

# Optimalno faktorno planiranje procesa kiselinske aktivacije bentonita u mikrotalasnom polju

Ljiljana S. Rožić<sup>1</sup>, Srđan P. Petrović<sup>1</sup>, Zorica M. Vuković<sup>1</sup>, Tatjana B. Novaković<sup>1</sup>, Dragomir R. Stanisavljev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Beogradu, NU IHTM – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

## Izvod

Radi dobijanja efikasnog adsorbensa štetnih i opasnih materija izvršena je optimizacija parametara procesa sinteze kiselinski aktiviranog bentonita u mikrotalasnom polju na bazi statističkih planova eksperimenta. Tokom planiranja eksperimenata razmatran je uticaj snage mikrotalasnog polja, vremena aktivacije i koncentracije kiseline na poroznu strukturu aktiviranog materijala. Utvrđeno je da specifična površina zavisi od uslova procesa, ima minimalnu vrednost od  $114,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  za adsorbens sintetisan pri uslovima definisanim u eksperimentu 11 (4,5 N HCl, 21 min i 117 W), a maksimalnu vrednost od  $153,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  za adsorbens dobijen u eksperimentu 8 (3 N HCl, 17 min i 85 W). Ustanovljeno je da tokom procesa kiselinske aktivacije bentonita u mikrotalasnom polju najveći uticaj na formiranje specifične površine ima faktor vreme. Rezultati optimizacije procesa zasnovane na funkciji poželjnosti uz uslov minimalnog vremena aktivacije, vrednosti koncentracije kiseline i snage mikrotalasnog zračenja u zadanom opsegu, pokazali su da je optimalno vreme aktivacije bentonita u mikrotalasnom polju 7,38 min dok kod hidrotermalne aktivacije sa kiselinom iste koncentracije potrebno vreme iznosi 2,8 h.

**Ključne reči:** bentonit; kiselinska aktivacija; mikrotalasno polje; statističko planiranje.

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

NAUČNI RAD

UDK 666.322:66.06:544.4

Hem. Ind. 65 (5) 489–495 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND110420043R

Bentoniti pripadaju grupi prirodnih slojevitih aluminosilikata koji zahvaljujući svojim adsorpcionim svojstvima imaju široku primenu u industrijskim procesima prečišćavanja vode, uklanjanju štetnih i opasnih materija, kao i skladištenju radioaktivnog otpada [1–3]. Fizičko-hemijska svojstva bentonita diktirana su sadržajem minerala montmorilonita. Osnovne elemente kristalne strukture montmorilonita sačinjavaju tetraedarska ćelija silicijum-dioksida i oktaedarska ćelija aluminijum-trioksida, koji međusobno povezani grade slojeve [4]. Za montmorilonitnu strukturu je karakteristično i to da se u međuslojnom prostoru nalaze znatne količine sorbovane vode koja je vezana za primesne katjone i istovremeno vodoničnim vezama za kiseonične atome aluminosilikatne rešetke. Stepene hidratacije i hidrosilicije površine montmorilonita odražava se na polarnost njegove površine, a samim tim na njega specifična adsorpciona i katalitička svojstva [5,6].

U prirodnom obliku bentoniti obično ne pokazuju zadovoljavajuća sorpciona i katalitička svojstva te ih je pre upotrebe potrebno aktivirati. Aktivacija se najčešće odvija pomoću mineralnih kiselina. Kao rezultat aktivacije bentonita dobijaju se porozni materijali koji u odnosu na polazne prirodne gline imaju od dva do četiri

puta bolja sorpciona svojstva i veću aktivnost u hemijskim procesima [6–9]. Teksturalna svojstva aktiviranih bentonita (specifična površina, ukupna zapremina pora, raspodela zapremine pora po njihovim prečnicima) određuju njihova sorpciona svojstva i imaju presudan uticaj na selektivnost i brzinu adsorpcije. Specifična površina čini kontrolni parametar u procesu adsorpcije, ali maksimalnu specifičnu površinu ne prati uvek i maksimalan stepen uklanjanja primesa [10].

