

УДК 54.128.13:541.124:542.943

Т. Л. Ракитська, Г. М. Джига, Т. О. Кіосе

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна
E-mail: tlr@onu.edu.ua

АДСОРБЦІЙНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ МОНТМОРИЛОНІТУ

Узагальнені літературні та власні результати щодо впливу різних чинників на фізико-хімічні властивості та структурні параметри монтморилоніту різного походження. Систематично досліджено адсорбційно-десорбційні властивості відносно парів води зразків природного бентоніту з трьох родовищ України, а також модифікованих різними способами.

Ключові слова: природний та модифікований бентоніт, структурно-адсорбційні властивості, питома поверхня, активність адсорбованої води.

Розробка закріплених на різних носіях металокомплексних каталізаторів (ЗМКК) знешкодження газоподібних токсичних речовин (CO , O_3 , SO_2) потребує детального вивчення фізико-хімічних властивостей носіїв. Не зважаючи на те, що бентоніти досконало вивчені, їх продовжують інтенсивно досліджувати в зв'язку з новими областями застосування. Нами вперше використовуються бентоніти з різних родовищ України в якості носіїв комплексів паладію(II) та купруму(II), що виявили каталітичну активність в реакціях окиснення монооксиду вуглецю та розкладання озону.

Мета роботи – узагальнити літературні та власні результати щодо впливу різних чинників на фізико-хімічні властивості та структурні параметри бентонітів, які містять переважно фазу монтморилоніту (шаруваті алюмосилікати типу 2:1).

В зв'язку з цим необхідно було вирішити такі завдання дослідження: узагальнити літературні дані [1-34] та з їх використання здійснити розрахунки для отримання додаткової інформації; виявити вплив природи катіонів металів в іонообмінних формах монтморилоніту та умов кислотного модифікування мінералу на його деякі фізико-хімічні властивості та величину питомої поверхні; визначити зміну базальної відстані $d(001)$ залежно від вмісту води в зразках; визначити термодинамічну активність води, адсорбованої різними зразками бентоніту; дослідити адсорбцію-десорбцію парів води зразками бентоніту з трьох родовищ України та зіставити отримані результати з літературними.

Вплив природи іонообмінних катіонів та умов кислотного модифікування на фізико-хімічні властивості і структурні параметри монтморилоніту

У результаті кислотного модифікування природних бентонітів, що переважно містять монтморилоніт, істотно змінюються їх фізико-хімічні властивості і структурні характеристики, що безперечно впливатиме на активність нанесених металокомплексних каталізаторів редокс-реакцій за участю монооксиду вуглецю та озону.

Внаслідок кислотної обробки змінюється хімічний склад бентонітів за рахунок розчинення катіонів Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} [1-5], швидкість видалення яких зменшується у такому порядку $Mg^{2+} > Fe^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ [2]. Кислотна обробка бентоніту призводить до збільшення кислотності поверхні за рахунок зростання кількості бренстедовських кислотних центрів (В); число льюїсовських кислотних центрів (L) може зменшуватися через вилучення Al^{3+} [1, 3, 4]. Так, за даними [4] кислотність природного монтморилоніту різко зростає з 9,4 до 63 ммоль/г в результаті його обробки 5М H_2SO_4 при 90 °С протягом 1 години, а потім, зі збільшенням часу контакту (2, 6, 10 годин), кислотність убыває з 55 до 48 ммоль/г, що обумовлено зменшенням кількості L-центрів.

Зміна хімічного складу бентонітів і кислотності поверхні впливає на термічні властивості кислотно-модифікованих зразків. Наприклад, двоступінчаста дегідратація і дегідроксилювання П-Бент (Анкерія, Греція) відбуваються при 140, 210 і 720 °С, а ці ж процеси для Н-Бент – при більш низьких температурах 105, 150-155 і 675 °С [2].

У табл. 1 узагальнені деякі дані про вплив природи іонообмінних катіонів [7-9, 13, 16] і умов кислотного модифікування на величину площі питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$), розрахованої за даними адсорбції азоту та парів води [1-4, 6]. Як видно з даних табл. 1, гомоіонні зразки монтморилоніту характеризуються більшою питомою поверхнею, ніж природні. При цьому величина $S_{\text{пит}}$ залежить від природи катіонів, а також походження бентоніту (монтморилоніту).

Для деяких гомоіонних зразків Монт величина $S_{\text{пит}}$ змінюється у такій послідовності: П-Монт (26) < Na^+ -Монт (33) < Al^{3+} -Монт (48) < Ca^{2+} -Монт (50) < K^+ -Монт (56) < Н-Монт (60) [13]. Видно, що кислотно-модифікована форма Монт має найбільшу величину питомої поверхні. Дані авторів [16] демонструють несуттєвий вплив природи одно- і двозарядних катіонів на величину $S_{\text{пит}}$, розраховану виходячи з адсорбції азоту, а характер зміни цього параметра ніяк не корелює з величиною іонного радіусу катіонів. Так, іони Li^+ і Mg^{2+} мають близькі значення іонного радіусу (0,68 і 0,66 Å) і $S_{\text{пит}}$ (45 і 46 м²/г), відповідно; іонний радіус Ba^{2+} в два рази більше (1,34 Å), проте величина $S_{\text{пит}}$ зразка Ba^{2+} -Монт така ж, як для двох попередніх. У той же час величина $S_{\text{пит}}$, розрахована виходячи з адсорбції парів води (табл. 1) істотно залежить від природи катіонів. Так, для зразків з однозарядними іонами величина питомої поверхні зменшується зі збільшенням іонного радіусу (Å) у ряді: Li^+ (0,68) < Na^+ (0,97) < Cs^+ (1,67). Для зразків з двозарядними катіонами зі збільшенням радіусу (Å) у ряді: Mg^{2+} (0,66) < Ca^{2+} (0,99) < Sr^{2+} (1,12) < Ba^{2+} (1,34) величина $S_{\text{пит}}$ змінюється нерегулярно. Очевидно, що і ступінь гідратації катіонів значно впливає на структуру монтморилоніту. З даних [1, 7-9, 16, 26] також випливає, що $S_{\text{пит}}(H_2O) \gg S_{\text{пит}}(N_2)$. На думку [1, 16, 26] це обумовлено меншим розміром площі поперечного перерізу молекули води в порівнянні з молекулою азоту, що полегшує проникнення молекул H_2O в міжшаровий простір, який не доступний для молекул азоту.

Умови кислотного модифікування, а саме, концентрація і природа кислоти, час контакту кислоти зі зразком, а також співвідношення Т : Р істотно впливають на структуру і структурно-адсорбційні параметри ($S_{\text{пит}}$, пористість) бентонітів.

