

ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS) EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POROSOS A PARTIR DE ARCILLAS NATURALES

THE X-RAY PHOTOELECTRONIC SPECTROSCOPY (XPS) IN THE CHARACTERIZATION OF POROUS MATERIALS FROM NATURAL CLAYS

S. Spagnotto*, C. Solar, M.S. Nazzarro, K. Sapag

Instituto de Física Aplicada (INFAP) – CONICET. Departamento de Física-Universidad Nacional de San Luis
Ejército de los Andes 950 - (5700) -San Luis - Argentina
e-mail: slpagno@unsl.edu.ar

El desarrollo de nuevos materiales que presenten características físico-químicas adecuadas para ser utilizados en adsorción y catálisis es un tema de interés actual. Entre estos materiales se encuentran las arcillas pilareadas (PILCs), las que se obtienen mediante la sustitución de los cationes intercambiables e interlaminares de las arcillas tipo esmectita, por grandes oligocaciones de metales, fácilmente hidrolizables, los que son anclados entre las láminas por efecto térmico. Esta modificación de la arcillas naturales producen una serie de cambios texturales y estructurales que generalmente mejoran sus propiedades como adsorbentes y catalizadores para determinadas aplicaciones.

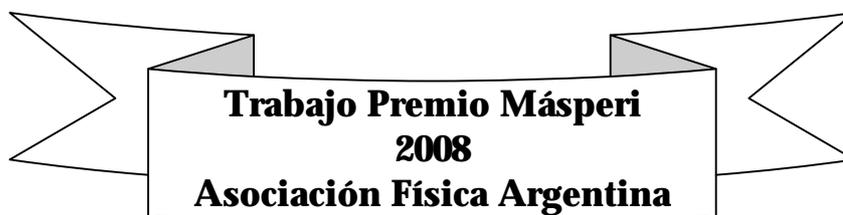
En este trabajo se presenta la caracterización de PILCs de aluminio sintetizados en el laboratorio, utilizando como material de partida arcilla natural de la provincia de San Juan, Argentina. Teniendo en cuenta los resultados de caracterización con las técnicas habituales utilizadas para seguir el proceso de síntesis como DRX, ATG, ATD, Adsorción-Desorción de N₂ y Espectroscopía IR, se utiliza una técnica específicamente superficial como lo es la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X, obteniendo información adicional del proceso de síntesis, mostrando el potencial de esta técnica en la caracterización de estos materiales.

Palabras Claves: XPS, montmorillonita, arcillas pilareadas, cationes de intercambio.

The development of new materials with specific physico-chemical characteristics to be used in adsorption and catalysis is a subject of interest nowadays. Among these materials are the pillared clays (PILCs) that are obtained by the substitution of the interchangeable and interlayered cations in the smectites for easily hydrolyzable big metal oligocations, which are anchored between the layers by thermal effect. This modification of the natural clays produces a series of textural and structural changes that usually improve their properties as adsorbents and catalysts to certain applications.

In this work it is introduced the characterization of the aluminum PILCs synthesized in the laboratory, using a natural clay from the province of San Juan, Argentina as the former material. Taking into account the results obtained with the standard techniques utilized to follow the synthesis process, as DRX, ATG, ATD, N₂ adsorption-desorption and IR spectroscopy, it is used a specifically superficial technique -the X-Ray photoelectron spectroscopy- to obtain additional information about the synthesis process, which demonstrate the potential of this technique for the characterization of these materials.

