

**INTERCALAREA BENTONITULUI LĂRGUȚA (R. MOLDOVA)
CU OLIGOMERI DE ALUMINIU***Vasile RUSU, Alexei MAFTULEAC, Oleg PETUHOV**Institutul de Chimie al AȘM*

Au fost efectuate analize cu raze X și determinate caracteristicile sorbționale-structurale din izotermele de adsorbție a azotului pentru bentonitul Lărguța (R. Moldova), intercalat cu oligomeri de aluminiu. S-a constatat o majorare de 1,5-2 ori a suprafeței specifice (după BET) a adsorbanților intercalați. Adsorbanții sintetizați utilizând bentonitul Lărguța posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, caracteristicile sorbționale menținându-se înalte după calcinare la temperaturi de 350-450°C, ceea ce prezintă perspective reale de utilizare în practică.

Cuvinte-cheie: bentonit Lărguța, adsorbanți intercalați, caracteristici sorbționale-structurale.

ALUMINUM-PILLARING OF BENTONITE LARGUTZA (R. MOLDOVA)

The x-ray analysis and sorptional-structural characteristics obtained from nitrogen adsorption isotherms for bentonite Largutza (R. Moldova) pillared with aluminium oligomers were elucidated. Specific surface area (after BET) of pillared adsorbents increases by 1.5-2 times as compared to the initial bentonite. On the whole, the synthesized adsorbents on the basis of bentonite Largutza possess high thermal stability after calcination on 350-450°C which presents real prospects for practical usage.

Keywords: bentonite Largutza, pillared adsorbents, sorptional-structural characteristics.

Introducere

Pentru elucidarea factorilor geometrici (textura adsorbanților) și a chimiei suprafeței, o caracteristică mai amplă a parametrilor sorbționale-structurali ai adsorbanților se obține aplicând mai multe metode, cum se exemplifică într-un șir de lucrări [11,12,17-19]. Suprafața specifică este determinată, aplicând modelele BET [4] și Langmuir [9]. Volumul total al porilor este determinat din valoarea adsorbției la presiunea relativă P/P_s 0,95 [19] sau 0,98 [17,18]. Volumul microporilor este determinat din modelul Dubinin-Radushkevich [6,13]. Metoda *t-graficii* lui de Boer este utilizată frecvent [7,11,19] pentru determinarea suprafeței specifice exterioare și a volumului microporilor. Distribuția mezoporilor după dimensiuni este analizată conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [2], iar distribuția microporilor după dimensiuni este analizată conform modelului Saito-Foley (SF) [16].

Montmorilonitul în stare pură este mai puțin răspândit în natură; mai frecvent, acest mineral constituie componentul principal al bentonitelor. Zăcămintele mai însemnate de bentonite în Republica Moldova sunt în localitățile nordice (Prodănești și Naslavcea), de asemenea la sud-vestul republicii (localitățile Cociulia și Lărguța).

Zăcămintele de bentonite din localitatea Lărguța conțin (în stare naturală) cca 40-50% de montmorilonit, restul aparținând ilitului (cca 20%), caolinitului (cca 5-10%), altor componente neargiloase (carbonați, gips, oxizi de fier etc.).

Anterior au fost efectuate studii [14,15] în vederea stabilirii condițiilor optime pentru sinteza adsorbanților intercalați pe baza montmorilonitului Ascangel (R. Georgia).

Scopul prezentei lucrări constă în elucidarea caracteristicilor sorbționale-structurale, din analize cu raze X și izotermele de adsorbție a azotului (77 K), ale bentonitului Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu, în precizarea schemei de determinare a parametrilor sorbționale-structurali ai adsorbanților și în analiza comparativă cu adsorbanții obținuți pe baza montmorilonitului Ascangel (R. Georgia).