Дані табл. 1 демонструють вплив концентрації кислоти (HCl , H_2SO_4) [1-3, 26], тривалості [4] і температури обробки [6] на величину $S_{\text{пит}}$ кислотно-модифікованих зразків монтморилоніту. Можна зробити наступні узагальнюючі висновки: кислотне модифікування призводить до багаторазового збільшення питомої поверхні

Таблиця 1

Вплив природи іонообмінних катіонів та умов кислотно-термального модифікування на величину питомої поверхні бентонітів з різних родовищ

Назва (місцезнаходження) родовища	Умови модифі- кування	Зразки	S _{пит} , м ² /г		Літе- ратура
			БЕТ (N ₂)	БЕТ (H ₂ O)	
1	2	3	4	5	6
Елсови Поток (Словаччина)	-	Li ⁺ -Монт	45,0	291	[16]
		Na ⁺ -Монт	40,0	253	
		Cs ⁺ -Монт	40,0	208	
		Ca ²⁺ -Монт	37,0	175	
		Mg ²⁺ -Монт	46,0	230	
		Sr ²⁺ -Монт	41,0	200	
		Ba ²⁺ -Монт	46,0	190	
Провінція Сан Хуан (Аргентина)	1,5:100 [моль/л] 24 год	П-Бент	26,0	-	[13]
		*2Н-Монт	60,0	-	
		Na ⁺ -Монт	33,0	-	
		K ⁺ -Монт	56,0	-	
		Ca ²⁺ -Монт	50,0	-	
		Al ³⁺ -Монт	48,0	-	
Кем-Берто (Марокко)	-	Ca ²⁺ -Монт	88,0	345	[9]
		Na ⁺ -Монт	110,0	262	
Чито (Аризона, США)	-	Li ⁺ -Монт	78,0	-	[8]
Хмельник (Польща)	-	Ca ²⁺ -Монт	48,9	732	[7]
		Na ⁺ -Монт	56,5	644	
		K ⁺ -Монт	49,9	336	
Пижевське (Росія)	H ₂ SO ₄ [моль/л]	П-Бент	34,0	695	[1, 26]
		*0,5Н-Монт	175,0	517	
		*1,2Н-Монт	322,0	406	
		*1,7Н-Монт	302,0	374	
		*2,3Н-Монт	235,0	298	
		*3Н-Монт	222,0	272	

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
Кутч (Західна Індія)	1:50 H_2SO_4 [моль/л], 80 °C	П-Бент	38,0	-	[3]
		*0,5Н-Монт-2	138,4	-	
		*1Н-Монт-2	189,8	-	
		*1,5Н-Монт-2	326,3	-	
		*2Н-Монт-2	347,7	-	
		*2,5Н-Монт-2	370,4	-	
		*3Н-Монт-2	370,4	-	
		*3,5Н-Монт-2	297,5	-	
		*4Н-Монт-2	377,0	-	
Хіос (Греція)	1:15 HCl [моль/л], 70 °C	П-Бент	53,5	-	[2]
		*0,5Н-Монт-6	110,0	-	
		*1Н-Монт-6	150,0	-	
		*2Н-Монт-6	200,0	-	
		*3Н-Монт-6	175,0	-	
		*5Н-Монт-6	140,0	-	
		*8Н-Монт-6	125,0	-	
Анкерія (Греція)	1:15 HCl [моль/л], 70 °C	П-Бент	61,8	-	[2]
		*0,5Н-Монт-6	120,0	-	
		*1Н-Монт-6	180,0	-	
		*2Н-Монт-6	260,0	-	
		*3Н-Монт-6	210,0	-	
		*5Н-Монт-6	200,0	-	
		*8Н-Монт-6	180,0	-	
Адеразава (Японія)	1:50 H_2SO_4 [моль/л], 90 °C	П-Монт	15,0	-	[4]
		*5Н-Монт-1	138,0	-	
		*5Н-Монт-2	145,0	-	
		*5Н-Монт-6	170,0	-	
		*5Н-Монт-10	136,0	-	

Закінчення таблиці 1

1	2	3	4	5	6
Колормінас Колорифісіо (Мексика)	1:30 HCl [моль/л]	П-Монт	-	-	[6]
		*2Н-Монт-6 (50°C)	96,0	-	
		*4Н-Монт-6 (50°C)	114,0	-	
		*3Н-Монт-6 (65°C)	150,0	-	
		*2Н-Монт-6 (80°C)	176,0		
		*4Н-Монт-6 (80°C)	216,0	-	

* – перше число вказує молярність кислоти, що використовується, друге – час контакту зразка з кислотою

монтморилоніту; зі збільшенням концентрації кислоти [1-4] і часу контакту кислоти зі зразком монтморилоніту [4] величина $S_{\text{пит}}(\text{N}_2)$ проходить через максимум; з підвищенням температури кислотної обробки $S_{\text{пит}}$ зростає [6]. У той же час, за даними [26], величина $S_{\text{пит}}(\text{H}_2\text{O})$ убиває зі збільшенням концентрації кислоти.

Про зміни в структурі монтморилоніту за різних умов кислотного модифікування судять за даними РФА та ІЧ-спектроскопії. Найбільш чутливим до структурних змін є базальний рефлекс 001, інтенсивність і положення якого залежать від концентрації кислоти, часу контакту та температури обробки [2-6]. Так, зниження інтенсивності і уширення рефлексу (001) відбувається при $\geq 3\text{N}$ (1,5М), а при $= 8\text{N}$ (4М) цей рефлекс зникає і з'являється аморфний SiO_2 [3]. Процес аморфізації помітно посилюється зі збільшенням тривалості контакту кислоти з мінералом. Так, базальний рефлекс (001) зникає після десяти (5М H_2SO_4 , 90 °C) [4], семи (6М HCl, 90 °C) [5] і двох годин (4М H_2SO_4 , 80 °C) [3] обробки глинистого мінералу. З підвищенням температури модифікування кристалічність зразків знижується навіть при низьких C_{HCl} [6].

ІЧ-спектри кислотного-модифікованих зразків демонструють зміни октаедричної структури монтморилоніту – зменшується інтенсивність смуг 3629 см^{-1} (Al-Al-OH), 835 см^{-1} (Al-Mg-OH), 875 см^{-1} (Al-Fe-OH) [2, 3, 6]. Зміну тетраедричної структури 1032 см^{-1} (Si-O-Si) та 535 см^{-1} (Si-O) спостерігали при $\text{CH}_2\text{SO}_4 \geq 3,5\text{M}$, хоча вже при $\text{CH}_2\text{SO}_4 \geq 1,5\text{M}$ інтенсивність смуг при 468 і 804 см^{-1} для вільного SiO_2 збільшується [3].

Адсорбційно-десорбційні властивості природних та модифікованих бентонітів відносно парів води

Важливу інформацію про властивості природних сорбентів можна отримати шляхом дослідження адсорбції-десорбції парів води. Молекула води належить до полярних молекул з діаметром $0,266\text{ нм}$ і високим значенням дипольного моменту. Ці властивості обумовлюють її легке проникнення в структуру природних сорбентів та сильну специфічну взаємодію з катіонними центрами, що призводить до селективної адсорбції парів води.

