VLERËSIMI I TRE METODAVE TË AKTIVIZIMIT TË BENTONITIT TË KOSOVËS BAZUAR NË VETITË E TIJ PARA DHE PAS AKTIVIZIMIT

*VALDET TENEQJA¹, ARJAN KORPA A², SPIRO DRUSHKU³,

KLEDI XHAXHIU², ENKELEIDA SKËNDULI², ARIANIT REKA⁴

¹LaboratorI "Ex Fis Labs", Prishtinë, Kosovë

²Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë

³Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë Industriale

⁴Universiteti i Tetovës, Maqedonia e Veriut, Fakulteti i Shkencave Matematike-Natyrore, Departamenti i Kimisë

e-mail: arjan.korpa@fshn.edu.al

Përmbledhje

Argjila bentonite e Kosovës me vendndodhje në rajonin e Vitisë respektivisht në zonën e Goshicës, u aktivizua dhe vlerësua për t'u përdorur për riciklimin e vajit lubrifikant të përdorur, bazuar në vetitë fiziko - kimike dhe minerale të saj. Në këtë punim, është propozuar që të modifikohet argjila Bentonite e Goshicës nga aktivizimi me tretësira acide, alkale dhe përzierje. Aktivizimi me acide dhe alkale u krye në raporte (10, 30 dhe 50%) (kundrejt peshës së thatë), ndërsa aktivizimi i përzierë u krye nga tretësira e H₂SO₄ 50% me kripëra Na₂CO₃ me përqëndrime të ndryshme që varionin ndërmiet 10, 30 dhe 50% dhe CaCl₂ 50% kundrejt peshës së thatë. Mostrat u karakterizuan duke përdorur difraksionin e pluhurit me rreze X (XRD), infra të kuqe të transformimit Fourier (FTIR), analiza kimike. Analiza fiziko-kimike u krye për të vlerësuar kapacitetin e adsorbimit dhe për të modifikuar sipërfaqen dhe strukturën e tij. U vlerësuan ndryshimet në karakteristikat e tyre minerale, kimike, fizike dhe reologjike. Rezultoi rritje e kapacitetit të shkëmbimit kationik, sipërfaqes specifike të tyre (S), vëllimit të poreve (V) dhe aftësisë zbardhuese për të përmbushur kërkesat për përdorim në riciklimin e vajit të përdorur. U zbulua se aktivizimi i bentonitit sjell ndryshime të konsiderueshme në strukturën dhe vetitë fiziko-kimike të cilat lidhen mirë me sasinë e aktivizuesit, ndryshime të rëndësishme u vunë re në strukturën origjinale të poreve. Ky studim do të sigurojë të dhëna të vlefshme mbi efektin e bentonitit të aktivizuar për trajtimin dhe riciklimin e vajit të përdorur, i cili është i rëndësishëm për industrinë lokale.

Fjalëkyçe: Bentoniti i Kosovës, aktivizimi acid, bazik dhe miks, riciklimi i vajit.

Abstract

Kosovo Bentonite clay located in the region of Viti, respectively in the area of Goshica, was activated and evaluated to be used for the recycling of used lubricating oil, based on its Physio-chemical and mineral properties. In this paper, it is proposed to modify Goshica Bentonite clay by activation with acidic, alkaline and mixed solutions. Activation with acids and alkalis was performed in ratios (10, 30 and 50%) (in weight

ratios), while mixed activation was done with H₂SO₄ 50% solution and Na₂CO₃ salts with different concentrations ranging between 10, 30 and 50 % and CaCl₂ 50% per 100 g of Bentonite clay. Samples were characterized using X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), chemical analysis. Physio-chemical analysis was performed to assess the adsorption capacity with the option to further modify its surface and structure properties. Changes in their mineral, chemical, physical and rheological properties were assessed. It resulted in increased cation exchange capacity, their specific surface area (S), pore volume (V) and bleaching ability to meet the requirements for use in recycling used oil. It was found that activation of Bentonite brings about significant changes in the structure and physio-chemical properties which are well correlated with the amount of activator; significant changes were observed in the original structure of the pores. This study will provide valuable data on the effect of activated Bentonite for the treatment and recycling of used oil, which is important for local industry.

Key words: Kosovo Bentonite, acid activation, alkali dhe mix, oil recycled.

