

KRAHASIMI I TEKNIKAVE EKSPERIMENTALE PËR PËRCAKTIMIN E NDRYSHIMEVE NË SIPËRFAQEN DHE STRUKTURËN E MATERIALEVE POROZE

*JONA KERI., ALTIN MELE.

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

e-mail: jonakeri87@gmail.com

Përmbledhje

Në këtë punim është studiuar ndryshimi që sjell në strukturën kimiko-fizike dhe sipërfaqen e një argjile të llojit smektik (bentonit ose ndryshe edhe montmorillonit) trajtimi me acid sulfurik në përqëndrimet 1.5 M, 3 M, 4,5 M dhe 6 M. Metodot e zgjedhura këtu për të vrojtuar ndryshimet strukturale janë difraktometria me rreze X, termogravimetria dhe spektroskopia IK. Nëpërmjet ndryshimit të intensitetit të pikut të reflektimit nga plani d_{001} në difraktogramë vihet në dukje një zvogëlim i kristalinitetit të argjilës e cila shndërrohet në një shkallë të madhe në amorfe gjatë trajtimit me acid. Nëpërmjet kurbave të përftuara në peshoren termogravimetrike duket edhe se këto ndryshime strukturore kanë të bëjnë me krijim të strukturave shumë të qëndrueshme midis argjilës dhe joneve hidron të tretësirës acide. Nga analiza me spektroskopinë IK duket se kemi pak ndryshime të dukshme në spektrat e argjilës pas trajtimit acid. Ndryshimet më të theksuara pas aktivizimit acid ndodhin në sipërfaqen e argjilës duke rritur deri në 4 herë sipërfaqen specifike dhe porozitetin, parametra këto që janë përcaktuar nëpërmjet metodës së adsorbimit të azotit në temperaturën 77 K.

Fjalëkyçe: Argjilë, aktivizim acid, sipërfaqe specifike.

Abstract

In this paper we studied the change that brings in chemical-physical structure and the surface of a clay type smectic (bentonite or montmorillonite) treatment with sulfuric acid in concentrations of 1.5 M, 3 M, 4,5 M and 6 M. The selected methods here to observe the structural changes are diffractometry X-ray IR spectroscopy and thermogravimetry. The change in the intensity of the reflection peak of the d_{001} plan in diffractogram shows a decrease of the clay cristalinity which becomes amorphous in a large scale during treatment with acid. The thermogravimetric curves evidences structural changes related to the creation of stable structures between clay and hydrogen ions of the acid solution. From the IR spectroscopy analysis no visible changes can be noticed in the spectra of clay after acid treatment. The most significant changes after acid activation occur on the surface of clay by increasing to more than 4 fold specific surface and porosity, these parameters

are determined by the method that the adsorption of nitrogen at a temperature of 77 K.

Keywords: Clay, acid activation, specific surface.

Hyrje

Një nga modifikimet më të përdorura kimike të argjilave si për qëllime industriale ashtu edhe shkencore është aktivizimi acid i tyre. Kjo konsiston në trajtimin e argjilave me tretësira acidesh inorganike në më të shumtën e rasteve H_2SO_4 ose HCl . Qëllimi kryesor është të përftohet një material me sipërfaqe të madhe specifike dhe porozitet të lartë (Komadel, 2003).

Në këndvështrimin e përdorimeve në industri termi "argjila të aktivizuara me acid" i referohet trajtimit me acid të bentoniteve. Bentonitet janë minerale argjilore që kanë patur gjithnjë përdorime të shumta dhe bentoniti i aktivizuar me acid është një produkt tradicional i përdorur prej dekadash. Në shumicën e rasteve ai është një Ca^{+2} ose Na^+ bentonit i trajtuar me acide inorganike që shkaktojnë bashkëngjitjen e joneve hidron me strukturën e argjilës dhe tretjen e joneve Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} dhe Mg^{+2} duke shkatërruar kështu strukturën shtresore kristaline të saj. Ky proces shoqërohet me rritjen e sipërfaqes specifike dhe porozitetit të argjilave. Këto bentonite të aktivizuara me acid përdoren kryesisht si toka zbardhuese, argjila të përshtatshme për procese çngjyrimesh në industri, ku konkurojnë me tokat zbardhuese natyrale.