Material și metode

Montmorilonitul prezent în bentonitul Lărguța (natural) se atribuie formațiunilor alcalino-pămâtoase, în complexul de schimb cationic predominând ionii de Ca²⁺ și Mg²⁺. Pentru transformare în formă sodică, bentonitul a fost dispersat în apă distilată și omogenizat pe amestecător magnetic. Suspensia de argilă (după diluare pentru asigurarea sedimentării particulelor) a fost supusă fracționării, fiind separată cu un sifon fracționarea <1 μm a suspensiei, folosind procedura de fracționare prin sedimentare în mediu apos, conform legii Stokes. Obținerea argilei în formă monoionică de sodiu s-a efectuat prin tratări repetate cu soluție de NaCl 1 N

în raport solid : lichid de 1:25. Na-forma obținută a fost spălată de surplusul de electrolit (prin centrifugare, testul cu AgNO_3) și utilizată în continuare pentru sinteza adsorbanților intercalați, cum s-a descris anterior [14,15].

Izotermele de adsorbție a azotului (N_2 , 77 K) au fost obținute prin metoda volumetrică, utilizând analizatorul automat Quantachrome AUTOSORB-1 (firma Quantachrome, SUA). Analizele roentgenografice ale adsorbanților au fost efectuate utilizând instalația DRON-3.

Rezultate și discuții

1. Analiza roentgenografică

Fracțiunea $<1\mu\text{m}$, obținută după spălare și fracționarea granulometrică a bentonitului Lărguța, este constituită, conform analizelor cu raze X (Fig.1), preponderent din montmorilonit (reflexul bazal, d_{001} , 15,6 Å) și, în cantități neînsemnate, din ilit (d_{001} 10,1 Å) și caolinit (d_{001} 7,17 Å). Montmorilonitul prezent în bentonitul natural se atribuie formațiunilor alcalino-pămâtoase, în complexul de schimb cationic predominând ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} . După transformare în formă sodică, Na-bentonitul (Na-forma, Fig.1) este caracterizat prin reflexul bazal 13,8 Å, care după calcinarea mostrei la 350°C se contractă până la mărimea ~ 10 Å, suprapunându-se pe reflexul ilitului (10,1 Å). După calcinarea mostrei la 550°C, reflexul d_{001} 7,17 Å dispăre, ceea ce este caracteristic pentru mineralele din grupa caolinitului.

Pentru stabilirea gradului de intercalare a oligomerilor în spațiul interlamelar al argilei și determinarea stabilității produsului intercalat se aplică, cel mai frecvent, metoda analizei cu raze X (analiza roentgenografică). Introducerea speciilor oligomerice de aluminiu în spațiul interlamelar al montmorilonitului duce la creșterea distanței între planele 001 ale montmorilonitului; în consecință, cresc valorile reflexului bazal d_{001} .

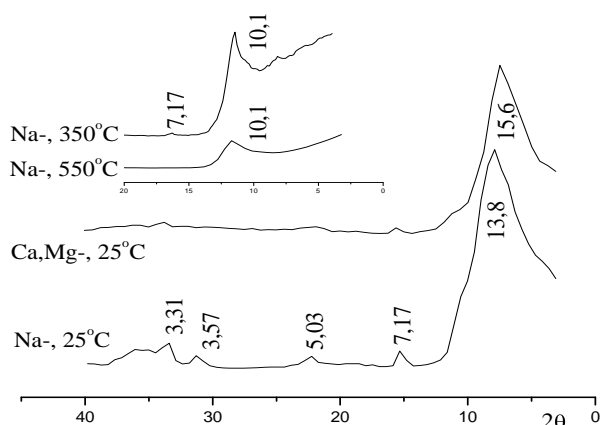


Fig.1. Difractogramele roentgenografice (preparate orientate, iradiere $\text{Fe}_{K\alpha}$) ale bentonitului Lărguța (RM), fracțiunea $<1\mu\text{m}$. Bentonit natural (Ca,Mg-forma) și în Na-formă. Preparate necalcinate (25°C) și după calcinare la 350°C și 550°C.