U literaturi je uglavnom zastupljen konvencionalni način sinteze, dok je u poslednje vreme posebno interesantna primena mikrotalasa u procesima sinteze zbog brzine reakcija u mikrotalasnom polju, mogućnosti izvedbe velikog broja sinteza u kratkom vremenskom roku i efikasnosti optimizovanja procesa [11–13]. Osnovna prednost mikrotalasnog zagrevanja je fokusirano predavanje energije direktno reakcionoj smeši što dovodi do drastičnog ubrzanja procesa čije vreme trajanja može da se skрати i nekoliko stotina puta [14–16]. S obzirom na to da način sinteze značajno utiče na energetska efikasnost procesa kiselinske aktivacije bentonita, od velikog je značaja sagledavanje uticaja parametara sinteze u mikrotalasnom polju na teksturalna svojstva sintetisanog adsorbensa.

Uobičajena metoda postavljanja eksperimenta sastoji se u menjanju jednog parametra, dok svi ostali parametri koji utiču na posmatrani proces ostaju konstantni. Ovakvo postavljanje eksperimenta poznato je pod nazivom: metoda jednofaktornog eksperimenta. Ova metoda umnogome je izgubila na značaju pojavom

Prepiska: Lj. Rožić, NU IHTM – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: [ljrozc@nanosys.ihtm.bg.ac.rs](mailto:ljrozc@nanosys.ihtm.bg.ac.rs); [ljrozc@gmail.com](mailto:ljrozc@gmail.com)

Rad primljen: 20. april, 2011

Rad prihvaćen: 23. jun, 2011

radova Fisher-a, koji je razvio metod višefaktorne statističke (regresione i disperzne) analize. Najveći doprinos razvoju teorije planiranja eksperimenta dali su Box i Wilson [17]. Suštinska razlika u odnosu na koncepciju jednofaktornog eksperimenta ogleda se u tome što teorija planiranja eksperimenta omogućava variranje uticajnih parametara na različitim nivoima simultano, odnosno omogućava da se odjednom odredi međusobni uticaj parametara i smanji ukupni broj eksperimenata. U tom smislu teorija planiranja eksperimenta predstavlja kvalitativno nov pristup u teorijsko-eksperimentalnoj analizi i optimizaciji složenih procesa [6,17–21].

U ovom radu je izvršeno statističko planiranje eksperimenata sinteze adsorbensa u mikrotalasnom polju, s ciljem ispitivanja uticaja procesnih parametara (koncentracija kiseline, vreme aktivacije, snaga mikrotalasnog polja) na stepen razvijenosti specifične površine adsorbensa. Odabran je centralno kompozitni rotabilni plan eksperimenta koji pripada skupu planova eksperimenta višeg reda, tzv. metodi odzivne površine (eng. *response surface methodology*). Metoda odzivne površine obuhvata skup statističkih i matematičkih metoda koje se primenjuju na razvoj, poboljšanje i optimizaciju procesa. Merljiva veličina kvaliteta proizvoda ili procesa naziva se *odziv*. Svrha plana eksperimenta je generisanje matematičkog modela, odnosno jednačine (polinom drugog reda) koji opisuje proces. Ako su proučavani faktori u eksperimentu zaista oni koji utiču na proces, a podaci dobijeni eksperimentom prihvatljive tačnosti i preciznosti, tada je moguće razviti model koji verodostojno opisuje proces.

