

STRUKTURA BENTONITNOG PRAHA AKTIVIRANOG HLOROVODONIČNOM KISELINOM

Zoran Petrović¹, Ana Đokić¹, Tatjana Botić², Sabina Begić³, Dragana Kešelj¹, Milena Milovanović¹

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Karakaj 34A, 75400 Zvornik, Bosna i Hercegovine, zoran.petrovic@tfzv.ues.rs.ba

²Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Bulevar vojvode Stepe Stepanovića 73, 78000 Banja Luka, Bosna i Hercegovina

³Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina

SAŽETAK

Domaća bentonitna glina (lokalitet Šipovo, Republika Srpska, BiH) odlikuje se dobrim strukturalnim, teksturalnim i morfološkim karakteristikama, te ima mogućnost široke industrijske primjene. Literaturna istraživanja su pokazala da se karakteristike ove gline mogu poboljšati različitim metodama modifikacije, a nakon toga koristiti u komercijalne svrhe. Cilj ovog rada je bio da se analiziraju promjene površinskih karakteristika bentonitnog praha nastale aktivacijom sa 8 %-nim rastvorom hlorovodonične kiseline (HCl) na temperaturi 95 °C. Udio montmorilonita u bentonitnom prahu je veoma visok i iznosi 92 % m/m, a njegova BET površina 82,04 m²/g. Za utvrđivanje efekata aktivacije bentonitnog praha korištene su sljedeće metode ispitivanja: rendgenska difraktometrija praha (XRPD), niskotemperaturna adsorpcija azotom (BET metoda), skenirajuća elektronska mikroskopija u sprezi sa energetske disperzivnom spektrometrijom (SEM/EDS) i metoda infracrvene spektroskopije (FTIR). Metodom XRPD u bentonitnom prahu prije i poslije aktivacije detektovane su kristalne faze montmorilonita, nontronita i kvarca, a metodama SEM/EDS utvrđeno je da je aktivacijom došlo do smanjenja dimenzija čestica, neznatnog povećanja udjela SiO₂, te smanjenja udjela Al₂O₃ i Fe₂O₃. Na snimljenim FTIR spektrima uočene su trake koje ukazuju na prisustvo smektitске grupe glina, koje su identifikovane i XRPD metodom. Rezultati BET metode su pokazali da je aktivacijom bentonitnog praha došlo do znatnog povećanja specifične površine (316,25 m²/g).

Ključne riječi: bentonitni prah, aktivacija hlorovodoničnom kiselinom, strukturni sastav, teksturalne karakteristike, morfološke karakteristike.

UVOD

Bentonitne gline nastaju razlaganjem vulkanskih tufova sa glavnim mineralom montmorilonitom, koji pripada grupi slojevitih silikata tipa 2:1. Osnovnu strukturu montmorilonita - Al₂[(OH)₂Si₄O₁₀]·nH₂O čine tetraedarski slojevi nastali međusobnim povezivanjem tetraedara sa Si⁴⁺ jonom u centru i O²⁻ jonom u rogljevima i oktaedarski slojevi nastali povezivanjem tetraedara sa Al³⁺ jonom i Mg²⁺ jonom u centru i 6 OH⁻ u uglovima. Međuslojni prostori se mogu popunjavati jonima ili molekulima alkalija, zemnoalkalija, vode ili rastvaračima, organskim katjonima ili organskim tečnim materijama. Montmorilonit posjeduje velike vrijednosti kapaciteta jonske izmjene. Pored montmorilonita u strukturi bentonita su prisutni i drugi minerali, kao što su: feldspat, kaolinit, biotit, ilit, kvarc, kalcit i dr. (Murray, 2007; Jović-Jovičić i sar., 2008). Površinske osobine minerala gline zavise od različitih faktora, a neki od njih su: hemijski sastav, priroda površinskih atoma, naelektrisanje slojeva, vrste izmjenjivih katjona, postojanje defektnih mjesta u strukturi i dr. (Bergaya, Theng, & Lagaly, 2006).

U zavisnosti od dominantnih izmjenljivih katjona postoji Ca-bentonit i Na-bentonit. U svijetu postoje znatno veće količine kalcijumovog bentonita i manje količine natrijumovog bentonita, različitog kvaliteta, odnosno mineraloškog i hemijskog sastava. Hemijski sastav bentonita zavisi od nalazišta, a najveći udio imaju oksidi SiO₂ i Al₂O₃, od čijeg sadržaja zavisi kvalitet i njegova

primjena, dok je sadržaj ostalih oksida (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O) znatno manji. Bentonit je najvažniji čvrsti materijal sa prirodnim mezoporama. Izvor poroznosti najvećim dijelom potiče od montmorilonita, a najveći uticaj imaju mikropore i mezopore, a sadržaj makropora je zanemarljiv.

