

ОДЕРЖАННЯ ПОРИСТИХ КРЕМНЕЗЕМНИХ НАНОКОМПОЗИТИВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ

Дорошенко Д. В., Пилипенко І. В., Корнілович Б. Ю., Суббота І. С.

Об'єктом дослідження є монтморилоніт, який завдяки своїм властивостям і будові проявляє високі сорбційні характеристики. Однак суттєвою перешкодою його використання в промислових технологіях водоочищення є схильність монтморилоніту самочинно диспергуватись в водних розчинах на елементарні структурні пакети і утворювати стійкі зависі. Це призводить до виникнення складнощів при розділенні твердої і рідкої фаз після проведення процесу сорбції. Авторами був використаний золь-гель метод синтезу нанокompозитних матеріалів на основі монтморилоніту з використанням тетраетоксисилану в якості гелеутворюючої речовини. Синтез включає в себе реакцію гідролізу тетраетоксисилану і наступною поліконденсацією молекул кремнекислоти з гідроксильними групами монтморилоніту. Отримані зразки поєднують в собі хороші сорбційні властивості шаруватого мінералу та міцну каркасну структуру. Така структура синтезованих нанокompозитів забезпечується наявністю силосанових зв'язків, якими елементарні пакети монтморилоніту з'єднані між собою. Це, в свою чергу, сприяє збільшенню водостійкості експериментальних зразків. Згідно з результатами реологічних досліджень, основні процеси структуроутворення у вихідних водно-спиртових суспензіях продуктів гідролізу тетраетоксисилану та монтморилоніту відбуваються при концентрації кремнезему 1%, що пов'язано з колоїдно-хімічними властивостями досліджуваних систем. Обробка монтморилоніту продуктами гідролізу тетраетоксисилану приводить до утворення матеріалу з нижчою здатністю до набухання та кращим розділенням рідкої та твердої фаз. Оптимальний вміст кремнезему у зразку, який знаходиться в інтервалі 0,1–14%, дає змогу зменшити оптичну густину розчинів у 2,5 рази у порівнянні з вихідним монтморилонітом. Синтезовані матеріали зберігають достатньо високу сорбційну ємність щодо вилучення катіонного барвника метиленового блакитного (до 158 мг/г), яка зростає при збільшенні вмісту глинистого мінералу. А також мають вищу селективність (до 3,4 дм³/мг).

Ключові слова: золь-гель синтез, модифікація поверхні, ізотерма сорбції, монтморилоніт, тетраетоксисилан, метиленовий блакитний.

1. Вступ

Однією з найважливіших проблем сьогодення є вилучення з водного середовища токсикантів органічного та неорганічного походження (іонів важких металів, барвників та інших сполук), котрі в великій кількості

знаходяться в промислових стічних водах. При надходженні в гідросферу ці токсиканти негативно впливають на живі організми нашої планети, а також на стан земної екосистеми в цілому.

При очищенні промислових стічних вод, або при одержанні питної води з забруднених джерел водопостачання, незамінними є сорбційні методи. В останні десятиліття широко провадяться дослідження сорбції важких та радіоактивних металів, а також синтетичних барвників органічного або неорганічного походження на природних матеріалах, наприклад, глинистих мінералах (монтморилоніт, каолініт, слюди та ін.). Останні є дешевшими і легкодоступними у порівнянні зі значно дорожчими активованим вугіллям або іонообмінними смолами, що традиційно використовуються в хімічній технології.

Шаруваті силікати характеризуються складною хімією поверхні, що обумовлена наявністю різних за природою активних центрів. Це можуть бути гідроксильні групи на бічних гранях мінералу, силанольні групи в місцях кристалічних дефектів на базальних поверхнях плоских частинок, нестехіометричні ізоморфні заміщення в структурі мінералу та ін. Така сукупність активних центрів відкриває можливість застосування багатьох стратегій для функціоналізації поверхні [1].

Тому актуальними слід вважати дослідження в даній області, а саме – пошук нових методів модифікації поверхні глинистих мінералів для отримання сучасних ефективних сорбційних матеріалів, але з умовою збереження економічної доцільності виробництва таких сорбентів.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження – монтморилоніт. Це природний шаруватий силікат зі структурними пакетами типу 2:1, в якому один шар алюмоокисневих октаедрів розміщений між двома шарами кремнеокисневих тетраедрів.