## EKSPERIMENTALNI DEO

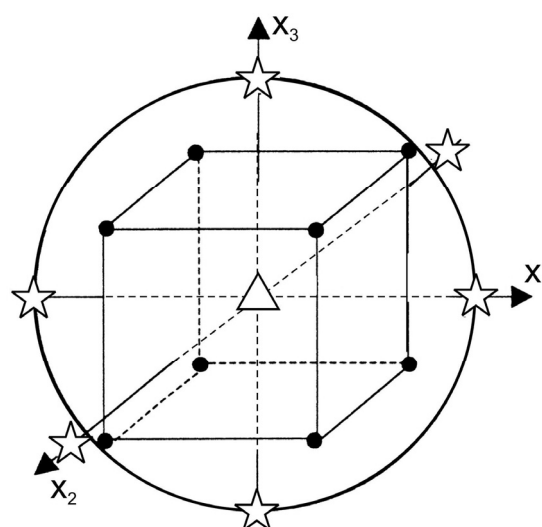
Bentonit granulometrijskog sastava čestica 100% ispod 75  $\mu\text{m}$  korišćen je kao polazni materijal. Hemijski sastav polaznog uzorka je određen na spektrometru Spectroflame M nemačke firme Spectro, sa induktivno spregnutom plazmom kao spektrohemijskim izvorom. Sadržaj strukturne vode u polaznom uzorku je 4,69 mas.%, a oksida metala (mas.%): MgO 2,71, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,89, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,70, TiO<sub>2</sub> 0,65, Na<sub>2</sub>O 0,94, K<sub>2</sub>O 1,23, CaO 2,23 i SiO<sub>2</sub> 66,58. Stvarna gustina, određena piknometarskom metodom sa benzolom kao piknometarskom tečnošću je 2,58 g cm<sup>-3</sup>, a specifična površina, određena BET metodom iz niskotemperaturne adsorpcione izoterme azota, do vrednosti relativnog pritiska 0,35 je 63 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [9].

Kiselinska aktivacija bentonita je izvedena u Single mode CEM mikrotalasnom reaktoru proizvođača Discovery Corp., Matthews, NC, SAD, koji radi sa izabranom frkvencijom od 2,45 GHz, odnosno talasnom dužinom od 12,45 cm. Reaktor radi u kontinualnom režimu sa mogućnošću variranja snage polja. Svi eksperimenti su vršeni u cilindričnoj staklenoj ćeliji, prečnika 9 mm i visine 45 mm pri konstantnoj jačini polja i konstantnoj temperaturi procesa. U svim eksperimentima

temperatura rastvora je bila konstantna i iznosila je 358 K, a merena je sa komercijalnim optičkim senzorom tačnosti  $\pm 0,5$  K. Konstantna jačina mikrotalasnog polja i konstantna temperatura (merena u centru reaktora) obezbeđena je konvencionalnim termostatiranjem.

Kiselinska aktivacija u mikrotalasnom polju je vršena tako što se u 10 ml rastvora HCl kiseline dodavao 1 g bentonita. Približno srednje vreme između dodavanja bentonita i unošenja kivete u mikrotalasno polje je iznosilo 20 s. Po završetku aktivacije uzorci su filtrirani i ispirani toplom vodom do potpunog uklanjanja hloridnih jona. Nakon toga filtrat je sušen do konstantne težine pri 383 K.

Faktorno planiranje procesa kiselinske aktivacije bentonita je rađeno na bazi statističkih planova eksperimenta, gde je kao izlazni parametar posmatrana specifična površina dobijenog adsorbensa. Prilikom planiranja eksperimenta odabrana su tri faktora kao nezavisno promenljive: koncentracija kiseline,  $x_1$ , vreme aktivacije,  $x_2$ , i snaga mikrotalasnog polja,  $x_3$ , kao i njihov viši i niži nivo kao granice oblasti za koje smo se opredelili na osnovu naših prethodnih istraživanja [9]. Za formiranje matrice plana eksperimenta koristili smo rotabilno planiranje drugog reda, gde je broj kolona matrice određen brojem faktora, a broj redova ukupnim brojem eksperimenata. Jezgro plana čini model prvog reda ( $2^k$ ), koji je proširen tačkama simetrično raspoređenim oko centra plana ( $2k$ ) i tačkama u centru plana ( $k$ -broj faktora). Za  $k = 3$  (faktori su  $X_1$ ,  $X_2$  i  $X_3$ ) na slici 1 prikazan je model centralno kompozitnog rotabilnog plana za koji je potrebno 15 stanja eksperimenta ( $2^3 + 2 \times 3 + 1$ ).



Slika 1. Model centralno kompozitnog rotabilnog plana za tri faktora; ● – faktorska stanja,  $\triangle$  – u centru plana,  $\star$  – stanja u zvezdnim tačkama (sa osnom udaljenošću  $\alpha$  od centra plana).