Zbog svoje poroznosti, slojevite strukture i sastava, te mogućnosti modifikacije različitim postupcima bentoniti imaju veoma široku primjenu. U cilju primjene bentonita u adsorpcionim procesima vrši se modifikacija istog različitim postupcima, a neki od njih su: mehanički, termički i hemijski, pilarenje, te razne organomodifikacije. Postupak aktivacije se izvodi miješanjem bentonitnog praha u odgovarajućem rastvoru kiseline na definisanoj temperaturi i vremenu kontakta. Efekti aktivacije se ogledaju u promjeni strukture, hemijskog sastava, poroznosti, specifične površine, površinske kiselosti i adsorpcionih karakteristika. Stepenn promjene, odnosno sastav i karakteristike aktiviranog bentonita zavise od parametara aktivacije (koncentracija i tip kiseline, vrijeme kontakta, temperature aktivacije, te odnos kiselina : bentonit), faznog i hemijskog sastava, te načina pripreme prirodnog bentonita za aktivaciju. Još uvijek se aktivacija bentonita najviše izvodi različitim koncentracijama neorganskih kiselina (sumporne i hlorovodonične kiseline), te alkalija (natrijum hidroksid).

Objavljen je i prezentovan veliki broj radova o kiselinskoj aktivaciji bentonita različitog mineraloškog i hemijskog sastava sa ležišta širom svijeta, aktiviranih HCl i H_2SO_4 pri različitim parametrima aktivacije (Bendou, & Amrani, 2014; Quiao et al., 2020; Jock, Zaini, Surajudeen Aliyu, & Omeiza, 2019; Petrović i sar., 2014; Petrović, Petrović, Dugić, Penavin-Škundrić, & Bodiroža, 2017; Pavar, Bajaj, & Lee, 2016), kao i ostvarenim efektima dobijenih primjenom fizičko-hemijskih i savremenih metoda ispitivanja (XRPD, DTA, DTG, FTIR, SEM/EDS, BET, i dr.). U Republici Srpskoj postoji znatna količina kvalitetnog kalcijumovog bentonita, te proizvodnja alkalno aktiviranog bentonita za različite komercijalne namjene. Vršena su laboratorijska istraživanja mogućnosti primjene domaćih prirodnih bentonita nakon aktivacije za eventualnu primjenu: u procesima rafinacije hidrokrekovanih i mineralnih baznih ulja, za bijeljenja jestivih biljnih ulja, uklanjanja tekstilnih boja i dr. Aktivacija uzoraka prirodnog bentonita vršena je različitim koncentracijama (8 % m/m, 20 % m/m) HCl i H_2SO_4 (Petrović i sar., 2012; Petrović, Maksimović, Begić, & Knezić, 2016). U okviru širih istraživanja proučavani su efekti aktivacije prirodnog bentonita sa različitih domaćih ležišta, te upoređivani su sa efektima komercijalnih aktivnih glina i komercijalne zemlje za bijeljenje različitih mineralnih i jestivih ulja, uticaj količine montmorilonita u bentonitu, kao i uticaj dodatka aktivnog uglja na adsorpcione karakteristike kiselinom aktiviranog bentonita.

MATERIJALI I METODE RADA

Materijali

Za eksperimentalni dio ovog rada korišteni su slijedeći materijali: bentonitni prah (BPA) sa sadržajem montmorilonita od 92 % m/m i sadržajem vlage od 10 % m/m firme „Bentoprodukt“ Šipovo (Republika Srpska, BiH), 8 % m/m rastvor hlorovodonične kiseline (HCl), 2 % m/m $\text{Ca}(\text{OH})_2$, komercijalna zemlja za bijeljenje (KZ), te reagensi i hemikalije potrebni za karakterizaciju bentonitnog praha prije (BPA) i poslije aktivacije (ABPA), te komercijalne zemlje, propisani standardizovanim metodama ispitivanja.

Metode rada

U ovom radu dat je dio istraživanja vezan za mogućnost primjene domaćeg bentonita za bijeljenje jestivih biljnih ulja domaće proizvodnje (efekti aktivacije 8 % HCl). Bentonitni prah sa 92 % montmorilonita je aktiviran 8 % m/m HCl , a zatim je nizom metoda izvršena karakterizacija bentonitnog praha prije (BPA) i poslije aktivacije (ABPA), te komercijalne zemlje (KZ).

