

ADSORPTION DE Pb(II), Cd(II) ET Cu(II) EN SOLUTION PAR LA ZÉOLITE Na-P1

A. Baccouche *, E. Srasra, **, M. El Maaoui *

* *Faculté des Sciences de Tunis, 1060 Tunis, Tunisie.*

** *INRST, Hammam Lif, Tunisie.*

(Soumis en janvier 1998, accepté en octobre 1999)

RESUME: La zéolite Na-P1 obtenue par traitement hydrothermal d'une argile provenant du gisement de Aidoudi (Sud Est Tunisien) a servi comme échangeur de cations pour fixer les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . Les isothermes d'échange ont été tracées à pH 2, 3,5 et 5 pour une température de 25°C, elles ont été interprétées selon le modèle d'adsorption de Langmuir. Les constantes d'équilibres relatives aux échanges entre H^+ , Na^+ et les différents cations métalliques ont été déterminées.

Mots clefs: Zéolite Na-P1, isothermes d'échange, métaux lourds, argile Aidoudi.

ABSTRACT: Zeolite Na-P1 obtained by hydrothermal treatment from Aidoudi clay (south of Tunisia) has been used to adsorb Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions. Isothermal exchange curves have been determined at 25°C and pH 2, 3.5 and 5. They have been interpreted by the Langmuir model. Equilibrium constants related to the exchange of H^+ , Na^+ and the different cations have been determined.

Key words: Na-P1 zeolite, isothermal exchange, heavy metals, Aidoudi clay.

INTRODUCTION

La pollution des milieux aquatiques par les métaux lourds est un problème qui retient de plus en plus l'attention des chercheurs. Ces métaux lourds sont phytotoxiques et dangereux pour la chaîne alimentaire. Les produits testés pour adsorber ces métaux sont à base d'argiles brutes, d'argiles modifiées ou de zéolites.

Dans la première catégorie nous citons la montmorillonite qui a été utilisée pour l'adsorption de Zn^{2+} et Pb^{2+} à 20 et 50°C [1], qui est alors fortement favorisée par rapport à celle des ions Ca^{2+} . Une étude semblable a été effectuée par Gözen Bereket et al [2] en utilisant une bentonite Turque à des températures de 20, 35 et 50°C, elle montre que le maximum d'adsorption est observé à 20°C.

Dans la deuxième catégorie, ce sont les argiles pontées par l'aluminium qui semblent être les plus intéressantes, elles ont été utilisées pour l'adsorption des cations Cd^{2+} et Cu^{2+} [3, 4].

Les zéolites représentent une catégorie très intéressante pour l'adsorption des métaux et ce en raison de leurs capacités d'échanges élevées et de leur disponibilité, de plus elles n'introduisent pas de pollution supplémentaire. Leur utilisation comme échangeurs d'ions a fait l'objet de nombreux travaux. La majorité des études réalisées a été consacrée à l'échange de l'ion Na^+ avec un métal alcalin ou alcalino-terreux. Barrer [5] donne l'ordre suivant représentant la sélectivité de la zéolite Na-P1 vis à vis des éléments alcalins et alcalino-terreux: $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. García Hernández, et al [6] ont étudié l'échange de l'ion Na^+ avec NH_4^+ par la phillipsite qui est une zéolite naturelle, les isothermes d'échanges ont été tracées à des températures égales à 20, 37, et 50°C. L'affinité de la phillipsite vis à vis de plusieurs cations a été classée dans l'ordre suivant $\text{Ba}^{2+} \gg \text{Pb}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} \approx \text{K}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{Li}^+$.

Nous nous sommes intéressés à l'adsorption des métaux lourds par des argiles modifiées en zéolites. Nous avons synthétisé une zéolite Na-P1 à partir de l'argile de Aidoudi (Tunisie). Les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} ont été pris comme représentants des métaux susceptibles de polluer les eaux industrielles.

PARTIE EXPERIMENTALE

La zéolite utilisée est une zéolite Na-P1 obtenue par traitement de l'argile de Aidoudi (Tunisie). Celle ci est une argile interstratifiée illite-smectite naturellement sodique de composition chimique: $\text{SiO}_2 = 54,0\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,38\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6,69\%$; $\text{MgO} = 1,5\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 2,34\%$; $\text{CaO} = 0,2\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,07\%$ et une perte au feu à 1000°C égale à 14,63%.

Le traitement est effectué par une solution de soude 1,5M pendant 24 h [7]. Le produit obtenu a subi une purification par décantation en éliminant la phase supérieure argileuse et la silice déposée. L'analyse chimique nous permet d'attribuer la formule suivante: $0.90\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.0\text{SiO}_2 \cdot 4.3 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.16\text{K}_2\text{O} \cdot 0.05\text{CaO} \cdot 0.10\text{MgO} \cdot 0.27\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Dans le solide final, la phase zéolitique, supposée être représentée par la formule $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.33\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [8, 9] correspond à un pourcentage massique égal à 74 %.