Figure 1. Central composite rotatable design for 3 factors, ● – factorial points,  $\triangle$  – central points,  $\star$  – axial points.

Poželjna karakteristika svakog plana je međusobna nezavisnost procena glavnih efekata i njihovih interakcija, što se postiže ortogonalnošću i rotatabilnošću. Ortogonalan plan eksperimenta je takav plan gde su glavni efekti nezavisni. Rotatabilnost centralno kompozitnog plana eksperimenta se postiže dodavanjem tačaka u eksperimentalni prostor (stanja eksperimenta) tako da su ova stanja simetrično postavljena oko centra plana, odnosno rotatabilnost zavisi od tzv. osne udaljenosti  $\alpha$  (zvezdne tačke).

Eksperiment je rotatabilan ako je:

$$\alpha = \sqrt[4]{F} \quad (1)$$

gde je  $F$  broj faktorskih stanja ( $F = 2^k$  u slučaju potpunog faktorskog eksperimenta).

Prema jednačini (1) u slučaju tri faktora, što je primenjeno u ovom radu, dobija se da je osna udaljenost  $\alpha = 2^{3/4} = 1,682$ .

Ako se eksperiment u centru plana ponovi nekoliko puta, tada je moguće izvršiti procenu greške eksperimenta iz varijabilnosti ponovljenih stanja. Pošto se ta stanja izvode pod identičnim uslovima, odnosno identičnim nivoima faktora, procena greške eksperimenta iz tih podataka nezavisna je od tipa modela, tj. da li je linearan ili nelinearan. Procenjena greška je posledica samo nesigurnosti merenja zavisne promenljive. Zbog lakšeg formiranja matrice plana eksperimenta fizički faktori,  $x_i$ , prevode se u bezdimenzione veličine po jedinačini:

$$X_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i} \quad (2)$$

gde su  $x_{i0}$  fizičko značenje  $i$ -tog faktora na osnovnom (nultom) nivou, a  $\Delta x_i$  interval promene (variranja). Prikom rotatabilnog planiranja eksperimenta u procesu eksperimentalne optimizacije procesa polazi se od činjenice da je funkcija odziva nepoznata i ona se aproksimira polinomom drugog reda:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j>1}^k b_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

pri čemu se koeficijenti polinoma određuju na osnovu rezultata eksperimenta ( $b_0$  – konstanta,  $b_i$  – linearni regresioni koeficijenti,  $b_{ij}$  – regresioni koeficijenti međufaktorskog dejstva i  $b_{ii}$  – kvadratni regresioni koeficijenti). Tačnost i pouzdanost ocene koeficijenata regre-

sije zavise od osobina primenjenog plana eksperimenta i zato je od velike važnosti dobar izbor plana. Za proces kiselinske aktivacije bentonita, izabrana je specifična površina adsorbensa, kao funkcija odziva,  $Y$ . Matematička procedura obrade eksperimentalnih rezultata metodom analize varijanse je rađena pomoću statističkog softvera Design-Expert, verzija 8.0.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Sa ciljem određivanja efikasnosti procesa kiselinske aktivacije bentonita u mikrotalasnom polju, posmatran je uticaj relevantnih faktora procesa aktivacije, koncentracije kiseline,  $X_1$ , vremena,  $X_2$ , i jačine mikrotalasnog polja,  $X_3$ , na specifičnu površinu aktiviranog bentonita,  $Y$ . Uslovi izvođenja eksperimenta i matrica rotatabilnog plana drugog reda sa rezultatima eksperimenta su dati u tabelama 1 i 2, redom.