Aktivacija bentonitnog praha 8 % m/m HCl

Uzorak bentonitnog praha (BPA) je prethodno žaren 2h na temperaturi od 450°C , a zatim aktiviran u laboratorijskim uslovima pri sljedećim parametrima: temperatura 95°C , vrijeme aktivacije 3 h, sredstvo za aktivaciju 8 % m/m HCl , te odnos bentonitnog praha i HCl = 1:5. Zatim je izvršena filtracija na *Büchner*-ovom lijevku, te ispiranje aktiviranog bentonita vodom i 2 % m/m

rastvorom Ca(OH)₂ u cilju neutralizacije do vrijednosti pH od 4-5. Aktivirani bentonitni prah (ABPA) suši se 2 h na temperaturi od 110°C, a nakon mljevenja prosije kroz sita veličine otvora od 160 μm i 100 μm.

Rendgenska difraktometrija praha (XRPD)

Rendgenska difraktometrija praha (XRPD) je nedestruktivna metoda koja se koristi za identifikaciju materijala, tj. određivanje faznog sastava ispitivanog materijala. Ovom metodom se utvrđuje struktura materijala, kvalitativni i kvantitativni fazni sastav, greške u kristalnoj strukturi i dr. Prednosti metode XRPD su: jednostavna priprema uzorka, relativno kratko vrijeme trajanja analize, dobra preciznost dobijenih rezultata, a ispitivani uzorak se može koristiti i za druge metode.

Rendgenska difraktometrija praha (XRPD) uzoraka bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA), te komercijalne zemlje (KZ) urađena je na višenamjenskom *Rigaku Smartlab X-ray difraktometru*, a kristalne faze su identifikovane korišćenjem *Rigaku PDXL 2.0* softvera (sa ICDD PDF-2 2016 bazom podataka).

Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR) je nedestruktivna metoda analize koja se dosta primjenjuje u kombinaciji sa drugim metodama (npr. XRPD) za dobijanje dodatnih informacija o strukturi i sastavu ispitivanih materijala, a posebno glina i glinenih minerala. Snimljeni FTIR spektri daju uvid u strukturu minerala, razliku molekula vode od strukturnih hidroksilnih grupa, te o prisustvu kristalnih i amorfni nečistoća. Pripremljeni uzorci bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA), te komercijalne zemlje (KZ) snimljeni su na infracrvenom spektrofotometru, *Shimadzu, IRAffinity 1S*, ATR metodom (*MIRacle 10*). Opseg talasnih brojeva je 4000 – 500 cm⁻¹.

Metoda niskotemperaturne adsorpcije azotom (BET metoda)

Za primjenu nekog materijala kao adsorbenta u različitim adsorpcionim procesima ključne su njegove teksturalne karakteristike, koje se određuju metodom niskotemperaturne adsorpcije azotom (-196°C). Snimanjem uzoraka adsorbenata dobiju se odgovarajuće adsorpcione izoterme, a svaki tip je određen u odnosu na veličinu pora i karakter površine istih. Poznato je da prema *Brunaueru* postoji 5 tipova adsorpcionih izoterma, a prema IUPAC klasifikaciji 6 tipova. Oblik histerezisne petlje na adsorpcionoj izotermi ukazuje na teksturu ispitivanog materijala, odnosno adsorbenta (Rouquerol, Rouquerol, & Singh, 1999).

Teksturalne karakteristike uzoraka bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA), te komercijalne zemlje (KZ) određene su metodom niskotemperaturne adsorpcije azota (BET) na uređaju *Micromeritics ASAP 2010*. Ovom metodom se dobiju vrijednosti parametara porozne strukture, kao što su: specifična površina, ukupna zapremina pora, zapremina i površina mikropora, te raspodjela pora po prečnicima i dr.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetske disperzivnom spektrometrijom (EDS)

Morfološka (površinska) struktura materijala (reljef, oblik, veličina i kompaktnost) može se ispitati savremenim mikroskopskim metodama, kao što su transmisiona i elektronska skenirajuća mikroskopija. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) se zasniva na pobuđivanju signala različitog karaktera na površinu uzorka, koja je osvijetljena snopom primarnih elektrona. Ovo je nedestruktivna metoda namijenjena za identifikaciju i kvantitativnu raspodjelu hemijskih elemenata, primjenom elektronskog snopa mikroskopa kojim se bombarduje ispitivani uzorak u izabranim regionima istog.

