



Cuprins disponibil în ScienceDirect

Știința Aplicată a Argilei

Pagina de web a revistei: www.elsevier.com/locate/clay



Notă

Proprietățile texturale ale argilei medicale Algo sub influența calcinării

M. Tămășan, A. Vulpoi, E. Vanea, V. Simon*

Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Fizică & Institutul de Cercetare Interdisciplinară în Bio-Nano-Științe, 400084 Cluj-Napoca, Romania

i n f o a r t i c o l

Istoric articol:

Primit 20 aprilie 2010

Primit sub formă revizuită 23 august 2010

Acceptat 28 august 2010

Disponibil online din 17 septembrie 2010

Cuvinte cheie:

Argilă medicală

Analiză termică

Arie specifică a suprafeței

Distribuția dimensiunilor particulelor

EPR

a b s t r a c t

Argila Algo din platoul Tibetan, disponibilă sub formă farmaceutică, recomandată pentru un spectru larg de aplicații medicale a fost analizată prin difracție de raze X (XRD), analiză termică, la microscopul electronic cu scanare (SEM), adsorbție de azot, măsurători ale distribuției dimensiunilor particulelor, rezonanță paramagnetică electronică (EPR). Faza cristalină principală a fost caolinit, cu structură stratificată confirmată prin analiza SEM. Aria specifică a suprafeței argilei a fost de aproximativ 28 m²/g, dimensiunea particulei < 100 nm și raza medie a porilor a variat între 0,6 nm și 9,27 nm. Efecte structurale și de suprafață se raportează după calcinare la 700 °C și 1000 °C.

© 2010 Elsevier B.V. Toate drepturile rezervate.

1. Introducere

Întrebuintarea argilelor în diverse scopuri terapeutice este străveche (Cara et al., 2000; Veniale et al., 2004; Aguzzi et al., 2007; Viseras et al., 2007; Carretero and Pozo, 2009, 2010). Ingerarea de pământ s-a observat la popoarele de pe toate continentele (Vermeer and Frate, 1979; Simon, 1998; Dominy et al., 2004; Kikouama et al., 2009). În prezent, argilele sunt utilizate la preparatele farmaceutice ca ingrediente active, excipienți și aditivi atât în alimentația oamenilor cât și a animalelor (Wang et al., 2005; Serefoglou et al., 2008). Mineralele argiloase sunt utilizate pentru protecții solare, în pastele de dinți, creme, pudre și emulsii, săruri de baie și deodorante precum și în peloidoterapie, în recuperarea afecțiunilor reumatice, a artritei și a leziunilor traumatiche osoase și musculare (Veniale et al., 2004; Carretero and Pozo, 2009, 2010). Bentonitul, illitul, montmorillonitul, zeolitul, klinoptilolitul și caolinul sunt argile medicale principale care se folosesc în prezent în medicina umană și veterinară.

Noile sisteme de administrare a medicamentelor se analizează pentru a realiza medicamente anticancer fără adjuvante nocive, în vederea minimizării efectelor secundare și obținerii efectelor terapeutice sinergice maxime. Nanoparticulele sunt capabile să conducă de preferință medicamentele la țesuturile lezate rezultând astfel o eficiență terapeutică sporită. O clasă corespunzătoare de compuși pentru a fi utilizați ca medicamente matrice sau agenți transportori sunt argilele medicale. Detoxifianți puternici, argilele medicale pot adsorbi toxinele din regimul alimentar (Brouillard and Rateau, 1989; Zhou et al., 2005) și pot reduce efectele adverse ale ingredientului activ. Noile sisteme de agenți chimioterapeutici incluși în mineralele argiloase s-au dezvoltat în administrarea medicamentelor țintă (Camazano et al., 1980; Lin et al., 2002; Sun et al., 2008; Feng et al., 2009; Joshi et al., 2009).

Proprietăți precum aria specifică extinsă a suprafeței, porozitatea și structura stratificată, reprezintă baza pentru aplicațiile viitoare în peloidoterapie sau ca posibili agenți de transport ai medicamentului.

Activitatea terapeutică ale argilelor se bazează pe proprietățile lor fizice și fizico-chimice precum și pe compoziția chimică. Proprietățile principale care le fac utile în aplicațiile medicale sunt structura, aria specifică suprafeței și distribuția dimensiunilor particulelor care determină absorbția/adsorbția și capacitatea de transfer a ionului pozitiv.

Ionii de Fe³⁺ apar ca impurități în toate caolinitele naturale (Mestdagh et al., 1980). Caolinitele pot include de asemenea defecte datorită sensibilității mari la radiațiile naturale (Angel et al., 1974; Muller et al., 1992). Defectele induse de radiații sunt frecvent identificate în mineralele naturale. Datorită proprietăților paramagnetice acestea se pot cerceta prin rezonanță paramagnetică electronică (Allard et al., 1994).

Studiul este axat pe argila medicală, disponibilă din punct de vedere farmaceutic și recomandată pentru o gamă largă de aplicații. Cercetările s-au realizat de asemenea și pe eșantioane calcinate la 700 °C și 1000 °C.