Hyrje

Bentonitet janë argjila të pasura me smektite, pavarësisht nga vendi i origjinës (Patterson dhe Murray 1983); ato janë argjilat më të përdorura për shkak të vetive fiziko - kimike, aftësisë për të rritur hapësirën midis shtresave pas nënshtrimit të procesit të aktivizimit (acid, alkalin, termik ose përzierje) (Komadel *et al.*, 2006; Amari *et al.*, 2010). Në varësi të kushteve të aktivizimit dhe përbërjes rriten aftesitë thithëse të bentonitit Ihaddadene *et al.*, (2015). Vetitë e larta ndajthithëse, jonoshkëmbyese dhe katalitike; gjetja e metodave për përmirësimin e këtyre vetive duke ndryshuar strukturën gjeometrike, natyrën kimike dhe sipërfaqen specifike dhe ekzistenca e vendburimeve me rezerva të konsiderueshmë janë pikënisje e mirë për t'u marrë me studimin e tyre. Prandaj është e rëndësishme gjetja e kushteve optimale të përdorura për përmiresimin e vetive të Bentoniteve të ndodhura në vendin e origjinës Motlagh *et al.*, (2011).

Bentonitet karakterizohen në bazë të vetive të tyre si forma dhe madhësia e kristalit, kapaciteti i shkëmbimit të kationit (KSHK), tiksotropia, aftësia e lidhjes, plasticiteti, hidratimi, mufatja, papërshkueshmëria, dhe prirja për të reaguar me përbërjet organike (Odom, 1984). Në natyrë gjenden dy lloje bentonitesh: 1. Bentoniti i mufatur, i cili përmban më tepër natrium në raport me kalciumin (Bentonit natriumi ose bentoniti Wyoming). 2. Bentoniti jo - mufatës me një sasi të lartë kalciumi që ndodhet në strukturën e shtresës si kation i shkëmbyeshëm (Grim dhe Guven, 1978). Bentoniti i natriumit mund të modifikohet me acide inorganike për të zëvendësuar jonet dy valente të kalciumit me jone hidrogjeni monovalente. Me anë të këtij trajtimi largohet ngjyra, jonet e hekurit, aluminit dhe magnezit. Është vërejtur se përmirëson strukturën kristalore, rrit sipërfaqen specifike dhe porozitetin, me qëllim që të përdoret në rafinimin e vajit (Grim, 1962; Rifai *et al.*, 2001; Jozefaciuk dhe Bowanko, 2002; dhe Dananaja *et al.*, 2005). Bentoniti i kalciumit mund të

shndërrohet në Bentonit natriumi përmes modifikimit me baza (aktivizimi bazik), trajtimit me (Na₂CO₃) në mënyrë që të përmirësojë kapacitetin e tij mufatës e më pas të mund të përdoret në industri (Alther, 1986; Murray, 1999; dhe Rifai *et al.*, 2001). Gjithashtu, Bentonitet kanë shumë aplikime industriale përfshirë materialin e lidhjes së rërës së fonderisë, shpimin e naftës, peletimin e ushqimit për kafshë dhe shpendë, rafinimin e naftës, inxhinierinë civile dhe në industrine e bojrave, kozmetikë etj (Harben, 1995; Murray, 1999). Ky studim synon vlerësimin e argjilës benitonite të Kosovës bazuar në vetitë minerale, kimike dhe fiziko-kimike (reologjike). Efektet e aktivizimit bazik dhe acid në këto veti u vlerësuan në mënyrë që të eksplorohet mundësia e përdorimit të tyre në riciklimin e vajit lubrifikant të përdorur.

Materiali dhe metoda

Kampionatura përfshiu: Argjilën Bentonite të Goshicës si lëndë të parë të papërpunuar, kimikatet e përdorura ishin nga kompania prodhuese Merck dhe në të gjitha eksperimentet u përdor uji i distiluar. Aktivizimi acid u zhvillua në temperaturën: 99 - 103°C, koha e aktivizimit: 2 orë, lagështia e Bentonitit: 44.35%, H_2SO_4 (98%), d= 1.835; CH₃COOH (95%), d= 105

Aktivizimi acid	10%	30%	50%	25% + 25%
Argjila (g)	240	240	240	240
H_2SO_4 (ml)	14.6	56.1	130.8	65.4
CH ₃ COOH (ml)	0	0	0	114.3
H ₂ O (ml)	1893	1817	1700	1680

 Tabela 1. Sasia e argjilës , acidit sulfuric, acidit acetic dhe H2O të përdorur për aktivizimin acid

Aktivizimi bazik u zhvillua në temperaturën $20^{0} - 30^{0}$ c, lagështia e bentonitit: natyrale, koha e aktivizimit: një muaj.