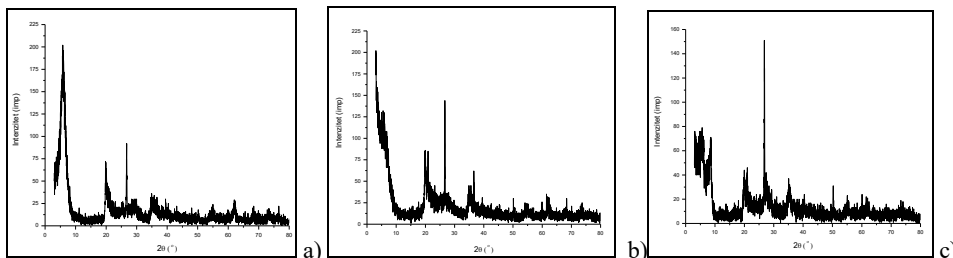
Morfološka karakterizacija uzoraka bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA), te komercijalne zemlje (KZ) urađena je na elektronskom mikroskopu *JEOL-JSM-6460LV* (Japan) pri rezoluciji od 3-4 nm, te uvećanju 500-3000 puta. Uzorci su napareni zlatom pomoću uređaja *BAL-TEC SCD 005*, strujom od 30 mA, sa udaljenosti od 50 mm tokom 180 s. Mikro-elementarna

analiza urađena je energetski disperzionom spektrometrijom (EDS) upotrebom *Noran System Six 200* analizatora (detekcija elemenata $Z \geq 5$, granica detekcije $\sim 0,1\%$ m/m, rezolucija 126 eV).

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati XRPD analize

Na slikama 1.a i 1.b prikazani su difraktogrami bentonitnog praha prije i poslije aktivacije 8 % m/m rastvorom HCl (BPA, ABPA), a na slici 1.c komercijalne zemlje (KZ).

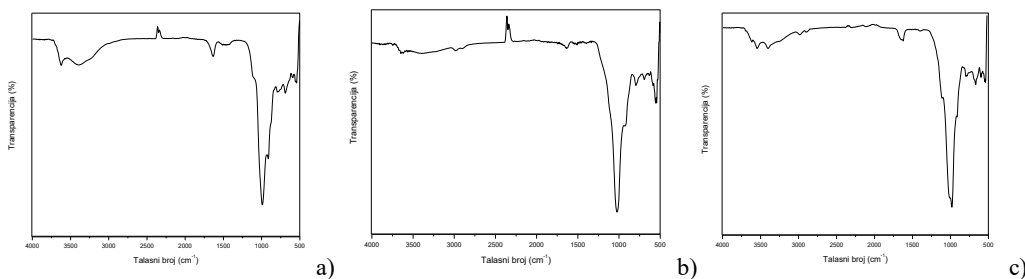


Slika 1. Difraktogrami uzoraka: a) BPA, b) ABPA, c) KZ.
Figure 1. Difractograms of samples: a) BPA, b) ABPA, c) KZ.

Na osnovu dobijenih vrijednosti intenziteta I (imp) i međuplosnih rastojanja d (Å) na prikazanim difraktogramima, te upoređivanjem sa literaturnim podacima i ICDD standardima, u uzorcima bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA) detektovane su kristalne faze bentonita (glina smektitske grupe montmorilonita (PDF#13-0135)), nontronita (PDF#29-1497)) i kvarca (PDF#79-1906). Analizom difraktograma komercijalne zemlje za bijeljenje (slika 1.c) pored faza smektita i kvarca detektovani su pikovi karakteristični za filosilikatne minerale, paligorskite (PDF#31-0783).

Rezultati FTIR analize

Na slikama 2. a i b prikazani su FTIR spektri bentonitnog praha prije i poslije aktivacije 8% m/m rastvorom HCl (BPA, ABPA) a na slici 2.c komercijalne zemlje (KZ).

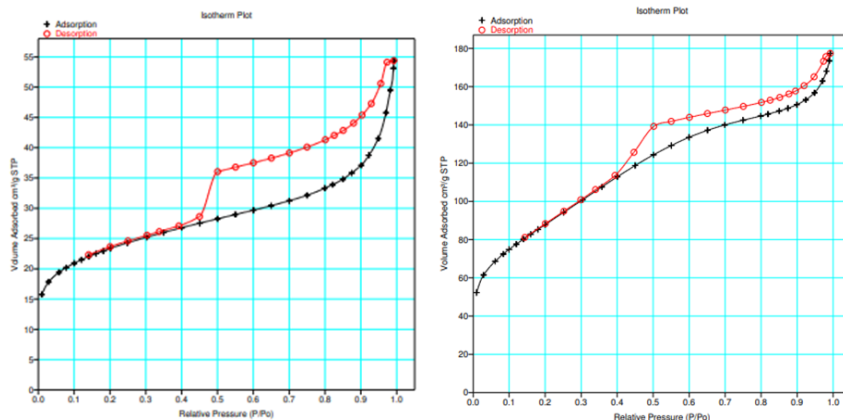


Slika 2. FTIR spektri uzoraka: a) BPA, b) ABPA, c) KZ.
Figure 2. FTIR spectrum of samples: a) BPA, b) ABPA, c) KZ.