2. Studiul experimental

Argila analizată, orginară din platoul Tibetan este disponibilă în sistemul de farmacie sub forma de argilă Algo. Structura argilei Algo înainte și după calcinare la 700 °C și 1000 °C timp de 30 minute s-a analizat prin difracție de raze X (XRD) cu un difractometru Shimadzu XRD-6000, utilizând radiație Cu-K α ($\lambda = 1.5418$ Å), cu filtru de Ni. Modelele XRD s-au înregistrat în intervalul 2θ de scanare 10–80°, la o viteză de scanare de 2°/min, utilizând ca material de calibrare pudra de cuarț. Puterea de funcționare a sursei de raze X a fost de 40 kV la o intensitate de 30 mA.

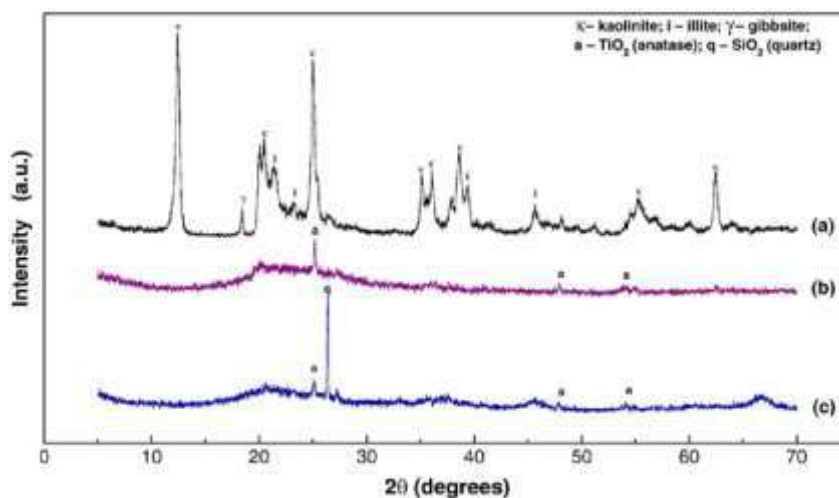


Fig. 1. XRD diffraction patterns of the clay before (a) and after calcination at 700 °C (b) and 1000 °C (c).

Analiza termică s-a realizat cu un derivatograf Shimadzu de tip DTG-60H la o viteză de încălzire de 10 °C/min, la 28–1400 °C. Creuzetele deschise de alumina și pudra α de alumina s-au utilizat ca material de referință iar măsurătoarea s-a realizat în mediu dinamic de azot și aer la un debit de 70 ml/min.

Microscopia electronică cu scanare și spectroscopia cu raze X dispersivă în energie s-au utilizat la explorarea morfologiei și pentru a determina compoziția de bază a argilei, cu un microscop Jeol JSM 5510LV.

Instrumentul Sorptomatic 1990 s-a utilizat pentru caracterizarea texturală pe baza teoriei Brunauer, Emmet și Teller (BET) pentru adsorbția multistrat de azot (Brunauer et al., 1938). Anterior adsorbției de azot, toate eșantioanele s-au degazat în vacuum timp de 2 h la 119 °C.

Distribuția dimensiunilor particulelor s-a obținut cu un Analizor Shimadzu Nano Particle Size Distribution Analyzer SALD-7101, utilizând o metodă de difracție laser, cu un semiconductor laser UV (375 nm lungime de undă). Echipamentul SALD-7101 se bazează pe teoria Mie (Jones, 2003).

Măsurătorile rezonanței paramagnetice electronice s-au realizat la temperatura camerei cu un spectrometru ADANI care a funcționat la 9.4 GHz (bandă X). Câmpul magnetic a fost modulat la 100 KHz, iar spectrele s-au afișat ca prima derivată a curbei de absorbție.

Semnalul EPR al difenilpicrilhidrazilului (DPPH) la $g = 2,0036$ s-a folosit ca valoare standard g.

3. Rezultate și discuții

Modelul XRD al argilei (Fig. 1a) a indicat prezența caolinitului în fază principală [JCPDS cartonaș nr. 29-1488], precum și a illitului și gibsitului (Drits et al., 1995; Tilley și Eggleton, 1996; Hong et al., 2007). Dimensiunea domeniilor cristaline, evaluate de ecuația Scherrer a fost < de 35 nm.

La curbele DTA/TG (Fig. 2), prima scădere mică a masei de ~0,4% a indicat pierderea apei de suprafață adsorbite la 30-109 °C. Profilul curbei DTA a prezentat la început un punct maxim endotermic foarte mic la aproximativ 233 °C, lucru care nu corespunde cu pierderea de masă. Punctul maxim extins la 354–660 °C corespunde dehidroxilării caolinitului, însoțită de pierderea de masă de ~14% (Bellotto et al., 1995). Deoarece nu s-a evidențiat o pierdere semnificativă de masă la aproximativ 100 °C, argila Algo a avut un conținut scăzut de apă liberă. Dehidroxilarea endotermică și formarea metacaolinitului a început la 550–600 °C, dar pierderea continuă de grupuri hidroxil s-a observat până la 900 °C, atribuită oxolării metacaolinitului. Încălzirea ulterioară la 925–950 °C s-a asociat transformării metacaolinitului în alți aluminosilicați.

