

EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR DE SUPRAFAȚĂ ALE BENTONITULUI LĂRGUȚA (REPUBLICA MOLDOVA) INTERCALAT CU OLIGOMERI DE ALUMINIU

Vasile RUSU, Alexei MAFTULEAC, Oleg PETUHOV, Veaceslav KULCIȚKI,
Marina GRINCO, Larisa POSTOLACHI, Maria RUSU

Institutul de Chimie al AȘM

Tratarea în prealabil a bentonitului Lărguța cu soluție diluată de acid (pH 2), în continuare fiind intercalat cu specii oligomerice de aluminiu, duce la modificarea proprietăților de suprafață ale adsorbanților intercalați – a acidității lor, a caracteristicilor sorbționale-structurale și a stabilității termice. Cinetica conversiei acidului oleic la esterificarea cu alcool etilic este influențată de caracterul acid al catalizatorilor utilizați. Modelările efectuate relevă că adsorbanții intercalați, obținuți pe baza bentonitului Lărguța, au perspective reale de a fi utilizați pentru obținerea biocombustibilului din uleiuri vegetale.

Cuvinte-cheie: bentonit Lărguța, adsorbanți intercalați, proprietăți de suprafață.

SURFACE PROPERTIES OF PILLARED BENTONITE LARGUTA (R. MOLDOVA) PILLARED WITH ALUMINUM OLIGOMERIC SPECIES

Larguta bentonite prior treatment with dilute acid (pH 2) further being pillared with aluminum oligomeric species, result in modification of the surface properties of the adsorbents - acidity, sorption-structural characteristics and thermal stability. The kinetics of the conversion of oleic acid to esterification with ethylic alcohol is influenced by the nature of the acid catalysts used. Pillared adsorbents obtained on the basis of bentonite Larguta (RM) possess real prospects for obtaining bio-fuel from vegetable oils.

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

Introducere

Un domeniu foarte perspectiv de aplicare a argilelor „pilonate” este utilizarea lor în calitate de catalizatori în producerea biocombustibilului din uleiuri vegetale, folosind uleiuri de palmier, soia, floarea-soarelui sau rapiță [6,16]. Biocombustibilul prezintă esteri obținuți la esterificarea acizilor grași (prezenți sau adăugați în uleiuri vegetale) sau trans-esterificarea trigliceridelor din uleiuri cu alcoolii cu masă moleculară mică (metilic, etilic). Spre deosebire de carburanții obținuți din petrol, biocombustibilul este obținut din surse regenerabile, este biodegradabil, posedă proprietăți lubrifiante remarcabile și nu este toxic [22,26].

Dintre acizii grași (oleic, palmitic, stearic), acidul oleic are o utilizare mai largă în diferite domenii. Pentru esterificarea acizilor deseori se aplică alcoolul metilic, obținând un grad de conversie mai înalt [5]. Însă, din punct de vedere ecologic se recomandă totuși utilizarea alcoolului etilic, considerat o sursă regenerabilă naturală pentru obținerea biocombustibilului [26,23,36,38,40]. Esterul etil-oleat este utilizat în cosmetică, ca aditiv alimentar, în producerea trigliceridelor, ca aditiv diesel sau în lubrifianti [40].

Condițiile efectuării esterificării acizilor grași (oleic, palmitic, stearic), aplicate în literatură [6,9,16,19,22, 28,29,40], diferă sub aspectul raportului acid : alcool, cantității de catalizator, temperaturii reacției, duratei contactării etc. Esterificarea acizilor grași este o reacție endotermică, de aceea cu ridicarea temperaturii viteza reacției (gradul de conversie în esteri) crește considerabil [39]. Apa, formată în reacția de esterificare a acizilor grași, deplasează echilibrul reacției în sensul micșorării randamentului obținerii esterilor. Diminuarea efectului apei se obține folosind solvenți azeotropici (de exemplu, xilen) sau folosind excese mari de alcool [26].

Mai frecvent a fost studiată esterificarea acizilor grași, adăugați în anumită proporție în uleiuri, din floarea soarelui [23,27], ulei palmitic [5,11] sau din soia [23]. De asemenea, a fost studiată esterificarea acizilor grași aparte [26,39,40].

Reacția de esterificare/trans-esterificare este afectată de un șir de factori, incluzând conținutul acizilor grași, umiditatea uleiului, temperatura și durata contactării etc. [28]. De asemenea, catalizatorul solid utilizat trebuie să posedă anumite cerințe speciale, incluzând o structură mezo-poroasă dezvoltată, să posedă caracter acid puternic și o suprafață hidrofobă, pentru a evita dezactivarea catalizatorului sub acțiunea adsorbției produșilor polari (glicerină, apă) [22].

O modalitate de îmbunătățire a acidității adsorbanților intercalați constă în aplicarea argilelor în prealabil activate cu acid, fiind în continuare intercalate cu oligomeri de aluminiu, crom, titan, zirconiu [4,17,24]. De rând cu majorarea acidității, acest procedeu duce de asemenea la majorarea mezoporozității și suprafeței adsorbanților intercalați [7,9,18,24,25]. Activarea se efectuează cu soluții diluate de acid, pentru a asigura menținerea structurii cristaline și capacitatea de schimb cationic a argilei [18].

Diferențierea exactă a acidității de tipul Brønsted și de tipul Lewis în mediu apos este dificilă din cauza modificării proprietăților acide ale suprafeței solide sub acțiunea apei, care reacționează cu centrele acide Lewis [35]. Aciditatea de tipul Brønsted se estimează aplicând titrări acido-bazice (pH-metrice sau în prezența indicatorilor) a solizilor în mediu apos [1,8,12,20] sau titrări cu butilamină [12,13,14,41].