Për të kuptuar ndryshimet që ndodhin në strukturën e montmorillonitit (bentonitit) gjatë bashkëveprimit me H_2SO_4 është e nevojshme një paraqitje e strukturës para aktivizimit. Struktura kristalore e montmorillonitit përbëhet nga dy nënshtresa sipërfaqësore tetraedrike të silicës (SiO_2) dhe një nënshtresë të ndërmjetme oktaedrike të aluminës (Al_2O_3). Të treja këto nënshtresa formojnë shtresën njësi silikate me tre nënshtresa të paraqitur në figurën 1. Kulmet e shtresës tetraedrike janë të drejtuara për nga pjesa qëndrore e shtresës silikate, ndërsa shtresat oktaedrike dhe tetraedrike janë të orientuara dhe të ndërthurura njëra me tjetrën në mënyrë të tillë që kulmet e tetraedrave të SiO_2 bashkë më kulmet e oktaedrave të Al_2O_3 të formojnë një shtresë të përbashkët. Ndërsa në kulmet e shtresave tetraedrike dhe oktaedrike janë vendosur jonet OH^- dhe O^{2-} . Si rezultat i zëvendësimit izomorfik të kationeve me ngarkesë të vogël në qendrën e oktaedrave dhe tetraedrave (si p.sh $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$; $Al^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, Mg^{2+}) shtresat e montmorillonitit ngarkohen negativisht.

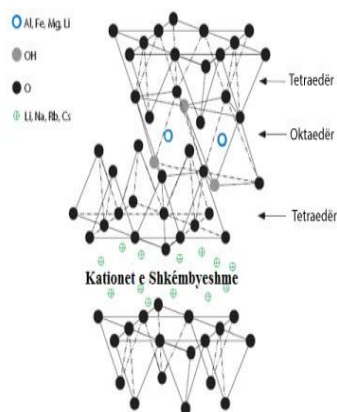


Figura 1. Struktura e montmorillonitit

Neutralizimi i ngarkesës kryhet nga kationet e shkëmbyeshme të adsorbuar midis shtresave silikate. Ngarkesa e shtresës dhe natyra e katjonit neutralizues të kësaj ngarkese përcaktojnë edhe shumë veti të rëndësishme koloidale dhe të sipërfaqes.

Në këtë punim studiohen ndryshimet strukturore, kimike dhe sipërfaqësore gjatë aktivizimit me H_2SO_4 të një lloji smektiti (montmorillonit) i cili është minerali dominant tek bentonitet. Metodave të studimit që përdoren në këtë punim për përcaktimin e ndryshimeve që ndodhin tek montmorilloniti (P) gjatë aktivizimit acid janë difraksioni i rrezeve X, spektroskopia Fourier e Transformuar Infra e Kuqe (FTIK) dhe termogravimetria për të vënë re ndryshimet strukturore, analiza kimike elementare e hidrogjenit për të vënë re ndryshimet kimike dhe adsorbimi i N_2 për të përcaktuar ndryshimet sipërfaqësore të argjilës. Nga literatura është e njohur se nevojitet një kombinim i metodave të ndryshme për karakterizimin e mjaftueshëm të një smektiti të aktivizuar me acid (Vicente, *et.al.* 1994 ; Gates *et.al.* 2002). Në këtë punim është synuar të evidentohet se cila nga metodat e sipërpërmendura mund të përdoren për të karakterizuar nga ana sasore procesin e aktivizimit acid deri në arritjen e një sipërfaqeje specifike dhe poroziteti maksimal të argjilës që është edhe synimi kryesor i procesit.

Materiali dhe metodat

Argjila e patrajtuar është një dhuratë e prodhuesit, kompanisë Süd Chemie (Moosburg, Gjermani) me emrin tregëtar Nanofil 485. Acidi sulfurik i përqëndruar ishte i shkallës së pastërtisë reagent (96 %) i prodhuesit Fluka. Për hollimin e acidit u përdor ujë i bidistiluar.

Aktivizimi acid

Trajtimi i argjilës me H_2SO_4 u krye në katër përqëndrime të ndryshme të acidit 1,5 M, 3 M, 4,5 M dhe 6 M.