Серед інших природних глинистих мінералів монтморилоніт характеризується великою питомою поверхнею, а також високими значеннями ємності катіонного обміну. Проте, технологічний аудит свідчить, що перешкодою для його широкого застосування в технологіях водоочищення є здатність глинистих мінералів диспергуватись у водному середовищі з утворенням стійких зависей. У результаті чого, після проведення процесів сорбції, виникають труднощі з розділенням рідкої та твердої фаз.

3. Мета та задачі дослідження

Мета дослідження – дослідження структурних та сорбційних характеристик синтезованого напівсинтетичного нанокompозитного матеріалу.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Синтезувати експериментальні зразки шляхом модифікації поверхні монтморилоніту золь-гель методом з використанням тетраетоксисилану (ТЕОС) в якості реагента-структуруювача та дослідити реологічні властивості вихідних систем, а також процеси структуроутворення в них у залежності від вмісту кремнезему.

2. Визначити вплив складу нанокмползитів на сорбційні властивості по відношенню до катіонного барвника метиленового блакитного.

3. Встановити вплив складу матеріалу на величину показника розділення твердої та рідкої фаз.

4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Останнім часом, значну увагу приділяють вивченню методів структурної модифікації глинистих мінералів, як перспективних об'єктів для створення каталізаторів або адсорбентів різного призначення. Для модифікування поверхні використовують як шарувато-стрічкові, так і шаруваті мінерали (монтморилоніт, сапоніт, каолініт), особливості структури яких визначають доцільність методу модифікування.

Зокрема, монтморилоніт, завдяки його розвиненій питомій поверхні та достатньо високій катіонообмінній ємності (до 120–140 ммоль/г), за рахунок наявності нестехіометричних ізоморфних заміщень в структурі, часто обирають у якості об'єкта додаткового модифікування. Серед таких методів виділяють механохімічну або гідротермальну обробку під час якої частково руйнується структура мінералу та з'являються нові активні центри [2, 3].

Кислотна активація також дає можливість покращити деякі властивості глинистих мінералів. Наприклад, взаємодія монтморилоніту з концентрованою сірчаною кислотою приводить до вилуговування алюмінію з октаедричного шару та покращення структури пор отриманого матеріалу, що, в свою чергу, покращує сорбційні властивості [4].

Окремим методом структурної модифікації є піларування в основі якого лежить інтеркаляція поліядерних катіонних гідросокоплексів металів у міжпакетний простір шаруватих алюмосилікатів з наступною термообробкою. Такі матеріали мають підвищену питому поверхню, не набухають у водних розчинах та можуть селективно видаляти неорганічні та органічні токсиканти водних розчинів [5–7].

Катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР) часто застосовують для модифікування поверхні глинистих мінералів. Позитивно заряджені молекули ПАР заміщують обмінні катіони у міжпакетному просторі та на поверхні мінералу, створюючи гідрофобний шар або позитивно заряджений бі-шар, що дає змогу вилучати аніонні барвники з водних розчинів [8, 9].

Наявність гідроксильних груп ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$ та $=\text{Al}-\text{OH}$) на бічних поверхнях частинок мінералів дає можливість проводити їх додаткову функціалізацію за рахунок утворення хімічно-зв'язаних молекул на поверхні мінералу. До таких реагентів належить γ -амінопропілтриетоксисилан та його похідні, що дають змогу одержувати високоселективні сорбційні матеріали для вилучення, зазвичай, аніонних токсикантів [10–12].

Композиційні сорбційні матеріали, до складу яких входять не тільки глинисті мінерали, а й інші компоненти, наприклад: гідроксиди металів, активоване вугілля, іонообмінні смоли, також досить поширені [13].

Силікагель та інші похідні кремнезему знайшли широке застосування в сорбційних процесах [14]. Одержання композиційних матеріалів на основі

глинистих мінералів разом з кремнеземом відкриває шлях до отримання нових функціональних матеріалів, що і складає мету даної роботи.

Для модифікування поверхні монтморилоніту раніше був використаний досить простий і дешевий реагент – силікат натрію [15]. Отриманий композитний матеріал характеризується достатньо високими сорбційними характеристиками. Проте при використанні тетраетоксисилану (ТЕОС) в якості модифікатора ймовірно отримання композитних матеріалів з кращими властивостями, оскільки процеси гідролізу ТЕОС протікають з утворенням кремнієвих та полікремнієвих кислот низької молекулярної маси. Останні мають підвищену реакційну здатність порівняно із $\tau = \tau_0 + \eta \cdot D$ значно більшими за розміром молекулами кремнекислоти, які утворюються при застосуванні силікату натрію [16].