Scopul propus în prezenta lucrare este de a elucidă proprietățile de suprafață ale adsorbanților intercalați obținuți pe baza bentonitului Lărguța (Republica Moldova) și identificarea unor factori de influență a reacției de esterificare/trans-esterificare a uleiului din floarea-soarelui.

Materiale și metode

Pentru sinteza adsorbanților a fost utilizat bentonitul Lărguța (RM), pregătit în Na-formă și H-formă, intercalat în continuare cu oligomeri de aluminiu (Al-Na-Lar și Al-H-Na-Lar, coresponzător). Anterior, au fost descrise condițiile de pregătire a bentonitului [31] și tratare cu soluție diluată de acid HCl 0,01 M [32], de asemenea de intercalare cu oligomeri de aluminiu [30].

Titările pH-metrice au fost efectuate utilizând electrodul pH Turtle, conectat la calculator prin dispozitiv de interfață (Measurement interface for PC, Hanna Instruments, Portugal). Prelucrarea finală a datelor s-a efectuat în programul Origin (Microcal Origin, MICROCAL SOFTWARE) [32]. Analizele roentgenografice ale adsorbanților (preparate orientate, iradiere $Fe_{K\alpha}$) au fost efectuate utilizând instalația DRON-3. Izotermele de adsorbție a azotului (N_2 , 77K) au fost obținute utilizând analizatorul automat Quantachrome AUTOSORB-1 (firma Quantachrome, SUA). Spectrele FT-IR în domeniul infraroșu ($650-4000\text{ cm}^{-1}$) au fost obținute utilizând spectrometrul Spectrum 100 cu accesoriu ATR (firma Perkin Elmer, SUA).

Esterificarea acidului oleic, aparte și adăugat în ulei din floarea-soarelui (uzat, folosit), s-a efectuat într-un balon (250 ml) pe baie de apă la temperatura de fierbere (cca. 95°C), prevăzut cu refrigerent de reflux și agitator magnetic. Gradul de conversie a acidului oleic a fost determinat conform expresiei [5,26]:

$$R_{(\%)} = \frac{a_i - a_t}{a_i} 100, \quad (1)$$

în care a_i și a_t prezintă aciditatea inițială și la timpul t .

Identificarea esterului etil-oleat s-a efectuat din spectrele FT-IR de asemenea utilizând cromatograful de gaze Agilent 7890A cuplat la spectrometrul de masă MSD 5975C.

Rezultate și discuții

1. Proprietățile de suprafață ale adsorbanților intercalați

Dinamica modificării caracterului acid, pe măsura calcinării bentonitului Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu, este prezentată în Figura 1. Mostrele Al-bentonitului, uscate la temperatura 105°C , posedă distinct caracter acid dibazic (0,13 și 0,28 mechiv/g la valorile pH-ului în punctele stoechiometrice 6,1 și 7,2, coresponzător). După calcinare la 350°C , mostrele posedă distinct caracter acid monobazic (cca. 0,09 mechiv/g).

Tratarea în prealabil a bentonitului cu soluție diluată de acid, în continuare fiind intercalat cu oligomeri de aluminiu, modifică caracterul acid a adsorbanților (Fig.2). În acest caz, conținutul formelor acide crește considerabil, iar caracterul acid dibazic se păstrează și după calcinare la temperatura 350°C .

Bentonitul Lărguța este constituit, conform analizelor cu raze X, preponderent din montmorilonit și, în cantități neînsemnate, din ilit și caolinit [31]. După transformare în formă sodică, Na-montmorilonitul este caracterizat prin reflexul bazal $13,8\text{ \AA}$ (Na-forma, Fig.3). Tratarea în continuare a bentonitului cu soluție diluată de acid practic nu modifică compoziția mineralogică identificată până la tratare (Fig.4).

Intercalarea bentonitului Lărguța cu oligomeri de aluminiu duce la dilatarea spațiului inter-lamelar al montmorilonitului și la creșterea grosimii stratului produsului intercalat până la $19,2\text{ \AA}$ (Fig.3). Calcinarea la 350°C duce la dehidratarea/dexidroxilarea poli-hidroxi-polimerilor de aluminiu, la configurarea și re-aranjarea lor, etapă numită „pilonarea” sau „pivotarea” argilei (*pillared clay*, *PILC*). În consecință, grosimea stratului produsului intercalat se micșorează, atingând mărimi de ordinul $17,3\text{ \AA}$ (Fig.3).

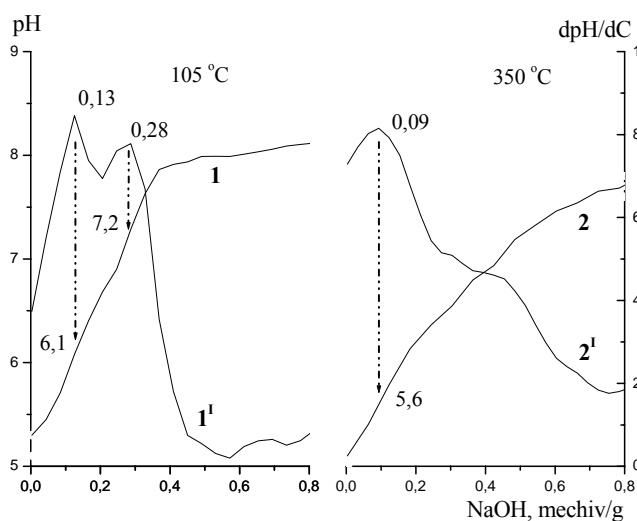


Fig.1. Titrarea alcalimetrică a bentonitului Lărguța, intercalat cu oligomeri de aluminiu. Mostră uscată la 105°C (1) și calcinată la 350°C (2). 1', 2' – curbele diferențiale.