Key Words: XPS, montmorillonite, pillared clays, exchangeable cations



I. INTRODUCCIÓN

La síntesis y caracterización de nuevos materiales con aplicaciones específicas en procesos vinculados con distintas problemáticas como la medioambiental, energética y farmacéutica, es un tema de creciente interés en la actualidad. Dentro de estas áreas los procesos más escogidos son la Adsorción y Catálisis, donde el desarrollo superficial de los materiales a utilizar es uno de los objetivos. Se han estudiado diversos materiales para estas aplicaciones, donde los materiales porosos juegan un importante rol, ya que además de presentar mayor superficie específica, pueden producir selectividades de tamaño, además de mejorar el rendimiento por la presencia de fases activas específicas confinadas en los poros. Dentro de estos materiales se encuentran las arcillas naturales, que presentan la característica de ser abundantes y de bajo costo, además de presentar propiedades interesantes, con la posibilidad de mejorarlas. Los procesos de modificación de arcillas naturales como la montmorillonita, mediante introducción de "pilares" entre sus láminas, tiene como principal objetivo la obtención de un mayor espaciado basal, regido por el tamaño del catión elegido como pilar, a fin de que se exponga la mayor superficie interna posible de la arcilla [1]. Las arcillas pilareadas se consiguen por intercambio de los cationes naturales de las arcillas por grandes oligocaciones metálicas que se introducen en el espacio interlamina y que impiden el colapso de las láminas cuando son calentadas a temperaturas del orden de 500°C [2]. Estos materiales obtenidos se denominan arcillas pilareadas, PILCs ("Pillared Interlayer Clays") y forman parte de los llamados tamices moleculares, o sea que tienen la propiedad de separar sustancias químicas de acuerdo a su tamaño [3]. Cuando se intercala el oligómero a la arcilla, el espaciado interlamina aumenta y con un adecuado tratamiento térmico este oligómero pasa a ser un compuesto estable a alta temperatura, y el espaciado interlamina es mayor que el del material de partida. Los cationes que comúnmente se utilizan son polihidróxidos provenientes de iones metálicos, que presentan en disolución características favorables para la hidrólisis. Uno de los oligómeros más estudiados en la bibliografía para intercalar en las arcillas es el que presenta en solución el ión $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (en resumen Al_{13}), que es un catión tipo Keggin. Las ventajas que presentan los PILCs son múltiples: son sencillas de preparar; es decir, sus condiciones de preparación no son críticas; no requieren extremos cuidados, ni reactivos costosos, en síntesis son materiales potencialmente interesantes para ser producidos a escala industrial; además poseen la ventaja adicional de que se parte de un material natural, abundante y económico [4].

La técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), también conocida por ESCA, es una de las principales técnicas de análisis superficial de materiales ya que permite obtener información sobre la composición elemental en la superficie de la muestra y además, sobre el estado químico de dichos elementos. El uso de esta técnica no es habitual en el estudio de

estos materiales, pero puede dar información necesaria para completar y comprender los resultados obtenidos mediante otras técnicas experimentales como Fluorescencia de Rayos X, Difracción de Rayos X, Análisis Térmicos Programados, (de reducción, de pérdida de peso y de cambios energéticos), Sorptometría de N_2 y Espectroscopía de Infrarrojo.

En este trabajo, se presenta los resultados de caracterización mediante la espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X, de una arcilla natural, y varias pilareadas con aluminio, proporcionando información de compuestos superficiales que permiten inferir lo que sucede en el bulk, complementando lo obtenido por otras técnicas.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Métodos y Técnicas.

El estudio estructural y mineral fue realizado con la técnica de difracción de Rayos X (DRX) en un difractómetro RIGAKU GEIGERFLEX con ánodo de Cu y filtro de Ni. Los grupos superficiales y la información adicional de la estructura, se obtuvo por espectroscopía de Infrarrojo, realizada con un equipo Nicolet Protégé 460, provisto de un beamsplitter (divisor de haz) de CsI en el rango comprendido entre 4000 y 225cm^{-1} , usando pastillas delgadas de KBr (grado espectroscópico) con 1% de muestra. Los análisis térmicos diferenciales (ATD) y los termogravimétricos (ATG) se realizaron en los equipos DTA 50 de Shimadzu y TGA 51 de Shimadzu, respectivamente, con las siguientes condiciones de trabajo: velocidad de calentamiento $10^\circ/\text{min}$, partiendo de temperatura ambiente y hasta 900°C y en una atmósfera de aire. Para el análisis textural de las muestras, se hicieron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno con un equipo AUTOSORB-1MP. Las muestras fueron previamente desgasadas a 250°C durante aproximadamente 12 hs. y el estudio se realizó a temperatura de nitrógeno líquido, 77K (-196°C). Los análisis químicos elemental se realizaron en un equipo de Absorción Atómica Metrolab 315 aa/ae y en un espectrómetro de inducción por plasma (ICP) Baird 2070.