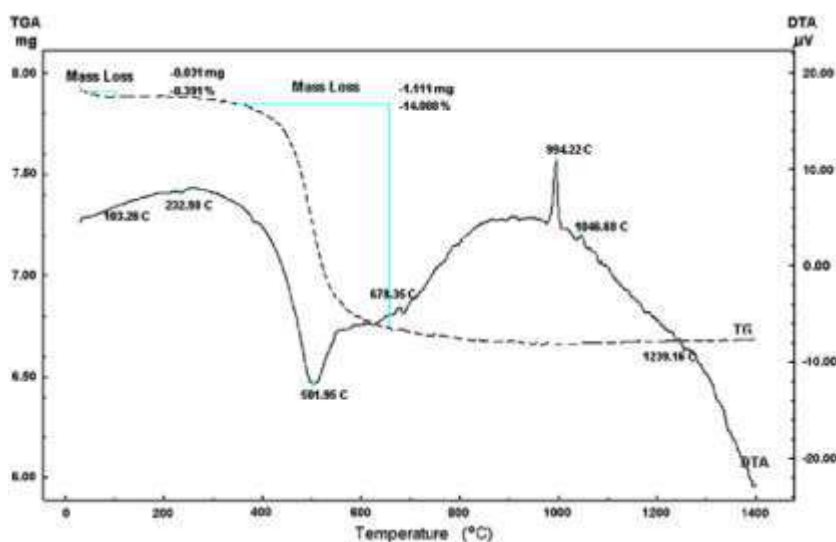


Fig. 2. Curbele DTA/TG ale argilei.

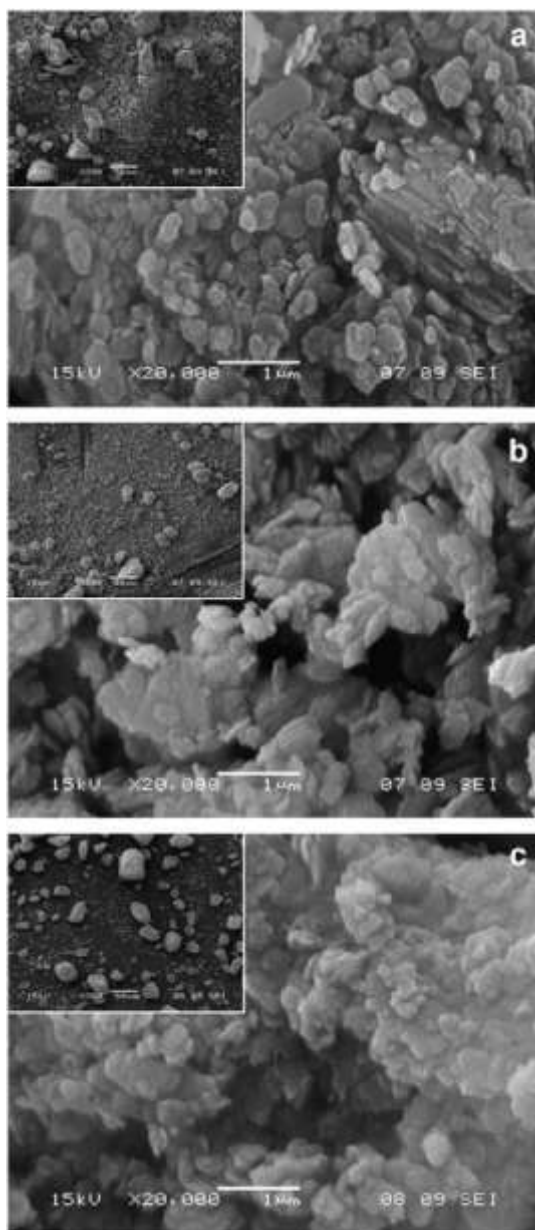


Fig. 3. Imagini SEM ale argilei (a-argilă brută; b-calcinată la 700 °C; c-calcinată la 1000 °C). Bara de amplificare din inserție este 50 μm.

Fazele cristaline care au loc în argilă (Fig. 1a) au dispărut după calcinare. Interesant, difractograma eșantionului încălzit la 700 °C pentru 30 minute (Fig. 1b) a prezentat doar câteva reflexii de anataz (JCPDS 21-1272). După calcinare la 1000 °C timp de 30 de minute (Fig. 1c), cuarț (JCPDS 46-1045) și mici reflexii de anataz au fost indentificate, în timp ce reflexii extinse centrate în jurul $2\theta = 37.5^\circ$, 46° și 67° denotau o nouă fază nanocristalină neidentificată, cu cristalite de dimensiunea câtorva nanometri.