Prikazani FTIR spektri pokazuju trake karakteristične za prisustvo smektitske grupe glina. Traka na $\sim 3620 \text{ cm}^{-1}$ je karakteristična za istežuće vibracije OH grupa koje su koordinisane oktaedarskim Al^{3+} katjonom, dok trake na ~ 3400 i 1630 cm^{-1} potiču od istežućih i savijajućih OH vibracija iz vode (H_2O). Apsorpcione trake u oblasti $1020\text{-}990 \text{ cm}^{-1}$ potiču od istežućih Si-O i Si-O-Si vibracija, dok traka na $\sim 915 \text{ cm}^{-1}$ odgovara Al-Al-OH savijajućim vibracijama. Trake na ~ 680 i 550 cm^{-1} su posljedica Si-O i Al-O-Si vibracija. Široka traka (dublet) u opsegu $\sim 790\text{-}770 \text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisustvo kvarca.

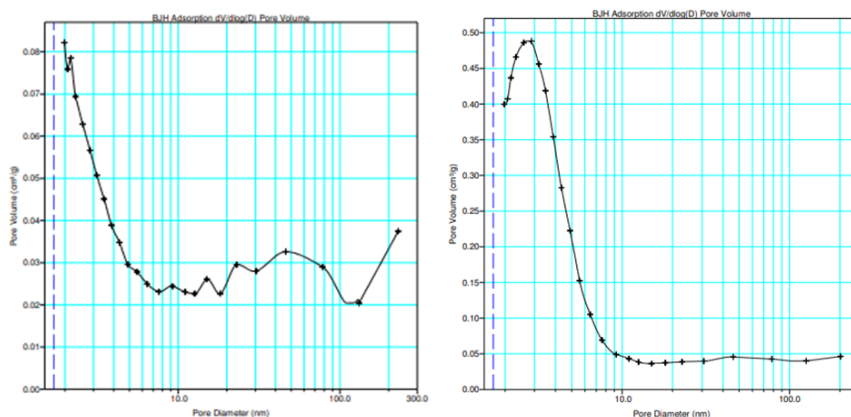
Niskotemperaturna adsorpcija azotom (BET metoda)

Teksturalne karakteristike uzoraka bentonitnog praha prije i poslije aktivacije 8 % m/m rastvorom HCl (BPA, ABPA), te komercijalne zemlje (KZ) određene su metodom niskotemperaturne adsorpcije azota (BET) na uređaju Micromeritics ASAP 2100, a njihove adsorpcione izoterme date su na slici 3. Adsorpcione izoterme uzoraka bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA) su Tipa IIb i karakteristične su za mezoporozne materijale sa porama u obliku pukotina i histerezisnom petljom tipa H3, koja ukazuje na kapilarnu kondenzaciju u mezoporoznoj strukturi pri višeslojnoj adsorpciji (Lowel, Shields, Thomas, & Thommes, 2004).



Slika 3. Adsorpcione izoterme uzoraka BPA i ABPA.
Figure 3. Adsorption isotherm of samples BPA and ABPA.

Raspodjela pora je određena *Barett-Joyner-Halenda* metodom (BJH) (Barett, Joyuner, & Halenda, 1951) i prikazana na slici 4.



Slika 4. BJH raspodjela pora uzoraka BPA i ABPA.
Figure 4. BJH pore distribution of samples BPA and ABPA.

U Tabeli 1. date su teksturalne karakteristike bentonitnog praha prije i poslije aktivacije 8 %-nim rastvorom HCl (BPA, ABPA) i komercijalne zemlje (KZ).

Može se zaključiti da je procesom aktivacije bentonitnog praha 8 % m/m HCl došlo do povećanja specifične površine 3,86 puta, smanjenja zapremine (37,21%) i površine mikropora (19,04%), te smanjenja prosječnog prečnika pora (7,82%). Povećanje specifične površine imalo je uticaj na znatno povećanje adsorpcionog kapaciteta aktiviranog bentonita (vrijednost za prirodni bentonit iznosi oko 55 cm³/g, a za aktivirani bentonit 180 cm³/g). Specifična površina aktiviranog