5. Методи дослідження

Гомогенізацію суспензій натрій-форми монтморилоніту (Na-MMT) для синтезу здійснювали на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т (Україна). Рентгенівські дифрактограми були отримані за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 (СРСР) з Cu K α випромінюванням ($\lambda=0,154$ нм, 35 кВ, 30 мА) при 25 °С в діапазоні 2θ від 3 до 40°.

Реологічні дані були отримані за допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest-2» (Німеччина) при 25 °С, а обробку експериментальних даних проводили за допомогою рівняння Бінгама-Шведова, яка дає змогу характеризувати дисперсії глинистих мінералів. Рівняння Бінгама-Шведова має вигляд [17]:

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot D,$$

де D – швидкість деформації; τ і τ_0 – напруження та граничне напруження зсуву відповідно; η – пластична в'язкість.

Сорбційні характеристики зразків були досліджені за сорбцією катіонного барвника – метиленового блакитного у статичних умовах, концентрацію якого визначали спектрофотометричним методом з використанням спектрофотометра UNICO-UV 2100 (США) при довжині хвилі 665 нм. Наважка адсорбенту складала 0,1 г на 50 см³ розчину. Обрана тривалість контакту твердої та рідкої фаз складала 1 годину, що відповідає встановленню адсорбційної рівноваги.

Визначення оптичної густини розчинів проводили за наступною методикою. У конічну колбу на 100 см³ вносили наважку сорбенту 0,1 г та додавали 50 см³ 0,1 М розчину NaCl та струщували колби на шейкері протягом 60 хв. Вміст колб переносили в стакани на 100 см³, та після відстоювання протягом 10 хв декантували розчин з наступним вимірюванням його оптичної густини при довжині хвилі 400 нм та довжині кювети 1 см. У якості розчину порівняння – 0,1 М NaCl.

Для вивчення впливу вмісту ТЕОС на структурні та сорбційні властивості, був проведений синтез експериментальних зразків з різним співвідношенням Na-MMT/ТЕОС/(H₂O+C₂H₅OH). Перелік одержаних зразків наведений у табл. 1.

Таблиця 1

Склад одержаних зразків

Номер зразка	Масовий вміст, %					
	Суспензія				Сухий зразок	
	Na-MMT	ТЕОС (за SiO ₂)	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	Na-MMT	SiO ₂
1	3	0	97	0	100	0
2	3	0,1	38,7	58,1	97	3
3	3	0,5	38,6	57,9	86	14
4	3	1	38,4	57,6	75	25
5	3	2	38	57	60	40
6	3	4	37,2	55,8	43	57
7	3	10	34,8	52,2	23	77

Для приготування зразків композиту до попередньо обробленої протягом 5 хв на ультразвуковому диспергаторі водної суспензії монтморилоніту додавали відповідну кількість ТЕОС та етанолу, отриману суміш обробляли на ультразвуковому диспергаторі 1 хв. Після чого рН суміші доводили до рівня 2 за допомогою сірчаної кислоти з наступною ультразвуковою обробкою протягом 1 хв. Після гідролізу ТЕОС суміш переносили на магнітну мішалку, доводили рН до 7 розчином гідроксиду натрію і, при енергійному перемішуванні з підігрівом (60 °С), суміш витримували протягом 6 годин. Отриману суспензію переносили у випарювальну чашу, витримували 48 годин при 25 °С, для завершення процесів гелеутворення, промивали від солей 60 %-м розчином етанолу на вакуумному фільтрі та висушували при 105 °С до постійної маси. На завершальному етапі зразок подрібнювали, просіювали і відбирали фракцію 0,063–0,16 мм для подальших досліджень. Зразки для реологічних досліджень відбирали на стадії синтезу, після додавання розчину гідроксиду натрію.

