

Fizičko-hemijska karakterizacija bentonita i njegova primena u uklanjanju Mn²⁺ iz vode

Marjan S. Randelović¹, Milovan M. Purenović¹, Aleksandra R. Zarubica¹, Igor D. Mladenović², Jelena M. Purenović³, Milan Z. Momčilović¹

¹Odsek za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, Srbija

²Ekonomski fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, Srbija

³Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš, Srbija

Izvod

Bentonit je zbog svojih fizičko-hemijskih i sorpcionih svojstava često korišćeni materijal u zaštiti životne sredine i prečišćavanju voda. Rezultati rentgenostrukturne analize, kapacitet katjonske izmene, specifična površina, kiselo-bazna svojstva površine i indeks bubrenja u vodi ukazuju na to da ispitani uzorak bentonita sadrži u najvećoj meri glineni mineral monmorijonit, a od negljenih minerala prisutni su kvarc i kristobalit. Ispitana je efikasnost bentonita u uklanjanju Mn²⁺ iz vodenih sistema, a eksperimentalni rezultati adsorpcije Mn²⁺ na bentonitu su interpretirani Langmuir-ovom, Freundlich-ovom i Dubinin-Radushkevich-evom adsorpcionom izotermom. Najbolje slaganje eksperimentalnih rezultata je sa Langmuir-ovim teorijskim modelom, a teorijski monoslojni saturacioni kapacitet iznosi 12,41 mg/g. Vezivanje Mn²⁺ se ostvaruje jonskom izmenom, kao i građenjem površinskih kompleksa sa spoljašnjom i unutrašnjom sferom.

Ključne reči: bentonit; glineni minerali; uklanjanje mangana; adsorpcija.

Dostupno na Internetu sa adresu časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Bentonit je glina vulkanskog porekla, koja kao glavnu komponentu sadrži glineni mineral monmorijonit. Pripada grupi glinenih minerala 2:1, podgrupi dioktaedarskih smektičita, čija se osnovna strukturalna jedinica sastoji od dva tetraedarski koordinisana sloja silicijum-ovih jona, između kojih je jedan oktaedarski sloj izgrađen od aluminijumovih jona. Usled izomorfne supstitucije, koja podrazumeva zamenu Si⁴⁺ u tetraedarskim slojevima sa Al³⁺ i moguću ugradnju Fe²⁺ ili Mg²⁺ na mesto Al³⁺ u oktaedarskom sloju, javlja se permanentno negativno nanelektrisanje na česticama monmorijonita [1,2]. Ovo je uzrok njegovih dobrih katjonoizmenjivačkih svojstava, kao i pojave da vezuje vodu u međuslojeve i bubri. Takođe, monmorijonit ima amfoteru površinu, čije nanelektrisanje zavisi od pH vrednosti [3]. Ova svojstva bentonita, rasprostranjenost i niska cena čine ga dobrim sorbentom teških metala iz vodenih rastvora i znatno doprinose njegovoj primeni u zaštiti životne sredine.

Mangan spada u teške metale koji se uglavnom nalazi u malim koncentracijama u prirodnim vodama. Obično je u površinskim vodama prisutan u obliku organskih jedinjenja i mangan-dioksida, kada se pojavljuje kao koloidni mangan, što dodatno otežava njegovo uklanjanje [4,5]. Maksimalno dozvoljena koncentracija mangana (MDK) u pićim vodama, prema Pravilniku o higi-

NAUČNI RAD

UDK 666.322:66.081.3:546.711

Hem. Ind. 65 (4) 381–387 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110322029R

jenskoj ispravnosti vode za piće Republike Srbije ("Službeni list SRJ", br. 42/98 i 44/99), kao i prema preporukama od strane vodećih svetskih agencija za zaštitu životne sredine, iznosi 0,05 mg/dm³. Ukoliko je koncentracija mangana veća od navedene, može doći do promene boje, mirisa i ukusa vode, a takođe, može imati i negativne efekte na zdravlje ljudi [6].