La figure 1 montre le diffractogramme des Rayons X de la zéolite obtenue, celui ci contient les raies situées à 3.16; 7.10; 4.10; 2.67 et 5.01Å. Il est conforme au diffractogramme de la zéolite Na-P1 (8, 9). Il en est de même du spectre IR dont les bandes de vibrations sont : 1100; 1000; 772; 738; 670; 600; et 380 cm^{-1} (figure 2).

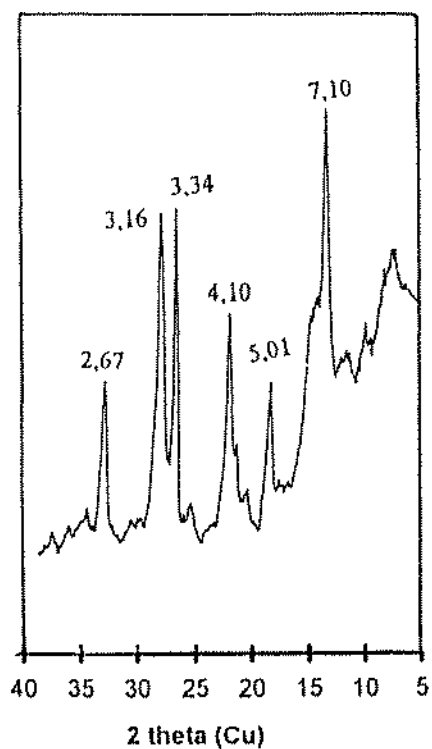


Figure 1: Diffractogramme R.X de la zéolite Na-P1

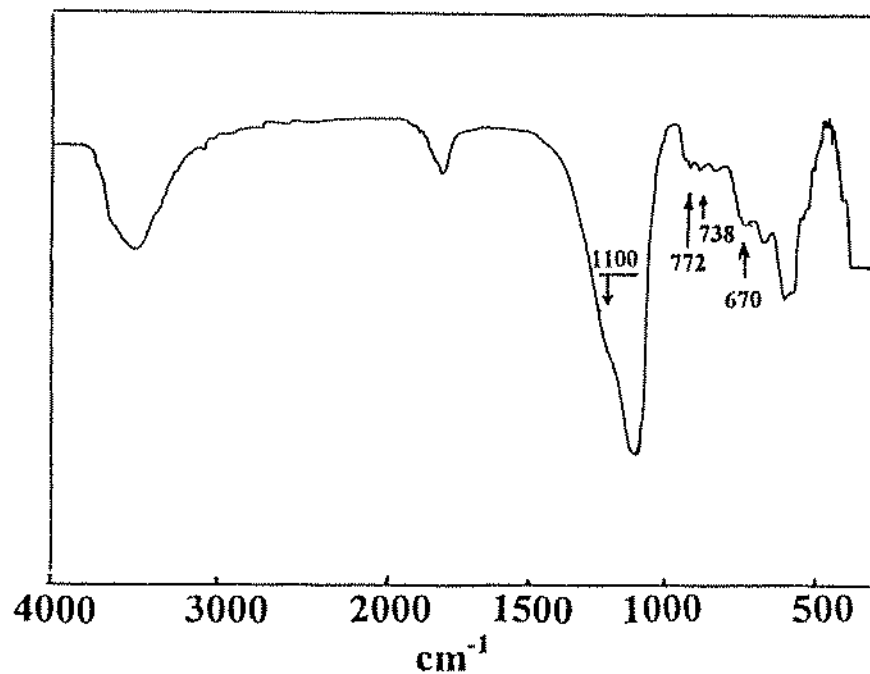


Figure 2: Spectre IR de la zéolite Na-P1

La capacité d'échange à 25°C de la zéolite, après purification, a été mesurée par adsorption de NH_4^+ suivant une méthode décrite par Nelson et Sommers [10]. Sa valeur, ramenée à 100 g d'échantillon calciné, est égale à 395 meq.

Les solutions 10^{-2} M de Pb(II), Cd(II) et Cu(II) ont été préparées par dissolution d'une masse de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau distillée. Le pH est ajusté par addition d'une solution de HNO_3 ou KOH .

L'étude a été menée dans les conditions les plus proches du traitement des eaux industrielles moyennement ou faiblement acides. Ainsi le pH initial a été choisi entre 2 et 5.

100. mg de zéolite sont introduits dans un flacon en polyéthylène avec un volume v ml de la solution mère du cation à adsorber, on complète à 50 ml avec l'eau acidifiée pour obtenir le pH désiré. L'agitation est maintenue pendant 24 h à 25°C puis la solution est centrifugée à 10000 tours/mn pendant 15 mn. Le pH final de la phase liquide est mesuré. Les métaux restant dans la phase aqueuse sont dosés par spectroscopie atomique d'émission à l'aide d'un spectrophotomètre ICP PHILIPS modèle PV 8490 Source Unit. Les ions Na^+ échangés avec les ions métalliques ont été analysés par spectrophotométrie de flamme. Les quantités adsorbées ont été calculées par différence entre les concentrations initiales et celles à l'équilibre.

