

CARACTERISTICI SORBȚIONAL-STRUCTURALE ALE MONTMORILONITULUI INTERCALAT CONVENȚIONAL ȘI COMPETITIV CU OLIGOMERI DE ALUMINIU

Vasile RUSU, Alexei MAFTULEAC, Oleg PETUHOV

Institutul de Chimie al AȘM

The sorptional-structural characteristics obtained from nitrogen (77° K) adsorption isotherms of conventional and competitive intercalated montmorillonite with aluminum oligomers were elucidated, and the optimal conditions for its synthesis were identified. Overall it is found that the synthesized adsorbents have a satisfactory thermal stability, its specific surface maintaining highly after calcination on 450° C. The optimization of initial molar ratio $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$ of utilized oligomeric solutions proves to be an important step in the synthesis process of adsorbents.

Introducere

Adsorbânții intercalați se obțin prin interstratificarea mineralelor argiloase, îndeosebi din grupa smectitelor cu proprietăți de dilatare pronunțate, cu specii oligomerice obținute prin hidroliza sărurilor cationilor polivalenți. Pentru sinteza argilelor intercalate pot fi folosite diferite săruri, dar mai frecvent sunt folosite sărurile de aluminiu, grație formării unui spectru larg de specii hidrolizate [1-4]. În linii generale, obținerea montmorilonitului intercalat include următoarele etape principale: (i) introducerea hidroxi-Al policationilor în spațiul interlamelar al mineralului prin schimb cationic, (ii) spălarea și uscarea produșilor, (iii) calcinarea și „pilonarea” pachetelor 2:1 ale mineralului cu oxizii rezultați. Noi procedee de obținere a produșilor intercalați, cu proprietăți specifice, au fost dezvoltate utilizând noi agenți de intercalare. De exemplu, montmorilonitul intercalat cu hidroxi-Al policationi este impregnat în continuare cu ioni de Fe^{3+} , Cu^{2+} sau Zn^{2+} , majorând astfel capacitatea adsorbânților de a imobiliza hidrogenul sulfurat [5,6].

Spre deosebire de intercalarea obișnuită (sau convențională), un procedeu aparte prezintă intercalarea competitivă, fiind folosit un amestec din două (sau mai multe) săruri ale metalelor polivalente [7-11]. Cationul principal pentru intercalare este, de regulă, Al^{3+} , iar al doilea cation în acest amestec joacă rolul de competitor, favorizând omogenitatea depozitării speciilor hidrolizate de aluminiu. Diferite metale pot fi folosite în calitate de competitori (de exemplu, Zr, Ga, Cr, Fe, Cu, Mo, Ru [11]), cu condiția să nu modifice gradul de polimerizare a oligomerilor de aluminiu și să favorizeze (în condiții optime) stabilitatea termică și îmbunătățirea proprietăților sorbtive și catalitice ale produșilor.

Intercalarea cu amestec de metale are anumite avantaje [12]. Încorporarea unui cation specific în cadrul „pilonilor”, între pachetele 2:1 ale montmorilonitului, influențează chimia suprafeței produșilor finali, ceea ce în consecință modifică proprietățile lor sorbtive și catalitice. Variind condițiile de sinteză cu amestec de metale, se poate modifica structura „pilonilor”, dimensiunile și stabilitatea lor termică [10,11].

Anterior au fost inițiate studii [13] în vederea aplicării metodelor electrometrice (titrări pH-metrice, conductimetrice) pentru titrarea speciilor oligomerice, de asemenea a adsorbânților intercalați, și utilizarea acestor metode ca indicii pentru stabilirea condițiilor optime (raportul $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$, durata de „îmbătrânire” a speciilor oligomerice, concentrația soluțiilor agenților de intercalare) pentru sinteza adsorbânților intercalați.

Scopul prezentei lucrări este de a elucidă caracteristicile sorbționale-structurale, din izotermele de adsorbție a azotului (77 K), ale montmorilonitului intercalat convențional și competitiv cu oligomeri de aluminiu și de a identifica condițiile optime de sinteză.

Material și metode

Pentru sinteza a fost utilizat montmorilonit (moștra Asc-0, 105°C în tabele) în formă sodică (zăcămintă din localitatea Ascangel, Republica Georgia), caracterizat prin analize roentgenografice ca o formațiune monominerală [13].

Procedeu aplicat în lucrare pentru sinteza adsorbânților intercalați, în mod obișnuit (sau convențional) se atribuie categoriei metodei „de coasere” (*cross-linking*) [1]. Prin această metodă oligomerii de aluminiu (hidroxi-Al policationii) sunt preparați aparte și, fiind contactați în continuare cu particulele de argilă, sunt

intercalați în spațiul interstratal, după calcinare formându-se structuri „pilonate” (*pillared*) sau „cusute”, (*cross-linked*).

Pentru obținerea oligomerilor de aluminiu a fost utilizată soluție de 10^{-1} M AlCl_3 , cu raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1 (pentru mostrele de adsorbant IV-P3, 105, 350, 450°C în table) și 2:1 (pentru mostrele IV-P4, 350, 450°C). Până la contactare cu argila, soluțiile oligomerice au fost supuse „îmbătrânirii” timp de 5 zile [13].

