粘土鉱物アロフェンによる液相からの ミセル除去とその蛍光プローブ観測

錦織 広昌, 小林 清一

信州大学工学部環境機能工学科 (〒380-8553 長野県長野市若里4-17-1)

[平成22年9月14日受付, 平成23年1月7日受理]

Removal of Micelles from Liquid Phase using Allophane and its Observation using Fluorescent Probes

Hiromasa NISHIKIORI and Kiyokazu KOBAYASHI

Department of Environmental Science and Technology,
Faculty of Engineering, Shinshu University
(4-17-1 Wakasato, Nagano, Nagano 380-8553)

[Received September 14, 2010; Accepted January 7, 2011]

Summary

Micelles, consisting of an anionic surfactant (sodium linear alkylbenzene sulfonate) and a fatty acid released from a fat (linoleic acid), were separated from an aqueous phase using the natural clay mineral, allophane, based on its ion exchange characteristics. The adsorption process of these compounds by the allophane was determined by a UV spectroscopic analysis and by adding anthracene to the micelles as a molecule probe. The fluorescence measurement of anthracene made the study of the adsorption process easier. Furthermore, the fluorescence spectroscopic analysis using pyrene as a polarity probe revealed that the pyrene molecules existed in the lipophilic alkyl moiety of the anionic surfactant and fatty acid adsorbed on the allophane. This result indicated that these compounds were effectively adsorbed on the allophane, thus keeping their micelle form stable.

Key words: Allophane, Micelle, Surfactant, Fatty Acid, Fluorescence

1. はじめに

通常、水と油は極性の違いにより分離が可能であるが、家庭や飲食店等からの排水のように洗剤が含まれている場合は、油と洗剤がミセルを形成して水に分散しているためにこれらを除去するのは難しい。しかし食器用洗剤等に使用されているアニオン性界面活性剤の水相ミセルは、親水基を外側に向けた構造でありイオン交換による吸着除去が可能である。

天然に存在する粘土鉱物の1つであるアロフェンの単位粒子は、直径35～50 Åの中空球状構造をもつ含水アルミノケイ酸塩 ($1 \sim 2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \sim 6 \text{ H}_2\text{O}$) であり、表面には3～5 Åの非常に小さい欠陥が多くある¹⁻⁶⁾。この中空粒子は内側のケイ酸層、外側のアルミナ層からなり両側とも末端は水酸基または水で覆われている。内部および外部とも両イオン交換性があり、また大きな比表面積をもつために、イオン性および極性物質に対して高い吸着能をもつ^{1,4,7-11)}。よって、アロフェンは油と洗剤とをこれらのミセルごと吸着除去できると予想される。

われわれは、油と洗剤すなわち油脂と界面活性剤を確実に除去する手法を開発するための基礎研究として、代表的な油脂からの遊離

成分であるリノール酸と家庭用食器洗剤としてよく用いられる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) のミセルをアロフェンにより水相から吸着除去できることを示した¹²⁾。これらの化学種の吸着挙動の観測は紫外可視吸収スペクトルの測定によって行ったが、紫外域に液相中の浮遊物質による光散乱が現れるため、できるだけ長波長側の光を用いるほうが便利である。ミセルの除去の観測を容易にするために、さらにプローブ分子として紫外域に特徴的な吸収スペクトルを示すアントラセンを混合した。アントラセンは水への溶解度が非常に低いことから、混合したほとんどの分子は親油性の高いミセルの内部に取り込まれ、ミセルごとアロフェンに吸着することがわかり、プローブ分子として有効であることが示された¹²⁾。

分光法による化学種の吸着挙動の観測は一般的であるが、分子プローブを用いる方法は新しい。本研究ではこの手法をさらに発展させ、紫外可視吸収分光法より検出感度が10倍から100倍程度高い蛍光分光法について報告する。アントラセンは吸収スペクトルより長波長側にその鏡像形状の蛍光スペクトルを示すため¹³⁾、他の信号とは明確に区別できる。また、ピレンも蛍光性の分子であるが、その蛍光スペクトルの形状は分子周囲の極性環境に敏感に変化するた

