

## Introducción

# Aplicación de los modelos de Gouy-Chapman y Stern al intercambio iónico dependiente del pH de arcillas pilareadas de aluminio

Sofía Arellano,<sup>1</sup> Tzayhrí Gallardo,<sup>1\*</sup> Ma. del Socorro López<sup>1</sup> y Guillermo Osorio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB-IPN). Depto. de Biofísica. Plan de Ayala y Carpio s/n, Col. Santo Tomás. México 11340, D. F., Tel. (52) 5729-6000, Ext. 62305. Fax y Tel.: (52) 5341-2335; E-mail: tgallard@bios.encb.ipn.mx

<sup>2</sup> ENCB-IPN; Depto. de Ingeniería Bioquímica.

Recibido el 8 de noviembre del 2001; aceptado el 27 de mayo del 2002

**Resumen.** Se estudiaron las propiedades de intercambio iónico de una arcilla pilareada de aluminio (Al-PILC) y la estabilidad de su estructura a pH extremos. Los resultados de difracción de rayos X y de la cuantificación de aluminio lixiviado, indicaron que la Al-PILC tratada a 400, 500 y 600 °C, fue estable en el intervalo de pH de 2.5 a 11.5. La capacidad de intercambio iónico dependiente del pH de la arcilla modificada fue principalmente aniónica. Las titulaciones potenciométricas de la Al-PILC sometida a diferentes temperaturas, dieron valores de punto de carga cero (PCC) en el intervalo de 4.5 a 6.4, estos valores se incrementaron conforme aumentó la temperatura de calcinación de la Al-PILC, lo cual pudo deberse a la transformación de los pilares de hidróxido de aluminio en la forma óxido correspondiente. Los valores promedio de la carga dependiente del pH de la Al-PILC (tratada a 400 °C) calculada mediante las teorías de la doble capa eléctrica de Gouy-Chapman y de Stern, presentaron una buena correlación con los resultados experimentales.

**Palabras clave:** Arcillas pilareadas de aluminio, Al-PILC, intercambio iónico dependiente del pH.

**Abstract.** The pH-dependent ion exchange properties of an alumina pillared clay (Al-PILC) and its structural stability at extreme pH's, were studied. Results indicated that Al-PILC treated at 400, 500 y 600 °C was stable in the pH range of 2.5-11.5, out of this range a loss in the pillared structure was observed, as demonstrated by X-ray. The pH-dependent ion exchange capacity of these materials were mainly anionic. Acid-base titration of the Al-PILC treated at different temperatures, produced values for the zero point of charge (ZPC) in the range of 4.5-6.4, increasing with temperature treatment, which could be due to the transformation of hydroxy aluminum pillars into the corresponding oxidic forms. The average values for the pH-dependent charge of Al-PILC at 400 °C, calculated by the double layer theories of Gouy-Chapman and Stern, were found to be in good agreement with the experimental results.

**Keywords:** Alumina pillared clays, Al-PILC, pH-dependent ion exchange.

## Introducción

Las arcillas pilareadas, PILCS (Pillared interlayered clays), son arcillas naturales que han sido modificadas mediante intercambio iónico, introduciendo y fijando polihidroxocaciones metálicas, "pilares", en la región interlamina de las arcillas [1].

Las arcillas pilareadas de aluminio Al-PILCS, han sido extensamente estudiadas debido a sus notables propiedades fisicoquímicas: termoestabilidad hasta aproximadamente 500 °C, distancia interlamina promedio de 9 Å y área específica en el intervalo de 200-500 m<sup>2</sup> / g [1, 2, 3]. Tradicionalmente el estudio de Al-PILCS se ha enfocado a la determinación de su capacidad catalítica para su posible empleo en el proceso de refinación del petróleo [1, 3-11] existiendo un número limitado de publicaciones acerca de sus propiedades de adsorción [12-17] y de intercambio iónico.

Con respecto a ésta última propiedad, Gallardo y Dyer [18], reportaron que la capacidad de intercambio iónico dependiente del pH de PILCS de circonio y de aluminio, fue considerablemente mayor al de la arcilla original, a pH básico y ácido extremos. Los autores atribuyeron este incremento a la presencia de grupos hidroxilo provenientes de los pilares intercalados. Por otra parte, Bergaoui *et al.* [19] estudiaron la adsorción de cobre en saponitas pilareadas de aluminio y con-

cluyeron que las isotermas de adsorción, las cuales fueron dependientes del pH, se pudieron predecir con la ecuación empírica de Freundlich.