20 g argjilë, 1,93 ml H_2SO_4 96% ($\rho = 1.835$ g/ml) dhe 155,71 g ujë i bidistiluar hidhen në një ballon 500 ml, me tre gryka, të pajisur me një termometër të brendshëm, kondesator me refluks dhe përzjerës. Përqëndrimi i H_2SO_4 në përzjerjen ujë/ H_2SO_4 është 1.5M. Nëpërmjet përzjerësit ajo përzihet nën refluks për 3 orë, në 363 K. Pastaj përzierja transferohet në një beaker 400 ml. Produkti pastrohet me larje të përsëritur nën centrifugim me ujë të distiluar për të larguar jonet sulfat të mbetura. Më pas ai thahet mbi pentaoksid fosfori për gjithë natën në temperaturë $70^\circ C$ dhe presion 5 Pa.

Eksperimente të njëjta u kryen edhe në tre përqëndrime të tjera të H_2SO_4 në përzjerjen argjilë / H_2SO_4 . Përqëndrimet e zgjedhura ishin 4.5 M dhe 6M . Në secilin rast sasia e argjilës u ruajt konstante (20 g) dhe masa e përzjerjes argjilë + H_2SO_4 + H_2O ishte 180 g.

Tabela 1: Formulimi i përzjerjes argjilë + H_2SO_4 + H_2O

	1.5MP	3MP	4.5MP	6MP
Argjilë (g)	20	20	20	20
H_2SO_4 (ml)	16.34	25.43	43.59	98.3
H_2O (ml)	143	133.9	115.8	61.1
Përq. molar	1.5	3	4.5	6

Karakterizimi me spektroskopinë IK

Analiza e argjilës së patrajtuar P dhe e argjilave të trajtuara 1.5MP, 3MP, 4.5MP dhe 6MP u krye në një spektrometër FTIK të prodhuesit BRUKER Optik GmbH (Ettlingen, Gjermani), Model Equinox 55 MIRacle-ATR, i cili mundëson analizën e materialeve në formë pluhuri.

Karakterizimi me difraksion të rrezeve X

Analiza e materialeve me anë të difraksionit të rrezeve X u krye për argjilën e patrajtuar dhe katër mostrat e argjilave të trajtuar me acid sulfurik në përqëndrime të ndryshme. Difraktometri ishte i prodhuesit SIEMENS (Siemens AG, Muenchen), Model D 5000, me rreze X të filtruar në Ni të katodës prej bakri Cu $K\alpha$ me gjatësi vale $\lambda = 1,5406$ Å. Matjet u kryen në intervalin e ndryshimit të këndit $2\theta = 2 - 25^\circ$ me një shpejtësi 50 sek/ $^\circ$.

Karakterizimi me termogravimetri

Analiza termogravimetrike u krye për të pesë mostrat, 4 argjilat e aktivizuara dhe atë të patrajtuar, në një termogravimetër të prodhuesit TA Instrument, Model Q500 (Eschborn, Gjermani). Mostra 5 - 20 mg nxehen nga $30^\circ C$ deri

në 700°C me një faktor ndjeshmërie 4 në atmosferë azoti. Të dhënat u përpunuan nëpërmjet programit Universal Analysis 2000.

Karakterizimi sipërfaqësor i argjilave

Përcaktimi i sipërfaqes specifike, vëllimit të përgjithshëm të poreve dhe shpërndarjes së poreve sipas madhësisë u krye nëpërmjet matjes së adsorbimit dhe desorbimit të N₂ në 77 K, mbi të katër mostrat e argjilës (të aktivizuara dhe jo) në një aparat të prodhuesit Carlo Erba, Model Sorptomatic 1900. Përcaktimi i sipërfaqes specifike u krye duke u bazuar në matjet e adsorbimit të azotit në intervalin $0,05 < P/P_0 < 0,3$, dhe duke përdorur ekuacionin e linearizuar BET. Përcaktimi i vëllimit të përgjithshëm të poreve u bë duke marrë si të tillë vëllimin maksimal të azotit të lëngët në 77 K që është adsorbuar mbi mostër. Shpërndarja e poreve sipas madhësisë u përcaktua nga kurba e desorbimit të N₂, duke përdorur ekuacionin e Kelvin.