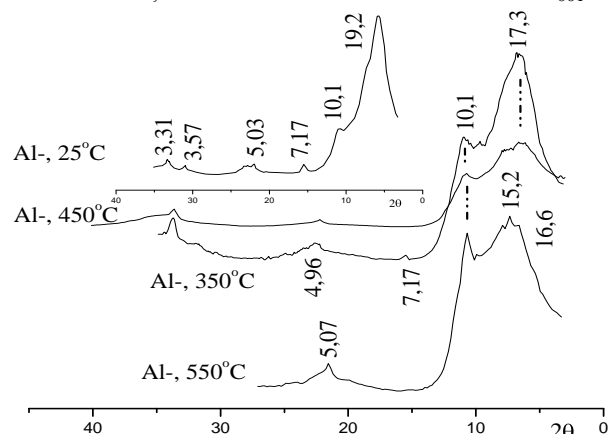


Fig.2. Difractogramele roentgenografice (preparate orientate, iradiere $\text{Fe}_{K\alpha}$) ale bentonitului Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH/Al^{3+} 2:1. Preparate necalcinate (25°C) și după calcinare la 350°C, 450°C și 550°C.

Intercalarea bentonitului Lărguța cu oligomeri de aluminiu duce la dilatarea spațiului interlamelar al montmorilonitului și la creșterea grosimii stratului produsului intercalat până la 19,2 Å (Fig.2). Calcinarea la 350°C duce la dehidratarea/dexidroxilarea polihidroxipolimerilor de aluminiu, la configurarea și rearanjarea lor, etapă numită „pilonarea” sau „pivotarea” argilei (*pillared clay*, *PILC*). În consecință, grosimea stratului produsului intercalat se micșorează, atingând mărimi în domeniul 16-18 Å (preponderent 17,3 Å, Fig.2). Calcinarea în continuare la 450°C practic nu modifică structurile oligomerice, localizate în spațiul interlamelar al montmorilonitului (Fig.2). Modificări mai esențiale în structurile oligomerice se produc după calcinare la 550°C, înregistrându-se reflexii în domeniul 14-17 Å (preponderent 15,2 Å cu sateliții 14,2 Å și 16,6 Å).

În ansamblu, adsorbanții sintetizați, utilizând bentonitul Lărguța, posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, rezistând după calcinare la temperaturi în domeniul 350-550°C, ceea ce nu este caracteristic pentru bentonitul inițial (Fig.1).

2. Caracteristici sorbționale-structurale

Ramura sorbțională a izotermei adsorbției azotului pentru bentonitul Lărguța corespunde tipului II de izoterme după clasificarea BET (Fig.3). Ramura desorbțională păstrează alura ramurii sorbționale până la

valorile $P/P_s \sim 0,5$, închizând histerezisul prin o treaptă bruscă. Asemenea histerezis este atribuit tipului H3 după clasificarea IUPAC [8], fiind caracteristic pentru mineralele argiloase. Acesta are o textură din particule lamelare paralel-orientate, ceea ce poate favoriza prezența pe suprafața exterioară a porilor secundari în formă de fisuri. După intercalarea bentonitului cu oligomeri de aluminiu, alura izotermelor și histerezisului păstrează tipul II de izoterme după clasificarea BET și tipul H3 de histerezis, evidențiind totodată creșterea bruscă a ramurii sorbționale pe sectorul inițial (Fig.4).

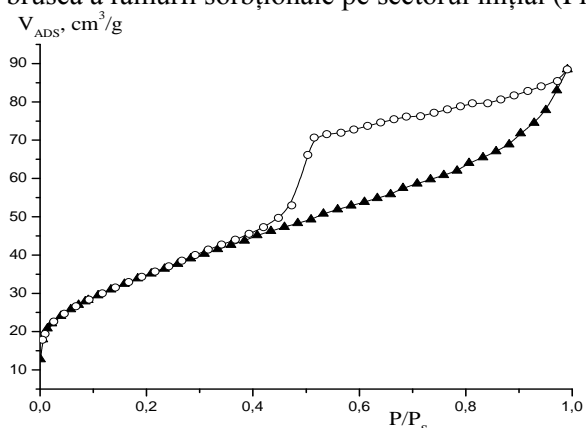


Fig.3. Izoterma adsorbției azotului (77 K) pentru bentonitul Lărguța (Na-forma, fracțiunea $< 1 \mu\text{m}$).