Sin embargo, en estos trabajos no se realizaron estudios sobre la estabilidad de la estructura de las muestras sometidas a pH extremos, por lo que las determinaciones pudieron verse afectadas por la posible lixiviación de los pilares, ya que Helmy *et al.* [20] en un estudio de determinación de punto de carga cero (PCC) de Al-PILCS realizada mediante titulación ácido-base, demostraron la presencia de aluminio soluble proveniente de los pilares intercalados. Estos resultados son similares a los reportados por Clearfield *et al.* [21], quienes detectaron aluminio lixiviado proveniente de saponitas y montmorilonitas pilareadas de aluminio, sometidas a tratamientos con HCl diluido.

De acuerdo con lo anterior, para el posible empleo de las Al-PILCS como intercambiadores iónicos dependientes del pH, se debe garantizar la estabilidad de su estructura a pH extremos, por este motivo, en el presente trabajo se estudian las propiedades de intercambio iónico dependiente del pH de arcillas pilareadas de aluminio y la estabilidad de su estructura a pH extremos. También se explora la posibilidad de explicar los resultados de intercambio mediante la aplicación de los modelos clásicos de Gouy-Chapman y de Stern.

## Parte experimental

**Arcillas.** Las arcillas que se utilizaron en este trabajo fueron una arcilla mexicana suministrada por la compañía Filtrantes e Inertes de Mexico, S. A. Una Al-PILC preparada mediante la pilarización de la arcilla mencionada y una arcilla pilareada comercial (PILC55) suministrada por Laporte Inorganics Widnes, Inglaterra, utilizada con fines de comparación.

**Pilarización de la arcilla.** La Al-PILC se preparó mediante el procedimiento descrito por Tokarz y Shabtai [9], utilizando una solución de agente pilarizante equivalente a 6 mmol Al / g arcilla [2]. El producto se calcinó durante 4 h a temperaturas de 200, 400, 500, 600 y 700 °C.

**Análisis de la arcilla natural y de las Al-PILCS.** Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron utilizando un difractómetro Siemens D-500 con filtro de níquel y con una radiación CuK $\alpha$ ; los valores de la primera reflexión  $d(001)$  se determinaron mediante la ecuación de Bragg [22]. Las áreas específicas se determinaron mediante un analizador automático C.I. Electronics LTD Mark 2. Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se obtuvieron a -196°C y se analizaron por el modelo de BET [23].

**Titulaciones potenciométricas ácido-base.** Las curvas de titulación se obtuvieron por el método estático descrito por Gallardo y Dyer [18], modificado por Arellano [24]. Se prepararon series de suspensiones conteniendo 0.25 g de muestra arcillosa y 25 mL de solución con diferentes proporciones de soluciones 0.1 N (NaCl + HCl) o 0.1 N (NaCl + NaOH). Las mezclas se agitaron continuamente por tres días a temperatura constante de 25 °C, hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente se midió el pH de cada serie. Paralelamente se determinó el pH de una serie testigo. Las titulaciones se realizaron por triplicado y se obtuvieron los promedios correspondientes.

**Estabilidad a pH extremos.** Las suspensiones sometidas a pH extremos (ácido y básico) se filtraron; los residuos se lavaron y los filtrados se analizaron para determinar la presencia de Al por espectroscopía de absorción atómica. Los residuos se secaron a 60 °C y se obtuvieron sus espectros de XRD.

**Estudio del intercambio iónico dependiente del pH.** El punto de carga cero (PCC) se determinó como el punto de inter-

sección de las curvas de titulación realizadas a las concentraciones de NaCl (0.1 y 0.01 N), en el intervalo de pH de 2.5 a 11.5. La carga protónica ( $\sigma_H$ ) se calculó como la diferencia de adsorción de los iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> con respecto al PCC [24, 25, 26].

## Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los análisis de difracción de rayos X y de área específica de las muestras, que dan evidencia de la pilarización de la arcilla.

Los valores de la primera reflexión  $d(001)$  obtenidos mediante XRD para la arcilla natural, Al-PILC y PILC55, fueron de 14.8, 17.8 y 18.2 Å, respectivamente. Estos valores corresponden a distancias interlaminares de 5.3, 8.3 y 8.7 Å, respectivamente (una vez que se les ha restado el espesor de la lámina de silicato de 9.5 Å). Las distancias interlaminares de las Al-PILCS son compatibles con la incorporación del ion Keggin [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup> cuyo diámetro se reporta en la literatura dentro el intervalo de 8-10 Å [9, 27].