Rezultatet dhe diskutime

Difraksioni i rrezeve X: Figura 2 tregon difraktogramat e argjilës së patrajtuar dhe të argjilës të trajtuar me H₂SO₄ në përqëndrimet 1.5 M, 3 M, 4.5 M, dhe 6 M. Vlerat e këndit të difraksionit dhe distanca e llogaritur d_{001} nga njëra shtresë e argjilës të tjetra jepen në tabelën 2.

Piku i parë që shfaqet në difraktogramë për këndin $2\theta = 8,7^\circ$ është karakteristik për montmorillonitet dhe tregon një distancë të shtresave prej rreth 1 nm. Intensiteti i tij është edhe masë e strukturës kristaline të Na-MMT.

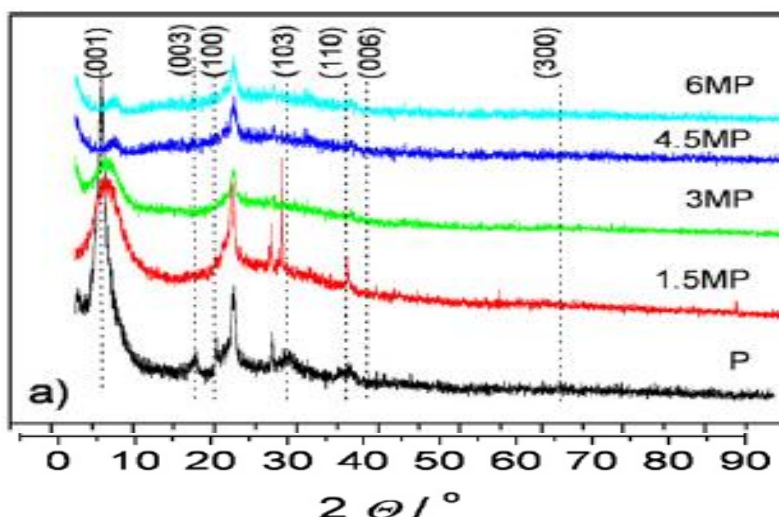


Figura 2 .Difraktogramat e argjilës së patrajtuar dhe të argjilës të trajtuar me H₂SO₄ në përqëndrimet 1.5 M, 3 M, 4.5 M, dhe 6 M.

Tabela 2: Rezultatet e karakterizimit të argjilës së patrajtuar (P) dhe argjilave 1.5MP, 3MP, 4.5MP, dhe 6MP, të aktivizuara me H₂SO₄ në përqëndrimet përkatësisht 1.5 M, 3 M, 4,5 M dhe 6 M

Mostra	Analiza termogravimetrike			Spektroskopia FTIK		Matjet e adsorbimit të N ₂			Matjet me difraksion të rrezeve X	
	Δm/% 120°C	Δm/% 120 - 500°C	Mbetja (%) në 500°C	Banda e lëkundje s Si - O v (cm ⁻¹)	Zhvend. e band. Si - O Δv (cm ⁻¹)	V _P (cm ³ /g)	S _{sp} (m ² /g)	Diametri më i shpeshtë i poreve (nm)	2 θ (°)	d ₀₀₁ (nm)
P	0,2	1,0	98,8	1034	0	0.1097	124.2	4.4	8,7	1,02
P 1.5 M				-	-	0.5316	501.1	4.3	8,7	1,02
P 3 M	0,7	2,8	96,5	-	-	0.5590	444.4	4.1	8,7	1,02
P 4.5 M				1040	+ 6	0.4820	305.9	4.4	8,7	1,02
P 6 M	1,8	2,2	96,0	1040	+ 6	0.4088	333.9	4.4	8,7	1,02