め、プローブ分子として用いれば、吸着過程のみならず吸着状態を推定することができる¹⁴⁻¹⁶⁾。本研究では、アロフェンによるミセル除去の観測手法の改善のため、またミセル除去の原理の化学的解明のために、蛍光プローブ法により LAS とリノール酸がつくるミセルのアロフェンへの吸着過程の観測と吸着機構の検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試薬およびアロフェン試料

LAS (和光純薬工業、衣料用合成洗剤試験用)、リノール酸 (和光純薬工業、一般)、シクロヘキサン (同仁化学研究所、蛍光分析用)、エタノール (和光純薬工業、特級) はそのまま研究に使用した。アントラセン (和光純薬工業、一般) ピレン (和光純薬工業、特級) はエタノールで3回再結晶し真空乾燥したものを用いた。アロフェンは鹿沼土を精製し研究試料とした。天然の鹿沼土を水に懸濁させ、液中固体粒子分離装置 (Daiki Ataka MD-3) を用いて水簸分離後にフィルタープレスすることによりアルミナ、シリカなどの不純物を取り除き、300℃で乾燥した^{12,17)}。

表面積・細孔分布測定装置 (Micrometrics ASAP 2000) を用いて、アロフェン試料の液体窒素温度における窒素吸脱着等温線を測定し解析することにより、BET 比表面積、全細孔容積、細孔径分布を求めた。この結果、比表面積: $312 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、マイクロ細孔表面積: $47.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、平均細孔径: 3.8 nm を得た。

アロフェンの組成式 ($n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) は、XPS 測定により Si/Al 比、熱重量分析により水の質量比を求めることにより決定した。XPS 測定では、X 線光電子分光分析装置 (ULVAC PHI5600) を用いて、試料ホルダーに銅粘着テープで固定したアロフェン粉末に AlK α 線を照射し、Si 2p (103 eV) および Al 2p (75 eV) 電子の結合エネルギーのピーク強度を測定した。装置の感度係数を用いた定量解析により Si/Al 比を求めた。熱重量分析では、示差熱・熱重量同時分析装置 (Shimadzu DTG-50) を用いて 10.0 mg のアロフェン試料を 10℃/min で 1000℃まで昇温し、質量損失から水の質量比を求めた。以上の結果より、アロフェンの組成式は $1.6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \sim 6 \text{ H}_2\text{O}$ と決定した。

2. 2 試料調製

アントラセンをプローブとした蛍光観測を行うために、アントラセンの $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の水溶液 30 mL (System A)、LAS とアントラセンをそれぞれ 2.0×10^{-2} 、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の濃度で 30 mL の水に分散させた系 (System L-A)、および LAS、リノール酸、アントラセンをそれぞれ 2.0×10^{-2} 、 4.0×10^{-3} 、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の濃度で 30 mL の水に分散させた系 (System LL-A) を調製した。LAS の濃度は臨界ミセル濃度を大きく超える値である¹⁸⁻²⁰⁾。これらの試料それぞれにアロフェン 1.0 g を懸濁させ 5 時間振とう (ヤマト科学 SA300) を行った。この間の液中 pH は 6 程度を保っていた。この条件でのアロフェンのイオン交換容量は、カチオンで $1.0 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 程度、アニオンで $0.5 - 1.0 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ であり、カチオンのほうをより効率よく吸着するが、本研究ではアニオンの吸着に注目する^{12,21)}。

また、ピレンをプローブとした蛍光観測を行うために、ピレンを $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の濃度で 30 mL の水-エタノール混合溶媒 (体積比 4:1) に溶解させた系 (System P)、LAS とピレンをそれぞれ 2.0×10^{-2} 、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の濃度で 30 mL の水に分散させた系 (System L-P)、および LAS、リノール酸、ピレンをそれぞれ 2.0×10^{-2} 、 5.0×10^{-3} 、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の濃度で 30 mL の水に分散させた系 (System LL-P) を調製した。これらの試料それぞ

れにアロフェン 1.0 g を懸濁させ 24 時間振とうを行った。蛍光スペクトルを比較するために、シクロヘキサン、リノール酸、水-エタノール混合溶媒 (体積比 4:1) にピレンを $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の濃度で溶解させた。