Particulele caolinite (Fig. 3a) au prezentat particule bine cristalizate, hexagonale și pseudohexagonale, tipice caolinitului (Zbik și Smart, 1998; Tominaka et al., 2010). Majoritatea marginilor cristalitelor erau teșite, dar

Tabel 1
Compoziția de bază a argilei, conform spectroscopiei SEM/EDX.

| Element chimic | O | N | C | Ti | Si | Al |
|-------------------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| Concentrația corespunzătoare (la %) | 53,61 | 2,97 | 15,89 | 2,00 | 13,15 | 12,38 |

s-au observat de asemenea și niște trombicite mai mici cu margini neregulate și cu formă slab dezvoltată. Eșantioanele calcinate (Fig. 3b și c) nu au prezentat structura stratificată inițial. După calcinarea la 700 °C s-a observat masă de materiale cu pori mai mari, iar după calcinare la 1000 °C, agregatele au fost mai compacte și mai puțin poroase. Aceste rezultate au fost în concordanță cu razele porilor determinate prin analiza BET.

Compoziția de bază a argilei (Tabel 1), determinată prin spectroscopia SEM/EDX (Fig. 4), au indicat în plus față de elementele caolinite, de exemplu Al, Si și O, azot, carbon și titaniu. Prezența anatazului a fost confirmată de analiza XRD asupra eșantioanelor calcinate.

Aria specifică a suprafeței, volumul porilor (la $p/p^0 = 0.95$), volumele cumulative ale mezoporilor (la $p/p^0 = 0.9$) și microporilor (la $p/p^0 = 0.35$) sunt prezentate în Tabelul 2. Forma izotermelor de adsorbție a azotului la 77 K (Fig. 5) nu s-a modificat datorită calcinării la 700 °C, în timp ce eșantionul calcinat la 1000 °C a prezentat o izotermă ușor diferită, indicând o arie mai mică specifică suprafeței și un volum mai mic al porilor.

Raza medie a porilor, conform clasificărilor IUPAC (Everett, 1972; Sing et al., 1985) a variat între 0,6 și 9,27 nm și a indicat prezența micro și mezoporilor.

Distribuția dimensiunilor particulelor pentru eșantionul de argilă (Fig. 6) a arătat că 83% din totalul particulelor a avut dimensiuni cuprinse între 0,034 și 0,271 μm, cu un maxim de 0,1 μm (100 nm). Diferitele dimensiuni ale particulelor vor permite reținerea diferitelor nivele de apă (Carretero et al., 2007), cu influență asupra eficienței peloidoterapiei.

Spectrul EPR în bandă X în domeniu complet a dezvăluit prezența unui semnal în regiunea $g \approx 4$, desemnată ionilor de Fe^{3+} (Fig. 7a). Spectrele EPR Fe^{3+} ale caolinitului au fost descrise ca provenind din două medii diferite conform simetriei câmpului cristalin, care s-au denumit $Fe(I)$ și $Fe(II)$ (Delineau et al., 1994; Gaite et al., 1997). Amândouă corespund ionilor de Fe^{3+} substituiți în foile octaedrice ale caolinitului și se disting prin tipul distorsiunii nivelului. Nivelele $Fe(I)$ corespund nivelelor distorsionate rombic și emană un semnal aproape izotrop centrat la $g = 4,3$. Nivele $Fe(II)$ din argila analizată au generat un semnal la 1350 G asociat componentei 3Z a Fe^{3+} substituind Al^{3+} în poziții octaedrice din rețeaua caolinitului (Gaite et al., 1993; Delineau et al., 1994).

Defectele paramagnetice sunt cauzate în principiu de radiațiile naturale (Muller et al., 1992). Aceste defecte se consideră că au determinat semnalul ascuțit în jurul $g \approx 2$ (Fig. 7a). Acestea pot rezulta din trei tipuri de defecte denumite A (perechi cu loc liber la oxigen), centre A' ($Si-O^-$) și B ($Al-O^- - Al$) (Allard et al., 1994; Delineau et al., 1994; Markevich et al., 1998; Tokuda și Seki, 2000). Valorile g măsurate, $g_{\parallel} = 2,057$ și $g_{\perp} = 2,012$, au indicat prezența centrelor principale A.

Semnalul la $g \approx 4,3$ a eșantioanelor calcinate (Fig. 7b,c) s-a intensificat indicând prezența preponderentă a ionilor de fier la nivelele $Fe(I)$, datorită restaurării ordinii locale (Gaite et al., 1993). Linia EPR modificată, în jurul $g = 2,0$ (Fig. 8b, c) a arătat că defectele induse de radiație au dispărut complet după calcinare.