U tabeli 2 se zapaža variranje specifične površine zavisno od uslova procesa, tako da je minimalna vrednost od  $114,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dobijena pri uslovima definisanim u eksperimentu 11 (4,5 M HCl, 21 min i 117 W), a maksimalna vrednost od  $153,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  u eksperimentu 8 (3 M HCl, 17 min i 85 W). Promene teksturalnih svojstava bentonita tokom procesa kiselinske aktivacije u mikrotalasnom polju se daleko brže dešavaju nego što je to slučaj u hidrotermalnom procesu. Nastale promene se objašnjavaju kidanjem i preraspodelom hemijskih veza pod uticajem mikrotalasa [11,22]. Kako se kod bentonita u međuslojnom prostoru nalaze znatne količine sorbovane vode, međuslojna voda solvatiše katjone Na(I), Mg(II) i Ca(II) i čini ih pokretnim unutar slojeva kristala te na taj način omogućuje brzu i laku izmenu. Usled izluživanja katjonskih vrsta tokom procesa na početku raste vrednost specifične površine dobijenog adsorbensa, a nakon nekog vremena dolazi do narušavanja strukture što ima za posledicu smanjenje specifične površine [8–10].

Hipoteza o adekvatnosti modela proverava se Fišerovim kriterijumom ( $F$ -kriterijum) a ocena značajnosti koeficijenata regresije po studentovom  $t$ -kriterijumu. Vrednost  $F$ -kriterijuma se poredi sa tabličnom vrednošću za zadanu verovatnoću i proverava se značajnost razlike između disperzije adekvatnosti i disperzije eksperimenta. U tabeli 3 prikazani su rezultati analize varijanse sa stepenom pouzdanosti od 95%.

Tabela 1. Uslovi izvođenja eksperimenta  
Table 1. Experimental range and levels

Faktori i njihovi nivoi	Normirane vrednosti faktora				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
Molaritet kiseline ( $X_1$ , M)	2	3	4.5	6	7
Vreme ( $X_2$ , min)	1	5	11	17	21
Snaga mikrotalasnog polja ( $X_3$ , W)	63	85	117	150	172

Tabela 2. Matrica rotabilnog planiranja drugog reda  
Table 2. Rotatable design matrix

Broj ogleđa	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	
				Eksperiment	Predviđanje
1	-1	1	-1	119,0	117,7
2	-1	-1	1	127,7	124,8
3	1	1	-1	132,6	128,5
4	-1	-1	1	145,4	145,0
5	1	-1	1	119,5	114,8
6	1	-1	1	122,2	122,0
7	1	1	1	139,1	137,0
8	-1	1	-1	156,5	153,5
9	$+\alpha$	0	0	120,5	125,5
10	$-\alpha$	0	0	143,7	145,3
11	0	$+\alpha$	0	110,8	114,0
12	0	$-\alpha$	0	145,6	149,1
13	0	0	$+\alpha$	122,8	125,6
14	0	0	$-\alpha$	126,5	130,3
15	0	0	0	149,5	149,7
16	0	0	0	151,0	149,7
17	0	0	0	150,0	149,7

Tabela 3. Analiza varijanse  
Table 3. Analysis of variance

Izvor varijabiliteta	Suma kvadrata odstupanja	Broj stepena slobode	Srednji kvadrat odstupanja	F-Test	P-vrednost > F
$X_1$	475,89	1	475,89	27,79	0,0008
$X_2$	1517,76	1	1517,76	88,62	<0,0001
$X_3$	26,47	1	26,47	1,55	0,2490
$X_1X_2$	44,18	1	44,18	2,58	0,1469
$X_2X_3$	63,90	1	63,90	3,73	0,0895
$X_1^2$	290,08	1	290,08	16,94	0,0034
$X_2^2$	469,14	1	469,14	27,39	0,0008
$X_3^2$	671,60	1	671,60	39,21	0,0002
Model	3056,29	8	382,04	22,31	<0,0001
Ostatak	137,01	8	17,13	–	–
Odstupanje od modela	135,85	6	22,64	38,81	<0,0253
Greška	1,17	2	0,58	–	–
Ukupno	3193,30	16	–	–	–