なお本研究における試料の組成は、ミセルとアロフェンが安定して分散する条件の範囲内で決定した。

2. 3 試料の分析

System A、System L-A および System LL-A のアロフェン懸濁液を振とうする間、時間経過にともない遠心分離して得た上澄液の紫外可視吸収スペクトル (Shimadzu UV-3150) および蛍光スペクトル (Shimadzu RF-5300) を測定した。蛍光スペクトル測定には励起波長 360 nm を選択した。測定した紫外可視吸収スペクトルの解析により構成成分の濃度の時間変化を求めた。蛍光スペクトルとの対応を検討した。

System P、System L-P および System LL-P のアロフェン懸濁液を振とうした後に、遠心分離したアロフェン粉末試料を室温で乾燥させ、励起波長 335 nm による蛍光スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3. 1 液相からのミセル除去過程の観測

アントラセンの水溶液 (System A) にアロフェンを懸濁させた系については、5 時間の振とう後も液相の蛍光スペクトルに変化はほとんどみられなかった。アントラセンは水溶液中から親水性の高いアロフェン表面へはほとんど吸着しないことがわかった。

Fig. 1 は LAS とアントラセンを混合した系 (System L-A) および LAS、リノール酸、アントラセンを混合した系 (System LL-A) にアロフェンを懸濁させた試料の振とう時間に伴う液相のアントラセンの蛍光スペクトル変化である。どちらの試料も初期には 380, 402, 426, 499 nm にピークをもつアントラセンの特徴的な振電バンドがみられ、振とう時間とともにその強度が減少することがわかった。親油性のアントラセンは LAS およびリノール酸がつくるミセル中に取り込まれて水に溶解している。親油性の高いアントラセンは親水性の高いアロフェン表面にはほとんど吸着しないことが確かめられているため、LAS およびリノール酸の親油性部と作用した状態でアロフェンに吸着すると予想される。

紫外可視吸収分光分析では、LAS、リノール酸、アントラセンのほかに、遠心分離によって除去しきれないアロフェンの微小粒子による光吸収および散乱が重なったスペクトルとして測定波長範囲に現れる。このため、各成分の濃度を求めるにはそれぞれのスペクトルを分離しなければならない。蛍光スペクトルからはほとんどアントラセンのみからの信号が得られるため、分析が非常に容易であった。

Fig. 2 は System L-A における LAS とアントラセンの紫外可視吸収スペクトルから求めた相対濃度変化およびアントラセンの蛍光スペクトルから求めた相対濃度変化を示している。なお濃度はそれぞれの初期濃度で規格化した。両者の濃度が同様に減少し 1 時間以内で吸着平衡に達していることがわかる。また、紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルから求めたアントラセンの濃度はよく対応している。LAS はアニオン性の界面活性剤であるのでアロフェンの粒子表面にイオン交換により吸着する。LAS とアントラセンの濃度減少より、アントラセンは LAS のつくるミセルに取り込まれた形でアロフェンに吸着していると考えられる。

Fig. 3 は System LL-A の各成分の紫外可視吸収スペクトルから求めた相対濃度変化およびアントラセンの蛍光スペクトルから求め

Fig. 1 Fluorescence spectra of anthracene in (a) System L-A and (b) System LL-A observed (1) just after the mixing and after (2) 1 min, (3) 1 h, (4) 2 h, (5) 3 h, (6) 4 h, and (7) 5 h

Fig. 2 Time course of the concentration of LAS (■) and anthracene (▲) estimated by UV-vis spectroscopy, and the concentration of anthracene (△) estimated by fluorescence spectroscopy in System L-A during their adsorption on allophane

た相対濃度変化を示している。ここでも紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルから求めたアントラセンの濃度はよく対応した。System LL-A では3成分ともに吸着により濃度が減少し、ミセルとしてアロフェンに吸着すると考えられるが、LAS は1時間以内、リノール酸およびアントラセンは1-2時間まで減少した。リノール酸の濃度はLAS より顕著に減少し、リノール酸はミセルとして液相から吸着されるばかりではなく独立してアロフェンに吸着していることが示唆される。リノール酸のようにカルボキシル基をもつ化合物は、カルボキシレートとしてアロフェンなどの親水性の固体表面に吸着することがよく知られている^{17, 22-24)}。アントラセンの濃度減少プロファイルはリノール酸の濃度減少に近いことから、アントラセンはリノール酸を含むミセルおよびリノール酸単独の吸着とともにそれらの親油性部に取り込まれたと考えられる。