Imajući u vidu da je bentonit jeftin prirođeni sorbent, cilj rada je da se utvrde osnovni fizičko-hemijski parametri uzorka bentonitne gline i mogućnost primene kao sorbenta za teške metale. Izvršena je rentgenostrukturalna analiza, određen je kapacitet katjonske izmene (CEC), specifična površina, utvrđena kiselo-bazna svojstva, hemijski sastav, sadržaj vlage, gubitak mase žarenjem i indeks bubrenja. Efikasnost bentonita u uklanjanju Mn²⁺ iz vode je utvrđena analizom adsorpcione izoterme i parametara dobijenih korišćenjem Langmuir-ovog, Freundlich-ovog i Dubinin-Radushkevich-evog (D-R) teorijskog modela.

EKSPERIMENTALNI DEO

Hemijski sastav gline

Za određivanje hemijskog sastava gline pripremljen je rastvor od 1 g osušenog uzorka, u smeši kiselina HF i HCl. Zbog uklanjanja HF, ovako pripremljeni rastvor je uparavan nekoliko puta sa HCl i posle toga je suvi ostatak rastvoren u normalnom sudu od 100 cm³ u dejonizovanoj vodi. Koncentracija Fe, Al, Mg, Mn, Ca, K i Na je određena spektrofotometrijskom metodom na ICP-OES spektrometru, dok je sadržaj silicijuma određen gravimetrijskom metodom [6].

Prepisak: M. Randelović, Odsek za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Višegradska 33, 18000 Niš, Srbija

E-pošta: hemija@gmail.com

Rad primljen: 22. mart, 2011

Rad prihvaćen: 5. maj, 2011

Kapacitet katjonske izmene

Kapacitet katjonske izmene je određen metodom titracije vodene suspenzije bentonita rastvorom metilen-plavog (MP) [7]. Izračunavanje je izvršeno prema sledećoj jednačini:

$$CEC = \frac{cV}{m} \quad (1)$$

gde je CEC (mol/kg) – kapacitet katjonske izmene, c – koncentracija MP (mol/dm³), V – zapremina dodatog rastvora MP (dm³), m – masa bentonita (kg).

Određivanje izmenjivih katjona je izvršeno po sledećem postupku. Odmereno je 0,3 g bentonita i suspendovano u 50 cm³ 1 M rastvora NH₄Cl. Nakon mešanja i stajanja preko noći izvršeno je centrifugiranje. Odmereno je 10 cm³ supernatanta i razblaženo u normalnom sudu od 100 cm³ dejonizovanom vodom. Analiza izmenjivih katjona je obavljena na ICP-OES spektrometru.

Rentgenostruktorna analiza (XRD)

Fazni sastav praha bentonita je određen primenom rentgenske difrakcije, na diraktometru Siemens D500, koristeći CuK α zračenje talasne dužine 0,154 nm i u opsegu uglova difrakcije 2θ od 4–65°. Analizom pikova na difraktogramu, identifikovani su glineni i neglineni minerali od kojih je bentonit sačinjen.

Specifična površina gline

Specifična površina je uporedno određivana sledećim metodama: adsorpcijom MP iz vodenog rastvora [8,9], metodom adsorpcije N₂ na 77 K (izračunavanjem pomoću BET jednačine) [10,11] i adsorpcijom stearinske kiseline u benzenu [7,12]. Uzeto je da je površina poprečnog preseka jednog molekula MP 1,30 nm², za N₂ 0,162 nm² i za molekul stearinske kiseline 0,65 nm².

Određivanje sadržaja vlage i gubitka mase žarenjem

Odmereno je 1 g uzorka (m_1) i osušen u sušnici na temperaturi od 105–110 °C, oko 2 h. Posle hlađenja u eksikatoru, merenjem se određuje masa m_2 . Sadržaj vlage je određen prema jednačini:

$$\% \text{ Vlaga} = (m_1 - m_2)/m_1 \quad (2)$$

Gubitak mase žarenjem je određen postepenim zagrevanjem (20 °C/min) 1 g uzorka (m_1) u električnoj peći do 1000 °C i držanjem na ovoj temperaturi u vremenu od 1 h. Nakon hlađenja u eksikatoru određena je masa m_3 .