Aktivizimi bazik	10%	30%	50%	25% + 25%
Argjila (g)	240	240	240	240
$Na_2CO_3(g)$	26.8	102.9	240	120
NaOH (g)	0	0	0	120
H ₂ O (ml)	1893	1817	1700	1700

Tabela 2. Sasia e argjilës , karbonatit të natriumit dhe hidroksidit të natriumit të përdorur për aktivizimin bazik.

Argjilë (g)	240	240	240	240
$H_2SO_4(\%)$	50	50	50	50
Na ₂ CO ₃ (%)	10	30	50	0
$CaCl_2$ (%)	0	0	0	50
H ₂ O (ml)	1893	1817	1700	1680

 Tabela 3. Sasia e argjilës, acidit sulfuric, karbonatit të natriumit dhe klorurit të kalciumit të përdorur për aktivizimin miks

KSHK u përcaktua me metodën e acetatit të amonit, metoda Schollenberger and Dreibelbis (1930): në pH 7 Ross *et al.* (2011); NH₄-N u përcaktua me distilim.

KSHK (cmol_c/kg) = (NH₄-N_{in extract} - NH₄-N_{in blank}) / 18

Për të përcaktuar përbërjen kimike të Bentonitit të Goshicës u përdor IRAFINITY Shimatzu, spektrofotometri infra të kuqe Transformimi Fourier.

Aparati Instruments Quantachrome NOVA 1200e (USA) u përdor për përcaktimin e karakteristikave të strukturës nga marrja e ulët e azotit (77.4 K). Para matjeve, mostrat u kaluan në 150oC për 16 orë. U analizuan izotermat thithje-desorbim: Vt dhe Dav dhe u vlerësuan sipas rregullit Gurvich në presione relative afër 0.99, Vmi, Smi dhe Sext u vlerësuan sipas metodës V - t (Lippens *et al.* 1965). Për të llogaritur shpërndarjen e madhësisë së poreve (PSD) u përdor metoda Barett-Joyner-Halenda (Barrett *et al.* 1951).

Në difraktometrin Bruker D8 Advance me rrezatimin Cu K α dhe detektorin LynxEye Modelet e difraksionit të rrezeve X të pluhurit të mostrave u mblodhën brenda intervalit nga 5.3 në 80° 20 me një hap konstant 0,02° 20 dhe kohën e numërimit 52,5 sek / hapi. Identifikimi i fazës u krye me Diffracplus EVA duke përdorur bazën e të dhënave ICDD-PDF2 (2014).

Rezultate dhe diskutime

Tabela 4. Paraqet KSHK-në (Kapaciteti i shkëmbimit kationik), sipërfaqen specifike, vëllimin total të poreve, diametrin mesatar, vëllimin e mikroporeve, sipërfaqen e mikroporeve dhe vlerat e sipërfaqes së jashtme për Bentonitin e Goshicës , para dhe pas aktivizimit me acide inorganike, baza dhe përzierje. Vihet re se në të treja modelet e aktivizimit, pothuajse të gjitha vlerat e KSHK-së, S, Vt, Dav, Smi dhe Sext janë rritur duke u rritur me rritjen e përqendrimit të acidit dhe bazës. Vlerat maksimale u arritën pas aktivizimit të përzierw, pra një rezultat shumë i mirë paraqitet në përzierjen e H₂SO₄ 50% + CaCl₂ 50%. Të gjitha vlerat e Tabelës 4. për Bentonitin e Goshicës të trajtuar me 50% H₂SO₄ nëse i krahasojmë me vlerat e Bentonitit të Goshicës të trajtuar me 50% Na₂CO₃,

dhe me vlerat e Bentonitit të trajtuar me $H_2SO_4 50\% + Na_2CO_3 50\%$ vërejmë se vlerat më të mira janë të Bentonitit të aktivizuar me metodën miks (acid dhe bazë), dhe kjo lidhet me vlerat e XRD (x - Ray Diffraction) për këtë argjilë. Rritja e vlerave të KSHK, S, Smi dhe Sext pas modifikimit është parametër shumë i rëndësishëm në reagimin ndërshtresor Komadel (2006): posaçërisht efektet e adsorbimit (Huang *et al.* 2017).