6. Результати дослідження

Процеси структуроутворення в дисперсіях монтморилоніту з ТЕОС у водних середовищах зі значним вмістом етанолу протікають за іншим механізмом, ніж з силікатом натрію у воді [15]. Реологічні дослідження показали, що криві течії таких дисперсій (рис. 1, а) мають менш виражену тенденцію до формування петель гістерезису, що вказує на практично відсутність тіксотропних властивостей у них. Такі зміни обумовлені меншою полярністю етанолу, що входить в реакційні суміші з ТЕОС, порівняно з водою (діелектрична проникність етанолу – 24,6; води – 81,0). Заміна частини води на етанол призводить до зниження інтенсивності взаємодії молекул дисперсійного середовища з частинками дисперсної фази. Як свідчать дані [18, 19], у розчинах

етанолу або інших спиртів самодиспергація глинистих мінералів слабо виражена, що обумовлює зменшення об'ємної концентрації дисперсної фази.

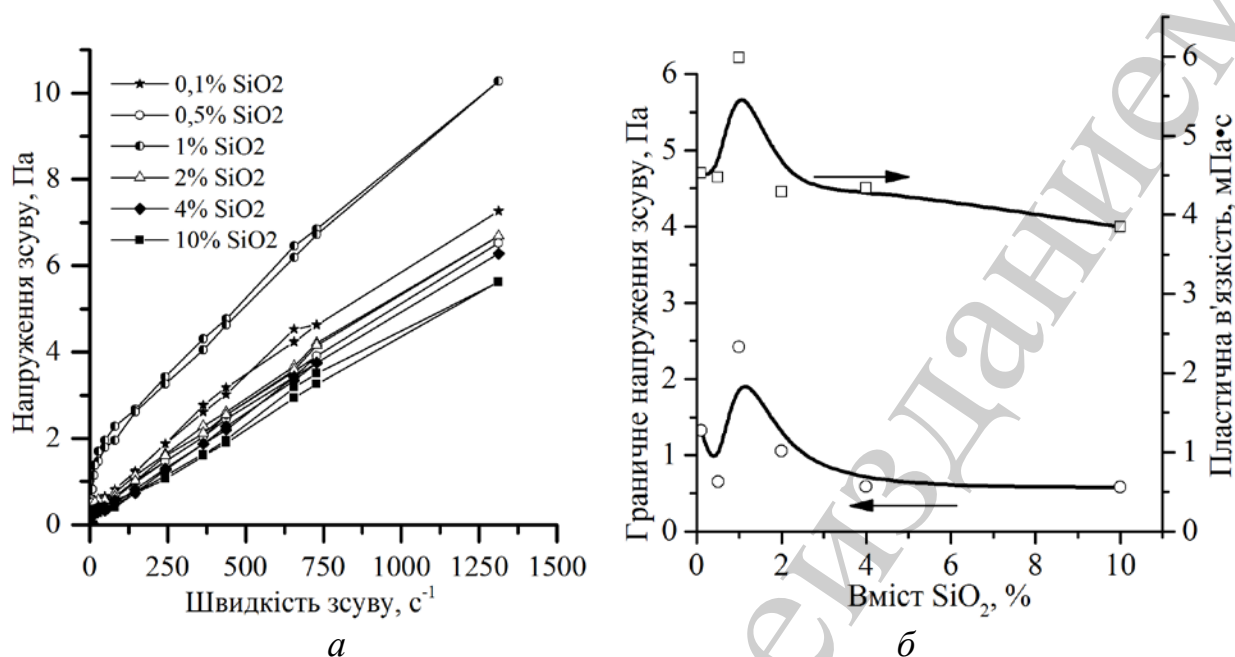


Рис. 1. Реологічні дослідження експериментальних зразків: *а* – криві течії суспензій монтморилоніту з різним вмістом кремнезему; *б* – залежність граничного напруження зсуву та пластичної в'язкості від вмісту кремнезему

Крім того, спостерігається зниження величин граничного напруження зсуву та пластичної в'язкості. Це пов'язано з тим, що при гідролізі ТЕОС, у кислому середовищі, на відміну від силікату натрію, переважають процеси поліконденсації з формуванням кремнієвих та полікремнієвих кислот низької молекулярної маси, які мають підвищену реакційну здатність.