Los análisis por espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), se realizaron en un equipo de Ultra Alto Vacío, Vacuum Generation Microtech System. El ánodo de la fuente de Rayos X elegido fue el Mg con su pico energético $K\alpha$ de 1263.6 eV . La presión durante el análisis fue de aproximadamente 1×10^{-9} Torr. El analizador hemisférico funcionó con una energía de paso constante de 20, 25 y 100 eV . La energía de enlace fue referida al Al 2p de $74,7\text{ eV}$ y al Si 2p de $102,8\text{ eV}$ [5,6,7,8].

Material de partida.

Para este trabajo se utilizó una bentonita de la provincia de San Juan, Argentina, denominada SGA [9]. Utilizando las técnicas descriptas se obtuvo las siguientes características para la SGA: Superficie específica obtenida por el método BET, $S_{\text{BET}}=40\text{m}^2/\text{g}$; capacidad de intercambio iónico (CEC)= $1,80\text{meq.g}^{-1}$,

volumen de microporos $V_{\mu} = 0.0061 \text{ cm}^3/\text{g}$; volumen total de poros $V_T = 0.0908 \text{ cm}^3/\text{g}$, distancia interplanar $d_{001} = 12.58 \text{ \AA}$; y la siguiente composición mineralógica aproximada: montmorillonita (85%), cuarzo (10%) y feldespato (5%). La fórmula estructural aproximada de la montmorillonita determinada por análisis químico es:



Donde IV y VI está referido al número de coordinación en la posición tetraédrica y octaédrica respectivamente y M corresponde a los cationes de intercambio detectados en este material, que en este caso son: Na, Mg, Ca y K, en ese orden de abundancia.

Síntesis del PILCs.

El oligocación de aluminio se preparó a partir de una solución 0,2 M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una solución 0,5M de NaOH con diferentes relaciones de basicidad $\text{OH}/\text{Al} = 1; 1,5; 2 \text{ y } 2,5$. Se dejó envejecer por 12 horas y luego se incorporó gota a gota a la suspensión de arcilla al 5%. La cantidad del oligocación incorporada tenía una relación de 20 meq de Al/g de arcilla. Las muestras fueron lavadas en membrana de diálisis, secadas a 60°C , nombradas *All Seca*; *All,5 Seca*; *Al2 Seca* y *Al2,5 Seca*. Finalmente se calcinaron a 500°C durante una hora a una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$, denominándose: *Pilc Al 1*, *Pilc Al 1,5*, *Pilc Al 2* y *Pilc Al 2,5*, respectivamente

En la Tabla 1, se muestran las características principales obtenidas de las muestras en cuestión, donde se destaca que después del pilareado, el espaciado basal ha aumentado del orden de 5 Å, la superficie específica aumentó hasta 10 veces y el volumen de microporos hasta 15 veces. El volumen total de poros apenas se duplicó, dando cuenta que el aumento es fundamentalmente en la zona microporosa, o sea poros menores de 20 Å.

Muestras	d_{001} (Å)	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\mu\text{poros}}$ (cm^3/g)	V_T (P/P _o) (cm^3/g)
SGA	12,6	34	0,0061	0,0908
Pilc Al 1	14,3	144	0,0483	0,0933
Pilc Al 1,5	17,6	239	0,0836	0,1336
Pilc Al 2	17,75	250	0,0885	0,1556
Pilc Al 2,5	17,6	345	0,0938	0,1955

Tabla 1: Características de la muestras

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Basados en los materiales presentados y caracterizados por distintas técnicas se realizaron estudios complementarios con XPS.

En primer lugar se realizó el estudio de la arcilla natural para identificar los elementos presentes, sabiendo a priori que los más habituales son: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti y H.

En la Figura 1, se muestra el espectro general de XPS de la arcilla natural, la calcinada y la PILC Al 2.

Se encontró que en la arcilla natural no había presencia de Fe ni de Ti. Sin embargo en los análisis químicos se encontró Fe, no así Ti, esto se puede explicar por el hecho de que el Fe presente está en muy poca cantidad y formando la estructura del material.