Vihet re se gjatë aktivizimit acid nuk kemi zhvendosje të këndit në të cilin shfaqet piku i parë, por kemi sheshim të tij që tregon se zvogëlohet kristaliniteti i argjilës. Kjo vjen si rezultat i shkatërrimit të nënshtresave tetraedrike dhe oktaedrike nga sulmi acid. Argjilat e trajtuara me H₂SO₄ në përqëndrime të ndryshme japin difraktograma pothuaj identike me njëra-tjetrën. Vihet re një varësi e intensitetit të pikut në $2\theta = 8,7^\circ$ nga përqëndrimi i acidit të përdorur për aktivizim. Mosndryshimi i distancës nga shtresa në shtresë gjatë aktivizimit acid është një fakt eksperimental i cili flet kundër një shkëmbimi jonik midis joneve hidron dhe joneve të shkëmbyeshme të argjilës. Zakonisht shkëmbimi jonik shoqërohet me ndryshim të distancës midis shtresave të argjilës për shkak të rrezeve të ndryshme të joneve të hidratuara që shkëmbehen. Kjo tregon se aktivizimi acid, i përparuar deri në stadin e shqyrtuar në eksperimentet e këtij punimi, nuk është një shkëmbim jonik por një bashkëveprim kimik i joneve hidron me strukturën kristaline të argjilës jo dhe aq brenda shtresave të argjilës sesa në sipërfaqet e grimcave.

Termogravimetria

Në figurën 3 tregohen kurbat termogravimetrike të argjilës së patrajtuar dhe të argjilës së trajtuar me H₂SO₄ në përqëndrimet 3M dhe 6M të cilat tregojnë zvogëlimin e peshës së mostrës me rritjen e temperaturës deri në 500°C. Duke përjashtuar ujin e adsorbuar, humbja në peshë e mostrave midis 120°C dhe 500°C vjen duke u rritur nga mostra e argjilës së patrajtuar tek ajo e trajtuar me H₂SO₄ 3 M dhe 6M.

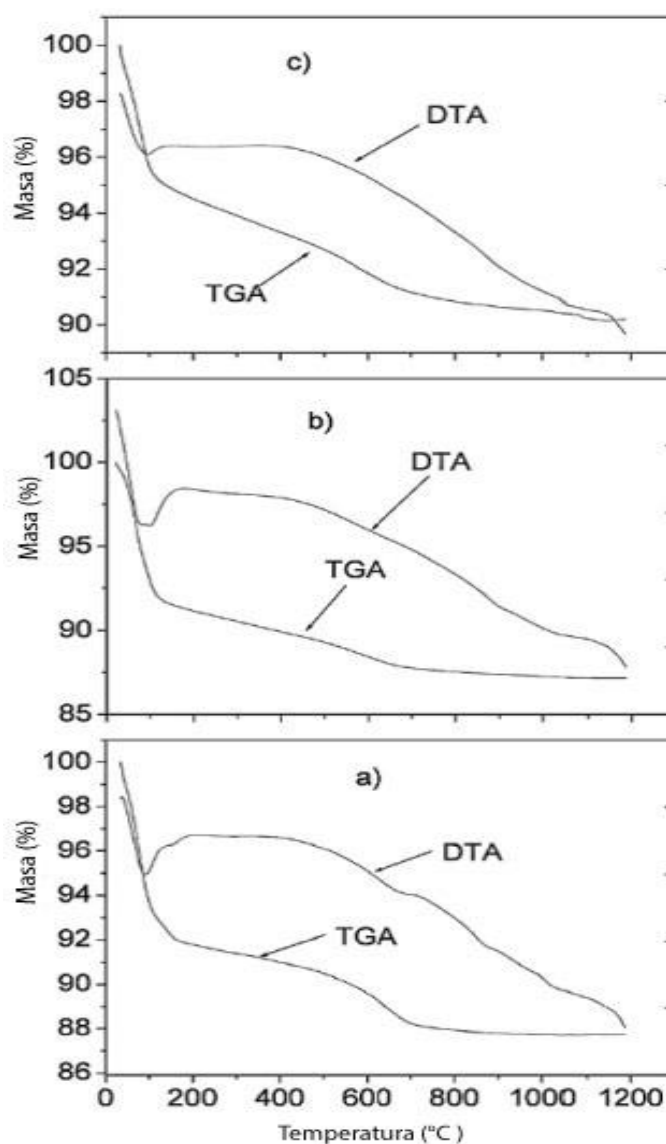


Figura 3: Kurbat termogravimetrike që tregojnë varësinë e zvogëlimit në përqindje të masës së mostrës nga temperatura për mostrat e argjilës së patrajtuar (a), dhe të argjilës së trajtuar me H₂SO₄ në përqendrime 3M (b) dhe 6M (a)

Spektroskopia FTIK

Spektrat IK të rregjistruar për mostrën e patrajtuar dhe katër mostrat e trajtuara me H₂SO₄ janë paraqitur në figurën 4. Megjithëse në literaturë spektroskopia IK rekomandohet si një metodë e ndjeshme për përcaktimin e ndryshimeve gjatë aktivizimit acid [Breen 1995 a; Breen 1995 b], në rastin e

studjuar në këtë punim nuk vihen re diferenca midis spektrit të mostrës së patrajtuar dhe atyre të trajtuar me H_2SO_4 6M.