Bentoniti i		G	TT .		T T 1	a .	G
Goshices	КЅНК	S	Vt	Dav	Vmi	Smi	Sext
	meq/100g	m2/g	cm3/g	nm	cm3/g	m2/g	m2/g
G e pa trajtuar	30.25	81	0.12	6	0.003	8	73
G H ₂ SO ₄ 10%	42.36	85	0.13	6	0.003	7	78
G H ₂ SO ₄ 30%	47.81	69	0.13	7.6	0.002	5	64
G H ₂ SO ₄ 50%	53.79	162	0.2	4.8	0.010	25	137
G H ₂ SO ₄ 25% + CH ₃ COOH 25%	50.79	97	0.14	5.4	0.005	12	85
G Na ₂ CO ₃ 10%	63.53	83	0.11	5.4	0.004	9	74
G Na ₂ CO ₃ 30%	78.66	71	0.11	6.3	0.004	9	62
G Na2CO3 50%	104.59	73	0.11	6.1	0.004	10	62
G NaOH 25% + Na ₂ CO ₃ 25%	78.66	59	0.12	8	0.001	2	57
G H ₂ SO ₄ 50% + CaCl2 50%	135.08	150	0.21	5.6	0.004	11	139
$\begin{array}{ccc} G & H_2SO_4 50\% + \\ Na_2CO_3 10\% \end{array}$	114.97	111	0.16	5.8	-	-	111
$\begin{array}{ccc} G & H_2 SO_4 \ 50\% \ + \\ Na_2 CO_3 \ 30\% \end{array} + \\ \end{array}$	96.81	97	0.16	6.5	0.007	17	80
$\begin{array}{ccc} G & H_2SO_4 50\% + \\ Na_2CO_3 50\% \end{array}$	121.02	122	0.19	6.2	0.009	21	101

Tabela 4. Vlerat e KSHK, sipërfaqes specifike, vëllimit total të poreve, diametrit mesatar të poreve, vëllimi i brendëshëm i poreve, sipërfaqja e brendëshme e poreve dhe siperfaqja e jashtme e poreve për Bentonitin e Goshicës Në tabelën 5.1, 5.2, dhe 5.3 jepen përbërjet e fazore XRD (X – Ray raction) të Bentonitit të Goshicës, para dhe pas modifikimit të mostrës me tre mënyrat e aktivizimit. Mostrat e Bentonitit të Goshicës të aktivizuar me acid tregojnë produktin e reagimit të mineraleve karbonatike me acidin sulfurik, me rritjen e përqëndrimit të acidit sasia e karbonateve zvogëlohet, gjithashtu në modelet PXRD (powder x-ray diffraction) mund të shihen sulfate kalciumi - Gips, Bassanite dhe Anhidrit.

Mostrat e Bentonitit të Goshicës të trajtuara me përqendrime të ndryshme të Na₂CO₃ dhe NaOH nuk tregojnë ndonjë ndryshim të rëndësishëm në përbërje krahasuar me mostrën e pa trajtuar.

Mostrat e Bentonitit të Goshicës të trajtuara me përqendrime të ndryshme të H_2SO_4 dhe CaCl₂ ose Na₂CO₃ tregojne rënie në përqindje të përbërjeve karbonatike por pa formim të fazave të reja.

Bentoniti I Goshicës	Quartz %	Calcite %	Anorthite %	Clinochlore %	Dolomite %	Talc %	Montmorillo nite %	Illite %	Anhydrite %	Gypsum%	Bassanite
G e pa trajtuar	116. 42	44. 36	3.4 8	9.2 8	11. 15	19.6	17. 36	12. 54	-	-	-
G H ₂ SO ₄ 10%	104. 81	19. 98	3.1 4	-	8.7 9	17.6	15. 63	11. 8	19. 72	11. 69	-
G H ₂ SO ₄ 30%	92.2 0	17. 58	2.7 6	-	-	15.5	13. 75	11. 43	15. 19	30. 28	-
G H ₂ SO ₄ 50%	178. 91	22. 74	6.2 5	-	-	-	17. 79	13. 11	19. 65	39. 17	12. 4
G 25% H ₂ SO ₄ + 25% CH ₃ COO H	114. 88		8.0 3	-	-	31.6	22. 84	17. 13	31. 54	18. 87	33. 33

Tabela 5.1. Përbërjet e fazore XRD të Bentonitit të Goshicës, para dhe pas modifikimittë mostrës të aktivizuar me H2SO4