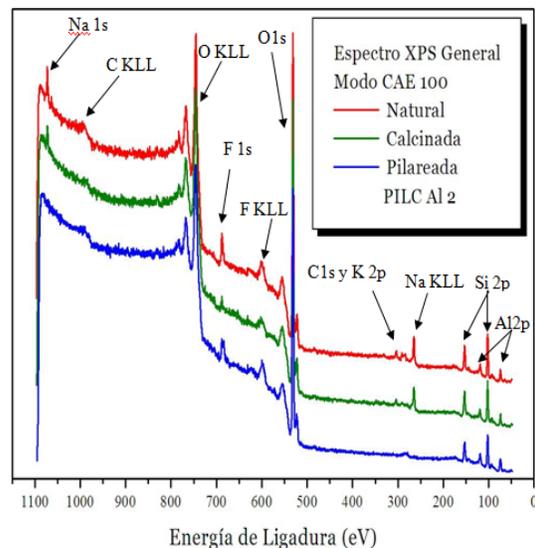


Figura 1: Espectro general de a) arcilla natural, b) arcilla natural calcinada y c) arcilla pilareada con Al, PILC Al 2.

A fin de comparar con la muestra natural y las pilareadas se preparó una arcilla natural calcinada a 500°C , intentando visualizar algún cambio debido a la pérdida de agua

Los elementos K, Na, Ca y Mg se identificaron con la técnica de XPS en la arcilla natural, calcinada y en las pilareadas. Todos estos elementos pueden estar como cationes de intercambio aunque el Mg también puede formar parte de la estructura. Además, se identificaron el Si y el Al. Se realizaron espectros detallados intentando dilucidar si los cationes se detectaban después del proceso de pilarización, por lo que se realizaron espectros con una energía de paso de 100 eV. El efecto de carga fue eliminado usando el pico del Si 2p ya que éste no presenta dos estados de oxidación y es bastante intenso. Se tomó el pico del Si 2p al inicio y al final del experimento para ver la acumulación de cargas durante la medición y de ambos resultados se hizo un promedio con el que se corrigieron las energías de ligadura. En promedio, las correcciones de todas las arcillas PILC Al fueron cercanas a -5 eV. El pico del C 1s, utilizado habitualmente para calibrar, no tiene intensidad considerable en las arcillas pilareadas como para ser utilizado en la calibración.

Estudio de los espectros detallados

La estructura cristalina de las arcillas está constituida principalmente por dos unidades: una de ellas son tetraedros de coordinación con el Si en el centro y cuatro oxígenos en cada uno de sus vértices y la otra, son octaedros donde generalmente se aloja Al en su centro. En estas dos capas, pueden aparecer sustituciones isomórficas, generalmente por elementos

de menor coordinación, quedando cargas netas negativas descompensadas. De los análisis químicos, concluimos que el Al de la capa octaédrica presenta sustituciones con Mg, Mn, y Fe y en la tetraédrica el Si presenta sustituciones con Al. Estas descompensaciones son la causa por la que aparecen los cationes de cambio, que se sitúan entre las láminas, siendo en nuestro caso Na, K, Ca y Mg mayoritariamente. Algunos de ellos son fácilmente intercambiables por otros cationes y es lo que se aprovecha para la formación de las arcillas pilareadas.

Por lo tanto, se realizaron espectros de estos elementos, para visualizar el proceso de modificación de las arcillas.

Calcio

En la Figura 2 se muestran los espectros del Ca 2p de la arcilla natural, de la arcilla calcinada y de la arcilla pilareada PILC Al 2.

Se ve claramente que en la arcilla natural y en la calcinada que el Ca está presente. De la Figura se puede observar un pequeño aumento de Ca en la muestra calcinada, lo que puede ser consecuente con el proceso de calcinación, donde al eliminar el agua aparece un aumento relativo en la concentración del elemento. En la arcilla pilareada, PILC Al 2, en cambio, la señal del pico fotoelectrónico de calcio Ca 2p desaparece en el ruido de fondo. Esto mismo sucede para toda la serie de arcillas pilareadas. Esto es factible y sugiere que el Ca ha sido fácilmente intercambiado por lo oligocaciones de Al.