Condițiile de obținere a adsorbantilor intercalați competitiv sunt apropiate celor descrise în [14,15], cu unele precizări din studiile anterioare [13]. Pentru intercalare competitivă s-a utilizat amestec de soluții oligomerice (după „îmbătrânirea” soluțiilor aparte timp de 5 zile), în proporție inițială $\text{Al(III)}:\text{Cu(II)}$ 3:1 și la raportul inițial OH/Me_T 2:1 (mostrele de adsorbant V-P4, 105, 350, 450°C).

Izotermele de adsorbție a azotului (N_2 , 77 K) au fost obținute prin metoda volumetrică, utilizând analizatorul automat Quantachrome AUTOSORB-1 (firma Quantachrome, SUA) [17]. Soft-ul pus la dispoziția utilizatorului asigură funcționalitatea analizatorului și înregistrarea datelor pe calculator. Prelucrarea finală a datelor exportate s-a efectuat în programul Origin (Microcal Origin, MICROCAL SOFTWARE).

Rezultate și discuții

1. Analiza generală a izotermelor de adsorbție

Pentru mineralele argiloase este caracteristică, mai frecvent, o textură din particule lamelare (dispuse în formă de plăci), ceea ce poate favoriza prezența pe suprafața exterioară a porilor secundari în formă de fisuri. Izoterma adsorbției azotului sugerează o structură mezoporoasă pentru montmorilonitul inițial, utilizat pentru sinteza adsorbantilor intercalați (Fig.1). Ramura sorbțională a izotermei după formă corespunde tipului II de izoterme după clasificarea BET. Ramura desorbțională păstrează alura ramurii sorbționale până la valori $P/P_s \sim 0,5$, închizând lanțul histeresisului prin o treaptă bruscă. Asemenea histeresis este atribuit tipului H3 după clasificarea IUPAC (sau de tipul B – conform clasificăției lui *de Boer*), fiind caracteristic pentru adsorbantii având o textură din particule lamelare paralel-orientate [16].

Intercalarea montmorilonitului cu oligomeri de aluminiu (Fig.2,3) sau prin intercalare competitivă cu specii de $\text{Al(III)}:\text{Cu(II)}$ (Fig.4) modifică izotermele. Alura izotermelor și a histeresisului păstrează, în linii generale, tipul II de izoterme după clasificarea BET și tipul H3 de histeresis. Însă, ramura sorbțională a izotermelor crește relativ brusc pe sectorul inițial, ceea ce duce la o alură aparent asemănătoare izotermei Langmuir (de tipul I după BET), când adsorbția în multistraturi încă nu e posibilă. Pentru adsorbantii intercalați deseori se obțin asemenea izoterme, care sunt atribuite tipului I și considerate tipice pentru structurile microporoase [3,12]. De fapt, aceste izoterme sunt aparent asemănătoare tipului Langmuir doar pe sectorul inițial. La valori ale presiunii relative $P/P_s \rightarrow 1$, izotermele ating asimptotic linia de demarcare $P/P_s=1$, ceea ce este caracteristic pentru izotermele de tipul II.

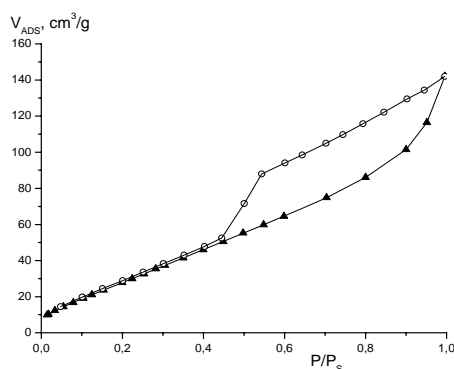


Fig.1. Izoterma adsorbției azotului pentru montmorilonitul inițial.

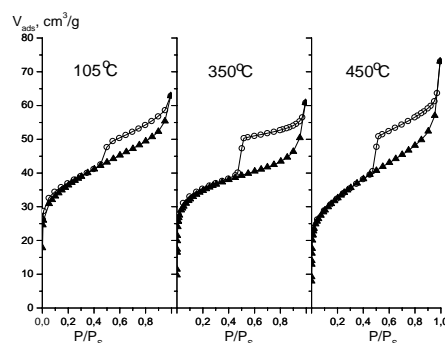


Fig.2. Izotermele adsorbției azotului pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu obținuți la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