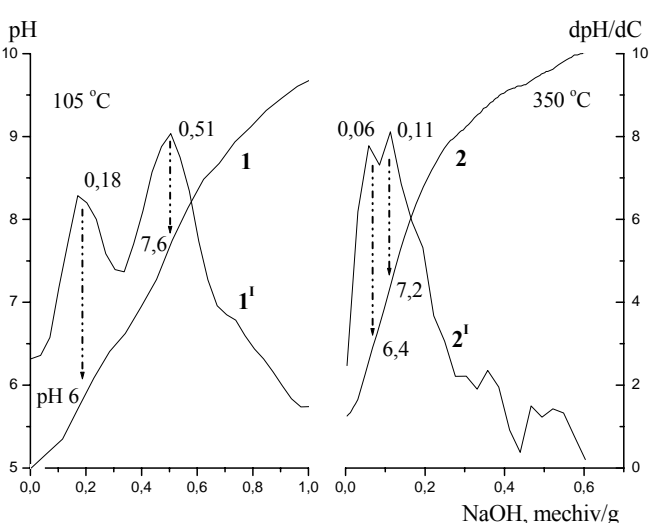


Fig.2. Titrarea alcalimetrică a bentonitului Lărguța, tratat în prealabil cu soluție diluată de acid, în continuare intercalat cu oligomeri de aluminiu. Mostră uscată la 105°C (1) și calcinată la 350°C (2). 1', 2' – curbele diferențiale.

Tratarea în prealabil a bentonitului cu soluție diluată de acid, în continuare fiind intercalat cu oligomeri de aluminiu, duce la dilatarea spațiului inter-lamelar al montmorilonitului până la 18,2 Å (Al-H-Na, 25°C, Fig.4). În acest caz, structurile oligomerice sunt mai instabile termic, deja după calcinare la 350°C spațiul inter-lamelar al montmorilonitului se contractă mult mai pronunțat până la mărimea ~10 Å, iar reflexiile produsului intercalat (în domeniul 16-18 Å, preponderent 17,1 Å, Al-H-Na, 350°C Fig.4) scad mult din intensitate, în comparație cu mostra netratată cu acid (Al-, 350°C, Fig.3).

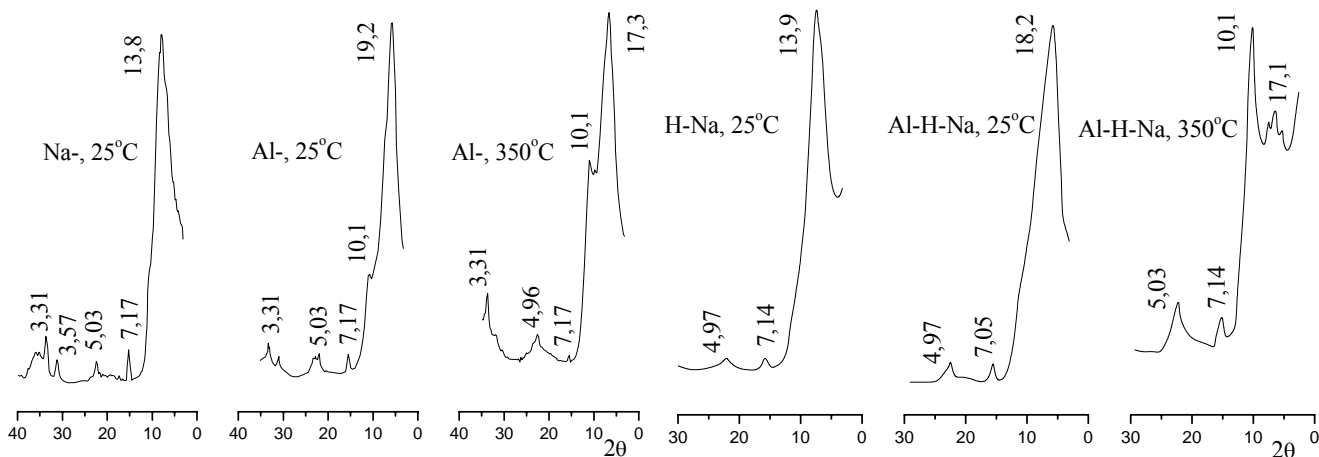


Fig.3. Difractogramele roentgenografice ale bentonitului Lărguța (preparate necalcinate, Na-, 25°C), în continuare intercalat cu oligomeri de aluminiu (preparate necalcinate, Al-, 25°C) și calcinat la 350°C (Al-, 350°C).

Fig.4. Difractogramele roentgenografice ale bentonitului Lărguța, tratat în prealabil cu soluție diluată de acid (preparate necalcinate, H-Na, 25°C), în continuare intercalat cu oligomeri de aluminiu (preparate necalcinate, Al-H-Na, 25°C) și calcinat la 350°C (Al-H-Na, 350°C).

