

**ĐIỀU CHẾ MỘT SỐ MONTMORILLONITE HOẠT HÓA ACID
TỪ ĐẤT SÉT CÙ CHI VÀ ÁP DỤNG XÚC TÁC VÀO CHUYỂN HÓA TRỌN GÓI
BENZALDEHID THÀNH BENZONITRIL**

Phạm Đức Dũng, Vũ Thành Đạt, Lê Ngọc Thạch

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 29 tháng 07 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 16 tháng 04 năm 2012)

TÓM TẮT: Bài báo này chúng tôi điều chế một số montmorillonite hoạt hóa acid từ đất sét lấy tại xã Thái Mỹ, huyện Củ Chi. Sau đó các mẫu điều chế được thử nghiệm trên sự chuyển hóa trọn gói benzaldehyd thành benzonitril.

Từ khóa: montmorillonite hoạt hóa acid, chuyển hóa trọn gói, benzaldehyd, benzonitril, chiếu xạ vi sóng.

MỞ ĐẦU

Montmorillonite là một trong những xúc tác thông dụng được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt trong lĩnh vực Hóa học Xanh do khả năng phản ứng tốt, thân thiện với môi trường, không độc hại và dễ dàng thu hồi tái sử dụng. Montmorillonite đóng vai trò như xúc tác acid rắn hay chất mang rắn "xanh" [1] trong các phản ứng hóa học do có nguồn gốc từ tự nhiên, dễ sử dụng và bền vững trong thời gian dài. Hai loại montmorillonite thông dụng trên thị trường hiện nay là K-10 và KSF.

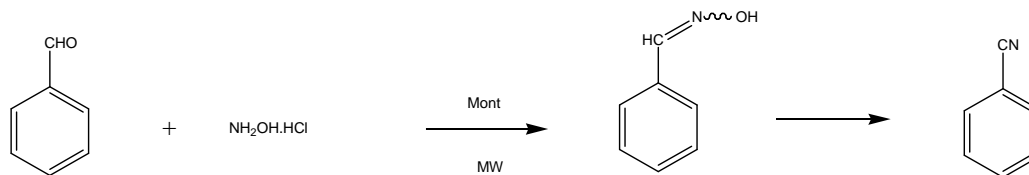
Cơ cấu và thành phần của mỗi loại đất sét tùy thuộc vào đặc thù địa chất nơi tìm thấy [2]. Do đó, mỗi loại đất sét có một công dụng khác nhau. Hầu hết các loại montmorillonite được tinh chế từ đất sét bentonite, trong khi đó Việt Nam có nhiều mỏ đất sét loại này.

Với mục đích tạo ra được loại montmorillonite từ đất sét có nguồn gốc từ Việt Nam, chúng tôi thực hiện quá trình điều chế

một số loại montmorillonite từ đất sét thu được tại Củ Chi.

Nitril là nhóm định chức quan trọng trong hóa học hữu cơ. Trong các quy trình tổng hợp, nhóm nitril thường được chuyển hóa thành các nhóm định chức amid, amin, ester, acid carboxylic [3] [4] [5]. Phương pháp chung để tổng hợp nhóm nitril là phản ứng thế thân hạch giữa halogenur alkyl và các cianur kim loại [6]. Ngoài ra, sự khử nước của các aldoxim thành nitril cũng được thực hiện với các xúc tác như zeolite [7], I_2 trong dung dịch NH_3 [8], $I_2/DMSO$ [9]. Chất nền aldoxim dùng cho phản ứng khử nước trên lại được thực hiện riêng giữa aldehyd và $NH_2OH.HCl$ [10]. Do đó chúng tôi nghiên cứu phương pháp thực hiện phản ứng điều chế trực tiếp nitril từ aldehyd chỉ bằng một phản ứng. Phản ứng "trộn gói" (one pot) này được thực hiện trong điều kiện chiếu xạ vi sóng, không dung môi để rút ngắn thời gian phản ứng và nâng cao tính "xanh" của phản ứng.