Процеси адсорбції-десорбції парів води глинистими мінералами різного складу та походження детально вивчені [1, 26, 27]. Ізотерми адсорбції парів води зразками мінералів, які переважно містять монтморилоніт, мають S-подібний характер з різким підйомом при $P/P_s \rightarrow 1$. З цього випливає, що монтморилоніт характеризується структурною неоднорідністю, тобто наявністю мікро-, мезо- і макропор. Десорбція води характеризується чітко вираженим капілярно-конденсаційним гістерезисом, що є одним із свідчень зміни властивостей сорбенту під дією молекул води. У табл. 2 наведені деякі приклади впливу умов кислотної активації та природи катіону в іонообмінному комплексі монтморилоніту на параметри рівняння БЕТ для ізотерм адсорбції парів води та значення $S_{\text{пт}}$.

Таблиця 2

Параметри рівняння БЕТ ізотерм адсорбції парів води та $S_{\text{пт}}$ різних зразків монтморилоніту

Назва (місцезнаходження) родовища	Зразок	Параметри БЕТ		$S_{\text{пт}}$, м ² /г		Літера- тура
		a_m , ммоль/г	C	БЕТ (H ₂ O)	БЕТ (N ₂)	
Черкаський (Україна)	П-Бент	4,60	-	410	-	[26]
	*0,5Н-Монт	3,70	-	329	-	
	*1,2Н-Монт	3,30	-	294	-	
	*1,7Н-Монт	3,00	-	268	-	
	*2,3Н-Монт	2,30	-	204	-	
	*3Н-Монт	1,80	-	162	-	
Штат Вайомінг (США)	П-Бент	-	-	752	-	[10]
	Li ⁺ -Монт	3,79*	-	246**	-	
	Na ⁺ -Монт	0,64*	-	41**	-	
	Mg ²⁺ -Монт	4,85*	-	315**	-	
	Ca ²⁺ -Монт	5,72*	-	371**	-	
	Cu ²⁺ Монт	2,88*	-	187**	-	
	Fe ³⁺ -Монт	4,05*	-	263**	-	
Елсови Поток (Словаччина)	Li ⁺ -Монт	4,55	10	291	45	[16]
	Na ⁺ -Монт	3,96	5	253	40	
	Cs ⁺ -Монт	3,26	6	208	40	
	Ca ²⁺ -Монт	2,75	9	175	37	
	Mg ²⁺ -Монт	3,60	31	230	46	
	Sr ²⁺ -Монт	3,13	25	200	41	
	Ba ²⁺ -Монт	2,97	27	190	46	

* – число вказує на молярність кислоти

** – параметри a_m (ммоль/г) та розраховані нами

При варіюванні сірчаної кислоти від 0,5 до 3М ємність моношару з молекул води (a_m) та величина $S_{\text{пт}}$ зменшуються, що вказує на структурні зміни монтморилоніту, а саме зникають мікропори і утворюється адсорбент з більш крупними порами. Результати досліджень [10, 16] та узагальнюючі дані [26] вказують на те, що адсорбційна здатність монтморилоніту визначається також індивідуальними властивостями обмінних катіонів – їх розміром, зарядом, координаційним числом та будовою зовнішніх електронних оболонок [26]. Але характер впливу катіонів на адсорбцію парів води залежить від походження бентоніту. За даними [10] величина a_m зразка Na^+ -Монт в шість разів менша ніж зразка Li^+ -Монт, в той же час за даними [16] ця різниця зовсім незначна. Інший приклад, за даними [10] зразок Ca^{2+} -Монт має найбільшу величину ємності моношару, а за даними [16] – найменшу. Одночасне використання двох методів дослідження зразків монтморилоніту – адсорбційного та рентгенівського дало можливість розмежувати адсорбцію води на зовнішній поверхні та в міжпакетних проміжках мінералу. У першому випадку адсорбція води відбувається при низьких значеннях P/P_s , молекули води не проникають в міжпакетний простір, тому базальна відстань $d(001)$ мало відрізняється від товщини елементарного пакету для монтморилоніту, яка становить 9,4 Å. Зі збільшенням P/P_s параметр $d(001)$, або товщина міжпакетного простору $\Delta d = d(001) - 9,4$ зростають, що свідчить про утворення одного (1W), двох (2W), трьох (3W) і навіть більше шарів молекул води в міжпакетному просторі. Звертаємо увагу на те, що значення $d(001)$ повітряно-сухих зразків бентоніту залежать від його походження [5, 6, 12]; дегідратація бентоніту за 500° С призводить до втрати міжпакетної води та зниження базальної відстані до 9,9 Å [11]; значення $d(001)$ кислотномодифікованих зразків монтморилоніту зменшуються [5, 6], але більш помітно у разі [6], що вказує на значний ступінь обміну міжпакетних катіонів на іони водню; для катіонних форм монтморилоніту значення $d(001)$ зростає зі збільшенням кількості адсорбованої води [13, 14, 21-26]. У роботі [20] зроблено аналіз літературних даних щодо взаємозв'язку між адсорбційними властивостями різних за походженням глинистих мінералів переважно з фазою монтморилоніту та значеннями базальної відстані $d(001)$. Залежно від кількості молекулярних шарів води (nW) параметр $d(001)$ має наступні значення, Å: 10,0 (0W); 11,5 – 12,5 (1W); 14,5 – 15,5 (2W); 18,0 – 19,1 (3W).

Важливим термодинамічним параметром, що характеризує властивості адсорбованої та об'ємної води, є активність води, яка визначається величиною P/P_s , де P – рівноважний тиск парів води, P_s – тиск насичених парів води [28-30]. Показано, що активність води залежить від сукупності структурних та фізико-хімічних властивостей сорбентів, а також природи та концентрації іонів металів, які різними способами закріплені на поверхні сорбенту [31-33].

Ми проаналізували наведені в літературі [1, 26, 27] ізотерми адсорбції парів води природними та катіонзаміщеними монтморилонітами та визначили активність води за умови сталої величини адсорбції, а саме 4,0 і 8,0 ммоль/г (табл. 3).