În Figura 5 sunt prezentate izotermele adsorbției azotului pentru bentonitul Lărguța, pregătit în Na-formă și H-formă, intercalat în continuare cu oligomeri de aluminiu. Alura izotermelor și histerezisului sugerează atribuirea lor tipului II de izoterme după clasificarea BET. Ramura desorbțională păstrează alura ramurii sorbționale până la valorile $P/P_s \sim 0,5$, închizând lațul histerezisului prin o treaptă bruscă. Asemenea histerezis este atribuit tipului H3 după clasificarea IUPAC, fiind caracteristic pentru adsorbții având o textură din particule lamelare paralel-orientate [15]. Tratarea prealabilă a bentonitului cu acid (H-formă, în continuare

intercalată) duce la micșorarea de cca 2 ori a intensității adsorbției azotului pe sectorul inițial al izotermei, de asemenea se micșorează valoarea adsorbției la presiunea relativă $P/P_s \rightarrow 1$.

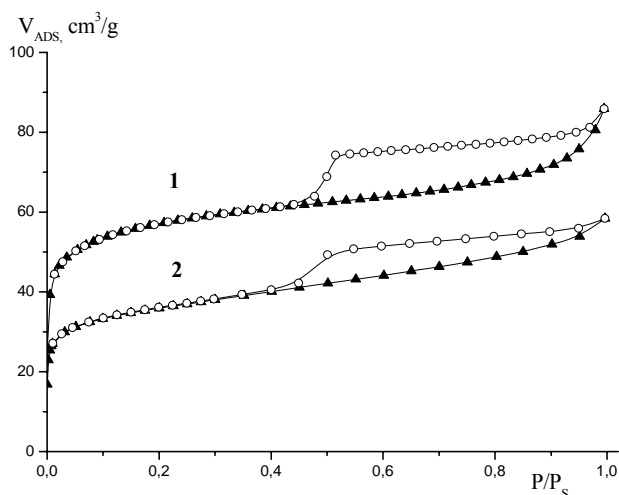


Fig.5. Izotermele adsorbției azotului pentru:
1 – bentonitul Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu;
2 – bentonitul tratat în prealabil cu soluție diluată de acid,
în continuare intercalat cu oligomeri de aluminiu.
Mostre calcinate la 350°C.

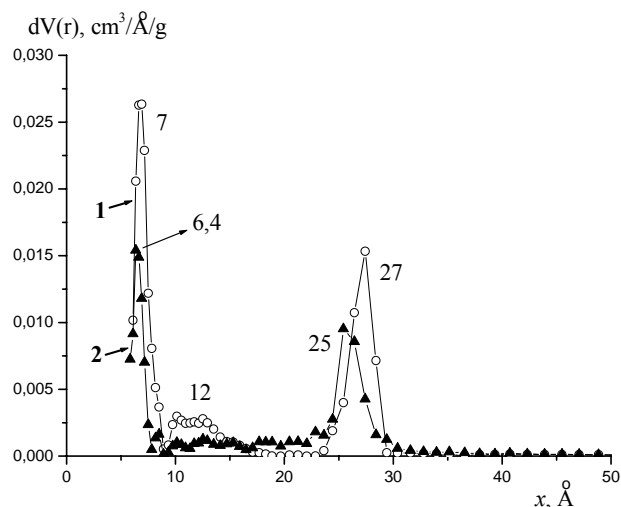


Fig.6. Distribuția porilor după dimensiuni, obținută conform modelului DFT pentru: 1 – bentonitul Lărguța intercalat cu oligomeri de aluminiu; 2 – bentonitul tratat în prealabil cu soluție diluată de acid, în continuare intercalat cu oligomeri de aluminiu.
Mostre calcinate la 350°C.

Alura V-t-graficelor pentru bentonitul Lărguța, intercalat cu oligomeri de aluminiu, indică formarea adsorbanților de tipul C, conform clasificării lui de Boer [3,21], având o structură micro-poroasă dezvoltată [31]. Tratarea prealabilă a bentonitului cu acid (H-forma, în continuare intercalată) duce, conform acestui model, la o creștere nesemnificativă a dimensiunilor micro-porilor (estimate din grosimea peliculei adsorbite, $2t$); mult mai pronunțată este diminuarea volumului și suprafeței lor (Tab.1).

Tabelul 1

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
Al-Na-Lar, 350°C. Tip C	10	0,083	192	21
Al-H-Na-Lar, 350°C. Tip C	12	0,064	120	12

Curbele distribuiri porilor după dimensiuni, conform modelului DFT [2,30-32], indică pentru bentonitul Lărguța (pregătit în Na-formă, intercalată în continuare cu oligomeri de aluminiu) predominarea mezoporilor cu semilățimea de ordinul 27 Å, de asemenea prezența microporilor cu mărimi de ordinul 7 Å, mult mai slab se evidențiază supra-microporii cu mărimi de ordinul 12 Å (Fig.6). Tratarea prealabilă a bentonitului cu acid (H-forma, în continuare intercalată) duce la micșorarea dimensiunilor porilor și a volumului lor (Fig.6, Tab.2). În linii generale, se constată o concordanță satisfăcătoare între volumul porilor estimat după modelul DFT și volumul total al porilor estimat la P/P_s 0,95 (Tab.2).

Suprafața specifică pentru bentonitul Lărguța (Na-forma), intercalat în continuare cu oligomeri de aluminiu, atinge valori în intervalul 213–257 m²/g, conform modelelor BET și DFT (Tab.2). Tratarea prealabilă a bentonitului cu acid (H-formă, în continuare intercalată) duce, conform ambelor modele, la o micșorare considerabilă a suprafeței (cu 35-38%).