Các mẫu đất sét đã điều chế được xác định các chỉ số hóa-lý và kiểm tra hoạt tính bằng phản ứng chuyển hóa trọn gói benzaldehyd



Hình 1. Sơ đồ chuyển hóa trọn gói benzaldehyd thành benzonitril

thành benzonitril dưới điều kiện chiếu xạ vi sóng không dung môi [11] (Hình 1).

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Đất sét được lấy từ xã Thái Mỹ, huyện Củ Chi.

Benzaldehyd (Trung Quốc).

Hidroclorur hidroxilamin (Trung Quốc).

Phương pháp phân tích và thiết bị

Thành phần khoáng được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction, XRD) trên máy Roentgen, Siemen với ống phát tia bằng Cu, độ dài sóng $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, cường độ dòng ống phát 35 mA, điện áp 40 KV, tốc độ quét 3°/phút, góc quét từ 2-55°, phim lọc Ni.

Diện tích bề mặt riêng (Specific Surface Area, SSA) được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET) trên máy Quantachrome NovaWin2.

Độ acid được đo bằng máy đo pH Schott Instrument Lab 850.

Thành phần hóa học được xác định bằng phổ huỳnh quang tia X (X-Ray Fluorescent, XRF) trên máy Xlab 3500.

Lò vi sóng chuyên dụng Discover, CEM.

Tinh chế

Đất sét thô được nghiền sơ hòa tan vào nước với nồng độ 4 %, sau đó thêm vào $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ 5 % với tỷ lệ 5 ml dung dịch $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ cho 20 g đất sét thô. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 24 giờ, sau đó tiến hành sa lắng. Thời gian và khoảng cách thu lớp huyền phù được tính theo định luật sa lắng Stoke [12] [13]. Lớp huyền phù hút ra được sấy, nghiền mịn qua rây 80 mesh. Ký hiệu Củ Chi tinh chế (CCTC).

Hoạt hóa

CCTC được hoạt hóa bằng acid H_2SO_4 với các nồng độ thay đổi từ 10-70 %. Tỷ lệ đất sét và dung dịch acid là 1:20 (g:ml), hỗn hợp được đun tại nhiệt độ 70°C trong 4 giờ. Sau đó được lọc, rửa bằng nước cất đến khi hết ion SO_4^{2-} (thử bằng ion Ba^{2+}) [14] [15]. Sản phẩm được sấy khô tại 100°C, nghiền mịn qua rây 80 mesh. Ký hiệu các mẫu Củ Chi hoạt hóa acid: CCHH10, CCHH20, CCHH30, CCHH40, CCHH50, CCHH60, CCHH70.

Áp dụng các mẫu CCHH vào phản ứng

Các mẫu CCHH được áp dụng xúc tác cho phản ứng chuyển hóa trọn gói benzaldehyd

thành benzonitril trong điều kiện chiếu xạ vi sóng không dung môi [11].

Điều kiện phản ứng: nhiệt độ 110°C, công suất 20 W, thời gian chiếu xạ 10 phút, tỷ lệ benzaldehyd: hydroclorur hidroxilamin là 5:5 (mmol), lượng xúc tác 0,2 g.

Sau đó chọn mẫu tốt nhất để khảo sát tối ưu hóa phản ứng chuyển hóa benzaldehyd thành benzonitril. Các yếu tố khảo sát: nhiệt độ phản ứng, thời gian chiếu xạ, tỷ lệ mol benzaldehyd:hydroclorur hidroxilamin, lượng xúc tác.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tinh chế và hoạt hóa

Hiệu suất CCTC và CCHH được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất tinh chế và hoạt hóa

STT	Mẫu	Hiệu suất (%)
1	CCTC	43,29
2	CCHH10	88,22
3	CCHH 20	87,41

4	CCHH 30	86,39
5	CCHH 40	83,67
6	CCHH 50	82,45
7	CCHH 60	80,38
8	CCHH 70	78,41

Hiệu suất CCTC ở mức trung bình do mẫu chứa nhiều bột mịn và cát mịn.