$$\% \text{ Ukup. gub. žarenjem} = (m_1 - m_3)/m_1 \quad (3)$$

Potenciometrijska titracija suspenzije bentonita

Određivanje PZSE. Odmereno je 0,3 g uzorka gline i suspendovano u 40 cm³ rastvora NaCl koncentracije 0,001 M. Nakon 30 min mešanja na magnetnoj mešalici i barbotiranja N₂, izmerena je pH vrednost. Titrisano je 0,05 M HCl dodavanjem postupno po 0,5 cm³ ovog rastvora. Vrednost pH je očitavana nakon 5–15 min, a tit-

racija je vršena do pH oko 2. Isti postupak je ponovljen sa glinom suspendovanom u 0,2 M NaCl. Kao slepa proba titrovana je rastvor NaCl u istom pH području. Temperatura u toku titracije je održavana na 20±0,5 °C. Titracione krive su predstavljene na istom grafiku, a vrednost koja se dobija u preseku titracionih krivih pri dve različite vrednosti jonske sile rastvora predstavlja PZSE vrednost (eng. *point of zero salt effect*). Vrednost PZSE je dobijena očitavanjem projekcije presečne tačke na y-osu grafika [13].

Granova metoda. Napravljena je suspenzija bentonita koncentracije 6 g/dm³ u 0,2 M rastvoru NaCl, odmereno je 50 cm³, podešena je pH vrednost na oko 3 pomoću 0,1 M HCl i zatim je titrisano sa 0,0266 M rastvorom NaOH. U toku titracije vršeno je neprestano barbotiranje azotom, kako bi se izbegao uticaj CO₂, a suspenzija je sve vreme mešana na magnetnoj mešalici. Temperatura je održavana konstantnom na 20±0,5 °C.

Kao slepa proba korišćen je supernatant uzorka koji je dobijen centrifugiranjem na 3000 o/min u toku 30 min. Odmereno je 50 cm³ supernatanta i titrovano na isti način kao i suspenzija.

Titracione krive su predstavljene Granovom metodom i određene su vrednosti ekvivalentnih zapremina V_{e1} i V_{e2} ekstrapolacijom linearne dela krivih, na alkalnoj i kiseloj strani dijagrama [14]. Hidroksilni joni, koji se dodaju u toku titracije suspenzije, pre dostizanja V_{e1} reaguju sa H⁺ u rastvoru, vršeći neutralizaciju viška dodate kiseline. Između V_{e1} i V_{e2} hidroksilni joni se vezuju za OH⁻ akceptore na površini bentonitnih čestica, a nakon V_{e2} doprinose povećanju pH vrednosti suspenzije. Ukupna koncentracija površinskih kiselinsko-baznih centara, H_s , izračunata je korišćenjem sledeće jednačine:

$$H_s = [(V_{e2} - V_{e1})_{\text{uzorak}} c_b - (V_{e2} - V_{e1})_{\text{blank}} c_b]/V_0 \quad (4)$$

gde je V_0 – početna koncentracija suspenzije, c_b – koncentracija NaOH.

Indeks bubrenja gline

Indeks bubrenja gline je određen modifikovanom ASTM D-5890 metodom, po sledećem postupku. U menzuri od 50 cm³ u kojoj se nalazi 40 cm³ destilovane vode, pažljivo je dodavano 2 g osušene gline u količini od 0,1 g u toku 20 s. Prah gline je lagano posipan po površini vode, a vreme između dodavanja je bilo 5 min. Kada je dodata sva količina gline, menzura je dopunjena do 50 cm³, spirajući čestice zaostale gline sa zidova menzure. Sistem je ostavljen da stoji 24 h, uz proveravanje da u glini na dnu menzure nije zaostao neki mehur vazduha. Vrednost fronta nabubrele gline, predstavlja indeks bubrenja [8].

Adsorpcija Mn²⁺

Osnovni rastvor Mn²⁺ je napravljen rastvaranjem MnCl₂·4H₂O destilovanom vodom u normalnom sudu

od 100 cm³ pri čemu je koncentracija Mn iznosila 486 mg/dm³. Od osnovnog rastvora su razblaživanjem dobiveni radni rastvori čija je prosečna pH vrednost iznosila 5,49. Rastvori mangana zapremine 50 cm³ i različitih polaznih koncentracija su dovedeni u kontakt sa 0,1 g uzorka bentonite gline u trajanju od 180 min, što je utvrđeno kao vreme kada je postignuta ravnoteža u sistemu. Temperatura je održavana na 20±0,5 °C, a koncentracija mangana u filtratu je određena ICP-OES metodom. Određeni su parametri Langmuir-ove, Freundlich-ove i D-R adsorpcione izoterme, korišćenjem sledećih linearizovanih oblika jednačina.