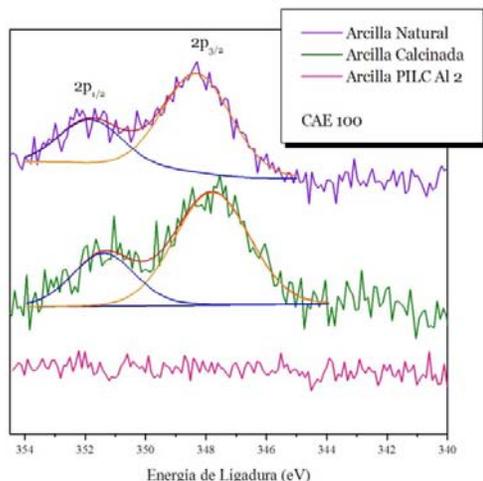


Figura 2: Espectro del Ca 2p de la arcilla natural, calcinada y de la arcilla pilareada PILC Al 2.

Sodio

En la Figura 3, se muestran los espectros XPS de la señal de Na 1s, para la arcilla natural y la pilareada PILC Al 2.

Sabemos que la muestra posee potasio como catión de cambio ubicado interlaminaarmente pero además posee potasio que forma feldespato (10,3%), otro mineral que se encuentra presente a modo de contaminación. El feldespato permanece inalterado en el

proceso de pilarización por lo que se esperaba encontrar un resto de K aún cuando desaparezcan los demás cationes de cambio.

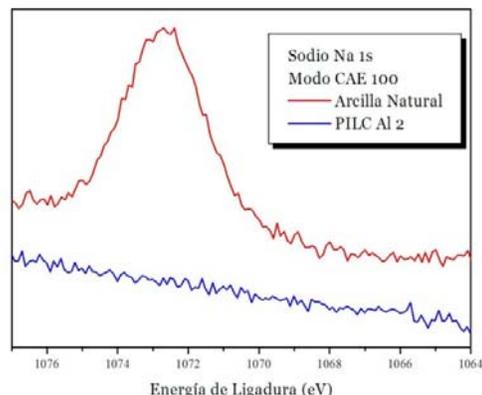


Figura 3: Espectros XPS del pico fotoelectrónico del Na 1s.

Al igual que en la señal del calcio, la arcilla natural muestra la presencia de sodio pero en todo el resto de la serie de arcillas pilareadas con Al la señal del pico fotoelectrónico de calcio Na 1s desaparece en el ruido de fondo. Esto se debe a que estos cationes de cambio también son reemplazados por los de Al.

La arcilla calcinada a 500° C, no presentada, también presenta un leve aumento, como en el caso del calcio, atribuido al efecto de deshidratación.

Potasio

En la Figura 4, se muestran los espectros del K 2p. Su presencia es notable en la arcilla natural, donde su pico fotoelectrónico K 2p se superpone al del carbono C 1s pero pueden ser separados fácilmente ya que las cimas están bien diferenciadas.

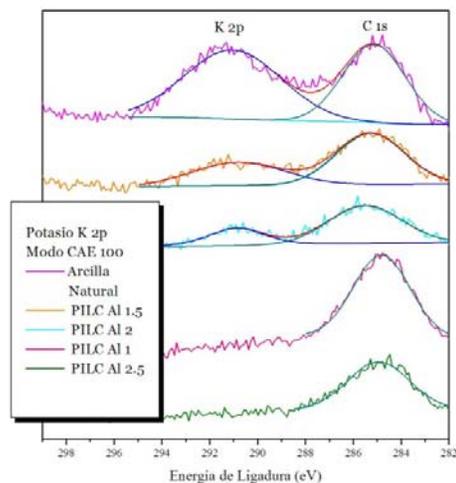


Figura 4: Espectros XPS del pico fotoelectrónico K 2p.