Spektrat tregojnë një bandë intensive në $\nu = 1034 \text{ cm}^{-1}$ që vjen nga vibrimet zgjatuese të lidhjes Si – O, dhe tre maksimume në zonën e lëkundjeve përkulëse të grupeve hidroksile në 917 cm^{-1} për Al_2OH , në 886 cm^{-1} për AlFeOH dhe në 850 cm^{-1} për AlMgOH që tregon se alumini oktaedrik Al^{+3} është pjesërisht i zëvendësuar me Fe^{+3} dhe Mg^{+2} . Intensiteti i këtyre maksimumeve është i njëjtë si para edhe pas trajtimit me acid.

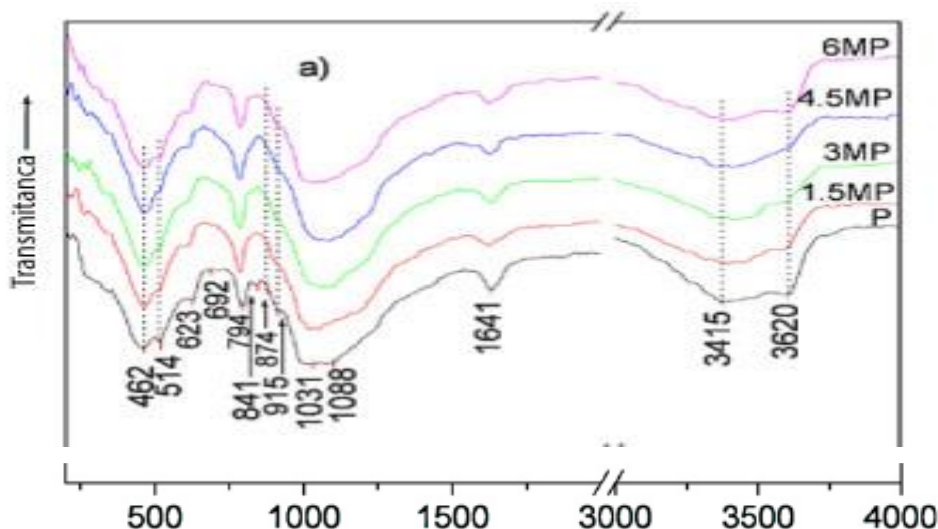


Figura 4: Spektrat infra të kuq të argjilës së patrajtuar dhe të argjilës së trajtuar me H_2SO_4 në katër përqëndrime të ndryshme 1.5 M, 3 M, 4.5 M dhe 6 M

Adsorbim-desorbimi i N_2 në 77 K

Izotermat e adsorbim-desorbimit të N_2 në 77 K të matura për argjilën e patrajtuar dhe argjilat e trajtuara me H_2SO_4 në përqëndrimet 1,5M, 3M, 4,5M dhe 6M, janë paraqitur në figurën 5. Forma e izotermave është e njëjtë për të gjitha mostrat dhe karakteristike për adsorbimin nga argjilat. Në zonën e presioneve të ulët nga 0 deri 200 mbar ndodh adsorbimi mbi sipërfaqen e jashtme të grimcave dhe mbi sipërfaqen e mikroporeve (me diametër 0 – 2 nm) në rast se këto pore ekzistojnë. Në presione më të larta nga 200 mbar deri 950 mbar ndodh adsorbimi i shtresës së dytë dhe të tretë, i shoqëruar me kondensimin e N_2 në mezopore (4 – 40 nm).