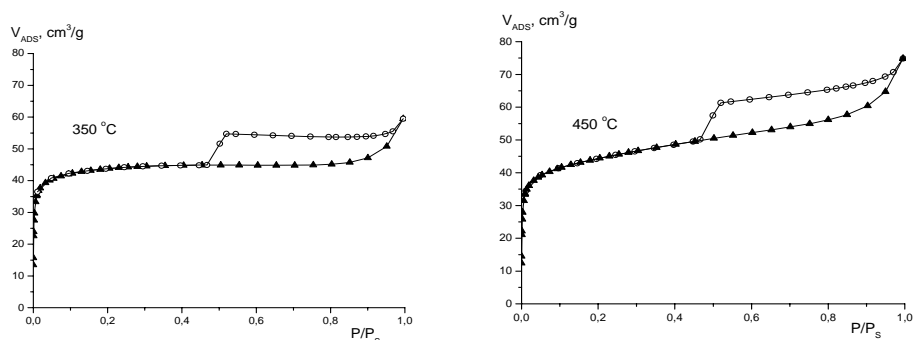


Fig.3. Izotermele adsorbției azotului pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu obținuți la raportul molar inițial $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

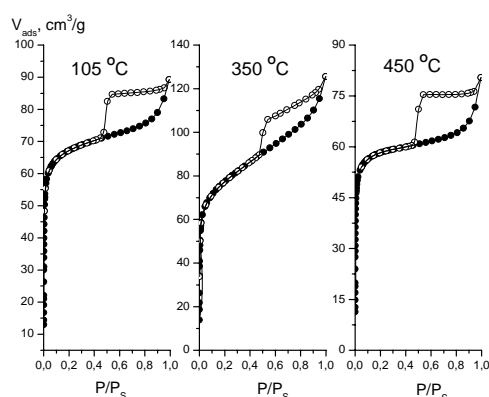


Fig.4. Izotermele adsorbției azotului pentru Al-Cu-montmorilonit, obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II) . Mostre calcinate la diferite temperaturi.

2. Structura poroasă a adsorbantilor intercalați

Pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu, curbele distribuției microporilor după dimensiuni, obținute conform modelului Saito-Foley (SF) [17,20], indică distinct predominarea microporilor cu dimensiuni de ordinul 4-4,5 Å (Fig.5,6). Intercalarea competitivă cu specii de Al(III):Cu(II) facilitează lărgirea dimensiunilor microporilor, atingând dimensiuni de ordinul 4,6-4,7 Å (Fig.7).

Mărimile volumelor microporilor, estimate din modelele SF și Dubinin-Radushkevich (DR) [19], concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor. În linii generale, cele mai mari volume ale microporilor s-au obținut pentru adsorbantii intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) (Tab.1).

Mai frecvent, distribuția mezoporilor după dimensiuni este analizată conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pentru ramura desorbțională a izotermelor [17,20]. Aplicarea metodei BJH pentru adsorbantii intercalați exemplificați distinct indică prezența unui maximum în distribuția porilor după dimensiuni, caracteristic predominării mezoporilor cu razele efective de ordinul 19-20 Å (Fig.8-11).

Metoda BJH, deși timp îndelungat este utilizată ca o metodă standard pentru determinarea distribuției mezoporilor după dimensiuni, are la bază o descriere macroscopică a condensării capilare, în anumit mod simplificată și/sau limitată la nivel microscopic (molecular), subestimând dimensiunile porilor [17,20].

Modelele moleculare includ teoriile DFT (Density Functional Theory), NLDFT (Non-Local Density Functional Theory), MC (Monte Carlo simulation). Aceste modele prezintă mai real tranzițiile de fază în pori, ducând la o revoluționare a metodologiei calculelor distribuției porilor după dimensiuni în materialele poroase [17,20].

Curba distribuției porilor după dimensiuni, conform modelului DFT, pentru montmorilonitul inițial indică predominarea mezoporilor cu semilățimea de ordinul 27 Å (mult mai slab se evidențiază porii cu mărimi de ordinul 40 Å (Fig.13)). Volumul mezoporilor (Tab.1) atinge valori de cca 0,2 cm^3/g , mărimi caracteristice pentru smectite.

Pentru adsorbantii intercalați, curbele distribuției porilor după dimensiuni (conform modelului DFT) indică maximele corespunzătoare microporilor de ordinul 7 Å, de asemenea prezența mezoporilor cu semilățimea de ordinul 26-27 Å (Fig.12,14,15).

Prezența supermicroporilor (dimensiuni de ordinul 12-16 Å) se evidențiază mai pronunțat pentru montmorilonitul intercalat cu oligomeri de aluminiu. Condițiile de sinteză a adsorbantilor influențează mai pronunțat volumul porilor, pentru adsorbantii intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II) înregistrându-se un volum de 1,5-2 ori mai mare, în comparație cu adsorbantii intercalați doar cu oligomeri de aluminiu (Tab.1).