4. Concluzii

Analiza XRD a argilei medicale Algo, a prezentat caolinitul ca fază cristalină principală, cu cristalite de < 35 nm. Imaginile SEM au prezentat plăci hexagonale și pseudohexagonale. Calcinarea la 700 °C și 1000 °C au distrus cristalinitatea eșantionului, formându-se metacaolinitul. Defectele induse de radiații în mineralele argiloase au fost diminuate prin calcinare. Aria specifică suprafeței argilei s-a diminuat la $18 \text{ m}^2/\text{g}$ după calcinare la 1000 °C. Razele medii ale porilor variază între 0,6 nm și 9,27 nm, micșorate după calcinare. Aria specifică suprafeței, dimensiunile porilor și ale particulelor < 100 nm sugerează că argila analizată poate fi considerată de asemenea un transportor și un agent corespunzător de eliberare a medicamentelor.

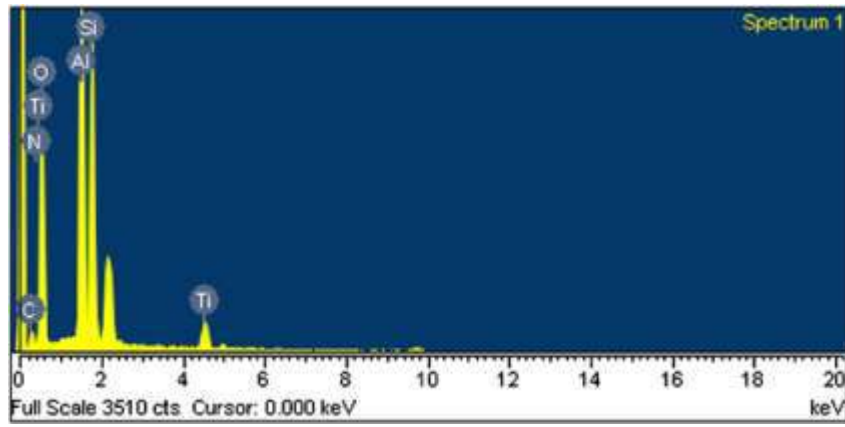


Fig. 4. Spectrul EDX al argilei.

Tabel 2

Aria specifică suprafeței, volumul porilor și volumul cumulativ al mezoporilor și microporilor.

| Caracteristicile eșantionului | Argilă brută | Calcinată la 700 °C | Calcinată la 1000 °C |
|--|--------------|---------------------|----------------------|
| Arie specifică suprafeței (m ² /g) | 28 | 29.7 | 18 |
| Volumul porilor (Gurvich) (cm ³ /g) | 0.075 | 0.08 | 0.06 |
| Volumul cumulativ al mezoporilor (cm ³ /g) | 0.05 | 0.053 | 0.033 |
| Volumul cumulativ al microporilor (cm ³ /g) | 0.015 | 0.0158 | 0.009 |

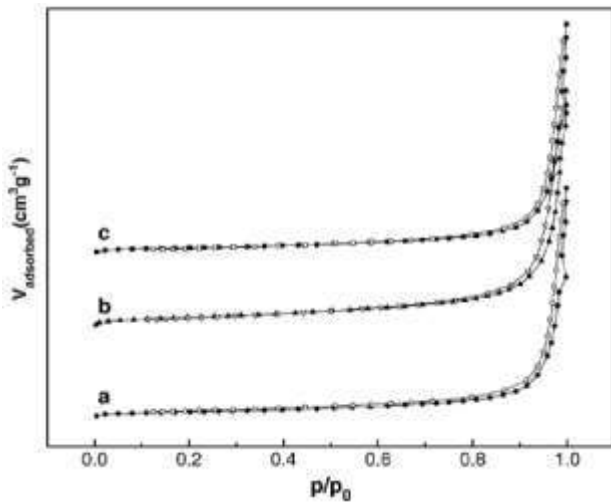


Fig. 5. Izotermele argilei de adsorbție a azotului (a-argilă brută; b-calcinată la 700 °C; c-calcinată la 1000 °C).

Mulțumiri

Autorii mulțumesc pentru sprijinul acordat de CNCSIS România pentru proiectul PN II IDEI-PCCE 312/2008.

References

- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., Caramella, C., 2007. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. *Appl. Clay Sci.* 36, 22–36.
- Allard, T., Muller, J.P., Dran, J.C., Menager, M.T., 1994. Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites: alpha dosimetry with ion beam irradiation. *Phys. Chem. Miner.* 21, 85–96.
- Angel, B.R., Jones, J.P.E., Hall, P.L., 1974. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite. *I. Clay Miner.* 10, 247–255.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., Clark, S.M., 1995. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation/. *Phys. Chem. Miner.* 22, 207–214.

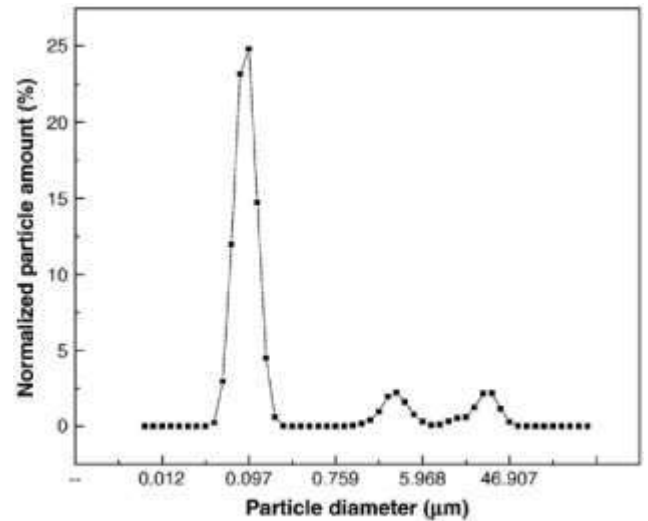


Fig. 6. Distribuția dimensiunilor particulelor prin difracție laser.