Bentoniti I Goshicës	Quartz %	Calcite %	Anorthite %	Clinochlore %	Dolomite %	Talc %	Montmorillo nite %	Illite %
G e pa trajtuar	116.42	44.36	3.48	9.28	11.15	19. 6	17.36	12.54
G Na ₂ CO ₃ 10%	142.94	49.94	6.78	11.39	13.69	24	21.31	10.91
G Na ₂ CO ₃ 30%	92.14	32.19	4.37	7.34	8.82	15. 5	13.74	7.03
G Na ₂ CO ₃ 50%	89.5	31.27	4.24	7.13	8.57	15	13.35	6.83
$\begin{array}{c} G & 25\% \\ NaOH & + \\ 25\% \\ Na_2CO_3 \end{array}$	107.84	37.68	5.11	8.6	10.32	18. 1	10.73	8.23

Tabela 5.2. Përbërjet e fazore XRD të Bentonitit të Goshicës, para dhe pas modifikimittë mostrës të aktivizuar me Na2CO3 dhe NaOH

Bentoniti I Goshicës	Quartz %	Calcite %	Anorthite %	Clinochlore	Dolomite %	Talc %	Montmorillo nite %	Illite %	Gypsum%	Tridymite %
G e pa trajtuar	116.4 2	44. 36	3.4 8	9.2 8	11.1 5	19. 6	17.3 6	12.54	-	-
$\begin{array}{ccc} G & 50\% \\ H_2 SO_4 + \\ 50\% CaCl_2 \end{array}$	98.79	10. 99	2.9 6	-	-	16. 6	14.7 3	10.64	30. 63	-
$\begin{array}{c} G & 50\% \\ H_2 SO_4 & + \\ 10\% \\ Na_2 CO_3 \end{array}$	179.7 6	12	3.2	-	-	-	16.0 7	11.63	-	12. 1

$\begin{array}{c} G & 50\% \\ H_2 SO_4 + \\ 30\% \\ Na_2 CO_3 \end{array}$	66.33	4.4 3	1.1 9	-	-	-	5.93	4.29	-	4.4 8
$\begin{array}{c} G & 50\% \\ H_2 SO_4 & + \\ 50\% \\ Na_2 CO_3 \end{array}$	181.4 9	16. 15	3.2 6	-	-	-	16.2 3	11.74	-	-

Tabela 5.3. Përbërjet e fazore XRD të Bentonitit të Goshicës, para dhe pas modifikimit të mostrës të aktivizuar me metoden mikse (H₂SO₄ dhe Na₂CO₃)

Në tabelën. 6 jepet përbërja e oksideve të Bentonitit natyror të Goshicës para dhe pas aktivizimit me acid, bazë dhe përzierje. Në përgjithësi në Bentonitin e Goshicës të gjitha vlerat në përqindjen e oksideve të metaleve ulen me rritjen e përqendrimit të acidit. Zvogëlimi i vlerave të MgO dhe Al_2O_3 tregojnë se anët e kristalit janë të hapura dhe kationet Mg^{2+} dhe Al^{3+} të shtresës oktaedrale janë të ekspozuar ndaj acidit dhe fillojnë të treten.

Vlerat e SiO₂ rriten me rritjen e përqendrimit për të tre metodat e aktivizimit (acidit, bazë dhe përzierje). Në Bentonitin e Goshicës vërehet se gjatë trajtimit me acid ka një ulje të përqindjes së oksideve Na₂O dhe K₂O në argjilë; këto jone gjenden në hapësirën ndërmjet shtresave të argjilës.

Ky fakt tregon se pas trajtimit me acid, shkëmbimi i kationit ndodh midis joneve H ⁺ dhe joneve Na ⁺ dhe K ⁺. Pas aktivizimit acid, bazik dhe përzierje mund të vihet re një rritje në përmbajtjen e silicës dhe përqendrime dukshëm më të ulta të oksideve në shtresën oktaedrale ($Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO + CaO$). Ky fakt theksohet edhe në vlerat e KSHK-së. Pas aktivizimit me baza ka një rritje në përmbajtjen e silicës që korrelon me të dhënat e spektrit FTIR dhe XRD për aktivizimin me baza të Bentonitit të Goshicës.

Reagimi midis Ca-Bentonitit dhe aktivizuesit bazik formon kripëra të cilat janë efektive në përcaktimin e vetive të Bentonitit. Reaksioni ndërmjet Bentonitit të Ca ose Mg me Na2CO3 jep një kripë të pa tretshme (CaCO₃ ose MgCO₃), ndërsa reaksioni me NaOH jep një kripë të tretshme [Ca (OH)₂ ose Mg (OH)₂]. Karbonati natriumit është më i preferueshëm se hidroksidi natriumit në procesin e aktivizimit të alkaleve.