Linearizovani oblik Langmuir-ove jednačine:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{q_0}{K_L} c_e \quad (5)$$

gde su q_e (mg/g) adsorpcioni kapacitet, c_e (mg/dm³) koncentracija adsorbata u rastvoru, u stanju ravnoteže. Konstanta K_L (dm³/g) jeste Langmuir-ova ravnotežna konstanta, a K_L/q_0 daje teoretski monoslojni saturacioni kapacitet, q_0 . Bezdimenzionalna konstanta R_L naziva se faktor separacije ili ravnotežni faktor koji je definisan jednačinom:

$$R_L = \frac{1}{1 + q_0 c_0} \quad (6)$$

Linearna forma Freundlich-ove adsorpcione izotermе je:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (7)$$

gde je K_F (mg^{1-1/n} dm^{3/n} g⁻¹) Freundlichova konstanta, a n (g/dm³) Freundlich-ov eksponent.

D-R model je korišćen u sledećem obliku:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta [RT \ln(1 + 1/c_e)]^2 \quad (8)$$

gde je q_m (mol/g) maksimalni adsorpcioni kapacitet, a β (mol² J⁻²) koeficijent aktivnosti, koji je u vezi sa srednjom slobodnom energijom adsorpcije E (J/mol) prema jednačini (9).

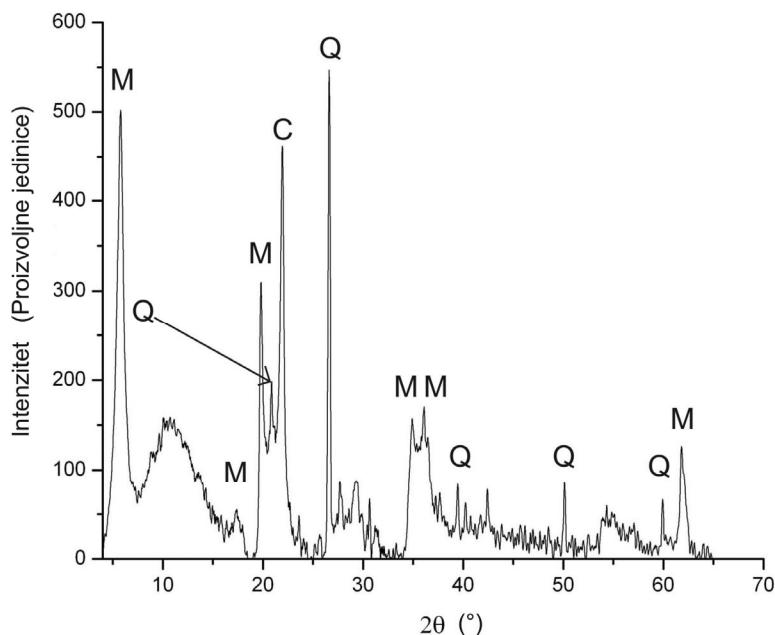
$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (9)$$

REZULTATI I DISKUSIJA

Hemijski sastav ispitivanog bentonita je dat u tabeli 1, kao maseni udeo odgovarajućih oksida. Difraktogram prirodnog bentonita je prikazan na slici 1.

Tabela 1. Sastav prirodnog bentonita
Table 1. Composition of natural bentonite

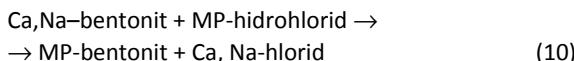
Oksid	ω / mas%
SiO ₂	57,92
Al ₂ O ₃	11,49
MgO	1,46
Fe ₂ O ₃	2,68
CaO	1,21
K ₂ O	2,23
Na ₂ O	1,01
MnO	0,0073



Slika 1. Difraktogram bentonita.
Figure 1. XRD pattern of bentonite.

Analizom difrakcionih maksimuma potvrđeno je prisustvo monmorijonita (M), dok su ostale kristalne faze kvarc (Q) i kristobalit (C).