RESULTATS

1 Etude de l'effet de la concentration du cation

1-1- Isothermes d'adsorption.

Trois séries de courbes ont été effectuées en utilisant différents pH initiaux, pH: 2; 3,5 et 5. Ces pH sont très inférieurs aux pH d'hydrolyse des cations utilisés.

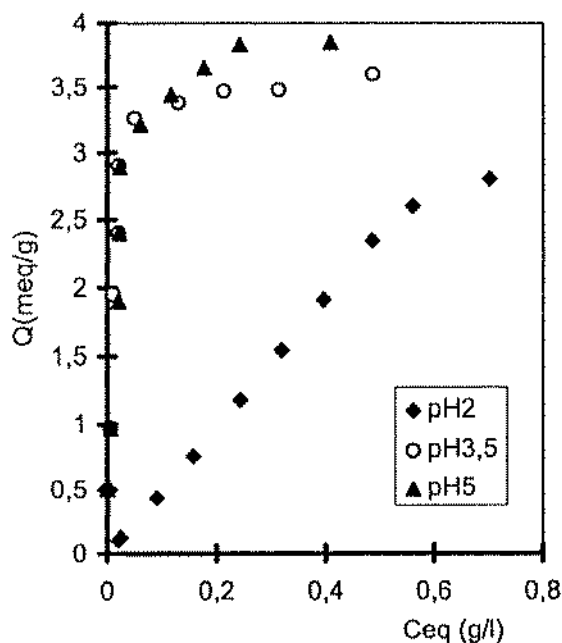


Figure 3: Isothermes d'adsorption du Pb^{2+} par la zéolite Na-P1

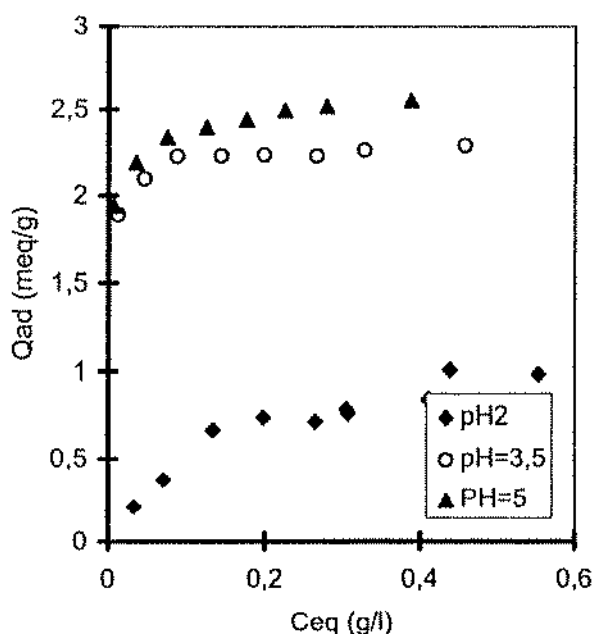


Figure 4: Isothermes d'adsorption du Cd^{2+} par la zéolite Na-P1

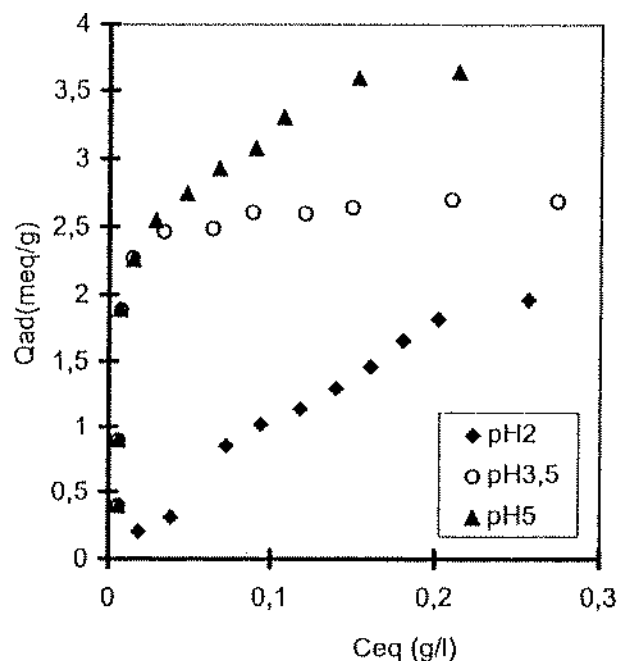


Figure 5: Isothermes d'adsorption du Cu^{2+}
par la zéolite Na-P1

Les figures 3, 4 et 5 donnent les variations de Q en fonction de C , dans lesquelles Q et C représentent respectivement la quantité du métal adsorbé exprimée en meq/g de sorbant et la concentration à l'équilibre du cation restant en g/l. Pour un cation donné, la quantité de métal adsorbée augmente quand on passe de pH2 à pH3,5 puis à pH5 et tend vers des limites d'adsorption qui semblent correspondre à une saturation de la zéolite au pH donné (tableau I).