Además, en los espectros de la Figura 4, se visualiza algo interesante, el pico del K no disminuye progresivamente con la pilarización sino que sigue un comportamiento no esperable. Vemos que hay mayor concentración de K en las Arcillas Pilareadas PILC AL

1.5 y 2 y mucho menos, incluso no se detecta en las PILC Al 1 y 2.5. Molinard [10], estudiando las especies catiónicas de Al que se producen en función de la relación de basicidad, encontró que para las relaciones OH/Al igual a 1, aparecen especies monoméricas y poliméricas de Al en igual cantidad, a un pH cercano a 3,8, las que pueden ser fácilmente intercambiadas. Para OH/Al creciente a partir de 1,5 empiezan a disminuir las especies monoméricas y a crecer las poliméricas mientras el pH de la solución crece. De esta manera, podemos suponer que donde se produce un intercambio total de los cationes de K es para los dos extremos de basicidad. Para la menor basicidad (OH/Al=1), donde el pH de la solución es cercano a 3,5, se debe fundamentalmente a especies monoméricas, en cambio para la más alta basicidad (OH/Al=2) donde el pH de la solución es cercano a 5, es debido a especies poliméricas.

Magnesio

En la Figura 5, se muestran los espectros XPS del Mg 2p de las muestras estudiadas.

Se observa que las arcillas natural y calcinada, presentan espectros similares, como es de esperar, pero su cantidad disminuye para los materiales pilareados, con un muy leve aumento para la calcinada.

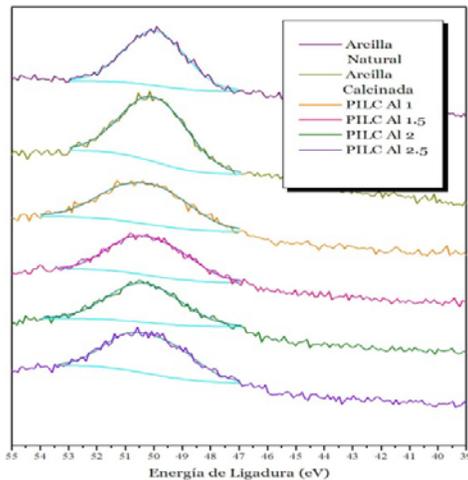


Figura 5. Espectros XPS de pico fotoelectrónico Mg 2p.

El Magnesio, como se encontró en los análisis químicos, se puede encontrar tanto en la estructura como entre las láminas en forma de catión de cambio [11]. Durante la pilarización no se reemplaza el Magnesio de la estructura por lo que la señal de este permanece presente aunque en menor proporción, donde esa disminución se la podemos asignar a los cationes que se intercambiaron. La mayor cantidad de Mg está en la calcinada, luego en la Natural, en la PILC Al 1 y en la PILC Al 1,5 y a partir de allí permanece casi constante.

Intentando identificar las especies presentes en el pico Mg 2p, se tomaron espectros con una energía de paso de 25 eV. Dichas señales resultaron bajas pero pudo realizarse la deconvolución propuesta, y se puede apreciar la existencia de dos especies, que podrían corresponder a la que forman los cationes de cambio, de

menor energía de ligadura, y la que se encuentra formando parte de la estructura de la momtmorillonita.

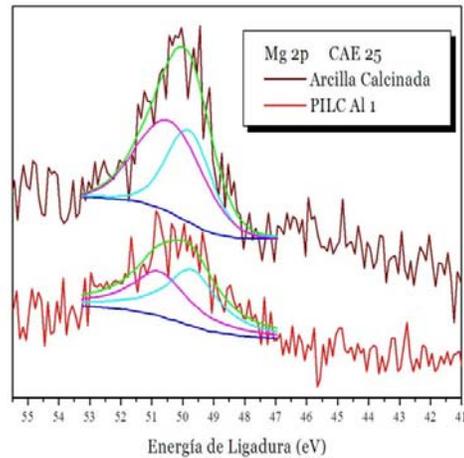


Figura 6: Espectro XPS de Mg 2p de la arcilla natural calcinada y de la arcilla PILC Al 1. Se realizó con una energía de paso 25 eV para obtener mayor resolución.