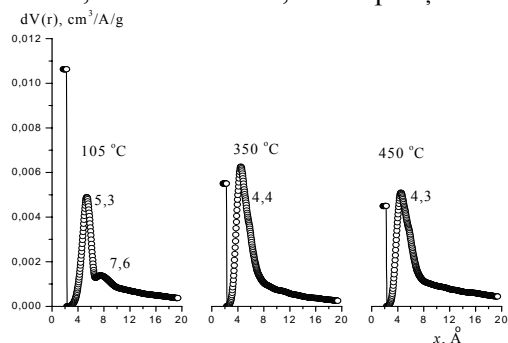


Fig.5. Distribuția microporilor după dimensiuni, obținută conform modelului Saito-Foley (SF). Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

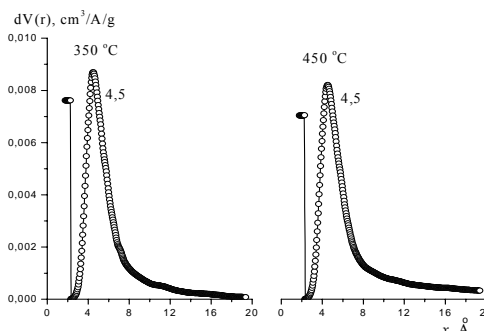


Fig.6. Distribuția microporilor după dimensiuni, obținută conform modelului SF. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

Pentru adsorbantii intercalați exemplificați (Tab.1), volumul cumulativ (după modelul DFT) este apropiat, mai frecvent, volumului total al porilor determinat la presiunea relativă P/P_s 0,95.

În toate cazurile, volumul cumulativ (după modelul DFT, Tab.1) al adsorbantilor intercalați depășește volumul mezoporilor (după modelul BJH) sau volumul microporilor (după modelele SF și DR). Sumar, însă, volumul microporilor (V_{mi}) și al mezoporilor (V_{me}) depășește cu 20-40% volumul cumulativ (după modelul DFT, V_{DFT}). Metoda BJH poate subestima dimensiunile mezoporilor [20], ceea ce însă nu este suficient pentru explicarea unei posibile supraestimări a volumului mezoporilor pentru adsorbantii intercalați (ceea ce ar motiva depășirea $V_{mi} + V_{me} > V_{DFT}$).

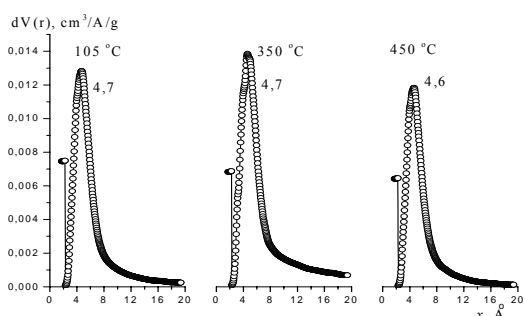


Fig.7. Distribuția microporilor după dimensiuni, obținută conform modelului SF pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

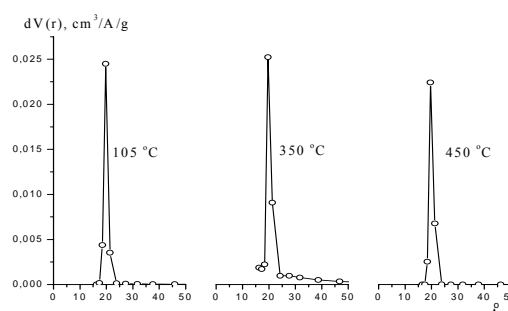


Fig.8. Distribuția mezoporilor după dimensiuni, obținută conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

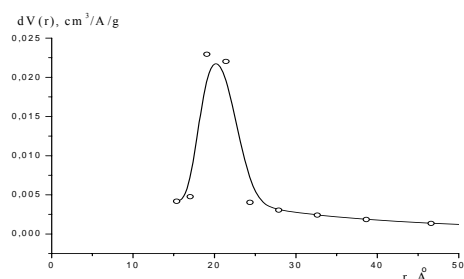


Fig.9. Distribuția mezoporilor după dimensiuni pentru montmorilonitul inițial, obținută conform modelului BJH.

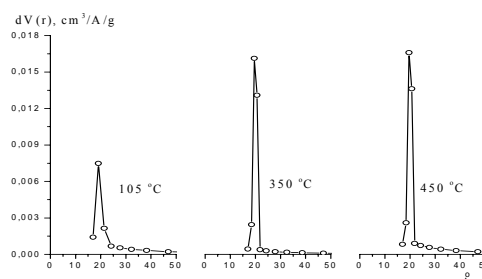


Fig.10. Distribuția mezoporilor după dimensiuni, obținută conform modelului BJH. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 1,5:1.

3. Suprafața adsorbanților intercalați

3.1 Metoda t-graficului

După alura V-t graficului, montmorilonitul inițial se atribuie la tipul B de adsorbanți, conform clasificăției lui *de Boer* [21], bogați în mezopori (Fig.16). În acest caz, dimensiunile microporilor sunt de ordinul 7-9 Å (2t), iar suprafața lor este de ordinul 10 m²/g (Tab.3). Saltul între segmentele A și B este atribuit condensării capilare în mezopori. După umplerea lor, graficul V-t din nou formează un segment liniar (segmentul B), caracteristic mezoporilor pe suprafața exterioară, estimată pentru montmorilonitul inițial de ordinul 72 m²/g (Tab.3).