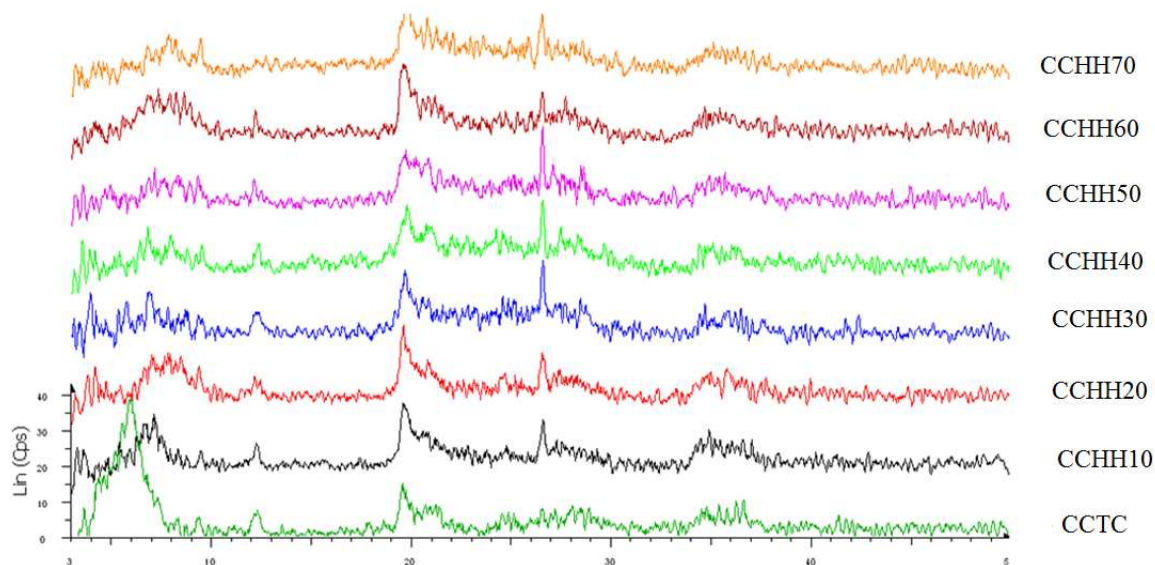
Các CCHH thu được có hiệu suất khá cao, hiệu suất giảm dần khi tăng nồng độ acid dùng cho quá trình hoạt hóa.

Xác định các thông số hóa lý

Thành phần khoáng

Mẫu CCTC có thành phần khoáng gồm: quartz, kaolinite, illite, montmorillonite. Hàm lượng montmorillonite 33,80 %, illite 13,02 %, kaolinite 1,71 %, quartz 23,20 %, còn lại là các tạp chất khác.

Khi hoạt hóa acid thì vị trí của mũi của khoáng sét montmorillonite lệch về bên phải (2Á), cường độ mũi montmorillonite giảm so với ban đầu. (Hình 2) [16] [17].



Hình 2. Kết quả nhiễu xạ tia X các mẫu Cù Chi

Tính chất của các mẫu CCTC và CCHH

Các chỉ số về tính chất của các mẫu được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Các chỉ số tính chất của các mẫu

Stt	Mẫu	pH	CEC (meq/100 g)	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)
1	CCTC	5,17	61,2	60,401
2	CCHH10	3,16	60,0	62,693
3	CCHH20	3,20	61,2	85,351
4	CCHH30	3,16	61,6	88,317
5	CCHH40	3,16	59,6	95,804
6	CCHH50	3,06	58,8	105,227
7	CCHH60	2,96	60,0	106,601
8	CCHH70	2,80	60,2	109,942

Khi nồng độ acid dùng cho hoạt hóa tăng lên thì độ acid cũng tăng tuyến tính. Mẫu CCHH20, CCHH30, CCHH40 có độ acid xấp xỉ nhau không thay đổi do nồng độ acid dùng chưa đủ để phá hủy một phần cơ cấu của

montmorillonite, do đó các ion H⁺ không thuận lợi để trao đổi với các ion kim loại nằm sâu trong cơ cấu của montmorillonite. Mẫu CCHH70 có giá trị độ acid cao nhất.