З наведених даних можна зробити наступні висновки. Активність адсорбованої води залежить від походження бентоніту та природи катіону у структурі монтморилоніту. Так, для Пижевського бентоніту активність води набагато менша, ніж для Горбського бентоніту. Після прожарювання при 280 °С зразка Na^+ -Монт активність адсорбованої води зростає до 0,8. Аналіз даних щодо сорбції води катіон-заміщеними зразками монтморилоніту (Ca^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , K^+ ,

Таблиця 3

Вплив природи бентоніту та катіонів на термодинамічну активність
адсорбованої води при постійній величині адсорбції

Назва (місцезнаходження) родовища	Зразок	$a_{H_2O} = P/P_s$		Літера- тура
		4,0 ммоль/г	8,0 ммоль/г	
Пижевське (Росія)	П-Бент	0,10	0,30	[27]
Горбське (Україна)	П-Бент	0,42	0,80	
Пижевське (Росія)	Na ⁺ -Монт	0,18	0,56	[1]
	Na ⁺ -Монт прожар. при 280°C)	~ 0,80	-	
	Ca ²⁺ -Монт	0,06	0,25	[26]
	Ba ²⁺ -Монт	0,13	0,56	
	Na ⁺ -Монт	0,37	0,60	
Жабинське (Росія)	Ca ²⁺ -Монт	0,08	0,22	[27]
	Na ⁺ -Монт	0,28	0,80	
	K ⁺ -Монт	0,56	0,90	
Штат Вайомінг (США)	Ca ²⁺ -Монт	0,05	0,20	[27]
	H-Монт	0,10	0,35	
	Na ⁺ -Монт	0,20	0,55	
	K ⁺ -Монт	0,30	0,82	
Побіанковське (Росія)	Ca ²⁺ -Монт	0,03	0,16	[27]
	H-Монт	0,05	0,21	
	Na ⁺ -Монт	0,19	0,69	
	K ⁺ -Монт	0,33	0,86	

Na⁺) приводить до висновку, що при одній і тій же величині сорбції, наприклад 4 ммоль/г, активність води істотно підвищується в рядах Ca²⁺ < Ba²⁺ < Na⁺ (Пижевський бентоніт); Ca²⁺ < Na⁺ < K⁺ (Жабинський бентоніт); Ca²⁺ < H⁺ < Na⁺ < K⁺ (Побіанковський бентоніт). Також видно, що значення для однакових катіонних форм монтморилоніту з різних родовищ, відрізняються. Все це, на нашу думку, безперечно впливатиме на рівновагу реакцій поверхневого комплексоутворення, що призведе до зміни складу комплексів та їх реакційної здатності.

Адсорбція парів води зразками природного та модифікованого іонами водню, паладію(II) та купруму(II) бентоніту

У роботі досліджувалися зразки бентоніту з трьох родовищ України: Горбського – Бент(Г) (ТУУ 26.8 05792908.005:2005), Дашуковського – Бент(Д) (ТУУ 14.2-00223941-006:2010) та Кіровоградського – Бент(К) (ТУУ 14.2-23231149-001-2002).

Модифіковані зразки бентоніту (М-Бент) отримували кип'ятінням у дистильованій воді впродовж 1 години – H_2O -Бент; прожарюванням при $300^\circ C$ впродовж 1 години – 300-Бент; кип'ятінням в 1М HNO_3 впродовж 1 години – 1Н-Бент-1. Відповідні форми бентоніту використовували для закріплення методом імпрегування за вологоємністю солей паладію(II) та купруму(II) – Pd(II)-Cu(II)/П-Бент (або М-Бент).

Сорбцію парів води зразками природного бентоніту та його модифікованих форм досліджували в термостатованій при $21^\circ C$ вакуумній установці із кварцовими пружинними вагами Мак Бена-Бакра [31-33].

На рис. 1 представлені ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками бентонітів з трьох родовищ України та відповідних модифікованих форм. Ізотерми сорбції парів води для всіх зразків мають S-подібну форму з чітко вираженою петлею капілярно-конденсаційного гістерезису, яка має аномальний характер, а саме, існує аж до низьких значень P/P_s . Для всіх ізотерм за умови $P/P_s \rightarrow 1$ спостерігається різкий підйом, що свідчить про наявність в зразках бентоніту великих пор з $r \geq 300 \text{ \AA}$. Бентоніти характеризуються наявністю мікро-, мезо- і макропор, тобто ці мінерали є структурно неоднорідними.

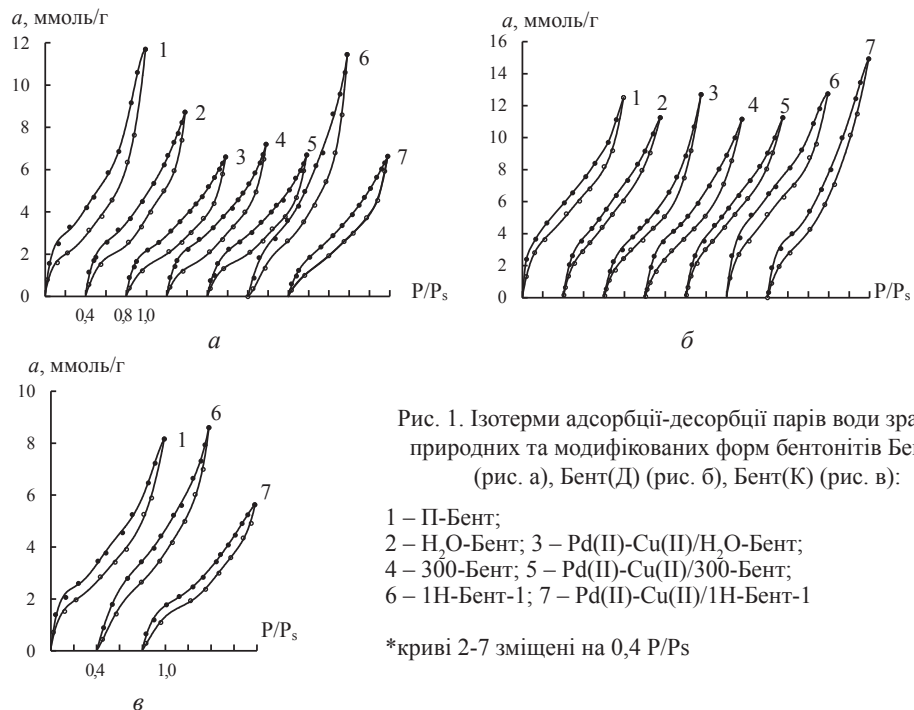


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції парів води зразками природних та модифікованих форм бентонітів Бент(Г) (рис. а), Бент(Д) (рис. б), Бент(К) (рис. в):

- 1 – П-Бент;
- 2 – H_2O -Бент; 3 – Pd(II)-Cu(II)/ H_2O -Бент;
- 4 – 300-Бент; 5 – Pd(II)-Cu(II)/300-Бент;
- 6 – 1Н-Бент-1; 7 – Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент-1

*криві 2-7 зміщені на 0,4 P/P_s

Причини появи аномальної петлі гістерезису можуть бути наступні: повільне встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги і необоротна адсорбція молекул води в мікропорах бентоніту; гідратація катіонів, в тому числі, і іонів Pd(II) і Cu(II); поява нових центрів адсорбції за рахунок руйнування точечних контактів не тільки під час адсорбції води, але і в процесі закріплення на носії ацидокомплексів Pd(II) і Cu(II).