P-vrednost je empirijski nivo značajnosti i označava verovatnoću da testirana veličina uz pretpostavku da je nulta hipoteza (nema značajnog uticaja faktora) istinita, po apsolutnoj vrednosti bude jednaka ili veća od vrednosti testirane veličine izračunate na osnovu eksperimentalnih vrednosti. Ako je ta verovatnoća mala nulta hipoteza se odbacuje kao lažna. Rizik od odbacivanja nulte hipoteze je dat kao uslov  $P$ -vrednost >  $F$  (tabela 3). Analiza varijanse je pokazala da linearni koeficijenti regresije imaju visok nivo značajnosti (za faktor vreme –  $X_1$  „ $P$ -vrednost >  $F$ “ iznosi 0,0001, a za koncentraciju kiseline –  $X_2$  < 0,0008). Takođe svi kvadratni koeficijenti, (koncentracija kiseline)<sup>2</sup>, (vreme)<sup>2</sup> i (jačina mikrotalas-

nog polja)<sup>2</sup> sa statističkog gledišta su značajni („ $P$ -vrednost >  $F$ “ po istom redosledu iznosi 0,0034, 0,0008 i 0,0002). Ovo suštinski znači da najveći uticaj na teksturalna svojstva dobijenog produkta, u određenim granicama tolerancije, ima procesni parametar vreme. Takođe, koncentracija kiseline ima značajan uticaj na formiranje porozne strukture dobijenog adsorbensa. Međutim, koeficijenti međufaktorskog dejstva: koncentracija kiseline–vreme i vreme–jačina mikrotalasnog polja pokazali su nizak nivo značajnosti.

Regresionom analizom statističkih podataka dobijena je odgovarajuća jednačina odziva koja opisuje pro-

ces kiselinske aktivacije bentonita u mikrotalasnom polju:

$$Y = 149,76 + 5,90X_1 + 10,58X_2 + 1,39X_3 + 2,35X_1X_2 + 2,83X_2X_3 - 5,06X_1^2 - 6,54X_2^2 - 7,75X_3^2 \quad (3)$$

Na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije,  $R^2 = 0,957$ , možemo da konstatujemo da je ostvarena jaka veza između eksperimentalnih i računskih vrednosti zavisno promenljivih (koncentracija kiseline, vreme, jačina mikrotalasnog polja) i nezavisno promenljive (specifična površina adsorbensa). Takođe, dobijena empirijska jednačina objašnjava 96% od ukupnih promena u vrednostima zavisno promenljivih. Ostatak od 4% ukupnih varijacija u vrednosti specifične površine adsorbensa ostaje neobjašnjen, u stvari su posledica uticaja drugih manje značajnih faktora koji ovim eksperimentima nisu obuhvaćeni. Dobijena jednačina pruža mogućnost transformacije iz laboratorijskih uslova na nivo poluindustrijskog i industrijskog postrojenja, pošto suštinske karakteristike procesa ostaju nepromenjene.

U prethodnom analiziranju procesa kiselinske aktivacije bentonita u mikrotalasnom polju uočeni su faktori koji najviše utiču na formiranje i dizajniranje specifične površine adsorbensa. Optimizacija procesa je izvršena korišćenjem programskog paketa Design-Expert koja je zasnovana na funkciji poželjnosti (eng. *desirability*). Tražena vrednost odziva može biti maksimalna ili minimalna ili tačno određena vrednost. Uslovi optimizacije su dati u tabeli 4.

Optimalna vrednost specifične površine adsorbensa od  $142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  je dobijena kao rešenje postupka optimizacije za prvi slučaj (tabela 5). Za postizanje optimalne specifične površine potrebno je veoma kratko

vreme aktivacije od 7,38 min u mikrotalasnom polju.

Tokom hidrotermalnog postupka sa kiselinom iste koncentracije za postizanje optimalne specifične površine adsorbensa potrebno je znatno duže vreme od 2,8 h [8,9]. Sa stanovišta energetske efikasnosti postupak u mikrotalasnom polju je daleko povoljniji. Za drugi slučaj optimizacije, uz uslov minimalne vrednosti koncentracije kiseline, takođe ima jedno rešenje (tabela 6).

Poređenjem rezultata prvog i drugog slučaja zapaža se da u drugom slučaju za postizanje optimalne specifične površine adsorbensa je potrebno duplo duže vreme aktivacije. Optimalni uslovi nisu proveravani zbog toga što procenjena greška eksperimenta na osnovu varijabilnosti ponovljenih stanja u centru plana kod rotabilnog planiranja važi i za ostale eksperimentalne tačke [17].