Modelul DFT permite determinarea suprafeței cumulative a adsorbanților [2]. 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. Valorile suprafeței mezoporilor estimate în așa mod (Tab.2) depășesc

cu mult mărimile obținute prin metoda t-graficului, sugerând că metoda t-graficului, probabil, subestimează valorile suprafeței mezoporilor.

Tabelul 2

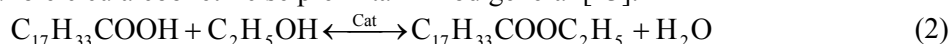
Caracteristica structurii poroase a adsorbantilor

Adsorbant	Modelul DFT		Modelul BET Suprafața, m ² /g	Volumul total al porilor la P/P _s 0,95, cm ³ /g	S _{me} [*] , din modelele DFT și t-graficului, m ² /g
	Volumul porilor (cumulativ), cm ³ /g	Suprafața (cumulativă), m ² /g			
Al-Na-Lar, 350°C	0,121	257	213	0,117	65
Al-H-Na-Lar, 350°C	0,083	169	132	0,083	49

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

2. Sinteza biocombustibilului

În Figura 7 sunt prezentate spectrele FT-IR: al acidului oleic, al catalizatorului Al-Na-Lar utilizat (bentonitul Lărguța, pregătit în Na-formă, intercalată în continuare cu oligomeri de aluminiu), al produșilor reacției de esterificare în amestec cu acid oleic nereacționat, de asemenea al esterului etil-oleat separat din amestec. Spectrul FT-IR al acidului oleic conține benzi caracteristice de absorbție, în special evidențiindu-se două maximuri intense la 2922 cm⁻¹ și la 2854 cm⁻¹ (corespunzând vibrațiilor de întindere a grupei metilenice CH₂) și maximul pronunțat înregistrat la 1708 cm⁻¹ cauzat de vibrațiile de întindere a grupării C=O a acidului oleic [14,37]. Esterificarea acidului oleic cu alcool etilic se prezintă în mod general [23]:



Esterul etil-oleat, obținut în reacția de esterificare, este identificat după maximul pronunțat înregistrat în domeniul 1750-1730 cm⁻¹ (1738 cm⁻¹, Fig.7), cauzat de vibrațiile de întindere ale grupei C=O a esterului [10,14, 36,40]. Alt maxim caracteristic esterului este localizat în domeniul 1300-1000 cm⁻¹ (1120 cm⁻¹, Fig.7), fiind cauzat de vibrațiile axiale ale legăturii C-O [36].

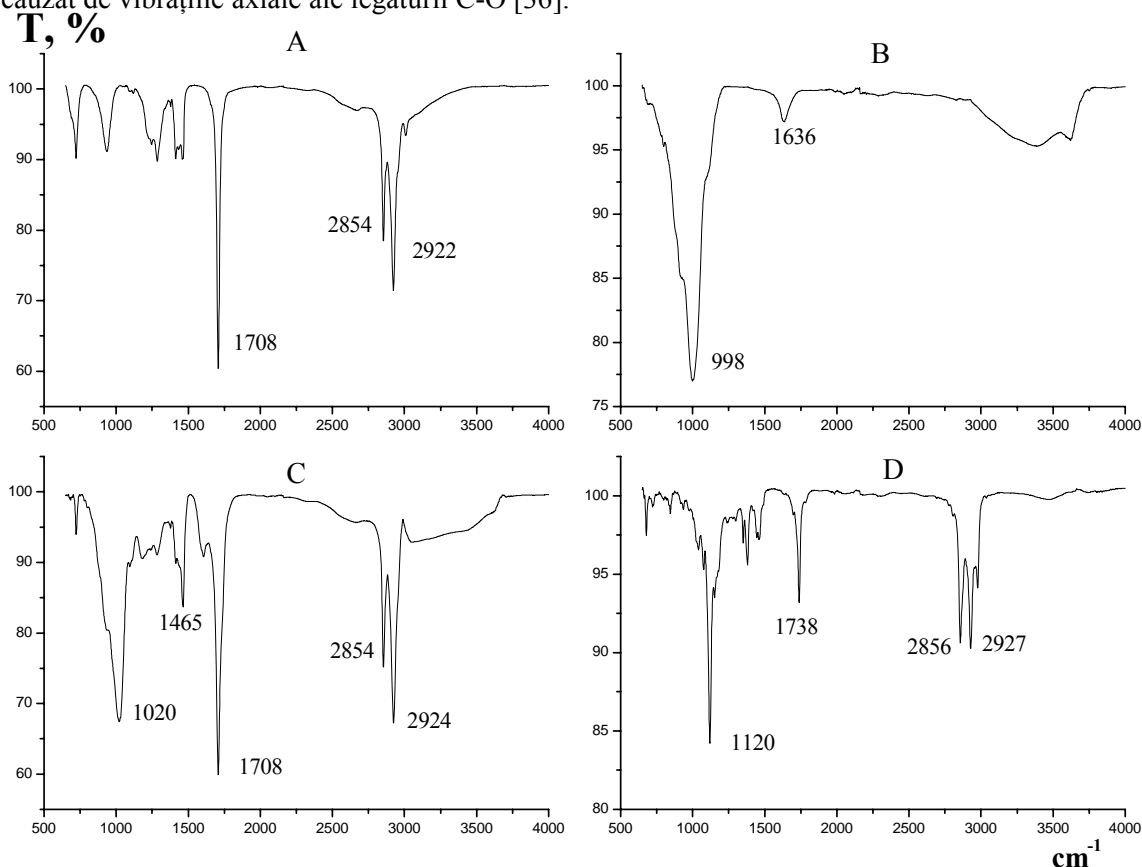
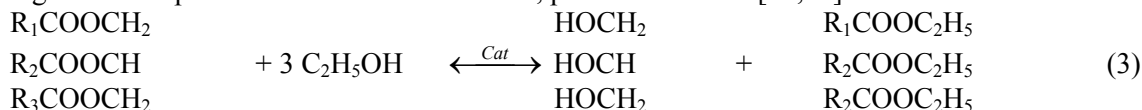