Cation	pH2	pH3,5	pH5
Pb^{2+}	2.80	3.60	3.85
Cd^{2+}	1.0	2.30	2.60
Cu^{2+}	2.0	2.68	3.65

TABLEAU I: Quantités maximales d'ions métalliques, en meq/g, pouvant être adsorbées pour un pH initial donné.

On voit que pour un pH initial égal à 3,5 ou 5, et pour les trois cations étudiés, la forme des isothermes d'adsorption des ions est du type H d'après la classification de Gilles et al [11]. Dans ce type d'isothermes, les courbes d'adsorption sont tangentes à l'axe des ordonnées, les cations commencent alors par être totalement adsorbés. Ce cas dénote une grande affinité de la surface envers le cation.

Cependant pour les solutions ayant un pH initial égal à 2, les isothermes d'adsorption des cations étudiés sont du type L. Cette forme correspond à une pente à l'origine ayant une valeur finie, ceci veut dire que même en présence de faibles quantités d'ions, les cations ne sont pas totalement adsorbés. La pente à l'origine, qui représente le rapport entre la quantité adsorbée sur la quantité d'ions qui reste en solution, traduit l'affinité de la surface vis à vis du cation. Plus la pente à l'origine est faible, plus l'affinité de la surface vis à vis du cation est modérée.

Le fait que la forme L apparaisse à des pH faibles peut s'expliquer par la réduction des sites disponibles sur la surface du solide, en effet une partie de ces sites est alors occupée par H^+ , ce point fera l'objet d'une discussion au paragraphe 2.

1-2- Interprétation des résultats selon le modèle de Langmuir

Les résultats observés peuvent être représentés par les isothermes d'adsorption de Langmuir. Les équations utilisées sont alors les suivantes:

$$\frac{c}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} c$$

dans laquelle x/m représente la quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant, elle est exprimée en g/g. C la concentration de la solution à l'équilibre exprimée en g/L, a et b sont les constantes de Langmuir. Elles sont déterminées à partir de la courbe expérimentale.

A 25°C et pour les pH initiaux de 2 ; 3,5 et 5 les isothermes de Langmuir sont données sur les figures (6, 7 et 8). Nous donnons dans le tableau II les valeurs des constantes a et b , ainsi que le coefficient de corrélation R^2 , pour les trois cations étudiés à différents pH.

	Pb ²⁺			Cd ²⁺			Cu ²⁺		
pH	2	3.5	5	2	3.5	5	2	3.5	5
a (L/g)	3.1	25.5	44.6	-	21.4	10.8	-	13.2	7.8
b (L/g)	11.0	57.3	117.5	-	147.6	97.4	-	149.9	64.5
R ²	0.976	0.997	0.999	-	0.999	0.995	-	0.997	0.991

TABLEAU II: Coefficients de Langmuir a et b pour l'adsorption de Pb²⁺, Cd²⁺ et Cu²⁺, par la zéolite Na-PI

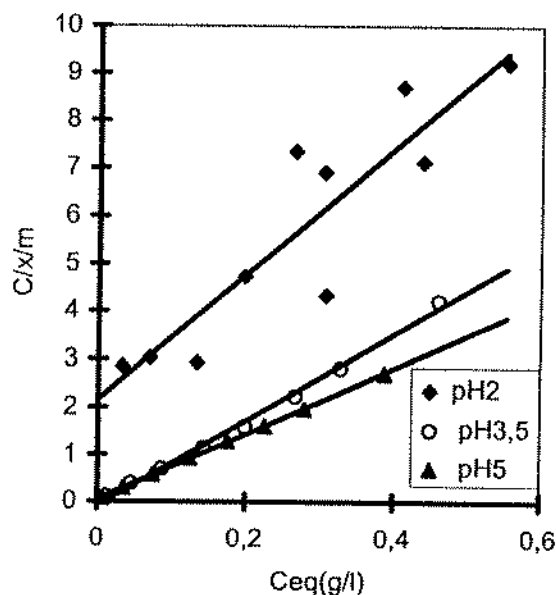
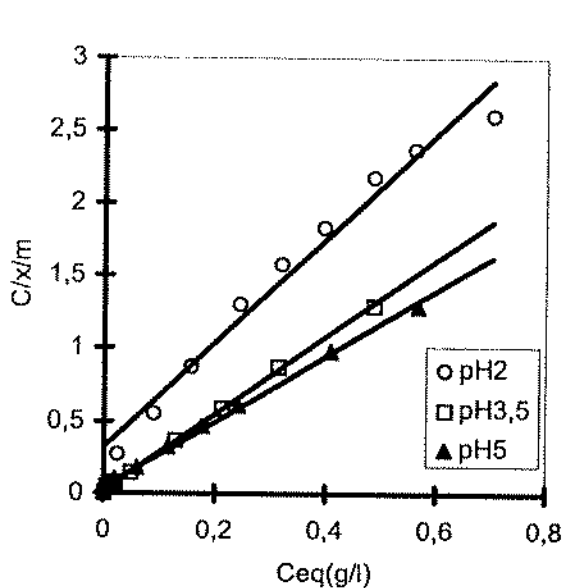