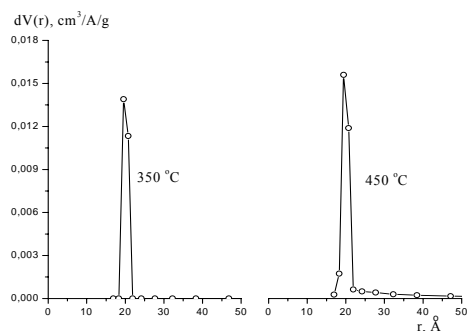


Fig.11. Distribuția mezoporilor după dimensiuni, obținută conform modelului BJH. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al³⁺ 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

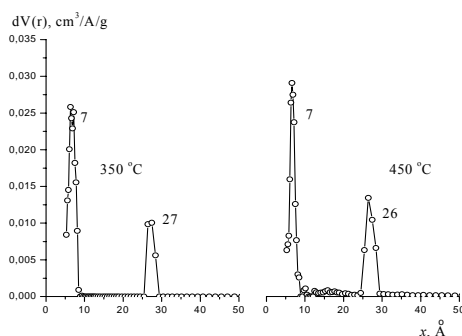


Fig.12. Distribuția porilor după dimensiuni, obținută conform modelului DFT. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al³⁺ 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

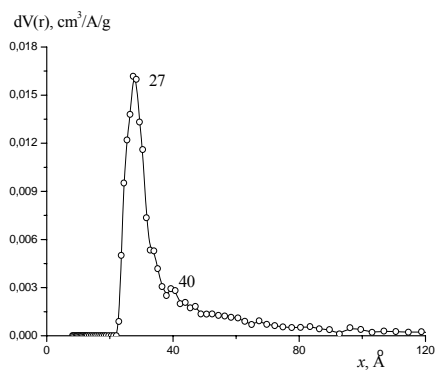


Fig.13. Distribuția porilor după dimensiuni pentru montmorilonitul inițial, obținută conform modelului DFT.

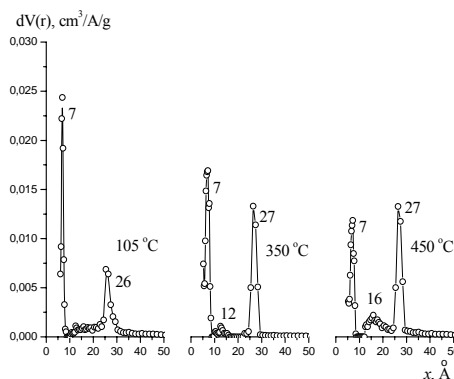


Fig.14. Distribuția porilor după dimensiuni, obținută conform modelului DFT. Montmorilonit intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al³⁺ 1,5:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi.

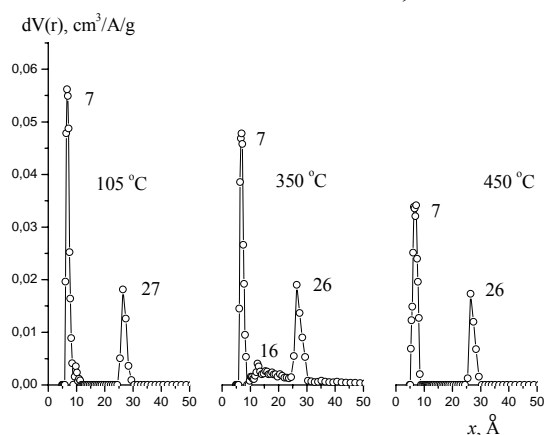


Fig.15. Distribuția porilor după dimensiuni, obținută conform modelului DFT pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

După intercalare, alura V-t graficelor (Fig.17-19) indică formarea adsorbanților de tipul C, conform clasificării lui *de Boer* [17], având o structură microporoasă mai dezvoltată. În linii generale, mărimile volumelor microporilor estimate după modelele SF, DR și din t-graficul concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor (Tab.3). Cele mai mari volume ale microporilor s-au obținut pentru adsorbanții intercalați competitiv.

Suprafața microporilor în metoda t-graficului se determină din diferența dintre suprafața determinată după BET și suprafața mezoporilor în porozitatea secundară (pe suprafața exterioară) a adsorbantului, determinată din t-graficul. Această metodă de determinare a suprafeței microporilor din t-graficul pare mai verosimilă, întrucât modelele DR și Langmuir nu sunt aplicabile pentru adsorbanții exemplificați (cum se constată din analizele proporției volumului mezoporilor în volumul sumar, Tab.1).

Tabelul 1

Caracteristica structurii poroase a adsorbanților, conform modelelor Saito-Foley (SF), Dubinin-Radushkevich (DR), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) și DFT