Ці молекули кремнієвої кислоти взаємодіють переважно з гідроксильними групами бічної поверхні монтморилоніту ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) за рахунок реакцій поліконденсації [16]. Максимуми на кривих граничного напруження зсуву та пластичної в'язкості при вмісті 1% кремнезему (рис. 1, б) відповідають формуванню максимальної кількості наночастинок кремнезему на поверхні глинистих частинок. Останні об'єднуються між собою за рахунок взаємодії за схемою «бічна поверхня – глобула кремнезему – бічна поверхня». У більшості випадків, найбільш ймовірно утворення низьковпорядкованих структур типу «картковий будинок», у яких частинки глинистого мінералу розміщені хаотично [20]. При підвищенні вмісту ТЕОС в системі глобули кремнезему зростають, що супроводжується збільшенням внутрішніх напружень у сформованій коагуляційно-конденсаційній структурі і, відповідно, зменшенням її міцності.

Така інтерпретація одержаних результатів підтверджується даними електронної мікроскопії та рентгенографічного аналізу. Дифрактограми зразків нанокомпозитів (рис. 2) вказують на поступове зниження інтенсивності базального рефлексу монтморилоніту (1,26 нм) при збільшенні вмісту

кремнезему. Для вихідного монтморилоніту (крива 100 %) базальний рефлекс найбільш чітко виражений. Для чистого кремнезему (крива 0 %) дифрактограма не має виражених рефлексів, окрім двох при 27 та 31 2 θ . Останні можуть належати залишкам сульфату натрію, який утворюється при синтезі зразків та досить важко видаляється зі зразків. Зниження інтенсивності базального рефлексу монтморилоніту свідчить про поступовий перехід системи до менш впорядкованого стану з хаотичним розміщенням частинок мінералу. Крім того, зменшення масової частки монтморилоніту в нанокompозиті також може знижувати інтенсивність рефлексу, оскільки зменшується частка однієї з кристалічних фаз.

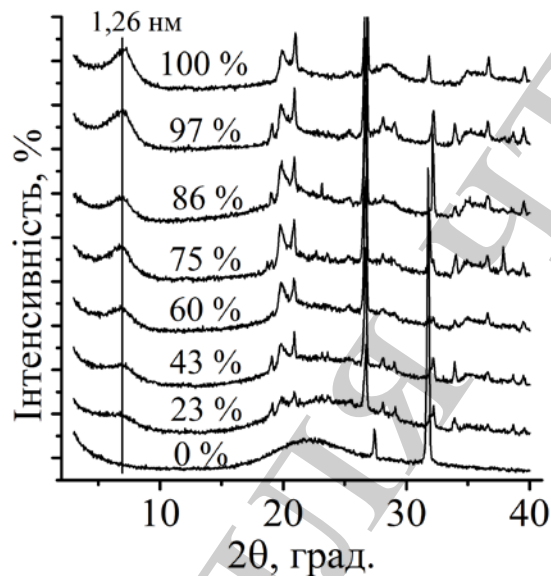


Рис. 2. Дифрактограми зразків нанокompозитів з різним вмістом монтморилоніту

Сорбційна здатність нанокompозитів досліджувалась за сорбцією метиленового блакитного (МБ) (рис. 3) – одного з найбільш розповсюджених органічних барвників, що знаходяться в стічних водах промислових підприємств [21].

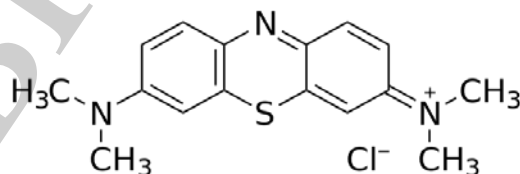


Рис. 3. Структурна формула метиленового блакитного

В хімії глинистих мінералів МБ також використовується як стандартний реагент для визначення характеристик поверхні. Питому поверхню зразків (м²/г) визначали за формулою [22]:

$$S_{num.} = a_{\infty} \cdot N_A \cdot s_m,$$

де a_{∞} – ємність моношару (гранична адсорбція) моль/г; N_A – число Авогадро $6,023 \cdot 10^{23}$ (моль⁻¹); s_m – площа, яку займає одна молекула МБ на поверхні (75 \AA^2).

Ізотерми сорбції МБ зразками нанокompозиту наведені на рис. 4.