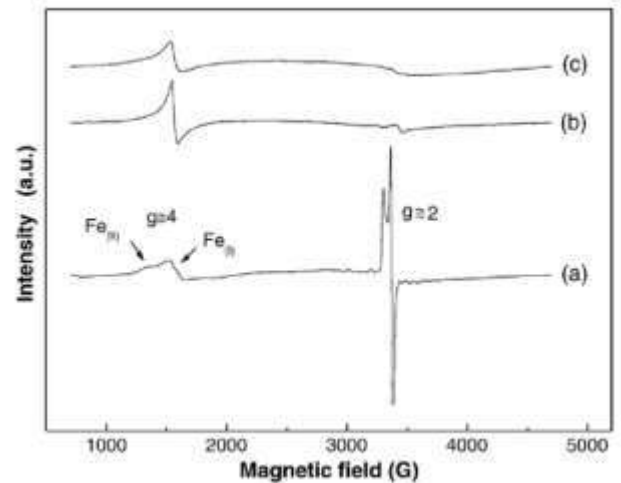


Fig. 7. Gama completă a spectrelor EPR a eșantionului înainte (a) și după calcinare la 700 °C (b) și 1000 °C (c).

Brouillard, M.Y., Rateau, J.G., 1989. Adsorption of bacterial enterotoxins by smectite and kaolin clays. In vitro study in cell culture and in the newborn mouse. *Gastroentérol. Clin. Biol.* 13, 18–24.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.

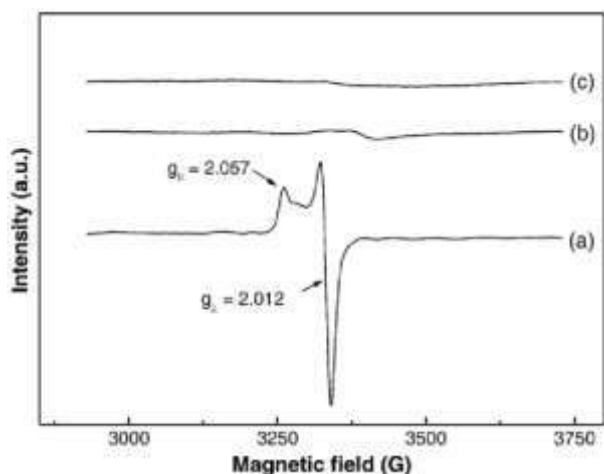


Fig. 8. Spectrele EPR ale defectelor, înainte (a) și după calcinare la 700 °C (b) și 1000 °C (c).

Camazano, M.S., Sanchez, M.J., Vicente, M.T., Dominguez-Gil, A., 1980. Adsorption of chlorpheniramine maleate by montmorillonite. *Int. J. Pharm.* 6, 243–251.

Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., Tamanini, M., 2000. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). *Appl. Clay Sci.* 16, 125–132.

Carretero, M.I., Pozo, M., 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Appl. Clay Sci.* 46, 73–80.

Carretero, M.I., Pozo, M., 2010. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part II. Active ingredients. *Appl. Clay Sci.* 47, 171–181.

Carretero, M.I., Pozo, M., Sanchez, C., Garcia, F.J., Medina, J.A., Bernabe, J.M., 2007. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Appl. Clay Sci.* 36, 161–173.

Delineau, T., Allard, T., Muller, J.-P., Barres, O., Yvon, J., Cases, J.-M., 1994. FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clay Miner.* 42, 308–320.

Dominy, N.J., Davoust, E., Minekus, M., 2004. Adaptive function of soil consumption: an in vitro study modeling the human stomach and small intestine. *J. Exp. Biol.* 207, 319–324.

Drits, V.A., Besson, G., Muller, F., 1995. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clay Miner.* 6, 718–731.

Everett, D.H., 1972. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II: definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.* 31, 578–638.

Feng, S.-S., Mei, L., Panneerselvan, A., Gan, C.W., Zhou, W., 2009. Poly(lactide)-vitamin E derivative/montmorillonite nanoparticle formulations for the oral delivery of Docetaxel. *Biomaterials* 30, 3297–3306.

Gaite, J.M., Ermakoff, P., Muller, J.P., 1993. Characterization and origin of two Fe³⁺ EPR spectra in kaolinite. *Phys. Chem. Miner.* 20, 242–247.

Gaite, J.M., Ermakoff, P., Allard, T.H., Muller, J.P., 1997. Paramagnetic Fe³⁺: a sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clay Miner.* 45, 496–505.