## ZAKLJUČAK

Faktori koji utiču na formiranje porozne strukture adsorbensa sa maksimalnom specifičnom površinom tokom procesa kiselinske aktivacije bentonita u mikrotalasnom polju po jačini uticaja mogu se svrstati sledećim redosledom: vreme, koncentracija kiseline i jačina mikrotalasnog polja. Faktor koji najviše utiče na razvoj porozne strukture bentonita je vreme delovanja mikrotalasnog polja. Snaga mikrotalasnog polja veća od 117 W ima suprotan efekat i dovodi do narušavanja strukture bentonita što ima za posledicu pad specifične površine dobijenog adsorbensa. U poređenju sa hidrotermalnim postupkom dobijanja adsorbensa sa optimalnom specifičnom površinom, postupak sinteze u mikrotalasnom polju je energetski efikasniji.

Tabela 4. Uslovi optimizacije  
Table 4. Constraints for experiments

Faktori	Cilj		Niži nivo	Viši nivo
	Slučaj I	Slučaj II		
Molaritet kiseline ( $X_1$ , M)	U rasponu	Minimum	3	6
Vreme ( $X_2$ , min)	Minimum	U rasponu	5	17
Snaga mikrotalasnog polja ( $X_3$ , W)	U rasponu	U rasponu	85	150
Specifična površina, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Maksimum	Maksimum	114	153.5

Tabela 5. Rešenje postupka optimizacije za slučaj I  
Table 5. Optimization solution for experiment No. 1

Specifična površina, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Molaritet kiseline, M	Vreme, min	Snaga mikrotalasnog polja, W	Poželjnost
142,0	5,16	7,38	116,83	0,740

Tabela 6. Rešenje postupka optimizacije za slučaj II  
Table 6. Optimization solution for experiment No. 2

Specifična površina, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Molaritet kiseline, M	Vreme, min	Snaga mikrotalasnog polja, W	Poželjnost
143,1	3,12	15,14	124,51	0,824

**Zahvalnica**

Ovaj rad finansiralo je Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije (Projekat broj 172015).