Khả năng trao đổi cation của các mẫu CCHH thấp hơn mẫu CCTC do trong mẫu CCTC giữa các lớp còn nhiều cation kim loại có thể trao đổi nên có CEC cao, khi mẫu CCTC đã được hoạt hóa thì giữa các lớp đã được làm sạch những cation tạp chất nên CEC giảm. Khi nồng độ acid tăng từ 10% đến 30 % thì CEC tăng, từ 40 % đến 70 % thì CEC gần như không thay đổi [18].

Diện tích bề mặt riêng tăng theo nồng độ acid dùng cho quá trình hoạt hóa [19] [20]. Diện tích bề mặt riêng đạt giá trị lớn nhất với mẫu có nồng độ acid hoạt hóa 70 %.

Thành phần hóa học

Kết quả đo thành phần hóa học mẫu CCTC, CCHH20 và CCHH60 được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. Thành phần hóa học các oxid kim loại trong một số mẫu

Stt	Thành phần hóa học	%		
		CCTC	CCHH20	CCHH60
1	SiO ₂	42,45	48,01	52,97
2	Al ₂ O ₃	23,98	24,69	24,60
3	Fe ₂ O ₃	5,31	3,55	2,99
4	MgO	1,40	1,58	1,59
5	K ₂ O	2,25	2,45	2,36
6	Na ₂ O	0,20	0,13	0,12
7	P ₂ O ₅	0,07	0,01	0,01
8	TiO ₂	0,95	1,05	1,05
9	MnO	0,01	0,01	0,01
10	Mất khi nung	23,01	18,84	14,24

Khi hoạt hóa acid với nồng độ thấp (20 %) thì các oxid hòa tan một phần nên thành phần của SiO₂ tăng lên dù cơ cấu của montmorillonite bị phá hủy một phần [20]. Khi tăng nồng độ acid hoạt hóa lên (60 %) thì thành phần của SiO₂ vẫn tiếp tục tăng và thành phần của Al₂O₃ hầu như không thay đổi [19]. Các mẫu Củ Chi của chúng tôi vẫn còn lượng đáng kể các hợp chất hữu cơ, do đó cần phải xử lý thêm.

Kiểm tra khả năng xúc tác của các mẫu CCHH trên sự chuyển hóa trọn gói benzaldehyd thành benzonitril

Kết quả khả năng xúc tác của các mẫu được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4. Hiệu suất phản ứng của các mẫu montmorillonite hoạt hóa acid

Stt	Mẫu	Hiệu suất (%)
1	CCHH10	74,40

2	CCHH20	76,16
3	CCHH30	76,44
4	CCHH40	79,76
5	CCHH50	68,20
6	CCHH60	63,06
7	CCHH70	68,20

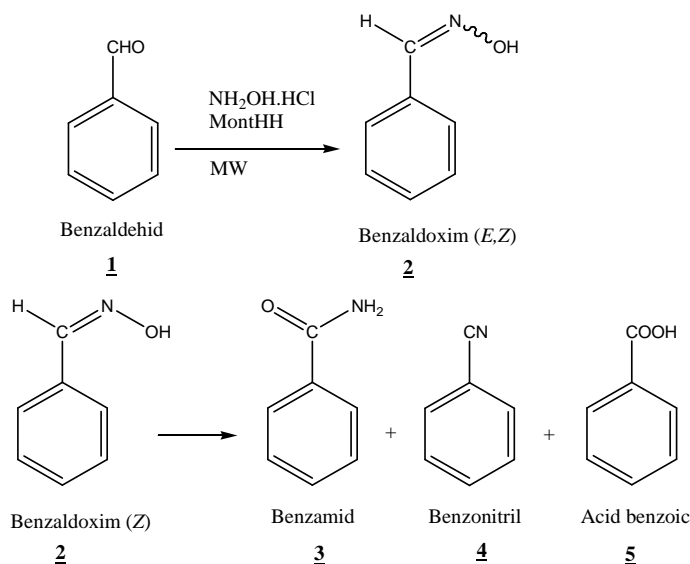
Kết quả so sánh khả năng xúc tác cho thấy mẫu CCHH20, CCHH30, CCHH40 có hiệu suất tương đương. Khi hoạt hóa với nồng độ acid cao từ 50 % trở lên thì cơ cấu montmorillonite bị phá hủy đáng kể nên khả năng xúc tác giảm. Chúng tôi chọn mẫu montmorillonite 20 % để tối ưu hóa phản ứng

chuyển hóa trọn gói benzaldehyd thành nitril vì lý do kinh tế và góp phần làm giảm sự ô nhiễm môi trường.