Las PILCS presentaron un área específica mayor que la arcilla natural, debido a la exposición de la región interlamina y a la superficie de los pilares. Los valores fueron de 240.3 m<sup>2</sup> / g para la Al-PILC y de 286.3 m<sup>2</sup> / g para la PILC55, que se encuentran dentro del intervalo reportado para arcillas pilareadas de aluminio: 200-500 m<sup>2</sup> / g [1].

Con respecto a las propiedades de intercambio iónico de las PILCS, en la Fig. 1 se muestra la gráfica de intercambio iónico del Na<sup>+</sup> y del Cl<sup>-</sup> en función del pH, para las arcillas pilareadas. Considerando la presencia de los polihidroxocaciones de aluminio intercalados, es probable que pueda llevarse a cabo un proceso de intercambio iónico, como el que se presenta en los óxidos hidratados anfóteros [18, 25, 28]:



Las PILCS actuarían como bases débiles (intercambiadores aniónicos) a pH ácido de acuerdo con la reacción (1) y como ácidos débiles (intercambiadores catiónicos) a pH alcalino como en la reacción (2).

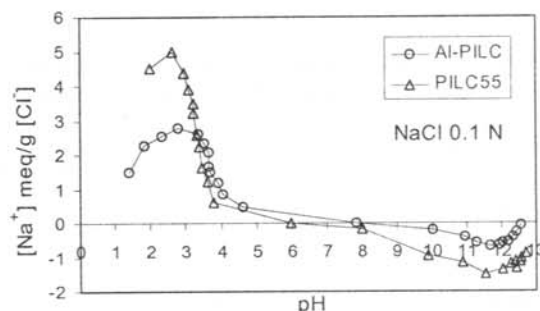


Fig. 1. Curvas de intercambio iónico de Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> en función del pH, de la Al-PILC y de la PILC55.

**Tabla 1.** Distancia basal  $d(001)$ , distancia interlamina  $\Delta d$  (distancia basal menos el espesor de la lámina de silicato, 9.5 Å) y área específica de la arcilla natural, de la Al-PILC y de la PILC55.

Muestra	$d(001)$ (Å)	$\Delta d$ (Å)	Área específica (m <sup>2</sup> / g)
Arcilla natural	14.8	5.3	74.8
Al-PILC (400 °C)	17.8	8.3	240.3
PILC55	18.2	8.7	286.3

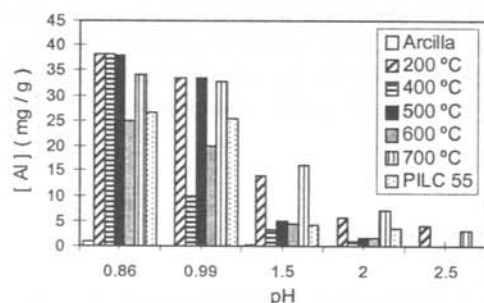


Fig. 2. Efecto de diferentes tratamientos de pH ácido en la cantidad de aluminio lixiviado de la arcilla natural, de la Al-PILC (con distintos tratamientos térmicos) y de la PILC55.

Para la Al-PILC, los datos de titulación (Fig. 1) dieron una capacidad máxima de intercambio iónico para el  $\text{Cl}^-$  de 2.8 meq / g (pH = 2.7) y de 0.7 meq / g (pH = 11.7), para el  $\text{Na}^+$ . Con respecto a la PILC55, la máxima capacidad de intercambio iónico del  $\text{Cl}^-$  fue de 5 meq / g (pH = 2.63) y para el  $\text{Na}^+$  de 1.48 meq / g (pH = 11.54). A pH mayores a 11.7 y menores a 2.7, se observa un decremento de la capacidad de intercambio iónico, lo cual pudo deberse a la lixiviación de aluminio de la estructura de las PILCS a estos pH extremos. Para comprobar lo anterior, se cuantificó el aluminio lixiviado de las suspensiones de las distintas muestras sometidas a pH extremos. Los resultados (Fig. 2 y 3) indicaron que la arcilla natural resultó ser estable en el intervalo de pH de 0.99 a 12.91; la PILC55 y las muestras de la Al-PILC sometida a 400, 500 y 600 °C, fueron estables en el intervalo de pH de 2.5 a 11.5, en tanto que las Al-PILCS con tratamientos a 200 y 700 °C, no fueron estables en el intervalo de pH probado.