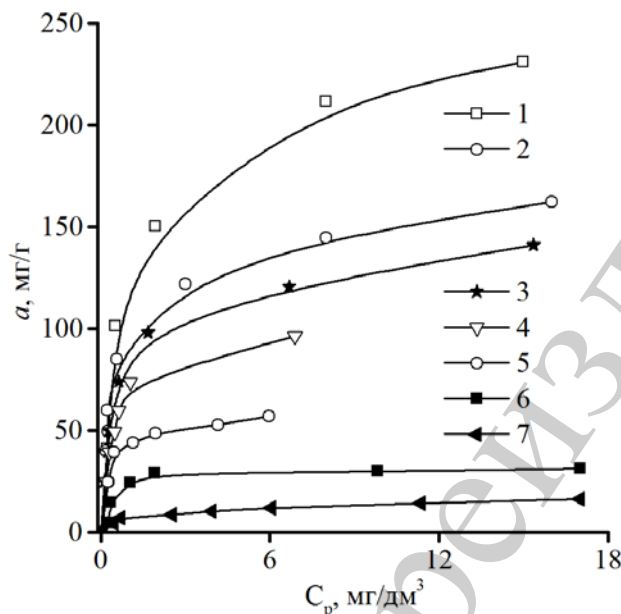


Рис. 4. Ізотерми сорбції метиленового блакитного зразками нанокompозиту з різним вмістом кремнезему (табл. 1)

Експериментальні дані достатньо добре описуються рівнянням Ленгмюра з коефіцієнтами кореляції від 0,934 до 0,998 (табл. 2). Така залежність обумовлена, перш за все, переважною сорбцією іонів МБ поверхнею глинистого мінералу – на катіонообмінних центрах (приблизно однакових за своєю енергією), при цьому фази кремнезему надають незначний вклад у загальну величину сорбції МБ. Це також підтверджується дещо нижчими величинами коефіцієнтів кореляції за моделлю Фрейндліха (0,817–0,984). Збільшення вмісту кремнезему призводить до поступового зменшення сорбційної ємності, що пов'язано з перекриванням глобулами силікагелю катіонообмінних центрів на базальній поверхні монтморилоніту.

Таблиця 2

Коефіцієнти рівнянь адсорбції метиленового блакитного зразками нанокompозитів при рН 6

Зразок	За Фрейндліхом			За Ленгмюром			
	K_F	$1/n$	R^2	$K_L, \text{дм}^3/\text{мг}$	$a_{\infty}, \text{мг/г}$	R^2	$S_{\text{пит.}}, \text{м}^2/\text{г}$
Na-MMT	110,07	3,4	0,937	1,10	238,0	0,981	336,0
0,1 % SiO ₂	78,67	3,5	0,908	1,70	158,5	0,934	223,7
0,5 % SiO ₂	70,56	4,0	0,929	1,95	130,3	0,998	183,9
1 % SiO ₂	59,97	3,6	0,927	1,95	105,4	0,994	148,7
2 % SiO ₂	40,83	5,0	0,969	3,43	57,6	0,987	81,3
4 % SiO ₂	19,04	4,9	0,817	1,88	33,3	0,940	46,8
10 % SiO ₂	7,26	3,7	0,984	0,46	17,9	0,939	25,3

Встановлено, що величини граничної адсорбції, як і розрахована питома поверхня, для МБ зменшується в інтервалі концентрації 0–3 % за кремнеземом (табл. 2). Подальше збільшення вмісту SiO_2 мало впливає на величину граничної адсорбції. Така залежність може вказувати на формування основної структури нанокompозиту при концентраціях кремнезему до 3 %. Подальше збільшення вмісту кремнезему призводить до осадження останнього на вільних ділянках композиту, що мало впливає на величину граничної адсорбції. Достатньо високі величини граничної адсорбції МБ в інтервалі 0–0,5 % SiO_2 пов'язані, перш за все, з явищем димеризації МБ. Для молекул (іонів) метиленового блакитного, як у розчинах, так і на поверхні, характерне утворення димерів вже при концентраціях 2 мг/дм^3 [23], а підвищення іонної сили розчину збільшує вміст димерів [24].

Для визначення ефективності синтезованих нанокompозитів щодо використання в сорбційних технологіях було проведено дослідження оптичної густини розчинів після їх контакту з адсорбентом. Ця величина пропорційна концентрації дисперсної фази в розчині і може слугувати для оцінки ефективності розділення фаз після проведення сорбційного процесу.

Результати показують, що нанокompозити мають значно вищий показник розділення, нижчу здатність до набухання та легше відділяються від водних розчинів, на відміну від вихідного монтморилоніту. Зміна оптичної густини розчинів з 1,64 для вихідного монтморилоніту до 0,069 для зразка з 23 % монтморилоніту (рис. 5) вказує на формування достатньо міцних агрегатів з частинок сорбенту після обробки ТЕОС.