Figure 6: Isothermes de Langmuir d'adsorption de Pb²⁺ Figure 7: Isothermes de Langmuir d'adsorption de Cd²⁺

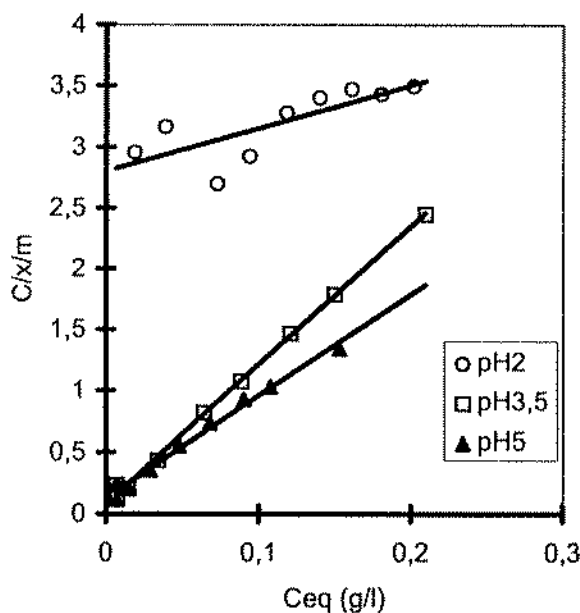


Figure 8: Isothermes de Langmuir d'adsorption de Cu²⁺

Pour les solutions faiblement acides pH = (3.5 et 5) les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.99 montrant que le modèle de Langmuir s'applique bien au système, par contre pour des solutions acides (pH=2), ce modèle ne s'applique pas à Cd²⁺ et Cu²⁺, en revanche pour l'ion Pb²⁺, la droite trouvée à ce pH est acceptable (Coefficient de corrélation R²=0.976).

Le fait que l'équation de Langmuir s'applique pour Pb²⁺ à pH 2 montre que le couple zéolite Na-P1- Pb²⁺ présente un comportement particulier.

L'adsorption des ions Pb^{2+} sur la surface de la zéolite est faiblement affectée par la présence des ions H^+ . Ceci est conforme aux résultats donnés par García Hernández et al [6] qui ont souligné la grande affinité de la phillipsite vis à vis de l'ion Pb^{2+} . Or la phillipsite est une zéolite naturelle qui présente à peu près les mêmes pics de diffraction RX que la zéolite Na-P1 [12].

L'adsorption de Cd^{2+} et Cu^{2+} à $pH=2$ sur la zéolite Na-P1 peut être décrite par le modèle empirique de Freundlich:

$$\frac{x}{m} = K C^n$$

ou $\frac{x}{m}$ représente la quantité de métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et C représente la concentration à l'équilibre du cation M^{2+} exprimée en g/L, K et n sont les constantes de Freundlich.

Les figures 7a et 8a représentent respectivement les isothermes d'adsorption selon Freundlich des cations Cd^{2+} et Cu^{2+} . Le tableau III donne les valeurs des constantes K et n.

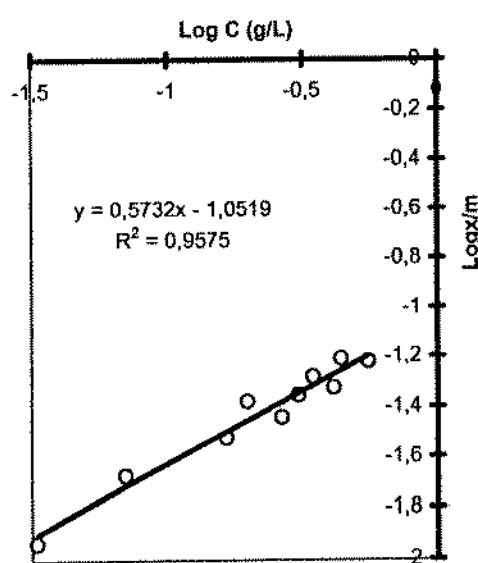


Figure 7a: Isothermes de Freundlich
d'adsorption de Cd^{2+} à $pH=2$

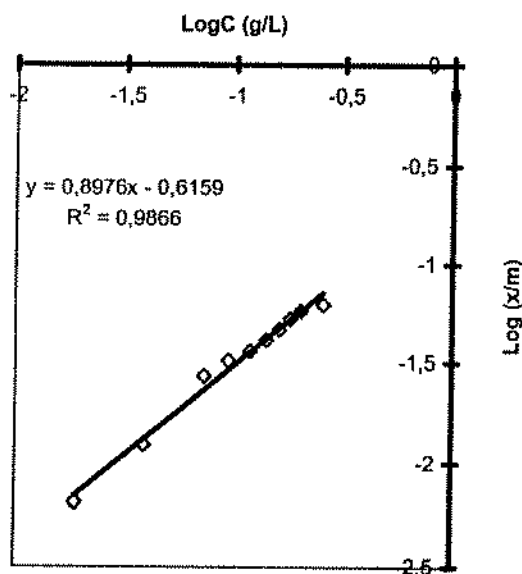


Figure 8a: Isothermes de Freundlich
d'adsorption de Cu^{2+} à $pH=2$

Cation	Cd^{2+}	Cu^{2+}
K	0,1	0,24
n	0,57	0,89

Tableau III : Valeur des constantes K et n de Freundlich relatives à l'adsorption de Cd^{2+} et Cu^{2+} sur la zéolite Na-P1 à $pH=2$.