Estos resultados muestran que el intervalo de pH de estabilidad para las PILCS fue menor que el de la arcilla natural, lo que indica que el aluminio lixiviado provino de los pilares intercalados.

Estas consideraciones se corroboraron mediante el análisis de difracción de rayos X de la Al-PILC (400°C), sometida a pH extremos (Fig. 2), de donde se obtuvieron las distancias basales que se reportan en la Tabla 2. En la Fig. 4 se observa que la agudeza del pico de la primera reflexión  $d(001)$  se mantuvo hasta pH de 2.5; por debajo de este pH la pérdida de la agudeza del pico y la disminución del valor de la señal  $d(001)$  indicó el colapso de la estructura. A pH alcalino, el valor y la

Tabla 2. Distancias basales  $d(001)$  de la arcilla natural y de la Al-PILC (con tratamientos térmico a 400 °C) sometidas a diferentes pH ácidos y básicos extremos.

Muestra	pH	$d(001)$ ( Å )
Arcilla natural	1.0	14.8
Al-PILC (400 °C)	1.5	15.1
Al-PILC (400 °C)	2.5	17.7
Al-PILC (400 °C)	11.5	17.7
Al-PILC (400 °C)	12.0	14.7

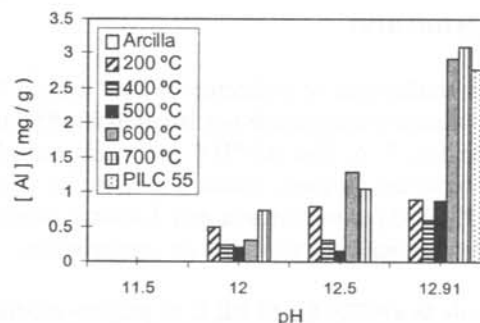


Fig. 3. Efecto de diferentes tratamientos de pH alcalino en la cantidad de aluminio lixiviado de la arcilla natural, de la Al-PILC (con distintos tratamientos térmicos) y de la PILC55.

agudeza de la señal  $d(001)$  se mantuvieron hasta pH de 11.5, perdiendo intensidad a pH de 12.0. Con base en estos resultados se estableció que el intervalo en el que permaneció estable la estructura pilareada fue de 2.5 a 11.5.

#### Punto de carga cero (PCC) de la Al-PILC con diferentes tratamientos térmicos

El PCC corresponde al pH en el que la arcilla no presenta carga alguna y sirve junto con el área específica, para los cálculos para obtener la carga dependiente del pH o carga protónica [26].

El PCC se determinó para la arcilla natural, la Al-PILC (calcínada a las temperaturas de 200, 400, 500 y 600 °C) y la PILC55. La Fig. 5 muestra el PCC de la Al-PILC con tratamiento a 400 °C. En la Tabla 3 se reportan los valores de los PCC correspondientes a todas las muestras estudiadas.

En esta Tabla, se observa que el PCC de la Al-PILC aumentó conforme se incrementó la temperatura de calcinación de la muestra, pasando de 4.5 (a 200 °C), a 6.4 (a 600 °C). Esto probablemente se debió a que una parte de los pilares cambió de una conformación semejante a la gibbsita ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) que posee un PCC en el intervalo de 3.8-5.2, a otra conformación semejante a la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) con un PCC entre 7.4 y 8.6 [26], debido a que el tratamiento térmico de la Al-PILC originó la transformación gradual de los polihidroxo-caciones de aluminio en óxidos, obteniéndose así un producto de composición intermedia constituido por hidróxidos y óxidos de aluminio.

Tabla 3. Valores del punto de carga cero (PCC) de la arcilla natural y de la Al-PILC (sometida a diferentes tratamientos térmicos).