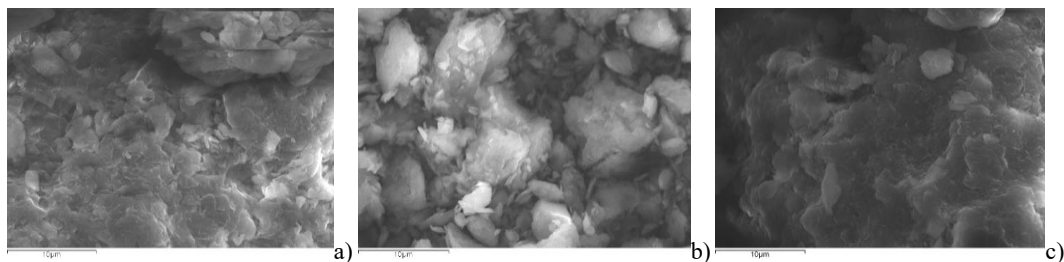
bentonita (ABPA) je 1,85 puta veća od specifične površine komercijalne zemlje (KZ). Međutim, zapremina mikropora i površina mikropora, kao i prosječan prečnik pora aktiviranog bentonita (ABPA) su manji 2,49 puta, 1,96 puta, te 2,74 puta od komercijalne zemlje (KZ).

Tabela 1. Teksturalne karakteristike uzoraka BPA, ABPA i KZ.
 Table 1. Textural characteristic of samples BPA, ABPA and KZ.

Teksturalne karakteristike / Textural characteristic	BPA	ABPA	KZ
Specifična površina (SP_{BET}), m^2/g / Specific surface	82,04	316,28	170,61
Konstanta (C_{BET}) / Constant (C_{BET})	1575,87	117,53	357,52
Zapremina mikropora (V_{up}), cm^3/g / Total micropore volume (V_{up}), cm^3/g	0,013310	0,008358	0,020798
Površina mikropora (P_{up}), m^2/g / Micropore surface (P_{up}), m^2/g	29,99	24,28	47,64
Spoljašnja specifična površina (SP_{ext}), m^2/g / External specific surface (SP_{ext}), m^2/g	52,05	292,00	112,97
Prosječan prečnik pora (d_p), nm / Mean pore diameter (d_p), nm	3,4523	3,1822	9,4591

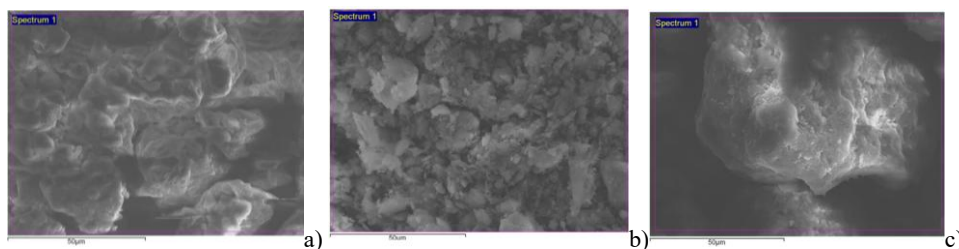
Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom metodom (SEM/EDS)

Mikrografija ispitivanih uzoraka bentonitnog praha prije i poslije aktivacije 8 % m/m rastvorom HCl (BPA, ABPA), te komercijalne zemlje za bijeljenje (KZ) snimljene su elektronskim mikroskopom JEOL-JSM-6460LV sa uvećanjem od 500-3000 puta. Na slici 5. prikazani su SEM mikrografije ovih uzoraka sa uvećanjem od 3000 puta.



Slika 5. SEM mikrografije uzoraka sa uvećanjem od 3000x: a) BPA; b) ABPA; c) KZ.
 Figure 5. SEM micrograph of samples with a magnification of 3000 times: a) BPA; b) ABPA; c) KZ.

Mikro-elementarna analiza (EDS) u izabranim regionima uzoraka BPA, ABPA i KZ pri uvećanju 1000x urađena je primjenom analizatora *Noran System Six 200* (spektri na slici 6.), a u tabeli 2. udio oksida u istim.



Slika 6. Mikroelementarna EDS analiza uzoraka sa uvećanjem od 1000x: a)BPA; b)ABPA; c) KZ.
 Figure 6. Microelemental EDS analysis of samples with a magnification of 1000 times: a)BPA; b)ABPA; c) KZ.

Tabela 2. Udio oksida u uzorcima BPA, ABPA i KZ.
 Table 2. The ratio of oxides in the samples BPA, ABPA i KZ.