2 - Etude de l'effet du pH de la solution

Afin de déterminer l'effet du pH sur les phénomènes d'échange, nous avons choisi une concentration initiale en ion M^{2+} égale à $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, c'est la teneur la plus faible qui permet une saturation de la zéolite à tous les pH étudiés et ce pour les conditions de manipulations choisies (masse de zéolite = 100 mg et volume de la solution = 50 mL),

Les trois équilibres qui peuvent s'établir sont les suivants:



Dans ces équations Na-P1 représente la zéolite sodique du départ, H-P1 la zéolite acide et M-(P1)_2 le solide dans lequel le métal M^{2+} remplace Na^+ ou H^+ . Les composés solides sont soulignés

En absence de tout ion métallique, la zéolite sodique établit dans l'eau acidifiée l'équilibre (1). Sur la figure 9 on représente la variation du taux de conversion de la zéolite Na-P1 en zéolite H-P1. Moyennant un changement d'unités, cette figure permet de suivre la variation de la concentration de Na^+ libéré en fonction du pH, puisque chaque Na^+ libéré correspond à la formation d'une zéolite H-P1.

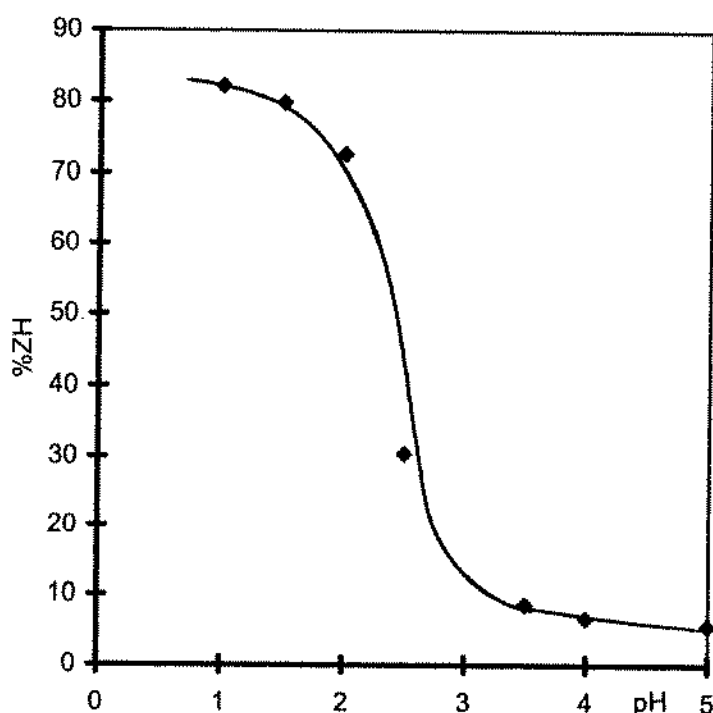


Figure 9: Taux de conversion de la zéolite Na-P1 en zéolite H-P1

L'équilibre (1) permet de définir une constante K_1 selon la relation :

$$K_1 = \frac{(\text{Na}^+)^2}{(\text{H}^+)^2}$$

La variation de $\log(C_{\text{Na}^+})$ en fonction du pH est linéaire, d'équation $\log C_{\text{Na}^+} = -\text{pH} + \frac{1}{2} \log K_1$. La figure 10 montre que ceci est vérifié, l'ordonnée à l'origine de la droite est égale à $\log K_1$ on obtient : $K_1 = 2,0 \cdot 10^{-3}$

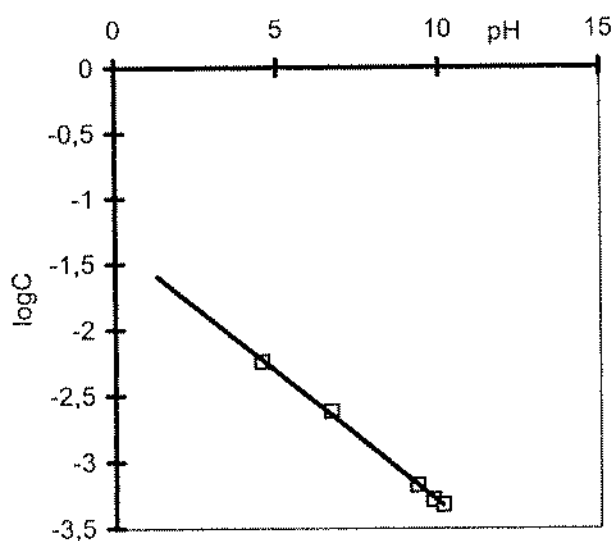


Figure 10: Variation de $\log(C_{\text{Na}^+})$ en fonction du pH

En présence des ions M^{2+} et en milieu acide, ($\text{pH} = 2$), les ions H^+ , prédominant dans le système, transforment la zéolite Na-P1 en zéolite H-P1, l'équilibre (1) devient totalement déplacé vers la formation de la zéolite H-P1, l'adsorption est régie par l'équilibre (2).