**LITERATURA**

- [1] A. Kapoor, T. Viraraghavan, Use of immobilized bentonite in removal of heavy metals from wastewater, *J. Environ. Eng.* **124** (1998) 1020–1024
- [2] S. Dultz, J. Bors, Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides, II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* **16** (2000) 15–29
- [3] L. Jiwu, Z. Lizhong, C. Weijian, Characteristics of organobentonite prepared by microwave as a sorbent to organic contaminants in water, *Colloid. Surf., A* **281** (2006) 177–183
- [4] D.F. Ovcharenko, Yu.I. Tarasevich, Radul N.M., I.I. Marcin, N.S. Dyachenko, S.V. Nondarenko, Investigation of sorption on natural sorbents with different crystal structure, *Natural Sorbent*, Nauka, Moskva, 1967.
- [5] Ш.Б. Баталова, Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов, Наука, Казахской ССР АЛМА-АТА, 1986
- [6] F.R.V. Diaz, P.de S. Santos, Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays, *Quim. Nova*, **24** (2001) 345–353
- [7] G.E. Christidis i S. Kosiari, Decolorization of vegetable oils: A study of the mechanism of adsorption of  $\beta$ -carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus, *Clay. Clay Miner.* **51** (2003) 327–333
- [8] T. Novaković, Lj. Rožić, S. Petrović, A. Rosić, Synthesis and characterization of acid activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments, *Chem.-Eng. J.* **137** (2008) 436–442
- [9] Lj. Rožić, T. Novaković, S. Petrović, Process improvement approach to the acid activation of smectite by using factorial and orthogonal central composite design methods, *J. Serb. Chem. Soc.* **73** (2008) 487–498
- [10] G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham, Acid activation and bleaching capacity of bentonite from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece, *Appl. Clay Sci.* **12** (1997) 329–347
- [11] B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V. Jasra, Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques, *Appl. Clay Sci.* **31** (2006) 16–28
- [12] R. Cherbański, E. Molga, Intensification of desorption processes by use of microwaves—an overview of possible applications and industrial perspectives, *Chem. Eng. Process.* **48** (2009) 48–58
- [13] S. Ramesh, B.S. Jai Prakash, Y.S. Bhat, Enhancing Brønsted acid site activity of ion exchanged montmorillonite by microwave irradiation for ester synthesis, *Appl. Clay Sci.* **48** (2010) 159–163
- [14] D. Stanisavljev, Physicochemical processes in the microwave field, *Hem. ind.* **63** (5a) (2009) 489–498 (in Serbian)
- [15] J. Jovanović, B. Adnadjević, Comparison of the kinetics of conventional and microwave Methyl Methacrylate Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* **104** (2007) 1775–1782
- [16] P. Spasojević, B. Adnadjević, S. Veličković, J. Jovanović, Influence of Microwave Heating on the Polymerization Kinetics and Application Properties of the PMMA Dental Materials, *J. Appl. Polym. Sci.* **119** (2011) 3598–3606
- [17] V.V. Kafarov, *Kibernetika u kemiji i kemijskoj tehnologiji*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1970
- [18] O. Lacin, B. Bayrak, O. Korkut, E. Sayan, Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite, *J. Colloid Interf. Sci.* **292** (2005) 330–335
- [19] Ž. Lazić, *Design of Experiments in Chemical Engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2004
- [20] K. Ravikumar, K. Pakshirajan, T. Swaminathan, K. Balu, Optimization of batch process parameters using response surface methodology for dye removal by a novel adsorbent, *Chem. Eng. J.* **105** (2005) 131–138
- [21] E. Sayan, M. Bayramoğlu, Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO<sub>2</sub> from red mud, *Hydrometallurgy* **57** (2000) 181–186
- [22] M. Zemanová, G. Link, S. Takayama, R. Nüesch, M. Janek, Modification of layer charge in smectites by microwaves, *Appl. Clay Sci.* **32** (2006) 271–282.

**SUMMARY****RESPONSE SURFACE OPTIMISATION FOR ACTIVATION OF BENTONITE WITH MICROWAVE IRRADIATION**Ljiljana S. Rožić<sup>1</sup>, Srđan P. Petrović<sup>1</sup>, Zorica M. Vuković<sup>1</sup>, Tatjana B. Novaković<sup>1</sup>, Dragomir R. Stanisavljev<sup>2</sup><sup>1</sup>*ICTM – Department of Catalysis and Chemical Engineering, University of Belgrade, Serbia*<sup>2</sup>*Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

In this study, the statistical design of the experimental method was applied on the process of acid activation of bentonite with microwave irradiation. The influence of activation parameters (time, acid normality and microwave heating power) on the selected process response of the activated bentonite samples was studied. The specific surface area was chosen for the process response, because the chemical, surface and structural properties of the activated clay determine and limit its potential applications. The relationship of various process parameters with the specific surface area of bentonite was examined. A mathematical model was developed using a second-order response surface model (RSM) with a central composite design incorporating the above mentioned process parameters. The developed mathematical model helped to predict the variation in specific surface area of activated bentonite with time (5–21 min), acid normality (2–7 N) and microwave heating power (63–172 W). The calculated regression models were found to be statistically significant at the required range and presented little variability. Furthermore, high values of  $R^2$  (0.957) and  $R^2$  (adjusted) (0.914) indicate a high dependence and correlation between the observed and the predicted values of the response. These high values also indicate that about 96% of the result of the total variation can be explained by this model. In addition, the model shows that increasing the time and acid normality improves the textural properties of bentonites, resulting in increased specific surface area. This model also can be useful for setting an optimum value of the activation parameters for achieving the maximum specific surface area. An optimum specific surface area of  $142 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  was achieved with an acid normality of 5.2 N, activation time of 7.38 min and microwave power of 117 W. Acid activation of bentonite was found to occur faster with microwave irradiation than with conventional heating. Microwave-assisted processes have the potential to develop into a cost efficient route for acid activation of bentonite.

*Keywords:* Bentonite • Acid activation • Microwave irradiation • Statistical design