Oznaka uzorka/ Sample	Udio, % m/m					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O
BPA	79,04	16,01	2,96	0	1,94	0
ABPA	86,17	11,89	1,61	0,98	0	0
KZ	88,32	0	2,85	0	7,43	1,4

Rezultati EDS analize pokazuju da je aktivacijom bentonitnog praha došlo do promjene udjela oksida: povećanje udjela SiO₂ (9,02 %), smanjenja udjela Al₂O₃ (25,73 %), Fe₂O₃ (45,61 %). U bentonitnom prahu (BPA) prije aktivacije EDS metodom nisu detektovani oksidi TiO₂ i K₂O, a poslije aktivacije (ABPA) oksid TiO₂. Komercijalna zemlja (KZ) sadrži neznatno veći udio SiO₂ i udio Fe₂O₃ od udjela istih u bentonitnom prahu nakon aktivacije (2,50 %, odnosno 77,02 %). Oksid Al₂O₃ nije detektovan u izabranim regionima uzorka komercijalne zemlje, a udio CaO je znatno veći od udjela u bentonitnom prahu nakon aktivacije 8 % HCl.

ZAKLJUČCI

Aktivne gline i zemlje za bijeljenje na bazi alumosilikata, zbog pogodnog faznog i hemijskog sastava, fizičko-hemijskih, teksturalnih i morfoloških karakteristika imaju širok spektar primjene u različitim granama industrije, a posebno u proizvodnji mineralnih i jestivih biljnih ulja.

Za bijeljenje jestivih ulja u firmi „Bimal“ Brčko, BiH koriste se komercijalne uvozne zemlje za bijeljenje, a istovremeno Republika Srpska raspolaže sa relativno velikim zalihama kvalitetnog kalcijumovog bentonita, koji se može modifikovati neorganskim kiselinama (H₂SO₄, HCl) i eventualno primjenjivati kao sredstvo za bijeljenje u proizvodnji jestivih ulja.

Metodom XRPD u uzorcima bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA) detektovane su kristalne faze bentonita (glina smektitske grupe montmorilonita (PDF#13-0135)), nontronita (PDF#29-1497)) i kvarca (PDF#79-1906). U uzorku komercijalne zemlje pored faza smektita i kvarca detektovani su pikovi karakteristični za paligorskit (PDF#31-0783). Rezultati FTIR analize bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA), te komercijalne zemlje (KZ) su potvrdili rezultate faznog sastava dobijene XRPD metodom. Aktivacijom domaćeg bentonitnog praha (udio montmorilonita od 92 %) 8 % m/m HCl dobija se aktivirani bentonit znatno veće specifične površine (3,86 puta) i adsorpcionog kapaciteta (3,27 puta), ali i nešto manje površine i zapremine mikropora, kao i veličine čestica. Specifična površina aktiviranog bentonita (ABPA) je 1,85 puta veća od specifične površine komercijalne zemlje za bijeljenje (KZ), ali je istovremeno manja površina mikropora (1,96 puta), zapremina mikropora (1,56 puta) i prosječan prečnik pora (2,74 puta). Adsorpciona izoterma aktiviranog bentonitnog praha (ABPA) je tipa IIB i histerezisna petlja tipa H3 ukazuju da isti predstavlja čvrstu poroznu supstancu, sa velikom specifičnom površinom i porama u obliku pukotina. Mikrografija uzoraka bentonitnog praha prije i poslije aktivacije (BPA, ABPA i KZ) je pokazala da je aktivacijom došlo do smanjenja veličina čestica, kao i da je veličina čestica KZ veća od veličina čestica ABPA. Metodom EDS je ustanovljeno da je aktivacijom bentonitnog praha (BPA) došlo do povećanja udjela SiO₂, te smanjenja udjela Al₂O₃ i Fe₂O₃. Odnos oksida SiO₂/Al₂O₃, te SiO₂/Fe₂O₃ u bentonitnom prahu prije aktivacije (BPA) iznosi 4,96, odnosno 26,71, a poslije aktivacije (ABPA) 7,24, odnosno 53,52. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da se aktivacijom bentonitnog praha znatno poboljšale adsorpcione karakteristike istog. Adsorpcione karakteristike aktiviranog bentonitnog praha 8 % m/m HCl (ABPA) biće ispitane u procesu bijeljenja jestivih biljnih ulja u laboratorijskim uslovima, a efekti bijeljenja će biti upoređivani sa efektima komercijalne zemlje za bijeljenje (KZ). Ako efekti bijeljenja bentonitnim prahom aktiviranim 8 % m/m HCl budu približno jednaki ili veći od efekata bijeljenja uvoznom komercijalnom zemljom (KZ) istraživanja će biti nastavljena u poluindustrijskim uslovima.