$$K_2 = \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{M}^{2+})}$$

Soit l'équation $\log(\text{M}^{2+}) = -2 \text{pH} + \log K_2$

Cet équilibre n'a été défini que pour l'intervalle $\text{pH} = 1$ à $\text{pH} = 2,5$. On voit que pour cette zone, la courbe $\log(\text{M}^{2+})$ en fonction du pH est une droite, voir figures 11, 12 et 13. Quand on dépasse ce pH, on perd la linéarité puisque le système devient régi par l'équilibre (3). Les constantes K_2 correspondant à l'adsorption de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} en milieu acide sont données dans le tableau IV.

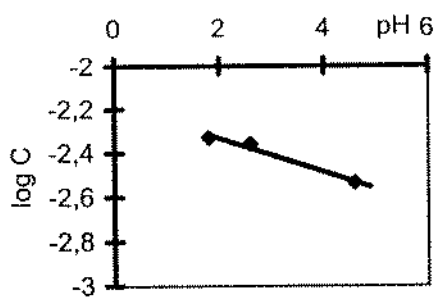


Figure 11: $\text{LogPb}^{2+} = f(\text{pH})$

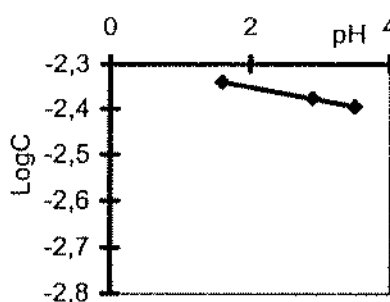


Figure 12: $\text{LogCd}^{2+} = f(\text{pH})$

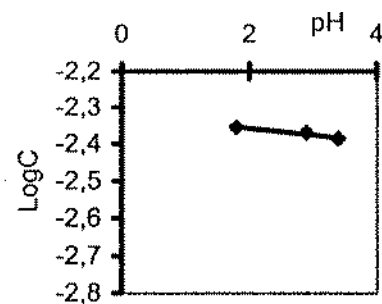


Figure 13: $\text{LogCu}^{2+} = f(\text{pH})$

M^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}
K_2	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
K_3	0,03	0,02	0,017

TABLEAU IV: Les constantes K_2 et K_3 correspondant à l'adsorption de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} par la zeolite Na-P1

Quand le pH initial est compris entre 3,5 et 5, la zéolite Na-P reste pratiquement intacte, très peu de zéolite H-P est formée, l'échange cationique est régi par l'équilibre (3) dont la constante K_3 est:

$$K_3 = \frac{(\text{Na}^+)^2}{(\text{M}^{2+})}$$

Les constantes K_3 pour chaque cation sont données dans le tableau IV.

3- Pourcentage de saturation de la zéolite par les cations Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+}

La zéolite utilisée présente une capacité d'échange cationique voisine de 395 meq/100 g, un calcul peut être effectué pour déterminer le pourcentage de saturation de celle-ci par les ions métalliques. On donne sur la figure 14 la variation du taux de saturation de la zéolite par les cations Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} en fonction du pH initial. Ce taux représente, la quantité maximale de métal adsorbé à un pH donné, exprimée en meq/100 g, rapportée à la capacité d'échange.

On constate qu'à partir d'un pH égal à 4 les courbes tendent vers des asymptotes représentant le pourcentage maximal de saturation de la zéolite par les cations métalliques étudiés, les valeurs trouvées sont égales à 94,2, 85 et 81,2% respectivement pour les cations Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} .

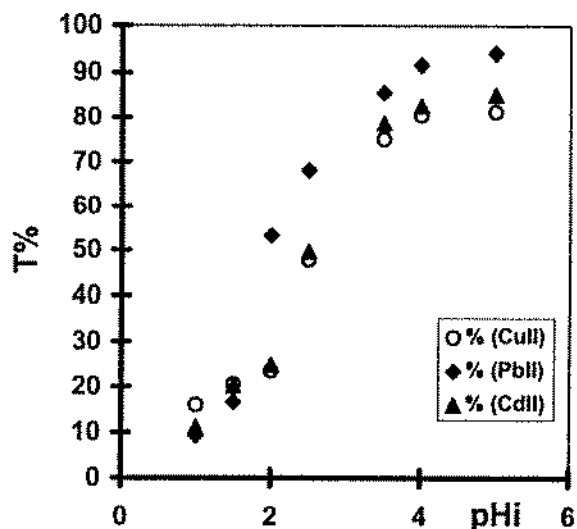


Figure 14: Variation du taux de saturation de la zéolite par les cations Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} en fonction du pH initial

Ces valeurs, qui ne sont pas très éloignées l'une de l'autre, traduisent quand même une meilleure affinité de la zéolite vis à vis de Pb^{2+} que vis à vis de Cd^{2+} ou Cu^{2+} .