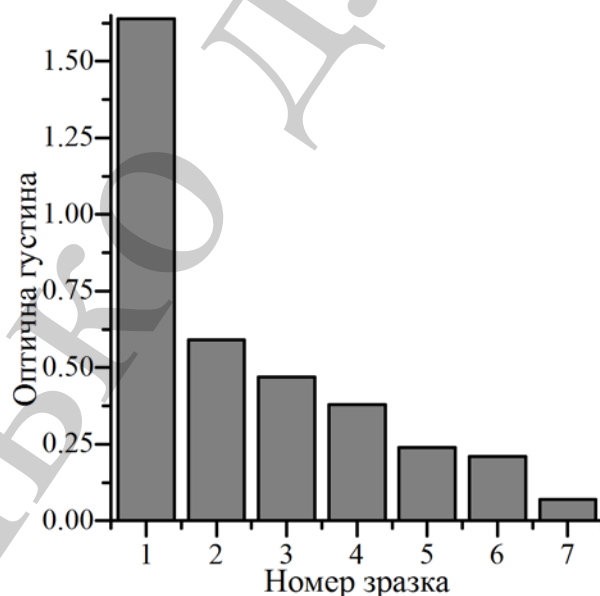


Рис. 5. Оптична густина розчинів після контакту зі зразками нанокompозитів

Спостерігається різке (у 2,5 рази) зменшення оптичної густини навіть при невеликій кількості (3 %) кремнезему в зразку. Таким чином, обробка монтморилоніту навіть незначною кількістю ТЕОС (від 3 % за масою) дає змогу значно збільшити показник розділення.

Отримані результати вказують на перспективність розробки для вилучення катіонних барвників з водних розчинів сорбційних матеріалів на основі дешевої природної сировини – монтморилоніту та доступної кремнійорганічної сполуки тетраетоксисилану. При цьому, при використанні навіть незначної кількості останньої, можна отримувати економічно вигідні напівсинтетичні сорбенти.

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Головною перевагою таких сорбційних матеріалів є низька собівартість та екологічність, оскільки основним компонентом є природний мінерал, запаси якого в Україні достатньо великі. Аналогічні сорбційні матеріали часто отримують з використанням досить дорогих реагентів та складним апаратурним оформленням технологій, що суттєво збільшує їх собівартість.

Weaknesses. Використання тетраетоксисилану та етанолу у якості реагентів для синтезу значно збільшує собівартість матеріалу.

Opportunities. Перспективним напрямком подальших досліджень є розробка технології гранулювання одержаного нанокompозиту та дослідження можливої заміни досить коштовного тетраетоксисилану та етанолу на більш дешеві аналоги.

Threats. Наявність на світовому ринку досить ефективних сорбційних матеріалів на основі активованого вугілля або іонообмінних смол створює досить сильне конкурентне середовище.

8. Висновки

1. Досліджено реологічні властивості вихідних систем на основі продуктів гідролізу тетраетоксисилану та монтморилоніту у водно-спиртових середовищах. Встановлено, що максимумами на кривих граничного напруження зсуву та пластичної в'язкості спостерігаються при вмісті 1 % кремнезему в зразках.

2. Встановлено, що сорбційні властивості по відношенню до катіонного барвника метиленового блакитного суттєво залежать від складу нанокompозитів. Показано, що гранична адсорбція монотонно збільшується при збільшенні вмісту монтморилоніту. З урахуванням інших показників, оптимальний вміст кремнезему у сухому нанокompозиті знаходиться в інтервалі 3–14 %.

3. Встановлено, що мінімальний вміст кремнезему, який забезпечує ефективне розділення твердої та рідкої фаз після проведення процесу сорбції складає 0,5 % SiO₂ в системі, або 14 % у перерахунку на сухий зразок.