Aluminio

Sabemos que en la arcilla natural, el Aluminio se encuentra tanto en la capa octaédrica como en tetraédrica con la misma valencia (+3). Cuando la arcilla es pilareada se agregan diferentes especies de Aluminio, dependiendo de la relación de basicidad, las que después de un proceso térmico forman los pilares. Estas especies no pueden ser identificadas usando XPS ya que los valores de energía de ligadura no varían lo suficiente como para ser resueltos con el equipo utilizado, aunque sí se pueden identificar la variación en el área de la señal. En la Figura 7 se muestran dos espectros, el de la arcilla natural y el de la PILC Al 1, donde se identifica el leve aumento del área de la señal del Al 2p para la arcilla pilareada. Este efecto también aparece para las señales de aluminio (no mostradas) de las demás arcillas pilareadas donde se puede asociar que efectivamente aumenta la cantidad de Aluminio con el agregado del mismo en el proceso de pilarización.

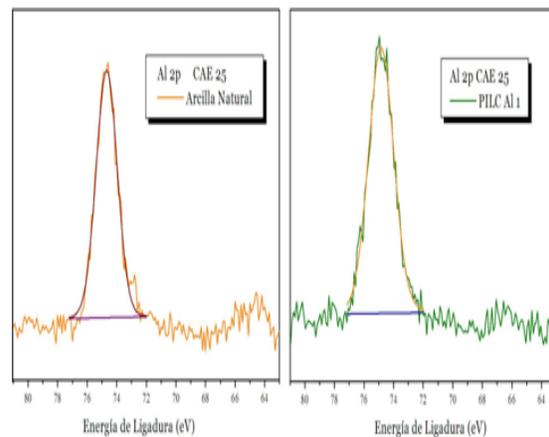


Figura 7: Espectro del Al 2p de la arcilla natural y la muestra PILC Al 1

Silicio

El silicio se encuentra en la estructura de la montmorillonita y no es reemplazado en el proceso de pilarización por ningún otro elemento.

Este elemento es exclusivo de la estructura de la arcilla y lo relevante es que la técnica lo detecta, comprobando una vez más que se puede sacar información complementaria del bulk, a pesar de ser una técnica superficial. En la Figura 8, se muestra la claridad con que se detecta la señal del Si 2p, para una de las muestras pilareadas.

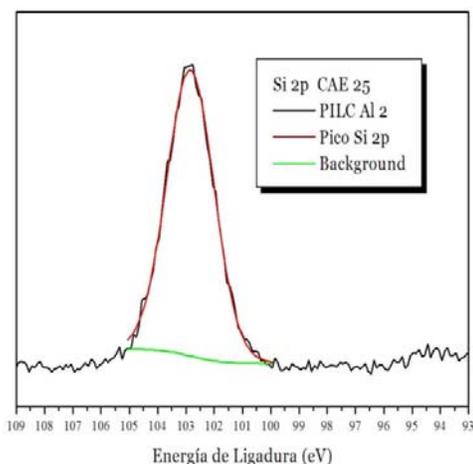


Figura 8: Pico fotoelectrónico del Si 2p de la muestra PILC Al 2 tomado con una energía de paso de 25 eV.

El área del pico Si 2p varía de muestra en muestra, lo que se puede atribuir a la variación relativa de la cantidad de Si al agregarse Aluminio. La variación del pico de Si 2p sigue el mismo comportamiento que encontramos en el Potasio, reafirmando la existencia de distintas especies de Aluminio y su variación con la concentración OH/Al

Oxígeno

El pico fotoelectrónico O 1s de Oxígeno fue medido con una mayor resolución para poder detectar las distintas especies en él. En la Figura 9 se muestra el espectro del oxígeno, con la deconvolución ajustada con las posibles especies presentes en la arcilla natural. Todos los picos O 1s de la serie de arcillas presentan tres especies O, OH y H₂O que dependen fuertemente del valor de humedad ambiente.

Las arcillas adsorben agua fácilmente por los que siempre se encuentra presente el oxígeno del agua. En la estructura de la montmorillonita por celda unidad están presentes los 6 Oxígenos de los tetraedros y 4 de los octaedros, y en cada uno de estos últimos tenemos 2 OH. Si se viera todo el bulk, deberíamos esperar encontrar una relación 10 a 2 de estos picos, pero debemos tener en cuenta que en la superficie de la arcilla se depositan OH, que es lo que realmente se visualiza por la técnica, por lo que se debería esperar más de estos últimos.