Godfrin et al [13] ont étudié l'adsorption du cuivre et du zinc sur les sols, ils indiquent que le pH est une variable importante dans l'étude de la sélectivité. Plusieurs travaux [14,15] ont montré que l'affinité des métaux lourds pour les substrats varie dans le même ordre que la première constante d'hydrolyse des cations. On voit que ceci est vérifié, en effet, le plomb, dont la constante d'hydrolyse est égale à $10^{-7,7}$ est plus adsorbé que le cadmium et le cuivre dont les premières constantes d'hydrolyse sont voisines de 10^{-9} [16].

CONCLUSION

Le traitement hydrothermal d'une argile provenant du gisement de Aidoudi (Sud Tunisien) avec une solution NaOH 1,5M pendant 24 H permet l'obtention d'une zéolite Na-P1, celle-ci a servi comme échangeur de cations pour fixer les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . L'échange a été étudié à trois pH différents montrant que le maximum d'adsorption est obtenu à pH 5. A ce pH la zéolite obtenue peut atteindre un taux de saturation égal à 94,2%, 85 et 81,2 respectivement pour Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . Pour des solutions faiblement acides l'adsorption est régie par le modèle de Langmuir. Pour, pH=2, seul le l'ion Pb^{2+} obéit à ce modèle.

Les constantes d'équilibre pour un échange entre H^+ et Na^+ , et entre Na^+ et les différents cations métalliques peuvent être déterminées pour des intervalles de pH donnés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Auboiron, M., Baillif, P., Touray, J.C., Bergaya, F., Fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: Preliminary results. *Appl. Clay Sci.*, 1996, 11, 117-126.
- [2] Gözen Berket., Ayse Zehra Aroguz.,and Mustafa Zafrer Özel. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II),and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite *J. Coll. Interface Sci.*, 1997, 187,338-343.
- [3] Mrad. I. Fixation des métaux polluants (Cd et Cu) par emploi de montmorillonites à piliers aluminiques. Thèse de doctorat, Université Tunis II 1997.
- [4] Bargaoui, L. Thèse de Doctorat, Paris VI 1994
- [5] Barrer, R.M and Munday, B. M., Cation Exchange Reaction Na-P. *J. Chem. Soc. (A)*. 1971, 2909 - 2914.
- [6] Garcia Hernández, J.E., Diaz Diaz, R., Notario del Pino, J.S. and González Martín, M. M., NH_4^+ - Na^+ -exchange and NH_4^+ -release studies in natural phillipsite. *Appl. Clay Sci.*, 1994 , 9,129-137.
- [7] Baccouche, A., Srasra, E., EL Maaoui, M., Preparation of Na-P1 and sodalite octahydrate zeolites from interstratified illite-smectite. *Appl. Clay Sci* ,1998 , 13,255-273.
- [8] Breck, D. W.,. Zeolite Molecular Sieves. Wiley, New York, 1974.
- [9] Baerlocher, Ch., Meier, W.M., The crystal structure of synthetic zeolite Na-P1, and isotype of gismondine. *Z. Kristallogr.* 1972, 135, 339-354.
- [10] Nelson, D.W., Sommers, L.E., Total nitrogen analysis for soil. *J. Assoc. Anal. Chem.* 1980, 63, 770-778.
- [11] Giles, C. H., Mac Ewan, T. H., Nakhwa, S. N., and Smith , D. Studies in Adsorption. Part XI*. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Use in Diagnostic of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids . *J. Chem Soc* 1960, 3973-3993.
- [12] Shin-Jyung Kang, Kazuhiko Egashira, Akira Yoshida . Transformation of a low-grade Korean natural zeolite to high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide. *Appl. Clay Sci.*, 1998, 13: 117-135.
- [13] Godfrin, J. M., Cloos, P., Van Bladel , R . Sélectivité des échanges ioniques Ca-Cu et Ca-Zn dans quelques sols Belges. *Pedologie*, 1989, XXXIX (1), p 89-110.
- [14] Abd-Elfattah, A. et Wada, K.,. Adsorption of Pb. Cu. Co. by soils that differ in cation exchange materials. *J. Soil . Sci.* 1981, 32: 271-283.
- [15] Elliot , H.A., Liberati, M.R. et Huang, C.P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. environ. Qual.*, 1986, 15: 214-219.
- [16] Charles, F. Base, Jr . Robert, E. Mesmer. The hydrolysis of cations. *A wiley-Interscience publication New York*.