1. Utilizarea argilelor ca sisteme de administrare a medicamentului: posibilități și limite

2. Defecte paramagnetice induse de radiații la caolinitele naturale: dozimetrie alfa cu iradiere cu raze ionice.

3. Studii privind rezonanța electronică de spin a caolinului dopat sintetic.

4. Studii cinetice asupra secvenței de reacție caolini-mullit. Partea I: dehidroxilarea caolinului

5. Adsorbția enterotoxinelor bacteriene de către argilele smectice și caoline. Studiu in vitro în cultura de celulă în cobai nou-născut.

6. Adsorbția gazelor în straturile multi-moleculare.

Hong, H., Li, Z., Xue, H., Zhu, Y., Zhang, K., Xiang, S., 2007. Oligocene clay mineralogy of the Linxia Basin: evidence of paleoclimatic evolution subsequent to the initial-stage uplift of the Tibetan Plateau. *Clay Miner.* 55, 491–503.

Jones, R.M., 2003. Particle size analysis by laser diffraction: ISO 13320, standard operating procedures and Mie theory. American Laboratory.

Joshi, G.V., Kevadiya, B.D., Patel, H.A., Bajaj, H.C., Jasra, R.V., 2009. Montmorillonite as a drug delivery system: intercalation and in vitro release of timolol maleate. *Int. J. Pharm.* 374, 53–57.

Kikouama, J.R.O., Konan, K.L., Katty, A., Bonnet, J.P., Baldé, L., Yagoubi, N., 2009. Physicochemical characterization of edible clays and release of trace elements. *Appl. Clay Sci.* 43, 135–141.

Lin, F.H., Lee, Y.H., Jian, C.H., Wong, J.-M., Shieh, M.-J., Wang, C.-Y., 2002. A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier. *Biomaterials* 23, 1981–1987.

Markevich, V.P., Mchedlidze, T., Suezawa, M., Murin, L.I., 1998. EPR study of hydrogen-related radiation-induced shallow donors in silicon. *Phys. Status Solidi B* 210, 545–549.

Mestdagh, M.M., Vielvoye, L., Herbillon, A.J., 1980. Iron in kaolinites: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Miner.* 15, 1–13.

Muller, J.P., Clozel, B., Ildefonse, P., Calas, G., 1992. Radiation-induced defects in kaolinite. Indirect assessment of radionuclide migration in the geosphere. *Appl. Geochem.* 1, 205–216.

Serefoglou, E., Litina, K., Gournis, D., Kalogeris, E., Tzialla, A.A., Pavlidis, I.V., Stamatidis, H., Maccallini, E., Lubomska, M., Rudolf, P., 2008. Smectite clays as solid supports for immobilization of β -glucosidase: synthesis, characterization, and biochemical properties. *Chem. Mater.* 20, 4106–4115.

Simon, S.L., 1998. Soil ingestion by humans: a review of history, data, and etiology with application to risk assessment of radioactively contaminated soil. *Health Phys.* 74, 647–672.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619.

Sun, B., Ranganathan, B., Feng, S.-S., 2008. Multifunctional poly(D, L-lactide-co-glycolide)/montmorillonite (PLGA/MMT) nanoparticles decorated by Trastuzumab for targeted chemotherapy of breast cancer. *Biomaterials* 29, 475–486.

Tilley, D.B., Eggleton, R.A., 1996. The natural occurrence of ETA-alumina (η -Al₂O₃) in bauxite. *Clay Miner.* 44, 658–664.

Tokuda, Y., Seki, T., 2000. Interaction of hydrogen with the vacancy-oxygen pair produced in n-type silicon by electron irradiation. *Semicond. Sci. Tech.* 15, 126–129.

Tominaka, S., Nakamura, Y., Osaka, T., 2010. Nanostructured catalyst with hierarchical porosity and large surface area for on-chip fuel cells. *J. Power Sources* 195, 1054–1058.

Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., Tessiere, D., 2004. Formulation of muds for pelotherapy: effects of "maturation" by different mineral waters. *Appl. Clay Sci.* 25, 135–148.

Vermeer, D.E., Frate, D.A., 1979. Geophagia in rural Mississippi: environmental and cultural contexts and nutritional implications. *Am. J. Clin. Nutr.* 32, 2129–2135.

Viseras, C., Aguzzi, C., Cerezo, P., Lopez-Galindo, A., 2007. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Appl. Clay Sci.* 36, 37–50.

Wang, J.-S., Luo, H., Billam, M., Wang, Z., Guan, H., Tang, L., Goldston, T., Afriyie-Gyawu, E., Lovett, C., Griswold, J., Brattin, B., Taylor, R.J., Huebner, H.J., Phillips, T.D., 2005. Short-term safety evaluation of processed calcium montmorillonite clay (NovaSil) in humans. *Food Addit. Contam. A* 22, 270–279.