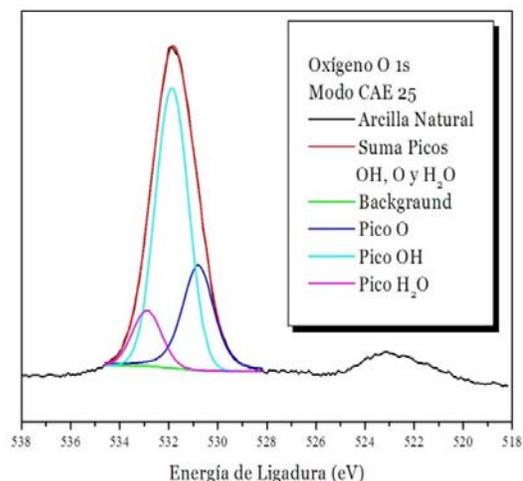


Figura 9: Espectro XPS del Oxígeno O 1s de arcilla natural.

Del espectro de la Figura 9, podemos destacar que la técnica nos puede dar una importante información sobre las especies que contienen oxígeno, donde el mayoritario es el OH, que se sabe se encuentra mayoritariamente en la superficie y es el responsable de la acidez de la arcilla (acidez tipo Brönsted).

IV. CONCLUSIONES

De los estudios presentados podemos concluir que la técnica XPS, permitió comprender, además de algunos de los fenómenos superficiales, procesos que son atribuibles a la región del bulk o interior de las muestras, resultando muy interesante.

La información de los datos de XPS en su mayoría son consecuentes con los obtenidos por otras técnicas, pero otorga información adicional, como por ejemplo como es el proceso de intercambio en el caso particular del K, o la presencia de centros ácidos superficiales, lo que resulta interesante para muchas reacciones de aplicación.

En definitiva, la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X, es una técnica complementaria, muy precisa y que nos puede dar información detallada de los cambios que se producen en un material durante el proceso de síntesis, incluso en el interior, donde en este estudio se identificó el fenómeno de intercambio catiónico en las muestras.

V. REFERENCIAS

1. J.T. Klopogge, 1998. "Synthesis of smectite and porous pillared clays catalysts: a review". J. Porous Mater. 5, 5-41.
2. K. Sapag and S. Mendioroz. "Synthesis and Characterization of Micro-Mesoporous Solids. Pillared Clays". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 188 No 3, 2001, P. 141-149.
3. K. Sapag, R. L. Girón and S. Mendioroz "Proper stability in porous media based in a natural clay", Granular Matter 3 (2001) 1/2, p.131-135.
4. C. Solar, K. Sapag. Capítulo 3: "Materiales Porosos a partir de arcillas naturales" del libro "SOLIDOS POROSOS:

- PREPARACION, CARACTERIZACION Y APLICACIONES”. Ed. Universidad de los Andes, Colombia, 2007. Ed. Académico Juan Carlos Moreno
5. Frost, R. L., He, H., Zhou, Q., Kloprogge, T., Duong, L., Wood, B. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 66 (4-5), 1180-1188 (2007).
 6. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., Muilenberg, G. E. (Editor). “Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1978.
 7. “Base de datos y valores de energías de ligadura”. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
 8. Jeurgens L.P.H., Vinodh M.S., Mittemeijer E.J. *Applied Surface Science* 253, 627–638, 2006.
 9. C.I. SOLAR. “Síntesis y Caracterización de materiales porosos a partir de arcillas naturales para su posible aplicación en procesos superficiales”. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de San Luis. San Luis Argentina, 2004.
 10. A. Molinard. “Physicochemical and Gas Adsorption Properties of Ion Exchanged Alumina Pillared Clays”. Tesis de doctorado. University of Antwerp (UIA) (1994).
 11. M.R. Sun Kou, C. Volzone y K. Sapag. Capítulo 10: “Las Arcillas y sus diferentes aplicaciones en Adsorción”. Del libro “Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales”, Ed. F. Rodríguez Reinoso, CYTED, España, 2004.