Fig.7. Spectrele FT-IR: al acidului oleic (A), al catalizatorului Al-Na-Lar calcinat la 350°C (B), al produșilor reacției de esterificare în amestec cu acid oleic nereacționat și Al-Na-Lar (C), al esterului etil-oleat separat din amestec (D)

Cinetica conversiei acidului oleic la esterificarea cu alcool etilic în ulei din floarea soarelui, obținută din titrări alcalimetrice, este prezentată în Figura 8. În cazul adăugării acidului oleic în ulei din floarea-soarelui se produc propriu-zis două procese: (i) esterificarea acidului oleic cu alcool etilic (ecuația 2) și (ii) trans-esterificarea trigliceridelor prezente în ulei cu alcool etilic, prezentată sumar [22,23]:



Prin urmare, stabilirea cineticii conversiei acidului oleic adăugat în ulei prezintă doar aspectul esterificării acidului, pentru elucidarea trans-esterificării trigliceridelor fiind necesare analize complementare. În acest caz, spectrele FT-IR nu prezintă anumite benzi caracteristice, pentru a identifica aparte esterificarea acidului și trans-esterificarea trigliceridelor [33,36].

Studiile esterificării acidului stearic cu alcool etilic, utilizând în calitate de catalizatori montmorilonit activat cu acid în diferite condiții, relevă lipsa unei corelații dintre activitatea catalitică a catalizatorilor și caracteristicile lor sorbționale-structurale (suprafața specifică, dimensiunile porilor) [26]. De asemenea, nu s-a stabilit o corelație univocă dintre activitatea catalitică a catalizatorilor și aciditatea lor (de tip Brønsted sau Lewis). Dependența dintre gradul de conversie a acidului și concentrația catalizatorului (exprimată ca raportul dintre masa catalizatorului la masa inițială a acidului, m^c/m^A) indică două domenii diferite. Pe segmentul inițial (la raportul $m^c/m^A < 0,1$) gradul de conversie crește proporțional concentrației catalizatorului, în continuare (la raportul $m^c/m^A > 0,1$) gradul de conversie nu mai depinde de concentrația catalizatorului. Conform [26], rezultatele sugerează că activitatea inițială a catalizatorului crește pe măsura majorării cantității (numărului total) de centre active catalitice accesibile. Rezultatele [39] de asemenea indică creșterea gradului de conversie a acidului palmitic, pe măsura creșterii concentrației catalizatorului (în intervalul 0–10 g/L).

Mostrele Al-Na-Lar, după calcinare la 350°C, posedă distinct caracter acid monobazic (Fig.1), iar influența concentrației catalizatorului în reacția de esterificare mai evident se înregistrează pe măsura creșterii timpului de contactare (Fig.8). În cazul în care bentonitul este tratat în prealabil cu soluție diluată de acid, în continuare fiind intercalat cu oligomeri de aluminiu, caracterul acid dibazic se păstrează și după calcinare la 350°C, iar conținutul formelor acide (de tip Brønsted) crește considerabil (Fig.2). În acest caz, influența concentrației catalizatorului în reacția de esterificare este mai pronunțată la începutul reacției (30 min., Fig.8), sugerând prezența în cantități mai mari a centrelor active catalitice.

În ansamblu, modelările efectuate relevă că adsorbanții intercalați, obținuți pe baza bentonitului Lărguța, au perspective reale de utilizare pentru obținerea biocombustibilului din uleiuri vegetale. Pentru intensificarea procesului, în continuare sunt necesare studii în vederea optimizării adsorbanților, condiționării uleiului, diminuării efectului apei.