Отримані ізотерми проаналізовані за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета, Теллера – БЕТ (1):

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (1)$$

де a – величина адсорбції при відносному тиску P/P_s ; a_m – ємність моношару; C – константа, що характеризує спорідненість молекул води до адсорбенту в першому шарі. Рівняння (1) з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,98-0,99$ залежно від зразка виконується аж до $P/P_s \gg 0,5-0,6$ (як приклад, рис. 2). З використанням константи C розраховували теплоту адсорбції Q_1 в першому шарі за допомогою наближеного співвідношення [26]:

$$C \approx e^{\frac{Q_1 - Q_L}{RT}} \quad (2)$$

де Q_L – теплота конденсації води ($Q_L = 135,9$ Дж/моль).

Питому поверхню зразків розраховували за допомогою рівняння:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (3)$$

де a_m – ємність моношару, ммоль/г; N_A – число Авогадро; ω – площа поперечного перерізу молекули адсорбату (для молекули води в глинистих мінералах $\omega = 10,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

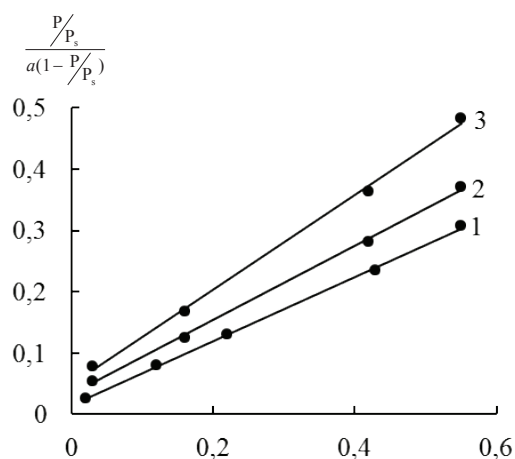


Рис. 2. Початкові ділянки ізотерм сорбції парів води зразками природного і хімічно-модифікованого бентоніту Горбського родовища в координатах лінійного рівняння БЕТ:

- 1 – П Бент(Г);
- 2 – H₂O-Бент(Г);
- 3 – Pd(II)-Cu(II)/H₂O-Бент(Г)

Аналіз результатів, представлених у табл. 4, приводить до наступних висновків. Величина ємності моношару для природних бентонітів зменшується у ряді: П-Бент(Д) > П-Бент(Г) > П-Бент(К) (**І**). Така ж послідовність зберігається для кожної серії зразків модифікованих бентонітів. Крім того, незалежно від походження бентоніту у разі кислотного модифікування величина a_m незначно зростає, а при нанесенні комплексів Pd(II) і Cu(II) – помітно зменшується.

Таблиця 4

Структурно-адсорбційні характеристики зразків природних і модифікованих бентонітів та термодинамічна активність адсорбованої води

Зразок	Константи рівняння БЕТ		Q_1 , Дж/моль	$S_{\text{вир}}, \text{м}^2/\text{г}$		$a_{\text{н.о}}$	
	a_m , ммоль/г	C		Ar	БЕТ (H ₂ O)	$a = 2,0$ ммоль/г	$a = 4,0$ ммоль/г
П-Бент(Г)	1,96	26,92	8180	33	127	0,19	0,56
H ₂ O-Бент(Г)	1,57	19,95	7450	61	102	0,27	0,63
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Бент(Г)	1,21	17,72	7160	51	79	0,42	0,83
300-Бент(Г)	1,29	17,42	712	44	84	0,39	0,77
Pd(II)Cu(II)/300-Бент(Г)	1,27	16,06	6920	26	83	0,39	0,81
1Н-Бент(Г)-1	2,00	3,36	3100	50	130	0,28	0,62
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Г)-1	1,22	10,85	5960	42	79	0,42	0,80
П-Бент(Д)	3,11	32,78	8610	34	202	0,06	0,26
H ₂ O-Бент(Д)	3,40	10,87	5960	-	221	0,1	0,3
Pd(II)-Cu(II)/H ₂ O-Бент(Д)	2,76	11,03	6000	-	180	0,12	0,42
300-Бент(Д)	2,77	9,54	5650	-	180	0,14	0,48
Pd(II)Cu(II)/300-Бент(Д)	2,45	9,56	5650	-	160	0,10	0,30
1Н-Бент(Д)-1	3,36	20,96	7570	31	218	0,10	0,24
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(Д)-1	2,44	14,03	6590	18	159	0,17	0,43
П-Бент(К)	1,79	25,81	8080	35	117	0,22	0,67
1Н-Бент(К)-1	1,87	6,01	4520	23	122	0,27	0,63
Pd(II)-Cu(II)/1Н-Бент(К)-1	1,23	11,80	6170	15	80	0,43	0,82

Виходячи з результатів [1, 26] ємність моношару зразка Черкаського бентоніту (табл. 2) складає 4,60 ммоль/г і значно зменшується для зразків модифікованих сірчаною кислотою. До такого ж висновку можна дійти, якщо взяти до уваги значення $S_{\text{пит}}(\text{H}_2\text{O})$ для кислотно-модифікованих (H_2SO_4) зразків бентоніту Пижевського родовища (табл. 1).

Деяку розбіжність між отриманими нами результатами та літературними даними можна пояснити неоднорідністю зразків бентоніту навіть з одного і того ж родовища та різними умовами кислотного модифікування. Параметр C , який характеризує спорідненість молекул води до адсорбенту, має невеликі значення, які змінюються залежно від походження бентоніту та способу його модифікування. Так, для природних зразків параметр C і теплота адсорбції Q_1 змінюються у послідовності **(I)**. № У разі кислотно-модифікованих зразків величини C та Q_1 суттєво зменшуються відносно природних зразків і залежно від походження бентоніту змінюються наступним чином: 1Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(К)-1 > 1Н-Бент(Г)-1 **(II)**.

Треба зазначити, що значення параметру C близькі до літературних (табл. 2) для катіонних форм бентонітів, але в багато разів менші ніж для природного та кислотно-модифікованих зразків клинцитоліту [32-34].

У табл. 4 наведені значення площі питомої поверхні природних і модифікованих зразків бентоніту, визначені методами теплової десорбції аргону та адсорбції парів води.

Отримані результати не суперечать літературним даним (табл. 1, 2): значення $S_{\text{пит}}(\text{H}_2\text{O}) \gg S_{\text{пит}}(\text{Ar})$, що пояснюється меншим розміром молекули H_2O та проникненням її в міжшаровий простір, який недоступний молекулам аргону.

Зіставлення ізотерм сорбції (рис. 1) демонструє, що походження бентоніту та спосіб його модифікування істотно впливає на адсорбцію парів води. Нами визначено термодинамічну активність води для двох значень величини адсорбції – 2,0 і 4,0 ммоль/г (табл. 4). Активність води зразків природного бентоніту зростає у ряді: П-Бент(Д) < ПБент(Г) < ПБент(К) **(III)**, що корелює з висновком про зменшення теплоти адсорбції Q_1 (зменшується спорідненість молекул води до адсорбенту – збільшується їх термодинамічна активність). Значення $a_{\text{H}_2\text{O}}$ для зразка П-Бент(Г) близьке до літературного (табл. 3).

