solely replace exchangeable cations in smectite layers, whereas other admixture minerals (quartz, calcite, feldspar) in bentonite remain unaffected. According to X–ray results the modification lead to changes in the smectite structure by either decreasing, for Na–bentonite, or increasing, for organobentonite, the interplanar spacing, d_{001} . The appearance of three new bands in IR spectra of HDTMA–bentonite comparing to those of raw and Na–bentonite assigned to the methylene vibrations confirmed the embedding of aliphatic cations into smectite structure. In organobentonite a significant change in textural properties was observed. In particular, specific surface area dramatically decreased while originally meso and microporous material became almost completely non–porous. Despite almost insignificant specific surface area the synthesized organobentonite due to gained organophyllity of its surface exhibits exquisite adsorption properties toward investigated textile dyes having adsorption capacity approx. 2 times higher than activated carbon.

Key words: Bentonite • Organobentonite • Characterization • Modification • Adsorption •

Ključne reči: Bentonit • Organobentonit • Karakterizacija • Modifikacija • Adsorpcija •