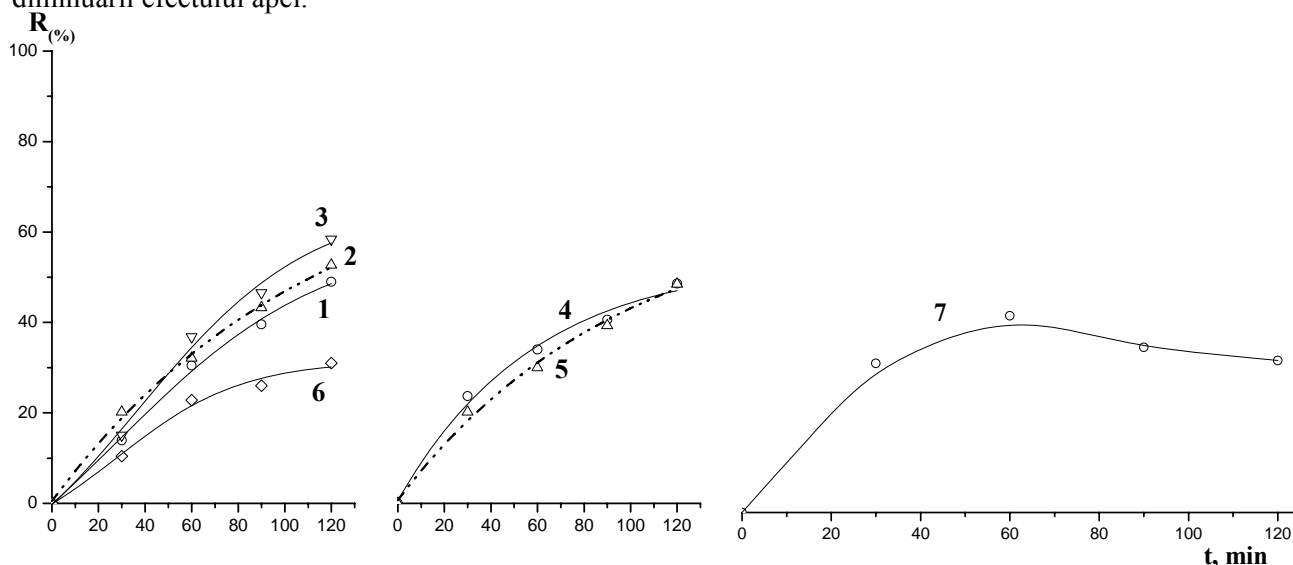


Fig.8. Cinetica conversiei (R, %) acidului oleic la esterificarea cu alcool etilic, în prezența catalizatorilor Al-Na-Lar (1 – 0,137, 2 – 0,170, 3 – 0,205 g catalizator calcinat la 350°C) și Al-H-Na-Lar (4 – 0,121, 5 – 0,202 g catalizator calcinat la 350°C); 6 – esterificarea în lipsa catalizatorilor; 7 – cinetica conversiei acidului oleic adăugat în ulei din floarea-soarelui (catalizator Al-Na-Lar, 0,206 g).

Concluzii

1. Tratarea în prealabil a bentonitului Lărguța cu soluție diluată de acid (pH 2), în continuare fiind intercalat cu specii oligomerice de aluminiu, duce la modificarea proprietăților de suprafață ale adsorbanților intercalați – a acidității lor, a caracteristicilor sorbționale-structurale și a stabilității termice.

2. Cinetica conversiei acidului oleic la esterificarea cu alcool etilic este influențată de caracterul acid al catalizatorilor utilizați.

3. În ansamblu, modelările efectuate relevă că adsorbanții intercalați, obținuți pe baza bentonitului Lărguța, au perspective reale de utilizare pentru obținerea biocombustibilului din uleiuri vegetale. Pentru intensificarea procesului, în continuare sunt necesare studii în vederea optimizării adsorbanților, condiționării uleiului, diminuării efectului apei.

Bibliografie:

1. ALEMDAROGLU, T. Assessment of a suitable method to determine the surface acidity of bentonite samples. In: *Comm. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B*, 2002, vol.48, no.1, p.15-24.
2. 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.
3. BOER, J.H., LIPPENS, B.C., LINSEN, B.C. In: *J. Colloid. Interface Sci.*, 1966, vol.21, p.405.
4. BOVEY, J., KOOLI, F., JONES, W. Preparation and characterization of Ti-pillared acid activated clay catalysts. In: *Clay Miner.*, 1986, vol.31(4), p.501-506.
5. CARMO, A.C. jr., dE SOUZA, L.K.C., dA COSTA, C.E.F., LONGO, E., ZAMIAN, J.R., dA ROCHA, FILHO, G.N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. In: *Fuel*, 2009, vol.88, p.461-468.
6. CENTI, G., PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol.107, p.3-15.
7. 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.
8. DEHOU, S.C., WARTEL, M., RECOURT, P., REVEL, B., BOUGHRIET, A. Acid Treatment of Crushed Brick (from Central African Republic) and its Ability (After FeOOH Coating) to Adsorb Ferrous Ions from Aqueous Solutions. In: *The Open Materials Science Journal*, 2012, vol.6, p.50-59.
9. DING, Z., KLOPROGGE, J.T., FROST, R.L., ZHU, H.Y. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications. In: *Journal of Porous Materials*, 2001, no.8, p.273-293.
10. DONNELL, S., DEMSHEMINO, I., YAHAYA, M., NWADIKE, I., OKORO, L. A review on the Spectroscopic Analyses of Biodiesel. In: *European International Journal of Science and Technology*, 2013, vol.2, no.7, p.137-146.
11. EKOP, S.A., ETUK, B.A., EDDY, N.O. Effect of Some Local Additives on the Chemical Constituent of Palm Oil. In: *J. Appl. Sci. Environ. Manage*, 2007, vol.11(1), p.85-89.
12. FATIMAH, I., WANG, S., WIJAYA, K., NARSITO. A Comparative Study on Aluminium Pillared Smectite Synthesis from Synthetic Saponite and Indonesian Montmorillonite. In: *AJChE*, 2008, vol.8, no.1, p.70-78.
13. FATIMAH, I., NARSITO, WIJAYA, K. Controlling factor in alumina pillared saponite and alumina pillared montmorillonite synthesis. Indo. In: *J. Chem.* 2009, vol.9(1), p.6-12.
14. GARCIA, ZAPATEIRO, L.A., FRANCO, J.M., VALENCIA, C., DELGADO, M.A., GALLEGOS, C., RUIZ-MENDEZ, M.V. Chemical, thermal and viscous characterization of high-oleic sunflower and olive pomace acid oils and derived estolides. In: *Grasas y Aceites*, 2013, vol.64(5), p.497-508.
15. GREGG, S.J., SING, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second edition. London: Academic Press, 1982.
16. KLOPROGGE, J.T., DUONG, L.V., FROST, R.L. A review of the synthesis and characterisation of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels. In: *Environmental Geology*, 2005, March 3, p.1-36.
17. KOOLI, F., JONES, W. Al- and Zr-pillared acid activated saponite clays: characterization and properties. In: *J. Mater. Chem.*, 1998, vol.8(9), p.119-124.
18. KOOLI, F., HIAN, P.C., WEIRONG, Q., ALSHAHATEET, S., CHEN, F. Effect of the acid-activated clays on the properties of porous clay heterostructures. In: *J Porous Mater.*, 2006, vol.13, p.319-324.
19. LAMBERT, J.F., PONCELET, G. Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations. In: *Topics in Catalysis*, 1997, no.4, p.43-56.