Kapacitet katjonske izmene za ispitani bentonitni uzorak iznosi 0,547 mol/kg i nešto je manji u odnosu na CEC vrednosti smeiktita (0,80–1,50 mol/kg), što je posledica postojanja neglinjenih minerala, pored monmorijonita [14]. Primenjena metoda titracije rastvorom MP zasniva se na adsorpciji ove boje na česticama gline, zamenujući ireverzibilno prirodno prisutne jone u glini, prema jednačini:



Izmenjivi katjoni i njihov sadržaj u ispitivanom bentonitu su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Sadržaj izmenjivih katjona u bentonitu
Table 2. Content of exchangeable cations in bentonite

Izmenjivi katjon	Sadržaj, mmol/100 g
Ca ²⁺	21,27
Na ⁺	16,01
K ⁺	1,81
Mg ²⁺	2,99

Imajući u vidu da je molekul MP planaran, sa površinom procenjenom na oko 1,30 nm², ista metoda se može primeniti i za određivanje specifične površine gline u vodenoj suspenziji [8]. Za razliku od metoda koje se zasnivaju na adsorpciji gasa i primeni BET jednačine, pri čemu se određuje specifična površina suvog uzorka, metodom MP se određuje površina nabubrele gline u vodenoj suspenziji. Dakle, molekuli MP mogu da uđu u

prostore između slojeva smeiktita, tako da je dobijena vrednost specifične površine zbir spoljašnje i unutrašnje površine, koja postaje merljiva kada glina nabubri u vodi. Molekuli N₂ i stearinske kiseline ne mogu da uđu u interlamelarni prostor, zbog čega je površina dobijena metodom adsorpcije MB znatno veća od vrednosti dobijene BET metodom i adsorpcijom stearinske kiseline, kako je prikazano u tabeli 3.

Tabela 3. Uporedni prikaz specifičnih površina uzorka bentonita, dobijenih različitim metodama

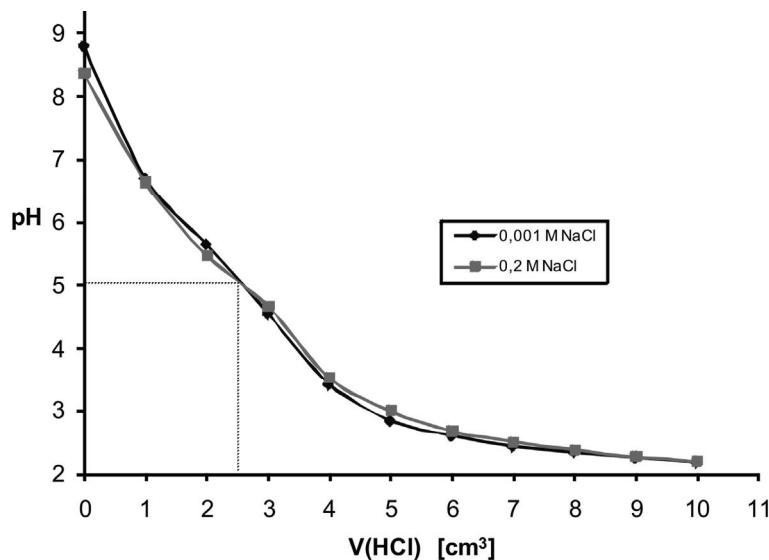
Table 3. Comparative assessment of specific surface area of bentonite sample, obtained by different methods.

Metoda	Specifična površina, m ² /g
Adsorpcija MP	470,1
Adsorpcija N ₂ (BET metoda)	37,8
Adsorpcija stearinske kiseline	25,1

Zagrevanjem gline, u zavisnosti od primjenjenog temperaturnog režima, dolazi do dehidratacije u određenom stepenu. Gubitak adsorbovane vode na temperaturama od 100 do 200 °C utiče na makro, mezo i mikroporoznost gline, kao i na njenu plastičnost [16]. Sadržaj vlage uzorka bentonita je 9,08%. Na temperaturi od 1000 °C dolazi do dehidroksilacije alumosilikatnih slojeva i ireverzibilnog rušenja slojevite strukture, a gubitak mase iznosi 16,10%. Takođe, dolazi i do sinterovanja, čestice postaju veće, pa je smanjena mogućnost za građenje koloida u vodi.

Na slici 2 prikazan je rezultat određivanja PZSE vrednosti bentonita.