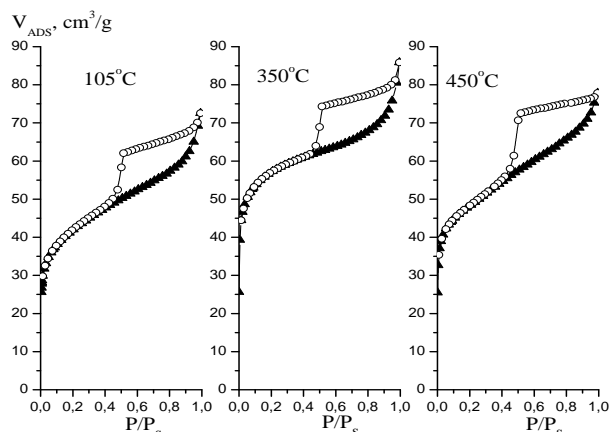


Fig.4. Izotermele adsorbției azotului (77 K) pentru bentonitul Lărguța (Na-forma, fracțiunea $< 1 \mu\text{m}$), intercalat cu oligomeri de aluminiu (obținuți la raportul molar inițial $\text{OH}/\text{Al}^{3+} 2:1$).
Mostre calcinate la diferite temperaturi.

Curbele distribuirii microporilor după dimensiuni pentru bentonitul Lărguța, obținute conform modelului Saito-Foley (SF [16]), indică predominarea microporilor cu dimensiuni (semilățimea, x) de ordinul 5,5 Å, pe fondalul unor cantități ne semnificative de micropori cu dimensiuni în domeniul 7-9 Å (Fig.5). Intercalarea bentonitului cu oligomeri de aluminiu practic nu afectează structura microporoasă a adsorbantilor, menținându-se stabilă după calcinare la 450°C (Fig.5). Volumul microporilor, estimat după modelul SF și conform modelului Dubinin-Radushkevich (DR [6,13]), concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor (Tab.1). Ambele modele indică volumul maxim al microporilor atins după calcinare la 350°C, evidențiind totodată stabilitatea termică și după calcinarea adsorbantilor la 450°C.

Distribuirea mezoporilor după dimensiuni, analizată conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH [2]), indică prezența mezoporilor cu razele efective de ordinul 20 Å atât pentru bentonitul inițial, cât și după intercalare cu oligomeri de aluminiu (Fig.6). În comparație cu bentonitul inițial, adsorbantii intercalați posedă volume ale microporilor (modelele SF și DR) considerabil mai mari, însă volume mai mici ale mezoporilor, conform modelului BJH (Tab.1).

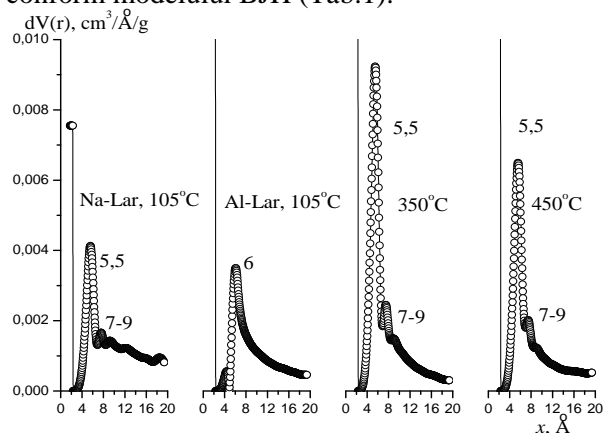


Fig.5. Distribuția microporilor după dimensiuni, obținută conform modelului Saito-Foley (SF). Bentonit Lărguța inițial (Na-Lar) și intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial $\text{OH}/\text{Al}^{3+} 2:1$ (Al-Lar).
Mostre calcinate la diferite temperaturi.