Në fund, në presione më të larta se 950 mbar, kryhet kondensimi në makroporet (> 40 nm). Histereza që shfaqet në secilën prej izotermave tregon praninë e mezoporeve. Informacion mbi porozitetin e mostrave mund të merret nga përpunimi i të dhënave mbi desorbimin e N_2 të kondensuar mbi mostër duke përdorur ekuacionin e Kelvin (Thomson, 1871). Nëpërmjet këtij

ekuacioni përcaktohet edhe vëllimi i përgjithshëm i poreve dhe shpërndarja e vëllimit të poreve sipas madhësisë. Sipërfaqet specifike janë përcaktuar duke përdorur ekuacionin e përdorur në teorinë BET mbi adsorbimin e gazeve (Brunauer *et.al* 1938).

Rezultatet për sipërfaqen specifike, vëllimin e përgjithshëm të poreve dhe madhësinë më të shpeshtë të poreve. Sipërfaqja specifike dhe vëllimi i përgjithshëm i poreve rriten deri në më shumë se 4-fish gjatë aktivizimit acid. Rritja e përqendrimit të acidit të përdorur për aktivizim sjell rritje të këtyre parametrave deri në përqendrimin 3M dhe zvogëlim të tyre kur përqendrimi i acidit arrin në 6M.

Rritja e të dy parametrave vjen nga hapja e mezoporeve të reja në hapësirat ndërgrimcore dhe ndërregulate. Nëpërmjet matjes së adsorbimit të gazeve është e mundur të përcaktohen kushtet optimale për aktivizimin acid.

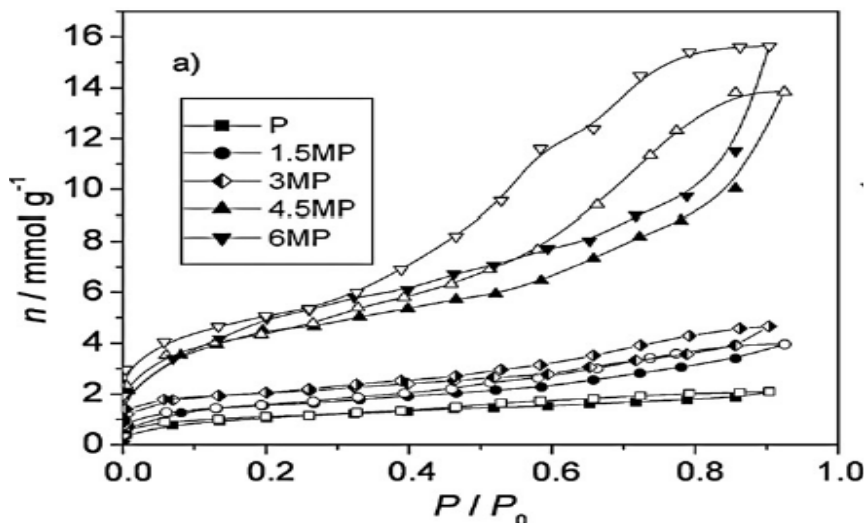


Figura 5: Izotermat e adsorbim – desorbimit të N_2 në temperaturën 77 K mbi mostrat e argjlës së patrajtuar (P) dhe argjilave të trajtuara me H_2SO_4 në përqendrimit 1.5M (1.5MP), 3M (3MP), 4,5M (4.5MP) dhe 6M (6MP)

Në përfundim mund të themi se metoda e matjes së adsorbimit të N_2 është më e ndjeshmja në krahasim me metodat e sipërpërmendura të testuara në këtë punim për të gjykuar mbi ndryshimet që ndodhin tek argjila gjatë aktivizimit acid deri në stadin ku sipërfaqja specifike dhe vëllimi i përgjithshëm i poreve arrijnë maksimumin e tyre.

Literatura

Komadel P. (2003): Chemically modified smectites, *Clay Minerals*, 38, 127 – 138

Vicente M.A., Suarez Barrios M., Lopez Gonzales J. D., Banares Munoz M. A. (1994): Acid activation of a ferrous saponite (griffithite): Physicochemical characterisation and surface area of the product obtained, *Clays and Clay Minerals*, 42, 724 – 730

Gates W. P., Anderson J. S., Raven M. D., Curchman G. J. (2002): Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland, Australia and characterisation of its acid activated products, *Applied Clay Science*, 20, 189 – 197

Thomson W.T. (1871): *Phil. Mag.* 42, 448

Brunauer S., Emmett P.H., Teller A. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309 – 319