Áp dụng vào phản ứng trọn gói benzaldehyd thành benzonitril

Phản ứng trọn gói bao gồm hai giai đoạn: Benzaldehyd phản ứng với hydroclorur hidroxilamin thành hợp chất oxim trung gian (*E,Z*), oxim (*Z*) sau đó bị khử nước cho ra hợp chất nitril (Hình 3).

Điều kiện khảo sát ban đầu: công suất 20 W, thời gian chiếu xạ 10 phút, tỷ lệ benzaldehyd:hydroclorur hidroxilamin là 5:5, lượng xúc tác 0,2 g.



Hình 3. Phản ứng chuyển hóa trọn gói benzaldehyd thành benzonitril

Khảo sát nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ phản ứng được thay đổi từ 100-140°C. Kết quả khảo sát được trình bày trong Bảng 5.

Bảng 5. Kết quả khảo sát nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ (°C)	% GC				Hiệu suất (%)
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
100	1,817	15,506	7,251	72,702	72
110	0,626	15,494	7,114	76,765	76
120	1,610	17,440	6,259	74,691	74
130	1,829	18,555	6,720	72,896	66

Khi nhiệt độ phản ứng cao thì sản phẩm oxim trung gian 2 tăng lên và lượng sản phẩm phụ amid 3 giảm xuống. Phản ứng đạt hiệu suất cao nhất tại nhiệt độ 110 °C. Đây là phản ứng tỏa nhiệt nên khi nhiệt độ cao thì hiệu suất phản ứng giảm dần, đồng thời tại nhiệt độ cao nước sinh ra do quá trình khử nước hợp chất trung gian 2 cũng bay hơi nhanh hơn. Do đó, sản phẩm phụ 3 do quá trình phản ứng của sản

phẩm chính 4 với nước cũng giảm. Nhiệt độ tại 110°C và 120°C cho hiệu suất tương đương, tuy nhiên nhiệt độ tại 110°C cho hiệu suất chuyển hóa tốt hơn nên chúng tôi chọn nhiệt độ 110°C để khảo sát tiếp.

Khảo sát thời gian phản ứng

Nhiệt độ được chọn tại 110°C. Thời gian phản ứng được cho thay đổi từ 8-14 phút. Kết quả được trình bày trong Bảng 6.

Bảng 6. Kết quả khảo sát thời gian phản ứng

Thời gian (phút)	% GC				Hiệu suất (%)
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
8	1,514	11,976	5,904	80,606	77
10	0,626	15,494	7,114	76,765	76
12	1,844	18,812	7,681	71,662	71
14	1,344	23,625	7,755	67,186	66

Khi thời gian phản ứng tăng lên thì sản phẩm trung gian 2 và sản phẩm phụ 3 cũng tăng theo do thời gian phản ứng càng lâu thì phản ứng của sản phẩm chính 4 với nước càng tạo ra nhiều sản phẩm phụ 3. Phản ứng đạt độ chuyển hóa tốt nhất với thời gian 10 phút.

Khảo sát tỷ lệ chất nền và tác chất

Thời gian phản ứng được giữ trong 10 phút, tỷ lệ mol chất nền và tác chất được thay đổi. Kết quả được trình bày trong Bảng 7.

Bảng 7. Kết quả khảo sát tỷ lệ chất nền và tác chất

Chất nền:tác chất (mmol)	%GC				Hiệu suất (%)
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
1:0,8	19,990	8,282	6,010	65,178	82
1:1,0	0,626	15,494	7,114	76,765	76
1:1,1	0,327	11,022	5,802	82,849	82
1:1,2	0,634	11,779	4,349	83,238	81
1:1,4	-	16,492	4,828	78,680	78

Khi thay đổi tỷ lệ mol chất nền và tác chất thì hiệu suất phản ứng xấp xỉ không thay đổi. Tuy nhiên chúng tôi chọn tỷ lệ mol chất nền và tác chất là 1:1,1 để khảo sát tiếp do có độ chuyển hóa tốt nhất.