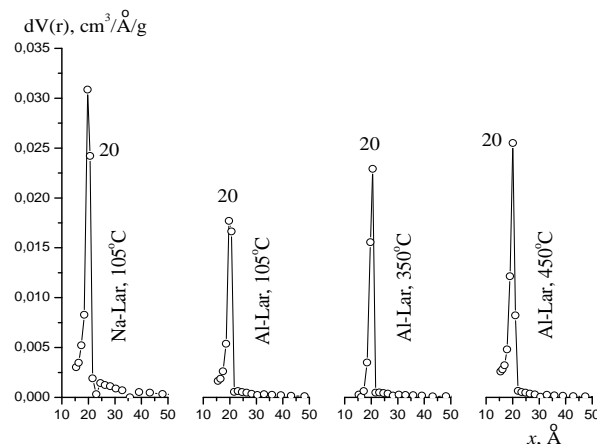


Fig.6. Distribuția mezoporilor după dimensiuni, obținută conform modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Bentonit Lărguța inițial (Na-Lar) și intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial $\text{OH}/\text{Al}^{3+} 2:1$ (Al-Lar).
Mostre calcinate la diferite temperaturi.

După alura V-t graficului, bentonitul Lărguța se atribuie tipului B de adsorbanti, conform clasificăției lui de Boer [3,10], bogați în mezopori (Fig.7). După intercalare cu oligomeri de aluminiu, alura V-t graficelor (Fig.8) indică formarea adsorbantilor de tip C, conform clasificăției lui de Boer [3,10], pentru care este caracteristică o structură microporoasă mai dezvoltată (Tab.2,3). Lățimea microporilor ($2t$, estimată la intersecția dreptelor A și B în punctul C) se majorează după intercalare până la 10-12 Å. Volumul microporilor, care s-au umplut în punctul C, atinge valori până la 0,08-0,09 cm³/g, majorându-se cu cca 50% față de volumul microporilor bentonitului inițial (Tab.3). În linii generale, mărimile volumelor microporilor estimate după modelele SF, DR și din t-graficul concordă satisfăcător în majoritatea cazurilor (Tab.1,3).

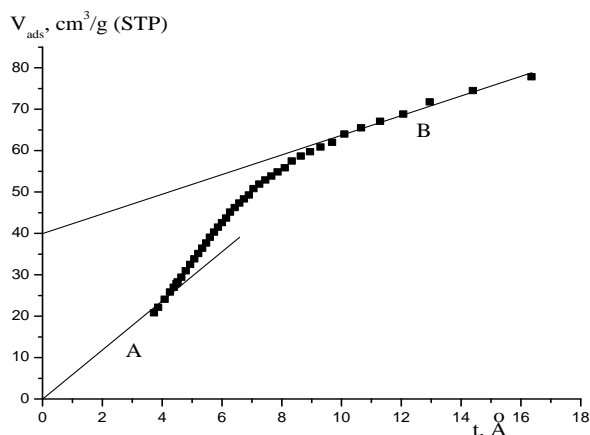


Fig.7. V-t grafic pentru bentonitul Lărguța. Tipul B de adsorbanti, conform clasificăției lui de Boer.

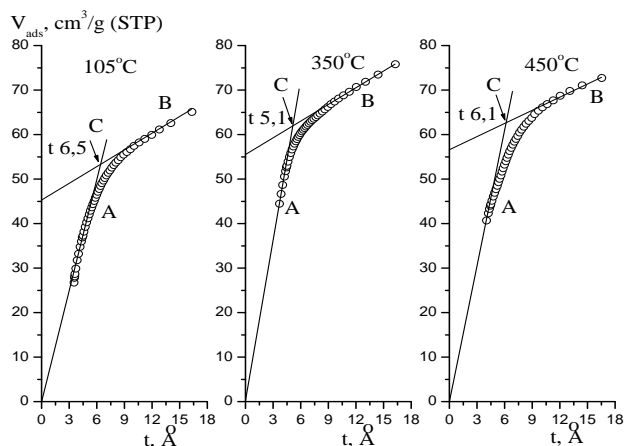


Fig.8. V-t grafic pentru bentonitul Lărguța, intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1. Mostre calcinate la diferite temperaturi. Tipul C de adsorbanti.