Zbik, M., Smart, R.St.C., 1998. Nanomorphology of kaolinites: comparative SEM and AFM studies. *Clay Miner.* 46, 153–160.

Zhou, X., Huang, Q., Chen, S., Yu, Z., 2005. Adsorption of the insecticidal protein of *Bacillus thuringiensis* on montmorillonite, kaolinite, silica, goethite and Red soil. *Appl. Clay Sci.* 30, 87–93.

7. Adsorbția maleat clorfeniraminului de către montmorillonit
8. Bentoniturile în peloidoterapie: proprietăți termice ale pastelor argiloase din Sardinia
9. Minerale argiloase și neargiloase în industria farmaceutică. Partea I. Excipienți și aplicații medicale.
10. Minerale argiloase și neargiloase în industria farmaceutică. Partea II. Ingredientele active
11. Comparația comportamentului saponit și montmorillonit în timpul maturării statice și de amestecare cu apă de mare pentru peloidoterapie.
12. Reflectarea FTIR vs. studii EPR asupra fierului structural în caolinite.
13. Funcția de adaptare la consumul de pământ: un studiu *in vitro* cu privire la modelarea stomacului uman și a intestinului subțire.
14. Un model îmbunătățit pentru transformările structurale a straturilor aluminosilicate încălzite dioctaedrice 2:1.
15. Manual de simboluri și terminologie pentru cantitățile și unitățile fizico-chimice. Anexa II: definiții, terminologie și simboluri în chimia coloidală și a suprafețelor
16. Derivatul poli(lactic) – vitamina E/formule nanoparticule montmorillonit pentru administrarea orală a Docetaxel. Biomateriale
17. Caracterizarea și originea spectrelor EPR a celor doi Fe³⁺ în caolinit.
18. Fe³⁺ paramagnetic: analiza de sensibilitate pentru deraglarea în caolinit.
19. Mineraologia oligocenă a argilei din Bazinul Linxia: evidența evoluției paleoclimatice ulterioare fazei inițiale de ridicare din Platoul Tibetan.
20. Analiza dimensiunii particulelor prin difracția laserului: Proceduri standard de funcționare ISO 13320 și teoria Mie. Laboratorul American.
21. Montmorillonitul, sistem de administrare a medicamentului: intercalare și eliberare *in vitro* a maleatului de timolol
22. Caracterizare fizico-chimică a argilelor comestibile și eliberarea microelementelor.
23. Studiu al montmorillonitului purificat intercalat cu 5-fluorouracil ca transportor de medicament.
24. Studiu EPR asupra radiației asociate hidrogenului a indus donarea de electroni în silicon.
25. Fierul în caoliniți: II. Relația dintre cristalinitatea caolinitului și conținutul de fier

26. Defectele induse de radiație în caolinit. Evaluare indirectă a migrației radioizotopice în geosferă.
27. Argilele smectice ca suporturi solude pentru imobilizarea β -glucozidazelor: sinteze, caracterizări și proprietăți biochimice.
28. Ingerare de pământ de către populație: analiză istorică, date și etiologie cu aplicare în evaluarea riscului a pământului contaminat radioactiv.
29. Raportarea datelor fizisorbției pentru sistemele gazoase/solide cu referire specială la determinarea ariei suprafeței și a porozității.
30. Montmorilonit multifuncțional (PLGA / MMT) poli (D, L – lactic – co - glicolid) nanoparticule decorate de Trastuzumab pentru chimioterapia țintă a cancerului de sân.
31. Apariția naturală a ETA-aluminei (η -Al₂O₃) în bauxită
32. Interacțiunea hidrogenului cu perechile cu loc liber la oxigen produsă în silicon de tip n prin iradiere cu electroni.
33. Catalizator nanostructurat cu porozitate ierarhică și arie extinsă a suprafeței pentru celulele de combustie în cip.
34. Formule nămol pentru peloidoterapie: efectele „maturării” prin ape minerale diferite.
35. Geofagie în Mississippiul rural: contexte de mediu și culturale și implicațiile nutriționale
36. Utilizările mineralelor argiloase în îngrijirea semi-solidă a sănătății și în produsele terapeutice
37. Evaluarea siguranței pe termen scurt a argilei montmorillonit de calciu prelucrate (NovaSil) la oameni.
38. Nanomorfologia caolinitelor: studii comparative SEM și AFM. Mină de argilă
39. Adsorbția proteinei insecticide, *Bacillus thuringiensis* în montmorillonite, caolinite, cuarț, goetit și pământ roșu.

Figura 1

K – caolinit
 I – illit
 γ – gipsit
 a – TiO₂ (anataz); q – SiO₂ (cuarț)
 Intensitate (a.u.)
 2 θ (nivele)

Fig. 2

Temperatură (° C)

Fig. 4

Spectru 1
 Scală completă 3510 cts Cursor: 0,000 keV

Fig. 5
V_{adsorbit} (cm³g⁻¹)

Fig. 6
Diametrul particulei (μm)
Volumul particulei normalizat (%)

Fig. 7
Intensitate (a.u.)
Câmp magnetic (G)