У разі кислотного модифікування зразків бентоніту та закріплення на них Pd(II) та Cu(II) активність води зростає у послідовності **(III)**, що також корелює зі зменшенням параметру C (Q_1) для цих зразків (табл. 4).

ВИСНОВКИ

Доведено, що активація монтморилоніту кислотою супроводжується видаленням катіонів металів, деструкцією структури монтморилоніту, формуванням аморфної фази SiO_2 і багаторазовим збільшенням $S_{\text{пит}}$.

Виявлені загальні тенденції зміни величини питомої поверхні монтморилоніту за умови його кислотного модифікування. Значення $S_{\text{пит}}$ істотно залежать від походження бентоніту, тому в кожному конкретному випадку необхідно детально досліджувати вплив умов кислотного модифікування на структурно-адсорбційні параметри монтморилоніту.

Встановлено, що величина базальної відстані $d(001)$ в монтморилоніті залежить від походження бентоніту, способу його активації, природи катіонів металів та ступеня гідратації бентонітів.

На підставі результатів дослідження адсорбції-десорбції парів води встановлено, що ємність моношару (a_m), параметри С та теплота адсорбції в першому шарі (Q_1) для природних бентонітів з трьох родовищ України (Дашуковське, Горбське, Кіровоградське) змінюється у такій послідовності П-Бент(Д) > П-Бент(Г) > П-Бент(К). Для кислотно-модифікованих зразків бентоніту величини С та Q_1 змінюються наступним чином 1Н-Бент(Д)-1 > 1Н-Бент(К)-1 > 1Н-Бент(Г)-1 та суттєво зменшуються відносно природних зразків.

Вперше встановлена кореляція між зростанням термодинамічної активності адсорбованої води (a_{H_2O}) у ряді П/М-Бент(Д) < П/М-Бент(Г) < П/М-Бент(К) (П/М – природний або модифікований бентоніт) та зменшенням теплоти адсорбції води (Q_1) для відповідних зразків.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук.думка, 1988. – 248 с.
2. Christidis G. E., Scott P. W., Dunham A. C. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece // *Appl. Clay Sci.* – 1997. – Vol. 12, N 4. – P. 329-347. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00017-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00017-3)
3. Kumar P., Jasra, R. V., Bhat, T.S. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – Vol. 34, N 4 – P. 1140-1148. <https://doi.org/10.1021/ie00043a053>
4. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., MacKenzie, K. J. Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching // *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol. 31, N 3. – P. 185-193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.014>
5. Rodrigues M. G. F., Pereira K. R. O., Valenzuela-Diaz. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise // *Cerâmica* – 2006. – Vol. 52. – P. 260-263. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132006000400008>
6. Bieseki L., Treichel H., Araujo A. S., Pergher S. B. C. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – Vol. 85. – P. 46-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.044>
7. Kozłowski T. Temperature dependence of the solidification enthalpy as experimentally determined between 245 and 203K for montmorillonite-water systems // *Thermochim. Acta.* – 2016. – Vol. 634. – P. 12-25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.04.008>
8. Pálková H., Hronský V., Bizovská V., Madejov, J. Spectroscopic study of water adsorption on Li⁺, TMA⁺ and HDTMA⁺ exchanged montmorillonite // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2015. – Vol. 149. – P. 751-761. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.065>
9. Elmchaouri A., Simonot-Grange M. H., Mahboub R. Water vapour adsorption onto Ca²⁺ Camp-Berteau montmorillonite and comparison with properties of Na⁺ sample // *Thermochim. Acta.* – 2004. – Vol. 421, N 1. – P. 193-201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2004.03.017>
10. Cancela G. D., Huertas F. J., Taboada E. R., Sánchez-Rasero F., Laguna, A. H. Adsorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites. Heats of Adsorption and Desorption // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – Vol. 185, N 2. – P. 343-354 <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1996.4572>
11. Onal M. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol. 37, N 1. – P. 74-80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.004>
12. Woumfo D., Kamga R., Figueras F., Njopwouo D. Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol. 37, N 1. – P. 149-156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.008>
13. Volzone C., Ortiga J. Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2004. – Vol. 82, N 2. – P. 170-174. <http://dx.doi.org/10.1205/095758204322972807>

14. Kharroubi M., Balme S., Henn F., Giuntini J.C., Belarbi H., Haouzi A. Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 329, N 2. – P. 339–345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.058>
15. Randelovic M. S., Purenovic M. M., Matovic B. Z., Zarubica A.R., Momcilovic M. Z., Purenovic J. M. Structural, textural and adsorption characteristics of bentonite-based composite // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – Vol. 195. – P. 67–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.031>
16. EL-Akkad T., Flex N., Guindy N., EL-Massry S., Nashed S. Nitrogen and water vapour adsorption on monovalent and divalent montmorillonite derivatives and their heats of immersion in polar liquid // *Surface Technology.* – 1982. – Vol. 17, N 1. – P. 69 – 77. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583\(82\)90062-0](http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583(82)90062-0)
17. Lantenois S., Nedellec Y., Pr  lot B., Zajac J., Muller F., Douillard J.-M. Thermodynamic assessment of the variation of the surface areas of two synthetic swelling clays during adsorption of water // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – Vol. 316, N 2. – P. 1003–1011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.024>
18. Elm'chaour A., Simonot-Grange M. Donrkes experimentales d'adsorption du systeme H₂O(g)/montmorillonite sodique de Camp-Berteau et Modelisation // *Thermochim. Acta.* – 1995. – Vol. 249. – P. 21–40. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)90668-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(95)90668-1)
19. Hatch C. D., Greenaway A. L., Christie M. J., Baltrusaitis, J. Water adsorption constrained Frenkel-Halsey-Hill adsorption activation theory: Montmorillonite and illite // *Atmos. Environ.* – 2014. – Vol. 87. – P. 26–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.040>
20. Kadoura A., Nair A. K. N., & Sun S. Adsorption of Carbon Dioxide, Methane, and Their Mixtures by Montmorillonite in the Presence of Water // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2016. – Vol. 225. – P. 331–341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.010>
21. Chavez-Paez M., Van Workum K., DePablo L., DePablo J. J. Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 144, N 3. – P. 1405–1413. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5322639>
22. Chávez-Páez M., DePablo L., DePablo J. J. Monte Carlo simulations of Ca–montmorillonite hydrates // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114, N 24. – P. 10948–10953. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1374536>
23. Cygan R. T., Liang J. J., Kalinichev A. G. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field // *J. Phys. Chem.* – 2004. – Vol. 108, N 4. – P. 1255–1266. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0363287>
24. Schaef H. T., Loring J. S., Glezakou V. A., Mille, Q. R., Chen J., Owen A. T., Thompson C. J. Competitive Sorption of CO₂ and H₂O in 2:1 Layer Phyllosilicates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2015. – Vol. 161. – P. 248–257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.027>
25. Fu M. H., Zhang Z. Z., Low P. F. Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: hysteresis // *Clays Clay Miner.* – 1990. – Vol. 38, N 5. – P. 485–492. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1990.0380504>
26. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук.думка, 1975. – 352 с.
27. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – К.: изд-во АНУССР, 1961. – 291 с.
28. Ракитская Т. Л., Кошелева Н. Н., Школьников О. Л. Каталитическая активность растворенных и нанесенных бромидных комплексов меди(II) // *Координац. Химия.* – 1981. – Т. 7, № 3. – С. 355–358.
29. Ракитская Т. Л., Абрамова Н. Н., Криштофикова Л. Я. Адсорбция паров воды оксидными носителями с нанесенными металлокомплексными соединениями // *Журн. физ. химии.* – 1983. – Т. 57, № 8. – С. 2055–2057.
30. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
31. Ракитская Т. Л., Длубовский Р. М., Киосе Т. А., Труба А. С., Олексенко Л. П., Волкова В. Я. Адсорбция паров воды природным и химически модифицированным базальтовым туфом // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2011. – Т. 2, № 1. – С. 76–80.
32. Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Киосе Т. А., Голубчик К. О., Олексенко Л. П., Длубовский Р. М., Герасева В. Г. Влияние продолжительности кислотнo-термального модифицирования на адсорбционно-структурные характеристики клиноптилолита // *Вестник ОНУ* – 2016. – Т. 21, № 1(57). – С. 24–35. <https://doi.org/10.7868/s0044453716060182>
33. Ракитская, Т. Л., Труба, А. С., Эннан А. А., Длубовский Р. М. Адсорбция паров воды природными и модифицированными хлоридами марганца (II) и кобальта (II) сорбентами // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2014. – № 1. – С. 131–135.