Visoka vrednost PZSE (5,01), u odnosu na monmorijonit za koji iznosi oko 3 pH jedinice, ukazuje da u sastavu gline pored monmorijonita kao osnovnog sas-



Slika 2. Određivanje ZPSE vrednosti bentonita potenciometrijskom titracijom.
Figure 2. Determination of PZSE of bentonite by potentiometric titration.

tojka, ima i amorfnih oksida ili hidroksida, koji čak i u maloj količini znatno utiču na povećanje PZSE. Na površini bentonita u suspenziji nalaze se amfoterne hidrosilne grupe, koje mogu da nose odgovarajuće nanelektrisanje u zavisnosti od pH, kao što je prikazano jednačinama (11) i (12).



Na PZSE, pH zavisno površinsko nanelektrisanje bentonita ne zavisi od koncentracije soli.

Na osnovu interpretacije rezultata dobijenih potenciometrijskom titracijom Granovom metodom, dobijene su vrednosti za V_{e1} i V_{e2} i izračunata je ukupna koncentracija površinskih kiselo-baznih centara. Granov dijagram je prikazan na slici 3, a odgovarajuća vrednost H_s je $1,27 \times 10^{-3}$ mol/dm³ suspenzije ili $2,11 \times 10^{-4}$ mol/g bentonita.

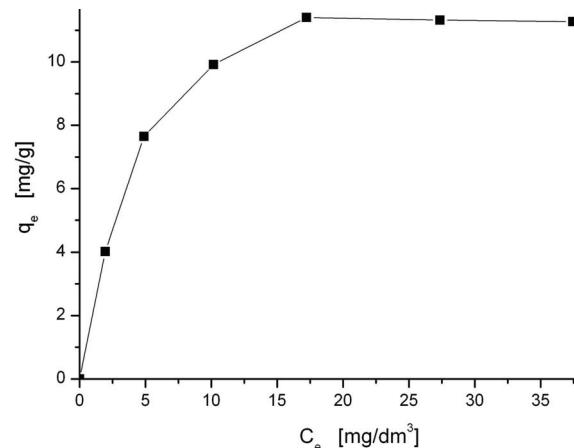
Vrednost indeksa bubreњa gline, koja iznosi $5 \text{ cm}^3/\text{g}$, potvrđuje činjenicu da u sastav bentonita ulazi monmorijonit, koji ima osobinu da vezuje vodu u međulamarnom prostoru i tako povećava svoju zapreminu, tj. bubri.

Adsorpcija mangana bentonitom je prikazana adsorpcionom izotermom (slika 4), pri čemu su eksperimentalni rezultati analizirani Langmuirovim, Freundlich-ovim i D-R teorijskim modelom.

Vrednosti parametara sve tri adsorpcione izoterme su date u tabeli 4.

Langmuirov model se poklapa bolje sa eksperimentalno dobijenom izotermom, u odnosu na Freundlich-ov i D-R model, što ukazuje da se formira monosloj na

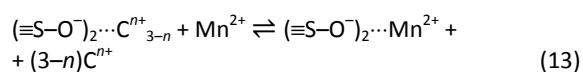
adsorbensu. Vrednost R_L pokazuje da se radi o favorizovanoj adsorpciji, dok vrednost slobodne energije adsorpcije od 12,34 kJ/mol, dobijene analizom D-R modela, ukazuje da je jonska izmena glavni mehanizam uklanjanja Mn²⁺ iz vode.