Muestra	Temperatura (°C)	PCC
Arcilla natural	60	7.5
Al-PILC	200	4.5
Al-PILC	400	5.0
Al-PILC	500	5.6
Al-PILC	600	6.4

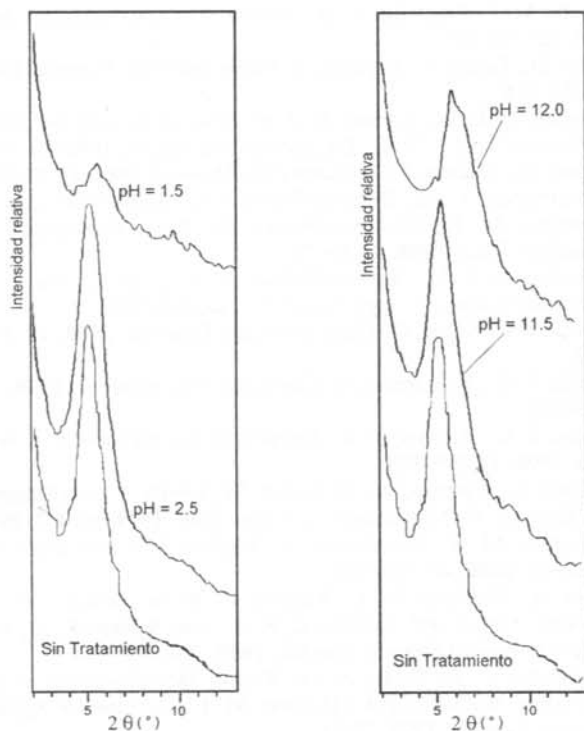


Fig. 4. Sección del difractograma de las reflexiones  $d(001)$  de la Al-PILC (400 °C). (A) Sin tratamiento, a pH de 2.5 y de 1.5. (B) Sin tratamiento, a pH de 11.5 y 12.0.

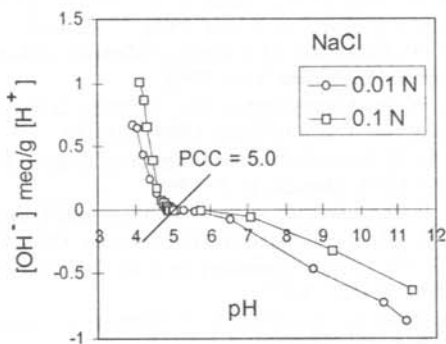


Fig. 5. Curvas de titulación de la Al-PILC (400 °C) mostrando el punto de carga cero (PCC).

Estos resultados concuerdan con el estudio de montmorillonitas pilareadas sometidas a diferentes tratamientos térmicos, que reportan Clearfield *et al.* [21] determinados mediante resonancia magnética nuclear. Finalmente, si bien la Al-PILC calcinada a 400, 500 y 600 °C, fue estable a pH extremos (Figs. 2 y 3), se seleccionó la Al-PILC tratada a 400 °C, para la predicción de la carga protónica, debido a que en un estudio anterior de estabilidad térmica realizado por Arellano *et al.* [2], este tratamiento térmico propició la estructura más definida.

#### Predicción de la carga desarrollada por las PILCS

Dado que la estructura de las PILCS fue estable en el intervalo de pH de 2.5 a 11.5, se obtuvieron nuevamente las curvas de intercambio iónico circunscribiéndose a dicho intervalo.

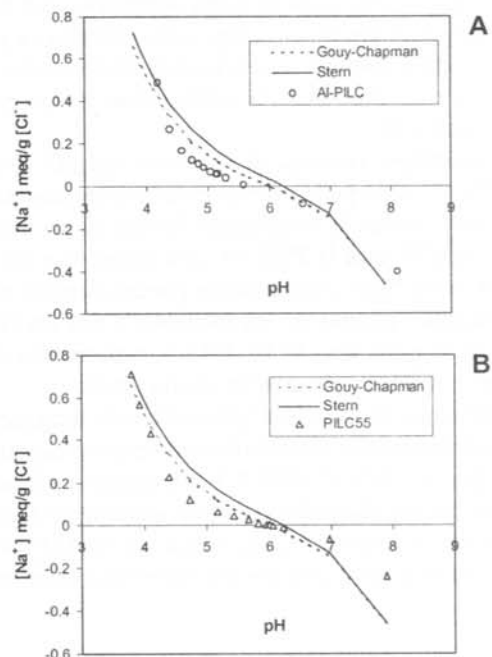


Fig. 6. Comparación de la carga dependiente del pH determinada experimentalmente de: (A) Al-PILC (400 °C) y (B) PILC55, con la obtenida mediante los modelos de Gouy-Chapman y de Stern.