O descriere mai amplă a structurii poroase a adsorbantilor, în comparație cu metodele clasice (cum sunt modelele DR, BJH, SF), prezintă modelele moleculare, de exemplu teoria DFT (Density Functional Theory) [1,12]. Curba distribuției porilor după dimensiuni, conform modelului DFT, indică pentru bentonitul Lărguța predominarea mezoporilor cu semilățimea de ordinul 27 Å, de asemenea prezența supermicroporilor cu mărimi de ordinul 15-17 Å; mult mai slab se evidențiază mezoporii cu mărimi de ordinul 35-40 Å (Fig.9).

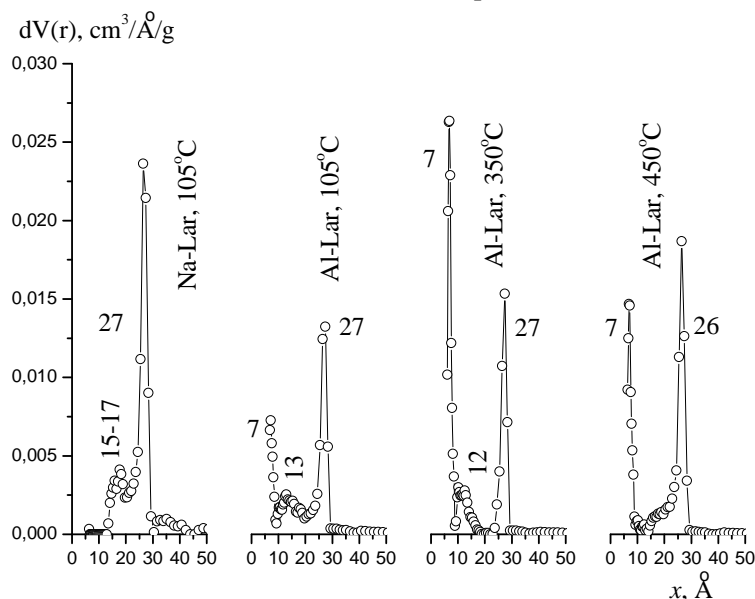


Fig.9. Distribuția porilor după dimensiuni, obținută conform modelului DFT. Bentonit Lărguța inițial (Na-Lar) și intercalat cu oligomeri de aluminiu la raportul molar inițial OH⁻/Al³⁺ 2:1 (Al-Lar). Mostre calcinate la diferite temperaturi.

Intercalarea cu oligomeri de aluminiu duce la modificarea structurii poroase a bentonitului, micșorând de cca 2 ori volumul mezopozilor cu dimensiuni de ordinul 26-27 Å, dar mai cu seamă a supermicroporilor de ordinul 15-17 Å, care practic dispar după calcinare la 450°C. Totodată, se înregistrează majorarea volumului micropozilor de ordinul 7 Å. Volumul total al porilor este determinat din valoarea adsorbției la presiunea relativă P/P_s apropiată de unitate. În linii generale, se constată o concordanță satisfăcătoare între volumul porilor (cumulativ), estimat după modelul DFT, și volumul total al porilor estimat la P/P_s 0,95 (Tab.1).

Tabelul 1

Caracteristica structurii poroase a adsorbantilor, 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* mezo-pozilor, V_{me} , %
	Volumul micropozilor, cm^3/g	Volumul micropozilor, cm^3/g	Volumul mezopozilor, cm^3/g	Volumul porilor (cumulativ), cm^3/g		
Na-Lar, 105°C	0,061	0,050	0,115	0,127	0,120	65
Al-Lar, 105°C	0,069	0,063	0,064	0,104	0,101	48
Al-Lar, 350°C	0,091	0,089	0,061	0,121	0,117	40
Al-Lar, 450°C	0,079	0,074	0,073	0,114	0,113	48

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

3. Analize comparative

Izotermele adsorbției azotului sugerează o structură preponderent mezoporoasă, atât pentru montmorilonitul Ascangel (R. Georgia), caracterizat ca o formațiune monominerală [14], cât și pentru bentonitul Lărguța din Republica Moldova (Fig.3), constituit preponderent din montmorilonit. Pentru ambele formațiuni argiloase, izotermele adsorbției azotului corespund tipului II de izoterme după clasificarea BET, cu histerezis de tipul H3 după clasificarea IUPAC.