Adsorbant	Modelul SF	Modelul DR	Modelul BJH	Modelul DFT	Volumul total al porilor la P/P _s 0,95, cm ³ /g	Proporția mezoporilor *, V _{me} , %
	Volumul microporilor, cm ³ /g	Volumul microporilor, cm ³ /g	Volumul mezoporilor, cm ³ /g	Volumul porilor (cumulativ), cm ³ /g		
Asc-0, 105°C	-	0,035	0,234	0,198	0,180	87
IV-P3, 105°C	0,060	0,054	0,050	0,087	0,086	46
IV-P3, 350 °C	0,056	0,053	0,055	0,078	0,078	50
IV-P3, 450 °C	0,054	0,048	0,078	0,094	0,088	59
IV-P4, 350 °C	0,069	0,069	0,041	0,082	0,078	37
IV-P4, 450 °C	0,072	0,068	0,063	0,105	0,100	47
V-P4, 105 °C	0,106	0,105	0,052	0,129	0,129	33
V-P4, 350 °C	0,126	0,118	0,096	0,178	0,178	43
V-P4, 450 °C	0,092	0,092	0,056	0,113	0,111	38

$$* V_{me}, \% = V_{me}^{BJH} \cdot 100 / (V_{mi}^{SF} + V_{me}^{BJH})$$

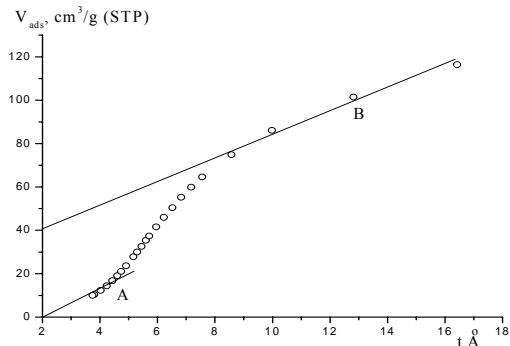


Fig.16. V-t graficul pentru montmorilonitul inițial.

Tipul B de adsorbanți, conform clasificării lui *de Boer*.

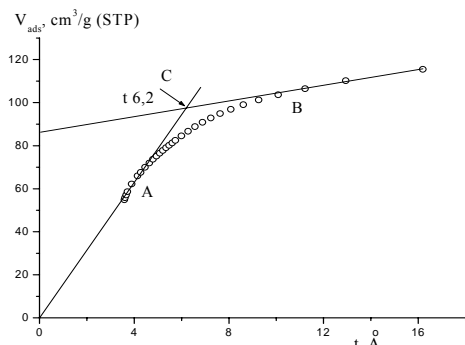


Fig.18. V-t graficul pentru Al-Cu-montmorilonit obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II).

Mostră calcinată la 350°C. Tipul C de adsorbanți.

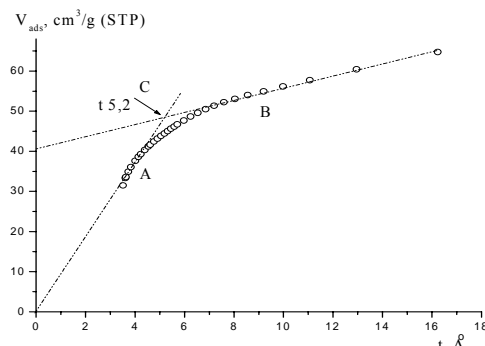


Fig.17. V-t graficul pentru montmorilonit intercalat

cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1. Mostră calcinată la 450°C. Tipul C de adsorbanți.

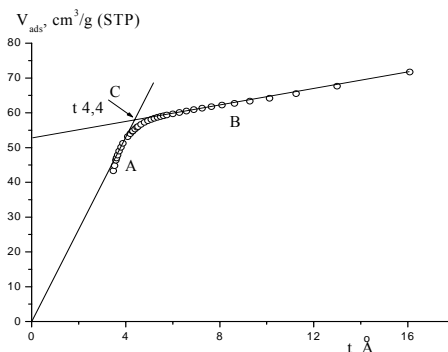


Fig.19. V-t graficul pentru Al-Cu-montmorilonit

obținut prin intercalare competitivă cu specii de Al(III):Cu(II). Mostră calcinată la 450°C.

Tipul C de adsorbanți.

Tabelul 2

**Suprafața adsorbanților, conform modelelor Dubinin-Radushkevich (DR),
Barrett-Joyner-Halenda (BJH), DFT, BET și Langmuir**

Adsorbant	Modelul DR	Modelul BJH	Modelul DFT	Modelul BET	Modelul Langmuir	S_{me}^* , din DFT și t-grafic, m^2/g
	Suprafața micro- porilor, m^2/g	Suprafața mezo- porilor, m^2/g	Suprafața (cumulativă), m^2/g	Suprafața m^2/g	Suprafața, m^2/g	
Asc-0, 105°C	100	174	112	83	99	101
IV-P3, 105 °C	152	34	167	131	147	52
IV-P3, 350 °C	148	41	143	128	144	33
IV-P3, 450 °C	135	49	116	115	131	23
IV-P4, 350 °C	194	32	192	166	188	38
IV-P4, 450 °C	192	46	179	165	186	38
V-P4, 105 °C	297	46	307	255	287	71
V-P4, 350 °C	333	72	305	284	321	52
V-P4, 450 °C	258	48	260	225	250	53

$$* S_{me} = S^{DFT} - S_{mi}^t$$

Modelul DFT permite determinarea suprafeței cumulative a adsorbanților. Din diferența dintre aceste mărimi (S^{DFT}) și valorile suprafeței microporilor, obținute prin metoda t-graficului (S_{mi}^t), se poate estima suprafața mezoporilor adsorbanților (Tab.2).