Bentoniti i	LOI	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Mn ₂ O ₃
Goshicës	%	%	%	%	%	%	%
G e pa trajtuar	15.27	11.4	10.7	5.35	2.48	5.37	0.12
G H ₂ SO ₄ 10%	10.19	11.68	10.11	5.65	2.67	5.05	0.12
G H ₂ SO ₄ 30%	13.48	11.55	8.03	4.56	2.38	2.13	0.05
G H ₂ SO ₄ 50%	10.11	9.86	9.84	4.29	2.4	3.96	0.08
G H ₂ SO ₄ 25% + CH ₃ COOH 25%	11.4	10.4	10.21	4.54	2.37	3.98	0.08
G Na ₂ CO ₃ 10%	3.20	12.39	12.63	5.85	2.76	5.92	0.14
G Na ₂ CO ₃ 30%	1.50	12.52	12.44	5.89	2.80	5.77	0.14
G Na2CO3 50%	1.42	13.24	10.96	5.79	2.74	5.21	0.12
G NaOH 25% + Na ₂ CO ₃ 25%	1.70	13.17	13.02	6.41	2.98	6.41	0.14
$\begin{array}{cccc} G & H_2 SO_4 & 50\% & + \\ CaCl2 & 50\% & \end{array}$	2.30	13.86	4.19	4.93	3.07	2.09	0.03
$\begin{array}{cccc} G & H_2 SO_4 & 50\% & + \\ Na_2 CO_3 & 10\% \end{array}$	8.30	12.02	4.59	4.36	2.79	2.48	0.03
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.20	11.95	5.06	4.45	2.82	2.64	0.03
$\begin{array}{cccc} G & H_2SO_4 & 50\% & + \\ Na_2CO_3 & 50\% & \end{array}$	4.15	13.13	4.88	4.89	3.12	2.66	0.09

Bentoniti i	Na ₂ O	P2O5	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	ZnO	
Goshicës	%	%	%	%	%	%	%	SUM
G e pa trajtuar	0.99	0.09	47.1	0.22	0.23	0.6	0.06	100.0
G H ₂ SO ₄ 10%	0.41	0.08	48.85	4.20	0.24	0.63	0.07	100.0
G H ₂ SO ₄ 30%	0.58	0.02	49.60	6.66	0.22	0.69	0.05	100.0
G H ₂ SO ₄ 50%	0.83	0.11	52.05	5.73	0.12	0.62	0.03	100.0
G H ₂ SO ₄ 25% + CH ₃ COOH 25%	0.48	0.05	48.64	7.02	0.24	0.6	0.05	100.0
G Na ₂ CO ₃ 10%	1.15	0.13	54.51	0.55	0.07	0.67	0.05	100.0

G Na ₂ CO ₃ 30%	1.75	0.13	56.16	0.11	0.07	0.68	0.05	100.0
G Na2CO3 50%	1.64	0.10	57.90	0.07	0.06	0.72	0.05	100.0
G NaOH 25% + Na ₂ CO ₃ 25%	1.77	0.10	53.50	0.01	0.07	0.69	0.06	100.0
G H ₂ SO ₄ 50% + CaCl2 50%	0.82	0.05	67.24	0.38	0.01	0.94	0.04	100.0
G H ₂ SO ₄ 50% + Na ₂ CO ₃ 10%	0.75	0.03	63.26	0.53	0.02	0.85	0.03	100.0
$\begin{array}{ccc} G & H_2 SO_4 \ 50\% \ + \\ Na_2 CO_3 \ 30\% \end{array}$	1.21	0.04	63.70	0.02	0.02	0.82	0.03	100.0
$\begin{array}{ccc} G & H_2SO_4 \ 50\% \ + \\ Na_2CO_3 \ 50\% \end{array} \\ \end{array}$	1.28	0.02	64.84	0.03	0.02	0.90	0.04	100.0

Tabela 6. Vlerat e XFR (X – Ray Fluorescence) për Bentonitin e pa trajtuar, të trajtuar me acid, me baza dhe përzierje

Në figurën 1. jepen spektrat e FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) për bentonitin e Goshicës para dhe pas aktivizimit me acide, baza dhe përzierje.