Intercalarea cu oligomeri de aluminiu modifică izotermele, evidențiind majorarea structurii microporoase a adsorbantilor. Saltul pe sectorul inițial al izotermelor (Fig.3,4) este un indiciu al prezenței micropozilor, pentru cuantificarea lor fiind aplicată metoda t-graficului, în îmbinare cu metoda BET [8]. Suprafața micropozilor adsorbantilor, estimată în așa mod, este mai verosimilă, în comparație cu modelele DR și Langmuir care supraestimează suprafața micropozilor, cum rezultă din compararea cu valorile suprafeței cumulative determinate din modelul DFT (Tab. 2,3).

Tabelul 2

Suprafața adsorbantilor, 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 modelele DFT și t-graficul, m^2/g
	Suprafața micropozilor, m^2/g	Suprafața mezopozilor, m^2/g	Suprafața (cumulativă), m^2/g	Suprafața, m^2/g	Suprafața, m^2/g	
Na-Lar, 105°C	141	97	111	118	136	32
Al-Lar, 105°C	179	52	178	152	172	47
Al-Lar, 350°C	250	46	257	213	242	65
Al-Lar, 450°C	209	69	221	178	202	59

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

Tabelul 3

Caracteristica structurii poroase a adsorbantilor, 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
Na-Lar, 105°C Tip B	7-9	0,058	79	39
Al-Lar, 105°C Tip C	13	0,067	131	21
Al-Lar, 350°C Tip C	10	0,083	192	21
Al-Lar, 450°C Tip C	12	0,087	162	16

Aparent, pentru estimarea suprafeței mezoporilor pot fi aplicate trei metode: (i) din modelul BJH (Tab.2), (ii) din t-graficul (Tab.3) și (iii) din diferența dintre suprafața cumulativă după modelul DFT și valorile suprafeței microporilor estimate în cadrul metodei t-graficului ($S_{me}=S^{DFT}-S_{mi}^t$, Tab.2).

Pentru bentonitul inițial, valorile suprafeței mezoporilor, estimate din t-graficul și din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t (Tab.2,3), concordă satisfăcător grație unei prezentări mai reale a proporțiilor micro- și mezoporilor. Pentru adsorbantii intercalați cu oligomeri de aluminiu, valorile suprafeței mezoporilor, stabilite din diferența S^{DFT} și S_{mi}^t , concordă satisfăcător cu cele obținute din modelul BJH, dar sunt de 2-3 ori mai mari decât cele estimate prin metoda t-graficului (Tab.2,3). Suprafața microporilor în metoda t-graficului (S_{mi}^t) se determină din diferența dintre suprafața determinată după BET și suprafața mezoporilor în porozitatea secundară (pe suprafața exterioară) a adsorbantului, determinată din t-graficul. Metoda BET subestimează valorile suprafeței specifice a argilelor pilonate, față de situația reală [5]. În consecință, dacă se admite subestimarea valorilor S_{mi}^t , atunci valorile suprafeței mezoporilor estimate după varianta (iii) ($S_{me}=S^{DFT}-S_{mi}^t$, Tab.2) vor fi supraestimate, ceea ce aparent le apropie de valorile după modelul BJH.

Suprafața specifică (după BET) a adsorbantilor intercalați crește de 1,5-2 ori, în comparație cu a bentonitului inițial. De asemenea, crește de cca 2,5 ori suprafața microporilor (estimată din diferența dintre BET și t-graficul). Însă, suprafața mezoporilor pe suprafața exterioară se micșorează considerabil (de cca 2 ori, după t-graficul).

În ansamblu, particularitățile stabilite în dinamica caracteristicilor sorbționale-structurale ale adsorbantilor intercalați obținuți din bentonitul Lărguța concordă cu cele stabilite anterior pentru adsorbantii obținuți din montmorilonitul Ascangel [15].

Concluzii

1. O descriere mai amplă a structurii poroase a adsorbantilor, în comparație cu metodele clasice (DR, BJH, SF), prezintă modelele moleculare, incluzând teoria DFT.

2. Analize comparative ale diferitelor modele, aplicate pentru estimarea suprafeței microporilor (modelele Dubinin-Radushkevich, Langmuir, BET, t-graficului), demonstrează obținerea unor rezultate mai verosimile prin îmbinarea modelelor BET și t-graficului după de Boer.