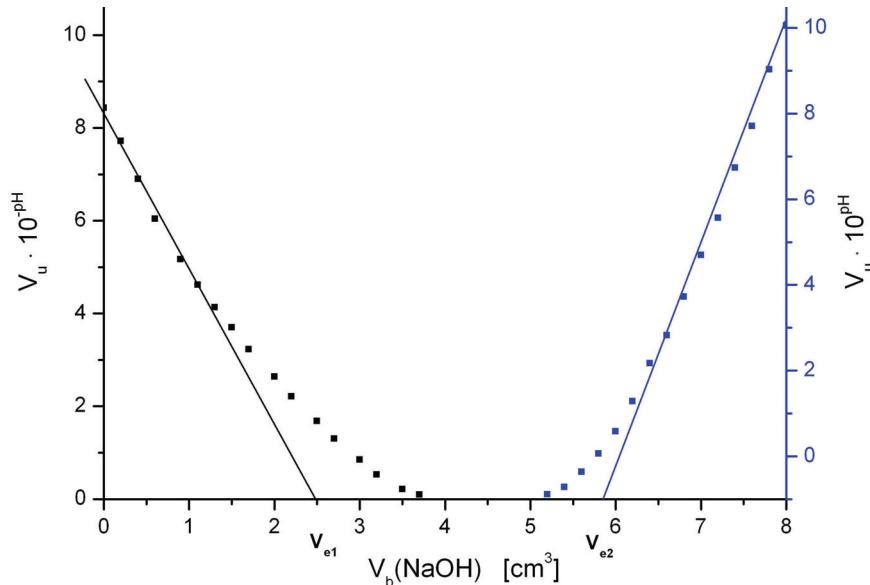
Slika 4. Adsorpciona izoterma Mn²⁺ na bentonitu; pH 5,5±0,2, $c(\text{Mn}^{2+})_{\text{početno}} = 10-60 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Figure 4. Adsorption isotherm of Mn²⁺ adsorption onto bentonite, pH 5,5±0,2, $c(\text{Mn}^{2+})_{\text{initial}} = 10-60 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Model vezivanja mangana građenjem kompleksa sa površinom se može prikazati jednačinom (13), za slučaj kada dolazi do građenja kompleksa sa spoljašnjom sfrom, koja uključuje jonsku izmenu [17]:



gde C predstavlja katjon koji se izmenjuje.



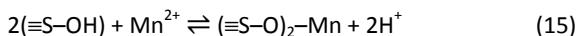
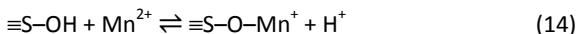
Slika 3. Granov dijagram za potenciometrijsku titraciju suspenzije bentonita.

Figure 3. Gran plot for the potentiometric titration of bentonite suspension.

*Tabela 4. Parametri adsorpcionih izotermi
Table 4. The parameters of adsorption isotherms*

Langmuir				Freundlich				D-R			
$K_L / \text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\alpha_L / \text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$	$q_m / \text{mg g}^{-1}$	R_L	r^2	$K_F / \text{mg}^{1-1/n} \text{ dm}^{3/n} \text{ g}^{-1}$	n	r^2	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	$q_m / \text{mmol g}^{-1}$	r^2	
4,267	0,344	12,41	0,046–0,220	0,998	3,873	2,941	0,925	12,34	0,669	0,944	

Građenje kompleksa sa unutrašnjom sferom predstavljeno je modelom datim jednačinama (14) i (15) i obuhvata oslobođanje vodoničnih jona i promenu pH rastvora.



ZAKLJUČAK

Rezultati ovog istraživanja ukazuju da se ispitivani uzorak bentonita sastoji pretežno od glinenog minerala monmorijonita, a da se kao primese javljaju kvarc i kriptobalit. Usled prisustva monmorijonita, uzorak bentonita bubi u vodi, ima veliku specifičnu površinu, visok kapacitet katjonske izmene, kao i veliki broj kiselobaznih centara na površini. Eksperimentalni rezultati adsorpcije Mn²⁺ su u dobroj saglasnosti sa Langmuir-ovim teorijskim modelom. Glavni mehanizam uklanjanja Mn²⁺ je jonska izmena, a pored toga ostvaruje se vezivanje za površinu građenjem kompleksa sa spoljašnjom i unutrašnjom sferom. Vrednost teorijskog monoslojnog saturacionog kapaciteta je 12,41 mg/g, što ukazuje da se bentonit može efikasno koristiti kao sorbent za uklanjanje teških metala iz vodenih sistema.

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen uz finansijsku podršku Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, u okviru projekta TR19031 pod nazivom: „Razvoj elektrohemski aktivnih mikrolegiranih i strukturno modifikovanih kompozitnih materijala”, na čemu su autori posebno zahvalni.