Spektri FT-IR i argjilës së Goshicës (Kosovë) të patrajtuar tregon një brez në 3600 cm^{-1} në rajonin e shtrirjes së OH, i cili u dedikohet grupeve hidroksile të koordinuara në kationet oktaedrale Madejova *et al.* (1992). Brezi 3620 cm^{-1} është për shkak të grupit hidroksil të lidhur me kationet Al³⁺ (Vicente-Rodriguez *et al.* 1996). Brezat e rajonit 670 - 780 cm⁻¹ tregojnë praninë e përzierjeve të kuarcit të pranishëm në kampion Tyagi *et al.* (2006). në rajonin midis 870 - 980 cm-1. mbizotërohet përkatësisht nga bandat Si-O-T (T = tetrahedrale Si ose Al) të fazave minerale të argjilës dhe aluminosilikatit. Brezi me intensitet të ulët në 1635 mund t'i caktohet deformimit të OH për shkak të pranisë së ujit ndërshtresor (Tyagi *et al.*, 2006; Ait Sidhoum *et al.*, 2013). Brezi 1481 cm - 1 është i pranishëm për shkak të papastërtisë së kalcitit Temuujin *et al.* (2004). Thithja rreth 2150 nm është për shkak të mënyrës dridhëse Al – OH. Vendndodhja e tij varet nga përmbajtja e fazave montmorillonite, illite dhe kaolinite në argjilë Ducasse *et al.* (2020).

Spektri FT-IR i argjilës së Goshicës (Kosovë) së trajtuar me acid sulfurik tregon që intensiteti i dridhjes së lakimit hidroksil rreth 870 cm - 1 (AlCa / Mg / FeOH) zvogëlohet me rritjen e përqendrimit të acidit, duke treguar shpëlarjen e kationeve të Ca, Mg dhe Fe me rritjen e përqendrimit të acidit (Tyagi *et al.* 2006). Pas trajtimit me acid pritet që jonet Ca²⁺ dhe Mg²⁺ të jenë më të prirur

ndaj sulmit acid. Për më tepër, forma e brezit të shtrirjes Si-O në 1001 cm - 1 tregon ndryshimet e Si pas trajtimit acid me përqendrime që vijnë duke u rritur. Brezi kuarc në 671 cm - 1 tregon një rritje të intensitetit pas trajtimit që korrelon me rritjen e përqendrimit të acidit. Në përqendrim më të ulët të acidit sulfurik shpërbërja e silicës tetraedrale nga struktura e argjilës nuk ndodh.

Fernández-Jiménez & Palomo (2005); raportuan se në shumicën e rasteve, aktivizimi me baza i argjilave rezulton në një ulje të pozicionit të numrit të valës të brezit dominues, si rezultat i më shumë lidhjeve Si-O-Al krahasuar me numrin e lidhjeve Si-O-Si në kornizën aluminosilikate Fernández-Jiménez & Palomo (2005). Sipas Shaqour *et al.* (2017); spektrat e materialeve të aktivizimit me baza shfaqin një rënie të jashtëzakonshme të intensitetit të mënyrave të përkuljes Al-O dhe mënyrave të shtrirjes të rajonit O-H, me rritjen e Na₂CO₃. Në përputhje të plotë me Shaqour *et al.* (2017); u pa se rritja e përqendrimit të Na₂CO₃ çon në uljen e vazhdueshme të intensitetit të brezit 2360 cm 1.



Figura 1. Vlerat e FTIR për Bentonitin e Goshicës të pa trajtuar, të trajtuar me acid, bazë dhe përzierje

Përfundime

Një informacion i rëndësishëm u mor në lidhje me efektin e aktivizimit acid, bazik dhe përzierje në vetitë e Bentonitit të Goshicës duke përdorur të dhënat e analizave kimike, KSHK, XFR, XRD dhe FTIR. Gjatë aktivizimit acid, humbja e pjesshme e Mg^{2+} , Fe^{3+} dhe Al^{3+} nga shtresat 2:1 rriti ndjeshëm porozitetin.

Sipërfaqja dhe vëllimi i përgjithshëm i poreve të argjilës u rrit në proporcion me nivelin e trajtimit me acid, bazë dhe përzierje. Diametri mesatar i poreve sillej ndryshe në trajtimin me 50% acid dhe bazë. Gjatë trajtimit me acid të fortë, u vërejt një rritje e madhe në vëllimin e poreve dhe zgjerimi i shpërndarjes së madhësisë së poreve. Karakteristika më të mira thithëse paraqet bentoniti i Goshicës aktivizuar me acid dhe bazë (miks) krahasuar me bentonitin e aktivizuar me acid dhe atë të aktivizuar me bazë pra mund të themi se mënyra e tretë e aktivizimit (aktivizimi i përzier) është më efektive për tu përdorur për pastrimin e vajit të përdorur.