LITERATURA

- Barret, E.P., Joyner, L.G., & Halenda, P.P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380.
- Bendou, S., & Amrani, M. (2014). Effect of Hydrochloric Acid on the Structural of Sodic-Bentonite Clay. *Journal of Minerals and Materials characterization and Engineering*, 2, 404-413.
- Bergaya, F., Theng, S., & Lagaly, G. (2006). General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In Bergaya, F., Theng, B.K.G., & Lagaly, G. *Handbook of Clay Science, Vol. 1*, (pp 1-18). Amsterdam: Elsevier.
- Jock, A.A., Zaini, M.A.A., Surajudeen, A., Aliyu, El-N.U., & Omeiza, A.U. (2019). Surface modification of low – cost bentonite adsorbents –A review. *Particulate Science and Technology* 37, 55, 538-549.
- Jović-Jovičić, N.P., Milutinović-Nikolić, A.D., Gržetić, I.A., Banković, P.T., Marković, B.Ž., & Jovanović, D.M. (2008). *Hemijska industrija* 62 (3), 131-137.
- Lowel, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., & Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Dordecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers.
- Murray, H.H. (2007). *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Caolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Amsterdam: Elsevier B.V., First Edition.
- Pavar, R.R., Bajaj, H.C., & Lee, S.M. (2016). Activated bentonite as a low –cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb (II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 34, 213-223.
- Petrović, R., Petrović, Z., Dugić, P., Penavin-Škundrić, J., & Bodiroža, D. (2017). Uklanjanje tekstilne boje iz vodenog rastvora upotrebom bentonita. U *Zborniku radova sa XII Simpozijumom „Savremene tehnologije i privredni razvoj“* (str. 172-180). Leskovac: Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu.
- Petrović, R.Z., Dugić, T.P., Aleksić, M.V., Botić, T.T., Kojić, N.B., & Petrović, R.R. (2012). Uticaj kiselinom aktiviranog bentonita na oksidacionu stabilnost hidrokrekovanih baznih ulja. *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske (GHTERS)*, 7, 33-40.
- Petrović, Z., Dugić, P., Aleksić, V., Begić, S., Sadadinović, J., Mičić, V., & Kljajić, N. (2014). Composition, structure and textural characteristic of domestic acid activated bentonite. *Contemporary materials* 5, 133-139.
- Petrović, Z., Maksimović, R., Begić, S., & Knezić, N. (2016). Primjena hemijski aktiviranog domaćeg bentonita za bijeljenje jestivih biljnih ulja. U *Zborniku XI Konferencije hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske* (str. 225-234). Banja Luka: Tehnološki fakultet Univerziteta u Banjoj Luci.
- Quiao, Z., Liu, Z., Zhang, S., Yang, Y., Wu, Y., Liu, L., & Liu, Q. (2020). Purification of montmorillonite and the influence of the purification method on textural properties. *Applied Clay Science* 18, 1-8.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Singh, K.S.W. (1999). *Adsorption by powders and Porous Solids*. San Diego: Academic Press.

STRUCTURE OF BENTONITE POWDER ACTIVATED BY HYDROCHLORIC ACID

Zoran Petrović¹, Ana Đokić¹, Tatjana Botić², Sabina Begić³, Dragana Kešelj¹, Milena Milovanović¹

¹University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Karakaj 34A, 75400 Zvornik, Bosnia and Herzegovina, zoran.petrovic@tfzv.ues.rs.ba

²University of Banja Luka, Faculty of Technology, Bulevar vojvode Stepe Stepanovića 73, 78000 Banja Luka, Bosnia and Herzegovina

³University of Tuzla, Faculty of Technology, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina

ABSTRACT

Domestic bentonite clay (location Šipovo, Republika Srpska, BiH) is characterized by good structural, textural and morphological characteristics, and has the possibility of wide industrial application. Literature research has shown that the characteristics of this clay can be improved by various methods of modification, and then used for commercial purposes. The aim of this work was to analyze the changes in the surface characteristics of bentonite powder caused by activation with 8% w/w hydrochloric acid (HCl) solution at a temperature of 95 °C. The bentonite was dominantly composed of montmorillonite mineral (92% w/w), and its BET area is 82.04 m² /g. The following test methods were used to determine the effects of bentonite powder activation: X-ray powder diffraction (XRPD), low-temperature nitrogen adsorption (BET method), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS) and infrared spectroscopy (FTIR) method. Crystal phases of montmorillonite, nontronite and quartz were detected by XRPD in bentonite powder before and after activation, SEM/EDS methods showed that activation reduced particle dimensions, slightly increased SiO₂ content, and decreased Al₂O₃ and Fe₂O content. Bands indicating the presence of a smectite group of clays were observed on the recorded FTIR spectra, which were also identified by the XRPD method. The results of the BET method showed that the activation of bentonite powder resulted in a significant increase in specific surface area (316.25 m² /g).

Keywords: bentonite powder, hydrochloric acid activation, structural composition, textural characteristics, morphological characteristics, specific surface area.