Pentru montmorilonitul inițial, metoda t-graficului mai real prezintă proporțiile micro- și mezoporilor. Valorile suprafeței mezoporilor estimate din modelul BJH par eronate, supraestimate față de metoda t-graficului (Tab.2,3). Valorile stabilite din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t concordă deja mai bine cu cele obținute prin metoda t-graficului.

Pentru adsorbanții intercalați, valorile suprafeței mezoporilor estimate din modelul BJH par rezonabile, dar sunt de cca 2 ori mai mari decât cele estimate prin metoda t-graficului (Tab.2,3). Valorile stabilite din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t concordă deja mai bine cu cele obținute din modelul BJH.

3.2 Aplicabilitatea modelelor

Modelul Langmuir este aplicabil pentru descrierea adsorbției în materiale microporoase, de aceea acest model se utilizează pentru adsorbanți microporoși [20]. Pentru adsorbanții cu porozitate mixtă, având dezvoltate microporozitatea și mezopozitatea, această metodă nu este aplicabilă.

În ansamblu, suprafața specifică a argilelor pilonate determinată prin metoda Langmuir este întotdeauna mai mare (cu 30-40%) decât mărimea estimată prin metoda BET și, mai probabil, metoda Langmuir supraestimează, iar metoda BET subestimează valorile, față de situația reală [23].

Mărimile suprafeței microporilor, estimate după modelele DR și Langmuir, concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor pentru adsorbanții exemplificați, dar și sunt cele mai mari ca valori (Tab.2), sugerând supraestimarea suprafeței microporilor.

Metoda BET este aplicabilă în cazul când adsorbatul nu pătrunde în porozitatea primară (spațiul interstratal) și adsorbția se produce pe suprafața exterioară [20]. În cazul adsorbției azotului, moleculele de azot nu pot pătrunde în spațiul interstratal al smectitelor și vermiculitelor (bine vacuumate înainte de adsorbție), astfel că prin această metodă se estimează, propriu-zis, suprafața exterioară a mineralelor [22].

Suprafața specifică (după BET) a montmorilonitului inițial, utilizat pentru sinteze, atinge valorile $83 m^2/g$ (Tab.2). După t-graficul, suprafața mezoporilor pe suprafața exterioară constituie $72 m^2/g$ (Tab.3). În structura poroasă predomină mezoporii cu razele efective de ordinul 19-20 Å (după modelul BJH, Fig.9). De fapt, conform modelului DFT, predomină mezoporii cu semilățimea de ordinul 27 Å (mai slab se evidențiază porii de ordinul 40 Å, Fig.13).

Suprafața specifică (după BET) a adsorbanților intercalați crește, în comparație cu suprafața montmorilonitului inițial (Tab.2). De asemenea, crește considerabil suprafața microporilor (estimată din diferența dintre BET și t-graficul), maximele fiind atinse pentru montmorilonitul intercalat competitiv cu specii de Al(III):Cu(II)

(Tab.3). Însă, suprafața mezoporilor pe suprafața exterioară se micșorează considerabil (după t-graficul, ajungând la o medie de cca 20 m²/g, față de 72 m²/g pentru montmorilonitul inițial), sugerând colmatarea acestor pori cu agentul de intercalare.

Tabelul 3

Caracteristica structurii poroase a adsorbanților, conform metodei t-graficului

Adsorbant	Dimensiunile și volumul microporilor		Suprafața, m ² /g	
	2t, Å	V _{mi} , cm ³ /g	microporilor	mezoporilor pe suprafața exterioară
Asc-0, 105°C	7-9	0,062	10,6	72
IV-P3, 105°C	12	0,060	115	16
IV-P3, 350°C	10,6	0,049	110	17,6
IV-P3, 450°C	13,8	0,052	93	21,9
IV-P4, 350°C	9	0,058	154	12
IV-P4, 450°C	10,4	0,063	141	24
V-P4, 105°C	9,2	0,098	236	19
V-P4, 350°C	12,4	0,129	253	31
V-P4, 450°C	8,8	0,082	207	18

Concluzii

1. Mărimile volumelor microporilor adsorbanților intercalați, estimate după modelele SF, DR și din t-graficul, concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor. Cele mai mari volume ale microporilor s-au obținut pentru adsorbanții intercalați competitiv cu specii de Al(III):Cu(II).

2. Mărimile suprafeței microporilor, estimate după modelele DR și Langmuir, concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor pentru adsorbanții exemplificați, dar și sunt cele mai mari ca valori, sugerând supraestimarea suprafeței microporilor.

3. Suprafața microporilor adsorbanților intercalați (estimată din diferența dintre BET și t-graficul) crește considerabil, maximele fiind atinse pentru montmorilonitul intercalat competitiv cu specii de Al(III):Cu(II). Însă, suprafața mezoporilor pe suprafața exterioară (după t-graficul) se micșorează considerabil, sugerând colmatarea acestor pori cu agentul de intercalare.