Literatura

Komadel P., Madejova J. (2006): Acid Activation of Clay Minerals. In Handbook of Clay Science; Elsevier Science: Amsterdam, the Netherlands; pp. 263–287

Amari A, Chlendi M, Gannouni A, Bellagi (2010); A Experimental and theoretical studies of VOC adsorptionon acid-activated bentonite in a fixed-bed adsorber. Ind. Eng. Chem. Res., 49, 11587–11593

Ihaddadene B., Tifouti L., Al-Dujaili A., Gherraf N. (2015): Enhancing batch adsorption capacity of bentonite, kaolinite and their organomodified forms for phenol removal, January 2015, International Journal of Chem Tech Research 8(4):1749-1762

Motlagh M. K., Youzbashi A. A., Rigi Z. A. (2011): Acid activation of Bentonite clay for recycled automotive oil. Iranian Mater. Sci. 8, 50

Odom I. E. (1984): Smectite clay minerals: properties and uses. The Royal society 391-409

Grim R. E., Güven N. (1978): Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Development in Sedimentology. Vol: 24, Elsevier, Amsterdam

Grim R E, (1962); Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York (1962). 422

Rifai R. I., Soliman H. E., Saleh A. (2001): The use of alkali and acid activations to improve the economic potentiality of some Pliocene bentonitic clays in wadi El-Natrun area, Western Desert, Egypt. At: CAIRO UNIV. Egypt Volume: 1

Józefaciuk G., Bowanko G. (2002): Effect of Acid and Alkali Treatments on Surface Areas and Adsorption Energies of Selected Minerals. Clays and Clay Minerals, Vol:50, No. 5, 647–656, 2002

Dananaj I., Frankovská J., Janotka I. (2005): The influence of smectite content on microstructure and geotechnical properties of calcium and sodium bentonites. Applied Clay Science 28 (1): 223-232

Alther G. R. (1986): The effect of the exchangeable cations on the physico-chemical properties of Wyoming bentonites. Applied Clay Science, Pages 273-284

Murray K. K. (1999): Internet resources for mass spectrometry. Volume34, Issuel 1-9.

Harben P. W. (1995): Iron oxides in industrial minerals. The industrial minerals Handybook II (2d ed), London, p. 85

Ross D., and Ketterings Q. (2011): Recommended soil tests for determining soil cation exchange capacity. p. 75-86

Lippens B. C., de Boer J. H. (1965): Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. Journal of Catalysis Volume 4, Issue 3, June 1965, Pages 319-323

Barrett 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. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 1, 373–380

Komadel P.; Madejova J. (2006): Acid Activation of Clay Minerals. InHandbook of Clay Science; Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Eds.; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands; pp. 263–287

Huang H., Sato H., Aida Takuzo. (2017): Crystalline Nanochannels with Pendant Azobenzene Groups: Steric or Polar Effects on Gas Adsorption and Diffusion? J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 26, 8784 – 8787

Madejova J., Komadel P., Cicel B. (1992): Geologica Carpathica—Series Clays, vol. 1, Bratislava, pp. 9–12

Vicente-Rodriguez M. A., Suarez M., Banares-Munoz M. A., Lopez-Gonzalez J. D. (1996): Spectrochim. Acta Part A 52 1685–1694

Tyagi B., Chudasama C. D., & Jasra R. V. (2006): Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 64(2), 273–278

Ait Sidhoum D., Socías-Viciana M. M., Ureña-Amate M. D., Derdour A., González-Pradas E., & Debbagh-Boutarbouch N. (2013): Removal of paraquat from water by an Algerian bentonite. Applied Clay Science, 83-84, 441–448

Ducasse E., Adeline K., Briottet X., Hohmann A., Bourguignon A., & Grandjean G. (2020): Montmorillonite Estimation in Clay–Quartz–Calcite Samples from Laboratory SWIR Imaging Spectroscopy: A Comparative Study of Spectral Preprocessings and Unmixing Methods. Remote Sensing, 12(11), 1723

Shaqour F., Ismeik M., & Esaifan M. (2017): Alkali activation of natural clay using a Ca (OH)₂/Na₂CO₃ alkaline mixture. Clay Minerals, 52(04), 485–496