Khảo sát khối lượng xúc tác

Tỷ lệ mol chất nền và tác chất được chọn là 1:1,1 để khảo sát khối lượng xúc tác. Kết quả được liệt kê trong Bảng 8.

Bảng 8. Kết quả khảo sát lượng xúc tác montmorillonite

CCHH20 (g)	%GC				Hiệu suất (%)
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
0,15	0,187	25,054	12,714	62,045	61
0,20	0,327	11,022	5,802	82,849	82
0,25	-	12,630	2,365	85,006	84
0,35	0,121	18,877	2,675	78,327	76
0,40	0,442	20,581	2,984	75,993	74

Khi lượng xúc tác tăng lên mức 0,25 g thì phản ứng đạt hiệu suất tốt nhất, tăng thêm nữa thì hiệu suất bắt đầu giảm. Với khối lượng xúc tác 0,20 g và 0,25 g thì hiệu suất tương đương.

So sánh phương pháp chiếu xạ vi sóng và đun khuấy từ truyền thống:

Điều kiện tiến hành thực nghiệm: nhiệt độ phản ứng 110°C, công suất 20 W, tỷ lệ benzaldehyd: hidroclorur hidroxilamin là 5:5,5 (mmol), thời gian chiếu xạ 10 phút, lượng xúc tác 0,2 g. Kết quả được trình bày trong Bảng 9.

Bảng 9. So sánh phương pháp chiếu xạ vi sóng và đun khuấy từ

Phương pháp	%GC					Hiệu suất (%)
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	
Đun nóng cổ điển	1,915	15,848	11,152	64,216	6,869	62
Chiếu xạ vi sóng	0,327	11,022	5,802	82,849	-	82

Phương pháp đun nóng truyền thống trong 10 phút cho hiệu suất khá, sản phẩm phụ amid 3 nhiều hơn so với chiếu xạ vi sóng vì khi chiếu xạ vi sóng nhiệt độ gia tăng nhanh hơn nên nước hóa hơi nhanh hơn dẫn đến phản ứng phụ giữa sản phẩm chính 4 với nước giảm. Bên cạnh đó phương pháp đun khuấy từ truyền thống còn sinh ra sản phẩm phụ 5 là acid benzoic.

KẾT LUẬN

Mẫu montmorillonite điều chế từ đất sét Cù Chi có hàm lượng montmorillonite trung bình (33,8 %), các mẫu montmorillonite hoạt hóa acid còn lẫn tạp chất hữu cơ.

Kết quả kiểm tra khả năng xúc tác của 7 mẫu montmorillonite hoạt hóa acid trên sự

chuyển hóa trọn gói benzaldehyd thành benzonitril cho thấy khi hoạt hóa với acid có nồng độ từ 20-40 % thì kết quả tốt nhất, khi tăng nồng độ acid dùng cho hoạt hóa lên thì cơ cấu của montmorillonite bị phá hủy đáng kể nên khả năng xúc tác cũng giảm.

Phương pháp chiếu xạ vi sóng áp dụng trên phản ứng trọn gói benzaldehyd thành benzonitril cho kết quả tốt hơn đun nóng cổ điển (tạo ít sản phẩm phụ hơn và hiệu suất phản ứng cao hơn).

PREPARATION SOME ACID-ACTIVATED MONTMORILLONITES FROM CU CHI CLAY AND USING AS CATALYST IN ONE-POT CONVERSION OF BENZALDEHYDE INTO BENZONITRILE

Pham Duc Dung, Vu Thanh Đạt, Le Ngoc Thach

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT: Montmorillonite is a "green" solid catalyst and support used in many organic reactions. In this paper, we have prepared some acid-activated montmorillonites from Cu Chi clay.

Then, we determined physical-chemical properties such as specific surface area, cation exchange capacity, X-ray diffraction, chemical composition and acidity of these samples. Finally, we chose the best from these montmorillonites and used as catalyst in the one-pot conversion of benzaldehyde into benzonitrile under solvent-free and microwave irradiation.