LITERATURA

- [1] N.P. Jović-Jovičić, A.D. Milutinović-Nikolić, I.A. Gržetić, P.T. Banković, B.Ž. Marković, D.M. Jovanović, Uticaj modifikacije na strukturalna, teksturalna i adsorpciona svojstva bentonita, Hem. Ind. **62** (2008) 131–137.
- [2] M.G. da Fonseca, M.M. de Oliveira, L.N.H. Arakaki, Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, J. Hazard. Mater. **B137** (2006) 288–292.
- [3] S. Wang, Y. Dong, M. He, L. Chen, X. Yu, Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions, Appl. Clay Sci. **43** (2009) 164–171.
- [4] G. Newcombe, D. Dixon, Interface science in drinking water treatment, Elsevier, London, 2006.
- [5] V.S. Cvetkovic, M.M. Purenovic, J.N. Jovicevic, Manganese removal from water by magnesium enriched kaolinite-bentonite ceramics, Desalin. Water Treat. **24** (2010) 202–209.
- [6] Y.C. Sharma, Uma, S.N. Singh, Paras, F. Gode, Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters, Chem. Eng. J. **132** (2007) 319–323.
- [7] Lj. Kostić-Gvozdenović, M. Todorović, R. Petrović, Praktikum iz tehnologije keramike, TMF, Beograd, 2000.
- [8] Y. Yukselen, A. Kaya, Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils, Eng. Geol. **102** (2008) 38–45.
- [9] J.C. Santamarina, K.A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, Specific surface: determination and relevance, Can. Geotech. J. **39** (2002) 233–241.
- [10] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, 1999.
- [11] S. Kaufhold, R. Dohrmann, M. Klinkenberg, S. Siegessmund and K. Ufer, N₂-BET specific surface area of bentonites, J. Colloid Interface Sci. **349** (2010) 275–282.
- [12] M. A. Rahman, S. K. Basu, A. Roychoudhury, A. K. Ghosh, Comparison of methods of determination of specific surface area using samples of cupric oxide, ferric oxide, and alumina powders, J. Colloid Interface Sci. **85** (1982) 452–456.
- [13] M. Pansu, J. Gautheyrou, Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods, Springer-Verlag, Heidelberg, 2006.
- [14] Q. Du, Z. Sun, W. Forsling, H. Tang, Acid–Base Properties of Aqueous Illite Surfaces, J. Colloid Interface Sci. **187**(1) (1997) 221–231.
- [15] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Elsevier, 2006.
- [16] D.L. Sparks, Environmental Soil Chemistry, Academic Press, 2003.
- [17] M.K. Doula, Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite Fe oxide system, Water Res. **40** (2006) 3167–3176.
- [18] M. Purenović, Reakcije u čvrstim telima in a njihovoj površini, SKC, Niš, 1994.

SUMMARY**PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BENTONITE AND ITS APPLICATION FOR Mn²⁺ REMOVAL FROM WATER**

Marjan S. Ranđelović¹, Milovan M. Purenović¹, Aleksandra R. Zarubica¹, Igor D. Mladenović², Jelena M. Purenović³, Milan Z. Momčilović¹

¹*Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Niš, Niš, Serbia*

²*Faculty of Economics, University of Niš, Niš, Serbia*

³*Faculty of Electronic Engineering, University of Niš, Niš, Serbia*

(Scientific paper)

Bentonite is mainly composed of clay minerals from the smectite group, therefore it has a well developed and chemically active surface area and high cation exchange capacity. Moreover, an interlayer space of smectite has unusual hydration properties, which are manifested through swelling of bentonite in water. These properties make bentonite a commonly used raw material in chemistry and industry, and it is very important in environmental protection and water treatment as an effective sorbent of heavy metals. The results of X-ray diffraction, cationic exchange capacity, specific surface area, acid-base properties of the surface and the swelling index showed that the bentonite sample contains mostly montmorillonite. The aim of this study was to test the efficacy of bentonite in the removal of Mn²⁺ from aqueous systems. The experimental results of Mn²⁺ adsorption on the bentonite were interpreted by Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich adsorption isotherms. The adsorption isotherm studies indicate that the adsorption of Mn²⁺ follows Langmuir isotherm very well. Theoretical monolayer saturation capacity according to Langmuir model was 12.41 mg/g. The removal of Mn²⁺ is achieved by an ion exchange mechanism with naturally occurring cations in bentonite, as well as by forming the inner- and outer-sphere complexes with bentonite surface.

Keywords: Bentonite • Clay minerals • Manganese removal • Adsorption