Por otra parte, para explicar la capacidad de intercambio iónico que desarrollaron las PILCS, se aplicaron los modelos de la doble capa eléctrica (DCE) de Gouy-Chapman y de Stern, los cuales no obstante las simplificaciones en que se basa su deducción, son ampliamente utilizados hasta la fecha, para la predicción aproximada de la carga superficial de óxidos, hidróxidos, suelos y arcillas [27-32].

Estos modelos proponen que las superficies sólidas con carga positiva o negativa, tenderán a atraer iones de signo contrario (contraiones), que neutralicen la carga. El modelo de Gouy-Chapman sólo considera la acción de fuerzas electrostáticas y trata a los contraiones como partículas puntuales. El modelo de Stern significa un avance al considerar también las fuerzas de adsorción y el radio de los contraiones [29].

En la Fig. 6A y 6B, se presentan las curvas experimentales de intercambio iónico de la Al-PILC (tratada a 400 °C) y de la PILC55 respectivamente, en comparación con las isothermas calculadas utilizando los modelos mencionados. Se observa que las curvas obtenidas mediante ambos modelos prácticamente se traslaparon, lo que indica que sólo se presentaron fuerzas de coulomb entre la superficie arcillosa y el electrolito utilizado (NaCl) [29].

Además, las curvas calculadas mostraron el mismo perfil que las curvas experimentales, lo que sugiere que el mecanismo de intercambio iónico puede ser explicado en función de éstos modelos, de acuerdo con los cuales, los grupos  $M-O^-$  y  $M-OH^{2+}$  de la superficie de los pilares constituirían la capa fija de Gouy-Chapman o de Stern.

Cuando la superficie adquiere una carga neta positiva (a pH bajos), los iones  $Cl^-$  serán atraídos formando la doble capa



eléctrica, que neutralizará la carga superficial. En el caso de que la superficie posea una carga neta negativa (a pH altos), serán los iones  $\text{Na}^+$  los que actuarán como contraiones, de acuerdo con las reacciones de intercambio iónico propuestas (ecuaciones 1 y 2).

Sin embargo, la carga dependiente del pH desarrollada por las PILCS, sólo pudo estimarse de manera aproximada, ya que los coeficientes de correlación fueron de 0.97 para la Al-PILC y de 0.93 para la PILC55, con respecto a los modelos probados. Estas bajas correlaciones pueden deberse además de las limitaciones propias de los modelos, a que las láminas de silicato en la estructura de las PILCS, presentaron una carga permanente residual propia de la arcilla natural.

Finalmente, se calculó el porcentaje de incremento de la capacidad máxima de intercambio aniónico y catiónico desarrollado por la Al-PILC (400 °C) con respecto a la arcilla natural. Los valores obtenidos para éste incremento fueron de 95 y 35% respectivamente, lo cual indica que la Al-PILC presentó intercambio dependiente del pH preferentemente aniónico.

## Conclusiones

Los difractogramas de rayos X y los estudios de cuantificación de aluminio, demostraron que la estructura de la Al-PILC sometida a 400, 500 y 600 °C, permaneció estable en el intervalo de pH de 2.5-11.5. Los valores obtenidos del PCC estuvieron en el intervalo de 4.5-6.4. Estos valores se incrementaron conforme aumentó la temperatura de tratamiento de las muestras, lo cual pudo deberse a la transformación parcial de los pilares de su forma hidróxido a la óxido.

La carga protónica promedio desarrollada por las Al-PILCS se aproximó a los modelos clásicos de Gouy-Chapman y de Stern, lo cual explica el proceso de intercambio aniónico y catiónico dependiente del pH observado.