Key words: Acid-activated montmorillonite, benzaldehyde, one-pot conversion, benzonitrile, solvent-free, microwave irradiation.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. K. Smith, *Solid Supports and Catalyst in Organic Synthesis*, Ellis Horwood, Chichester (1992).
- [2]. Kadry N. Sediek, Ashraf M. Amer, *Sedimentological and technical studies on the montmorillonite clay on Abu TarTur plateau, Western desert, Egypt*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 41, 89-99 (2007).
- [3]. Fen-Tair Luo, Arugumasamy Jeevanandam, *Simple transformation of nitrile into ester by the use of chlorotrimethylsilane*, Tetrahedron Letters, 39, 9455-9456 (1998).
- [4]. L. R. Haeefe, H. J. Young, *Catalyzed hydration of nitriles to amides*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 11, 364-365 (1972).
- [5]. H. Lawrence, Amundsen Lloyd, S. Nelson, *Reduction of nitriles to primary amines with lithium aluminum hydride*, J. Am. Chem. Soc., 73, 243-244 (1951).
- [6]. Lê Ngọc Thạch, *Hóa Học Hữu Cơ (các nhóm định chức chính)*, NXB Đại Học Quốc Gia Tp. Hồ Chí Minh (2002).
- [7]. Adrienn Hegedűs, Agnieszka Cwik, Zoltán Hell, Zoltán Holvát, Ágota Esek, Mária Uzsoki, *Microwave-assisted conversion oximes into nitriles in the presence of zeolite*, Green Chem., 4, 618-620 (2002).
- [8]. Sanjay Tarlukda, Jue-Liang Hsu, Tzu-Chi Chou, Jim-Min Fang, *Direct transformation of aldehydes to nitriles using iodine in ammonia water*, Tetrahedron Letters, 42, 1003-1005 (2001).
- [9]. Digamba D. Gaikwad, Sameer V. Renukdas, Babasaheb V. Kendre, *Facile synthesis of nitriles from aromatic aldehydes using DMSO-I₂*, Synthetic Communication, 37, 257-259 (2007).
- [10]. Lucas Villas-Boas Hoel, Biank Tomaz Goncalves, José Celestino Barros, Joaquim Fernando Mendes da Silva, *Solvent-free, microwave-assisted conversion of aldehydes into nitriles and oximes in the presence of NH₂OH.HCl and TiO₂*, Molecules, 15, 94-99 (2010).
- [11]. Shawan K. Dewan, Ravinder Singh, Anil Kumar, *One-pot synthesis of nitriles from aldehydes and hydroxylamine hydrochloride over silicagel, montmorillonites K-10, and*

- KSF catalyst in dry media under microwave irradiation*, Synthetic Communications, 34, 2025-2029 (2004).
- [12]. F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science 1*, Elsevier, New York (2006).
- [13]. Marion Leroy Jackson, Phillip Barak, *Soil Chemical Analysis: Advanced Course 2*, Parallel Press, Wisconsin (1985).
- [14]. P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezou, G. Seiragakis, *Cottonseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite*, Clay Minerals 34, 221-232 (1999).
- [15]. Beena Tyagi, Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra, *Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques*, Applied Clay Science, 31, 16-28 (2006).
- [16]. J. Temuujin, Ts. Jadambaa, G. Burmaa, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K. J. D. Mackenzie, *Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia)*, Ceramics International, 30, 251-255 (2004).
- [17]. Hulya Noyan, Muserref Onal, Yuksel Sarikaya, *The effect of sulphuric acid activation on crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite*, Food Chemistry, 105, 156-163 (2007).
- [18]. Tao Yang, Xiao-Dong Wen, Junfen Li, Liming Yang, *Theoretical and experimental investigations on structures of purified clay and acid-activated clay*, Applied Surface Science, 252, 6154-6161 (2006).
- [19]. Muserref Onal, Yuksel Sarikaya, *Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders*, Powder Technology, 172, 14-18 (2007).
- [20]. Grzegorz Jozefaciuk, Grzegorz Bowanko, *Effect of acid and alkali treatment on surface areas and adsorption energies of selected mineral*, Clay and Clay Minerals, 50, 771-783 (2002).