References

1. Uddin M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, T with special focus on the past decade // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 308. P. 438–462. doi: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
2. Tian G. et. al. Ammonium sulfide-assisted hydrothermal activation of palygorskite for enhanced adsorption of methyl violet // Journal of Environmental Sciences. 2016. Vol. 41. P. 33–43. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jes.2015.03.036>

3. Petra L. et. al. Mechanochemically activated saponite as materials for Cu²⁺ and Ni²⁺ removal from aqueous solutions // *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 143. P. 22–28. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.012>
4. Cakmak M. et. al. Removal of astrazon golden yellow 7GL from colored wastewater using chemically modified clay // *Journal of Central South University*. 2017. Vol. 24, Issue 4. P. 743–753. doi: <http://doi.org/10.1007/s11771-017-3476-y>
5. Huang W. et. al. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics // *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 104. P. 252–260. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.002>
6. Pylypenko I. V., Kornilovych B. Y., Kovalchuk I. A. Synthesis and sorption properties of Ti- and Ti/Al-pillared montmorillonite // *Himia, Fizika Ta Tehnologija Poverhni*. 2015. Vol. 6, Issue 3. P. 336–342. doi: <http://doi.org/10.15407/hftp06.03.336>
7. Zhang S. et. al. Removal of fluoride ion from groundwater by adsorption on lanthanum and aluminum loaded clay adsorbent // *Environmental Earth Sciences*. 2016. Vol. 75, Issue 5. P. 401. doi: <http://doi.org/10.1007/s12665-015-5205-x>
8. Anirudhan T. S., Ramachandran M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm // *Process Safety and Environmental Protection*. 2015. Vol. 95. P. 215–225. doi: <http://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.003>
9. Omorogie M. O. et. al. The sequestral capture of fluoride, nitrate and phosphate by metal-doped and surfactant-modified hybrid clay materials // *Chemical Papers*. 2018. Vol. 72, Issue. 2. P. 409–417. doi: <http://doi.org/10.1007/s11696-017-0290-9>
10. Xue A. et. al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite // *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 48. Issue 4. P. 638–640. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2010.03.011>
11. Moreira M. A. et. al. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxisilane on adsorption of cationic and anionic dyes // *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 135. P. 394–404. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.022>
12. Thue P. S. et. al. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions // *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 171. P. 30–44. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.278>
13. Pawar R. R. et. al. Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 162. P. 339–350. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.014>
14. Diagboya P. N. E., Dikio E. D. Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. Vol. 266. P. 252–267. doi: <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.008>

15. Doroshenko D., Pylypenko I., Kornilovych B. Sorption of cobalt and methylene blue ions by montmorillonite-silica nanocomposites // *KPI Science News*. 2018. Vol. 3. P. 7–14. doi: <http://doi.org/10.20535/1810-0546.2018.3.126410>
16. Qian Z. et. al. Preparation and characterization of montmorillonite–silica nanocomposites: A sol–gel approach to modifying clay surfaces // *Physica B: Condensed Matter*. 2008. Vol. 403, Issue 18. P. 3231–3238. doi: <http://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.008>
17. Shramm G. *Osnovy prakticheskoy reologii i reometrii*. Moscow: KolosS, 2003. 312 p.
18. Kimura Y., Haraguchi K. Clay–alcohol–water dispersions: anomalous viscosity changes due to network formation of clay nanosheets induced by alcohol clustering // *Langmuir*. 2017. Vol. 33, Issue 19. P. 4758–4768. doi: <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00764>
19. Chen T., Zhao Y., Song S. Comparison of colloidal stability of montmorillonite dispersion in aqueous NaCl solution with in alcohol-water mixture // *Powder Technology*. 2017. Vol. 322. P. 378–385. doi: <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.032>
20. Bi W. et. al. In situ synthesis of silica gel nanowire/Na⁺–montmorillonite nanocomposites by the sol–gel route // *Nanotechnology*. 2007. Vol. 18, Issue 11. P. 115620. doi: <http://doi.org/10.1088/0957-4484/18/11/115620>
21. Ngulube T. et. al. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review // *Journal of Environmental Management*. 2017. Vol. 191. P. 35–57. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>
22. Hegyesi N., Vad R. T., Pukanszky B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge // *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 146. P. 50–55. doi: <http://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.007>
23. Florence N., Naorem H. Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent: A spectroscopic study // *Journal of Molecular Liquids*. 2014. Vol. 198. P. 255–258. doi: <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.06.030>
24. Mukherjee K. et. al. Adsorption enhancement of methylene blue dye at kaolinite clay–water interface influenced by electrolyte solutions // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, Issue 39. P. 30654–30659. doi: <http://doi.org/10.1039/c5ra03534a>