## Referencias

1. Pinnavaia, T. J., in *Constrained Systems*, Setton, R., Ed., Elsevier Sci. Publishers, Amsterdam, **1986**, 151-164.
2. Arellano, C. S.; Gallardo, V. T.; Osorio, R. G. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2000**, *44*, 204-208.
3. Vaughan, D. E. W.; Lussier, R. J.; Magge, J. S., U. S. Patent 176-090, **1979**.
4. Guida, S.; Fushan, Y.; Dehai, S.; Zhonghui, L. in: *Pillared Clays*, Rees, L. C. V., Ed., Elsevier Sci. Publishers, Amsterdam, **1987**, 113-121.
5. Occelli, M. L.; Tindwa, R. M. *Clays and Clay Minerals* **1983**, *31*, 22-28.
6. Occelli, M. L. *Proc. Int. Conf., Denver*. The Clay Minerals Soc., **1987**, *22*, 319-323.
7. Tichit, D.; Fajula, F.; Figueras, F. *Clays and Clay Minerals* **1988**, *36*, 369-375.
8. Vaughan, D. E. W.; Lussier, R. J. in: *Proc. of the fifth Int. Symp. on Zeolites*, Rees L. V. C., Ed., Hrydenson, Naples, **1980**, 94-101.
9. Tokarz, M.; Shabtai, J. *Clays and Clay Minerals* **1985**, *33*, 89-98.
10. Domínguez, J. M.; Botello-Pozos J. C.; López-Ortega, A.; Ramírez, M. T.; Sandoval-Flores, G.; Rojas-Hernández, A. *Catalysis Today* **1998**, *43*, 69-77.
11. Domínguez, J. M.; Ramos-Galván, C. E.; Castillo-Mares, A. Sandoval-Robles, G. *Appl. Catal.* **1997**, *150*, 37-52.
12. Mathes, W.; Kahar, G. *Clays and Clay Minerals*, **2000**, *48*, 593-602.
13. Malla, P. B.; Komarneni, S. *Clays and Clay Minerals* **1990**, *38*, 363-372.
14. Danis, T. G.; Albanis, T. A.; Petrakis, D. E.; Pomonis, P. J. *Wat. Res.* **1998**, *32*, 295-302.
15. Tahani, A.; Karroua, M.; El Farissi, M.; Levitz, P.; van Damme, H.; Bergaya, F.; Margulies, L. *J. Chim. Phys.* **1999**, *96*, 464-469.
16. Sun Kou, M. R.; Mendioroz, S.; Muñoz, V. *Clays and Clay Minerals*, **2000**, *48*, 528-536.
17. Dyer, A.; Gallardo, V. T.; Roberts, C. W. in: *Zeolites: Facts, Figures, Future*. 49<sup>a</sup>, Jacobsand, P. A., Van Santen, R. A., Ed., Elsevier Applied Science, London, **1989**, 389-398.
18. Gallardo, V. T.; Dyer, A. in: *Recent Developments in Ion Exchange*. Williams, P.A.; Hudson, M. J. Ed., Elsevier Applied Science, London, **1990**, 75-84.
19. Bergaoui, L.; Lambert, J. F.; Suquet, H.; Che, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2155-2161.
20. Helmy, A. K.; Ferreira, E. A.; De Bussetti, S. G. *Clays and Clay Minerals* **1994**, *424*, 444-450.
21. Clearfield, A.; Aly, H. M.; Cahill, R. A.; Serrette, G. P. D.; Shea, W. L.; Tsai, T. Y. *Surf. Sci. Catal.* **1994**, *83*, 433-42.
22. Jeffery, P. G.; Hutchison, D. *Chemical Methods of Rock Analysis*. Ed., Pergamon Press. New York **1981**.
23. Bailey, S. W. in: *Mineralogical Soc.* Brindley G.W. and Brown, G. Ed., Pergamon Press. London. **1980**, 112-120.
24. Arellano, C. S. Tesis de Maestría. Departamento de Biofísica de la E.N.C.B.- I.P.N. México, D. F. **1998**.
25. White, R. E. *Introduction to the Principles and Practice of Soil Science*. Ed., Blackwell Scientific publications. USA. **1989**.
26. Sposito, G. *The Surface Chemistry of Soils*. Ed., Clarendon Press. Oxford. **1984**, 35-42; 78-87.
27. Schoonheydt, R. A.; Van Den, E. J.; Tubbax, H. *Clays and Clay Minerals* **1994**, *42*, 518-525.
28. Parks, G. A. *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 177-198.
29. Voyutsky, S. *Colloid Chemistry*. Ed. Mir Publishers, Moscow. **1978**, 56-70.
30. Helmy, A. K.; J., Sadek, H.; Sabet, V. M.; Tadros, T. H. F. *Electroanal. Chem.* **1970**, *27*, 257-266.
31. Sridharan, A.; Satyamurty, P. V. *Clays and Clay Minerals* **1996**, *44*, 479-484.
32. Van Raij, B.; Peech, M. In: *The chemistry of soils constituents*, Greenland, D. J.; Hayes, M. H. B. Ed., John Wiley and Sons, N. Y. **1978**, 379-386.