3. Suprafața specifică (după BET) a adsorbantilor intercalați crește de 1,5-2 ori, în comparație cu a bentonitului inițial. De asemenea, suprafața microporilor crește de 2,5 ori.

4. Particularitățile stabilite în dinamica caracteristicilor sorbționale-structurale ale adsorbantilor intercalați obținuți din bentonitul Lărguța (RM) concordă cu cele stabilite anterior pentru adsorbantii obținuți din montmorilonitul Ascangel (R. Georgia).

5. În ansamblu, adsorbantii sintetizați utilizând bentonitul Lărguța posedă o stabilitate termică satisfăcătoare, caracteristicile structural-sorbționale menținându-se înalte după calcinare la temperaturi de 350-450°C, ceea ce prezintă perspective reale de utilizare în practică.

Referințe:

1. AUTOSORB AS-1. AS1Win (21 CFR-Part 11 compliant). GAS SORPTION SYSTEM. OPERATION MANUAL. Firmware: ver 2.55. AS1Win Software: ver 2.0 and newer. Quantachrome Instruments, 2008.
2. BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. In: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, vol.73, p.373.
3. de BOER, J.H., LIPPENS, B.C., LINSEN, B.C. In: *J. Colloid. Interface Sci.*, 1966, vol.21, p.405.
4. BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, vol.60, p.309.
5. COOL, P., VANSANT, E.F. Pillared Clays and Porous Clay Heterostructures. In: SCOTT, M., CARRAD, K.A., DUTTA, P.K., eds. *Handbook of layered materials. Part II Other Layered Materials*. New York Basel: MARCEL DEKKER, Inc. 2004, p.261-311.
6. DUBININ, M.M. Active carbons. In: GREGG, S.G., SING, K.S.W., STOECKLI, H.F. P. eds. *Characterisation of Porous Solids*. London: Soc. Chem. Ind., 1979, p.67-91.
7. GREGG, S.J., SING, W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 1st ed. New York: Academic Press, 1967.
8. GREGG, S.J., SING, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second edition. London: Academic Press, 1982.
9. LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. In: *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, vol.40, p.1368.
10. LIPPENS, B.S., LINSEN, B.J., de BOER, J.H. In: *J. Catalysis*, 1964, vol.3, p.32.
11. MANJU, K., SUGUNAN, S. Selective methyl tert-butyl ether synthesis over metal exchanged pillared clays. In: *Journal of Porous Materials*, 2005, vol.12, p.323-336.
12. ROQUE-MALHERBE, R.M.A. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. Taylor and Francis Group: CRC Press, 2007.
13. ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., SING, K. *Adsorption by Powder and Porous Solids*. New York: Academic Press, 1999.
14. RUSU, V., NASTAS, R., OBREJA-NISTOR, L., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O., PUȘCAȘU, B. Particularități de sinteză a adsorbanților intercalați pe bază de montmorilonit. În: *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, 2011, nr.1, p.94-105.
15. RUSU, V., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O. Caracteristici sorbționale-structurale ale montmorilonitului intercalat convențional și competitiv cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis. Seria „Științe reale și ale naturii”*, 2012, nr.6(56), p.87-95. ISSN 1814-3237
16. SAITO, A., FOLEY, H.C. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. In: *AICHE Journal*, 1991, vol.37, p.429.
17. SALERNO, P., MENDIOROZ, S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. In: *Applied Clay Science*, 2002, vol.22, p.115-123.
18. SALERNO, P., MENDIOROZ, S., LOPEZ, A. Al-pillared montmorillonite-based Mo catalysts: effect of the impregnation conditions on their structure and hydrotreating activity. In: *Applied Clay Science*, 2003, vol.23, p.287-297.
19. SERGIO, M., MUSSO, M., MEDINA, J., DIANO, W. Aluminum-pillaring of a montmorillonitic clay: textural properties as a function of the starting min. In: *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, 2006, vol.8(1), p.5-12.

Prezentat la 29.09.2013