4. În ansamblu, adsorbanții sintetizați posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, suprafața specifică menținându-se înaltă după calcinare la 450°C. Optimizarea raportului molar inițial OH/Al³⁺ al soluțiilor oligomerică folosite se dovedește a fi o etapă importantă.

Referințe:

- Lahav N. Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite / Shani U., Shabtai J. // Clays and Clay Minerals, 1978, vol.26, no.2, p.107-115.
- Karamanis D.T. An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions / D.T. Karamanis, X.A. Aslanoglou, P.A. Assimakopoulos, N.H. Gangas // Clay and Clay Minerals, 1997, vol.45, no.5, p.709-717.
- Ocelli M.L. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars / M.L. Ocelli, R.M. Tindwa // Clays and Clay Minerals, 1983, vol.31, no.1, p.22-28.
- Plee D. Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution / D.Plee, L.Gatineau, J.J. Fripiat // Clays and Clay Minerals, 1987, vol.35, p.81-88.
- Bandosz T.J. Adsorption of sulfur hexafluoride and propane at temperature near ambient on pillared clays / T.J. Bandosz, J. Jagiello, J.A. Schwartz // J. Chem. Eng. Data, 1996, vol.41, p.880-884.
- Nguen-Thanh D. Effect of transition-metal cations on the adsorption of H₂S in modified pillared clays / D.Nguen-Thanh, T.J. Bandosz // J. Phys. Chem. B., 2003, vol.107, p.5812-5817.
- Bradley M. Gallium (Ga₁₃), aluminum (Al₁₃), gallium-aluminum (GaAl₁₂), and chromium-pillared montmorillonites: acidity and reactivity for cumene conversion / M.Bradley, A.Kydd // J.Catal., 1993, vol.141, p.239-49.
- Bankovic P. Synthesis, Characterization and Application of Al,Fe-Pillared Clays / P.Bankovic, A.Milutinovic-Nikolic, N.Jovic-Jovicic, J.Dostanic, Z.Cupic, D.Loncarevic, D.Jovanovic // Acta physica polonica A, 2009, vol.115, p.811- 815.

9. Takahashi Kasori. Preparation and Optical Properties of Composite Intercalated Transition-Metal Complex into Smectite Clay / Kasori Takahashi, Kyota Ueda, Hirotsugu Takizawa // Nippon Kagakkai Koen Yokoshu, 2000, vol.78, no.1, p.181.
10. Klopogge J.T. A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels / Klopogge J.T., Duong L.V., Frost R.L. // Env. Geology, 2005, no.3, p. 1-36.
11. Bergaya F. Pillared clays and clay minerals / Bergaya F., Aouad A., Mandalia T. // In Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds). Elsevier Ltd. 2006, vol.1, Chapter 7.5, p.393-421.
12. Szabo A. Investigation of Hungarian montmorillonites and preparation of alumina pillared montmorillonites. / Szabo A., Hartyáni Zs., Nemezc E. // 2nd Mid-European Clay Conference. 20-24 September 2004, Miskolc, Hungary.
13. Rusu V. Particularități de sinteză a adsorbanților intercalați pe bază de montmorilonit / Rusu V., Nastas R., Obreja-Nistor L., Maftuleac A., Petuhov O., Pușcașu B. // Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM, 2011, nr.1, p.94-105.
14. Popovici E., Hristodor C-M., Alexandroaei M., Hanu A-M. Organic contaminants removal from wastewater using pillared clays // Rev. Chim. (Bucharest), 2006, vol.57, no.1, p.8-11.
15. Nistor I.D., Miron N.D., Sajin T., Azzouz A., Siminiceanu I., Panturu E., Radulescu R., Jinescu C., Ioan P.R. Pillared clays, using roumanian montmorillonite. International meeting „Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement”, September 17-18, 2007, Lille, France. Book of proceeding, p.217-218.
16. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Second edition. Academic Press, London, 1982.
17. Autosorb AS-1. AS1Win. Gas sorption system. Operation manual. Firmware: ver 2.55. AS1Win Software: ver 2.0 and newer. Quantachrome Instruments, 2008.
18. Jaycock M.J., Parfit G.D. Chemistry and interfaces, John Wiley and Sons, 1981.
19. Dubinin M.M. In Characterisation of Porous Solids / Ed. by Greg S.G., Sing K.S.W., Stoeckli H.F. P. Soc. Chem. Ind., London, 1979.
20. Roque-Malherbe R.M.A. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. - Taylor and Francis Group. CRC Press, 2007.
21. de Boer J.H., Lippens B.C., Linsen B.C. J. Colloid. Interface Sci., 1966, vol.21, p.405.
22. Carrad K.A. Introduction: Clay Structure, Surface Acidity, and Catalysis. In Handbook of layered materials. Part I. Clay Minerals. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel, 2004, p.1-37.
23. Cool P., Vansant E.F. Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures. In Handbook of layered materials. Part II. Other Layered Materials. Scott M., Carrad K.A., Dutta P.K. (Eds). Marcel Dekker, Inc. New York Basel. 2004, p.261-311.

Prezentat la 07.08.2012