34. *Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S.* The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – Vol. 77, N 1. – P. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.013>

Стаття надійшла до редакції 18.01.2017

Т. Л. Ракитская, Т. А. Кiose, А. М. Джига

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
E-mail: tlr@onu.edu.ua

АДСОРБЦИОННЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Обобщенные литературные и собственные результаты по влиянию различных факторов на физико-химические свойства и структурные параметры монтмориллонита различного происхождения. Систематически исследованы адсорбционно-десорбционные свойства относительно паров воды образцов природного бентонита из трех месторождений Украины, а также модифицированных различными способами.

Ключевые слова: природный и модифицированный бентонит, структурно-адсорбционные свойства, удельная поверхность, активность адсорбированной воды.

T. L. Rakys'tka, T. O. Kiose, G. M. Dzhyga

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082. Ukraine
E-mail: tlr@onu.edu.ua

ADSORPTION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NATURAL MONTMORILLONITES AND THEIR MODIFIED FORMS

The data, earlier published and obtained by us, concerning an influence of various factors on physicochemical properties and structural parameters for montmorillonites of different origin are summarized. Some regularities of water vapor ad/desorption by bentonites depending on their origin and activation method as well as the nature of metal cations have been revealed. The data concerning the influence of a hydration degree of bentonites on a value of basal spacing, $d(001)$, in montmorillonite are presented and analyzed. Ad/desorption properties towards water vapor in the case of natural bentonites from three Ukrainian deposits, i.e. Gorbiskoe (Bent(G)), Dashukovskoe (Bent(G)), and Kirovogradskoe (Bent(K)), as well as for their modified forms, i.e. H₂O-Bent (obtained by bentonite boiling in distilled water for 1 h), 300-Bent (obtained by bentonite calcination at 300 °C for 1 h), and 1H-Bent-1 (obtained by bentonite boiling in 1 M HNO₃ for 1 h), have been systematically investigated. It has been found that values of a monolayer capacity, a_m , for natural bentonites decrease in the order N-Bent(D) > N-Bent(G) > N-Bent(K). It is interesting to note that a_m slightly increases after the acid modification of bentonites and significantly decreases in the case of supporting Pd(II) and Cu(II) complexes on them. Values of a specific surface area for natural bentonites and their modified forms determined as a result of both water vapor adsorption-desorption and thermal argon desorption are presented and they are significantly varied depending on the bentonite origin. Values of an activity of water adsorbed on natural bentonite, $a_{H_2O} = P/P_s$, determined from the water vapor isotherms at the same adsorption value increases in the order N-Bent(D)

< N-Bent(G) < N-Bent(K). The same orders are observed for the bentonite samples after both their acid treatment and anchoring Pd(II) and Cu(II) ions on their surfaces.

Keywords: natural and modified bentonites, structural-adsorption properties, specific surface, adsorbed water activity.

REFERENCES

1. Tarasevich Yu. I., Ovcharenko F. D. *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyih silikatov* [Structure and Chemistry of the Layer Silicate Surface]. – K.: Nauk.dumka, 1988, 248 p. (in Russian)
2. Christidis G. E., Scott P. W., Dunham A. C. *Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece*. Appl. Clay Sci., 1997, vol. 12, no 4, pp. 329-347. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00017-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00017-3)
3. Kumar P., Jasra, R. V., Bhat, T.S. *Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation*. Ind. Eng. Chem. Res., 1995, vol. 34, no 4, pp. 1140-1148. <https://doi.org/10.1021/ie00043a053>
4. Okada K., Arimitsu N., Kameshima Y., Nakajima A., MacKenzie, K. J. *Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching*. Appl. Clay Sci., 2006, vol. 31, no 3, pp. 185–193. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.014>
5. Rodrigues M. G. F., Pereira K. R. O., Valenzuela-Díaz. *Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise*. Cerâmica, 2006, vol. 52, pp. 260-263. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132006000400008>
6. Bieseki L., Treichel H., Araujo A. S., Pergher S. B. C. *Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays*. Appl. Clay Sci., 2013, vol. 85, pp. 46–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.044>
7. Kozłowski T. *Temperature dependence of the solidification enthalpy as experimentally determined between 245 and 203K for montmorillonite-water systems*. Thermochim. Acta., 2016, vol. 634, pp. 12–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.04.008>
8. Pálková H., Hronský V., Bizovská V., Madejov, J. *Spectroscopic study of water adsorption on Li⁺, TMA⁺ and HDTMA⁺ exchanged montmorillonite*. Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, vol. 149, pp. 751–761. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.04.065>
9. Elmchaouri A., Simonot-Grange M. H., Mahboub R. *Water vapour adsorption onto Ca²⁺ Camp-Berteau montmorillonite and comparison with properties of Na⁺ sample*. Thermochim. Acta, 2004, vol. 421, no 1, pp. 193–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2004.03.017>
10. Cancela G. D., Huertas F. J., Taboada E. R., Sánchez-Rasero F., Laguna, A. H. *Adsorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites. Heats of Adsorption and Desorption*. J. Colloid Interface Sci., 1997, vol. 185, no 2, pp. 343–354 <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1996.4572>
11. Onal M. *Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments*. Appl. Clay Sci., 2007, vol. 37, no 1, pp. 74–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.004>
12. Woumfo D., Kamga R., Figueras F., Njopwouo D. *Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays*. Appl. Clay Sci., 2007, vol. 37, no 1, pp. 149–156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.008>
13. Volzone C., Ortega J. *Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions*. Process Saf. Environ. Prot., 2004, vol. 82, no 2, pp. 170–174. <http://dx.doi.org/10.1205/095758204322972807>
14. Kharroubi M., Balme S., Henn F., Giuntini J.C., Belarbi H., Haouzi A. *Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis*. J. Colloid Interface Sci., 2009, vol. 329, no 2, pp. 339–345. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.058>
15. Randelovic M. S., Purenovic M. M., Matovic B. Z., Zarubica A.R., Momcilovic M. Z., Purenovic J. M. *Structural, textural and adsorption characteristics of bentonite-based composite*. Microporous Mesoporous Mater., 2014, vol. 195, pp. 67–74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.03.031>
16. EL-Akkad T., Flex N., Guindy N., EL-Massry S., Nashed S. *Nitrogen and water vapour adsorption on monovalent and divalent montmorillonite derivatives and their heats of immersion in polar liquid*. Surface Technology, 1982, vol. 17, no 1, pp. 69 – 77. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583\(82\)90062-0](http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583(82)90062-0)
17. Lantenois S., Nedellec Y., Prélôt B., Zajac J., Muller F., Douillard J.-M. *Thermodynamic assessment of the variation of the surface areas of two synthetic swelling clays during adsorption of water*. J. Colloid Interface Sci., 2007, vol. 316, no 2, pp. 1003–1011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.024>