20. LEOFANTI, G., TOZZOLA, G., PADOVAN, M., PETRINI, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A. Catalyst characterization: applications. In: *Catalysis Today*, 1997, vol.34, p.329-352.
21. LIPPENS, B.S., LINSEN, B.J., DE BOER, J.H. In: *J. Catalysis*. 1964, vol.3, p.32.
22. LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D.E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D.A., GOODWIN, J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. In: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol.44, p.5353-5363.
23. MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. In: *Fuel*, 2007, vol.86, p.906-910.
24. MISHRA, T., PARIDA, K. Transition metal pillared clay. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite. In: *Appl. Catal. A*, 1998, vol.166(1), p.123-133.
25. MISHRA, T. Transition Metal Oxide-Pillared Clay Catalyst. Chapter 5. Synthesis to Application. In: *Pillared Clays and Related Catalysts*. GIL, A., KORILI, S.A., TRUJILANO, R., VICENTE, M.A. (Eds). Springer Science-Business Media, LLC. 2010, p.99-128.
26. NEJI, S.B., TRABELSI, M., FRIKHA, M.H. Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. In: *Energies*, 2009, no.2, p.1107-1117.
27. NI, J., MEUNIER, F. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. In: *Applied Catalysis A*, 2007, vol.333, no.1, p.122-130.
28. ODIN, E.M., ONOJA, P.K., OCHALA, A.U. Effect Of Process Variables On Biodiesel Production Via Transesterification Of Quassia Undulata Seed Oil, Using Homogeneous Catalyst. Intern. In: *J. of Scientific and Techn. Research*, 2013, vol.2, no.9, p.267-276.
29. RASPE, D.T., SILVA, C. Determination of Free Fatty Acid by FT-NIR Spectroscopy in Esterification Reaction for Biodiesel Production. Hindawi Publishing Corporation. In: *J. of Energy*, 2013, vol.2013, p.1-5.
30. 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.
31. RUSU, V., MAFTULEAC, A., PETUHOV, O. Intercalarea bentonitului Lărguța (Moldova) cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis. Seria „Științe reale și ale naturii”*, 2013, nr.6(66), p.176-182.
32. RUSU, V., NASTAS, R., ȚIMBALIUC, N., GONȚA, A., MAFTULEAC, A. Proprietățile sorbționale și catalitice ale montmorilonitului intercalat cu oligomeri de aluminiu. În: *Studia Universitatis. Seria „Științe reale și ale naturii”*, 2014, nr.1(71), p.166-174.
33. SOCACIU, C., FETEA, F., RANGA, F. IR and Raman Spectroscopy – Advanced and Versatile Techniques for Agrifood Quality and Authenticity Assessment. In: *Bulletin UASVM Agriculture*, 2009, vol.66(2), p.459-464.
34. SOUZA, J., NAGARAJU, N. A study on the catalytic activity of zirconia and its modified forms in the preparation of benzyl acetate. In: *Ind. J. Of Chem.* 2001, vol.40B, p.266-268.
35. TANABE, K. *Solid acids and bases*. Kodansha, Tokyo, Academic Press, New York-London. 1970.
36. TAHVILDARI, K.K., MOHAMMADI, S. Synthesis of Ethyl Ester (Biodiesel) From Linseed Oil, Using Transesterification Double Step Process. In: *Academic Research International*, 2014, vol.5(2), p.27-32.
37. TODOSIUC, A., NICORICI, A., GUTSUL, T., GRAMM, F., BRAGINSKY, L., SHKLOVER, V. Study of Temperature-Based Synthesis of PbTe Nanoparticles and Their Interaction with Surfactant. In: *Romanian Journal of information. Science and Technology*, 2010, vol.13, no.1, p.84-97.
38. TUBINO, M., ARICETTI, J.A. A Green Method for Determination of Acid Number of Biodiesel. In: *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011, vol.22, no.6, p.1073-1081.
39. YAAKOB, A.Q., BHATIA, S. Esterification of palmitic acid with methanol in the presence of macroporous ion exchange resin as catalyst. In: *IJUM Engineering J.*, 2004, vol.5, no.2, p.35-51.
40. YANG, L., GUO, H., HUANG, Y. Synthesis of Ethyl Oleate Catalyzed by Solid Superacid SO₄²⁻/TiO₂/La³⁺. In: *Chem. Res. Chinese Universities*, 2010, vol.26(1), p.92-97.
41. YURDACOC, M., AKCAY, M., TONBUL, Y., YURDACOC, K. Acidity of Silica-Alumina Catalysts By Amine Titration Using Hammett Indicators and FT-IR Study of Pyridine Adsorption. In: *Turk J Chem.*, 1999, vol.23, p.319-327.

Prezentat la 29.05.2015