18. Elm'chaour A., Simonot-Grange M. *Donrkes experimentales d'adsorption du systeme H₂O(g)/montmorillonite sodique de Camp-Berteau et Modelisation*. Thermochim. Acta, 1995, vol. 249, pp. 21–40. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)90668-1](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(95)90668-1)
19. Hatch C. D., Greenaway A. L., Christie M. J., Baltrusaitis, J. *Water adsorption constrained Frenkel-Halsey-Hill adsorption activation theory: Montmorillonite and illite*. Atmos. Environ., 2014, vol. 87, pp. 26–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.040>
20. Kadoura A., Nair A. K. N., & Sun S. *Adsorption of Carbon Dioxide, Methane, and Their Mixtures by Montmorillonite in the Presence of Water. Microporous and Mesoporous Mater.*, 2016, vol. 225, pp. 331–341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.010>
21. Chavez-Paez M., Van Workum K., DePablo J. J. *Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates*. J. Chem. Phys., 2016, vol. 114, no 3, pp. 1405–1413. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1322639>
22. Chávez-Páez M., DePablo L., DePablo J. J. *Monte Carlo simulations of Ca-montmorillonite hydrates*. J. Chem. Phys., 2001, vol. 114, no 24, pp. 10948–10953. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1374536>
23. Cygan R. T., Liang J. J., Kalinichev A. G. *Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field*. J. Phys. Chem., 2004, vol. 108, no 4, pp. 1255–1266. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0363287>
24. Schaef H. T., Loring J. S., Glezakou V. A., Mille, Q. R., Chen J., Owen A. T., Thompson C. J. *Competitive Sorption of CO₂ and H₂O in 2:1 Layer Phyllosilicates*. Geochim. Cosmochim. Acta, 2015, vol. 161, pp. 248–257. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.027>
25. Fu M. H., Zhang Z. Z., Low P. F. *Changes in the properties of a montmorillonite-water system during the adsorption and desorption of water: hysteresis*. Clays Clay Miner., 1990, vol. 38, no 5, pp. 485–492. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1990.0380504>
26. Tarasevich Yu. I., Ovcharenko F. D. *Adsorbtsiya na glinistyih mineralah* [Adsorption on Clay Minerals]. K.: Nauk.dumka, 1975, 352 p. (in Russian)
27. Ovcharenko F. D. *Gidrofilnost glin i glinistyih mineralov* [Hydrophilicity of Clays and Clay Minerals]. K.: izd-vo ANUSSR, 1961, 291 p. (in Russian)
28. Rakitskaya T. L., Kosheleva N. N., Shkolnikova O. L. *Kataliticheskaya aktivnost rastvorenykh i nanesennykh bromidnykh kompleksov medi(II)* [Catalytic activity of dissolved and supported bromide complexes of copper(II)]. Koordinats. Himiya, 1981, vol. 7, no 3, pp. 355–358. (in Russian)
29. Rakitskaya T. L., Abramova N. N., Krishtofikova L. Ya. *Adsorbtsiya parov vodyi oksidnyimi nositelnyimi s nanesennyimi metallokompleksnyimi soedineniyami* [Water vapor adsorption by oxide carriers with metal-complex compounds supported on them]. Zhurn. fiz. himii, 1983, vol. 57, no 8, pp. 2055–2057. (in Russian)
30. Rakitskaya T. L., Ennan A. A., Volkova V. Y. *Nizkotemperaturnaja kataliticheskaja ochistka vozduha ot monooksida ugleroda* [Low-Temperature Air Purification from Carbon Monoxide]. Ekologiya, Odessa, 2005, 191 p. (in Russian)
31. Rakitskaya T. L., Dlubovskiy R. M., Kiose T. A., Truba A. S., Oleksenko L. P., Volkova V. Y. *Adsorbtsiya parov vodyi prirodnym i himicheski modifitsirovannym bazaltovym tufom* [Water vapor adsorption by natural and chemically modified basalt tuff]. Himiya, fizika ta tehnologiya poverhni, 2011, vol. 2, no 1, pp. 76–80. (in Russian)
32. Rakitskaya T. L., Ennan A. A., Kiose T. A., Golubchik K. O., Oleksenko L. P., Dlubovskiy R. M., Geraseva V. G. *Vliyanie prodolzhitel'nosti kislotno-termalnogo modifitsirovaniya na adsorbtsionno-strukturnye harakteristiki klinoptilolita* [Effect of the time of acid-thermal modification of clinoptilolite on its structure-adsorption characteristics]. Vestnik ONU, 2016, vol. 21, no 1(57), pp. 24–35. (in Russian) <https://doi.org/10.7868/s0044453716060182>
33. Rakitskaya T. L., Truba A. S., Ennan A. A., Dlubovskiy R. M. *Adsorbtsiya parov vodyi prirodnymi i modifitsirovannymi hloridami margantsa (II) i kobalta (II) sorbentami* [Water vapor adsorption by sorbents, natural and modified with manganese(II) and cobalt(II) chlorides]. Voprosy himii i himicheskoy tehnologii, 2014, vol. 1, pp. 131–135. (in Russian)
34. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. *The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite*. Microporous Mesoporous Mater, 2005, vol. 77, no 1, pp. 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.013>