以上の結果より、アントラセンの濃度減少はLAS のみのミセルの系ではLAS の濃度減少に対応し、LAS とリノール酸のミセルの系ではリノール酸の濃度減少に対応する結果となり、より親油性の高い部分のプロープ分子として働くことがわかった。また、吸収分光法と同様に蛍光分光法もアントラセンの濃度変化を観測するために有効であることを確認した。特に蛍光分光法では、液相中に存在する浮遊物質の影響を受けない長波長域の光を用いて容易に吸着挙動を観測することができた。

3. 2 アロフェンへの吸着形態の検討

以上の結果よりアントラセンはLAS またはリノール酸の親油基と相互作用した状態でアロフェンに吸着していると考えられる。これを確かめるために、周囲の極性に敏感なピレンをプローブとして用いた。ピレンの水-エタノール混合溶液(System P)からアロフェンへの吸着を行った試料については、ほとんど蛍光が観測されなかった。ピレンについてもアントラセンと同様に水溶液中から親水性の高いアロフェン表面へはほとんど吸着しないことがわかった。各種溶媒中およびSystem L-P とSystem LL-P からアロフェンに吸着させたピレンの蛍光スペクトルを測定し、ピレン分子のおかれていた極性環境を推定した。

Fig. 4 は各種液相中のピレンの蛍光スペクトルである。ピレンの蛍光スペクトルには372 nm に0-0 振電ピークが現れる。このほかに378, 383, 388, 393 nm にもピークがみられた。極性溶媒中

Fig. 3 Time course of the concentration of LAS (■), linoleic acid (●), and anthracene (▲) estimated by UV-vis spectroscopy, and the concentration of anthracene (△) estimated by fluorescence spectroscopy in System LL-A during their adsorption on allophane

Fig. 4 Fluorescence spectra of pyrene in (1) cyclohexane, (2) linoleic acid, (3) System LL-P, (4) System L-P, and (5) water-ethanol solution

では溶質と溶媒分子の双極子-双極子相互作用により、0-0 振電バンドの強度は他のバンドに比べて増強される¹⁴⁻¹⁶⁾。溶媒の極性が高くなるとスペクトルの形状がブロードになるため、378 nm と 388 nm のピークは不明瞭になる。0-0 振電ピークの相対強度を比較するため、すべてのスペクトルは 383 nm における強度で規格化した。0-0 振電ピークの相対強度は水-エタノール系、System L-P, System LL-P, リノール酸, シクロヘキサンの順に大きい。これはピレン分子が存在する環境の極性の高さを示している。System L-P, System LL-P 中のピレンはミセルの親油性部に存在するが、LAS の親水部と作用する水分子の影響も受けるためリノール酸中より極性の高い環境になっていると考えられる。

Fig. 5 は System L-P および System LL-P からアロフェンに吸着したピレンの蛍光スペクトルである。比較のためにリノール酸、System L-P, System LL-P 中のピレンの蛍光スペクトルも示した。Fig. 4 と同様に 383 nm における強度で規格化した。また Table 1 に 0-0 振電ピークの相対強度、すなわち 372 nm と 383 nm の蛍光強度比 ($I_{372\text{ nm}}/I_{383\text{ nm}}$) を各種液相中の結果とともにまとめた。System L-P, System LL-P のどちらから吸着させた場合もピレンの $I_{372\text{ nm}}/I_{383\text{ nm}}$ 値はリノール酸中で観測された値に近い値であった。この結果はピレン分子が LAS またはリノール酸のアルキル鎖部分と相互作用して存在することを示している。ピレン分子はミセル内部に取り込まれてアロフェンに吸着されていると考えられる。

LAS のミセルは球の表面上にアニオン性であるスルホン基をもち、pH6 程度の条件ではアニオン交換性をもつアロフェン粒子外表面の AlOH_2^+ に非常に吸着しやすい。アロフェン粒子を液相から分離する際には、アロフェン粒子が凝集するため、その表面に吸着したミセルはアロフェン粒子の凝集体の間隙で親水部に取り囲まれ、ミセルの形状を保ったまま安定化されることが考えられる。ただし、アロフェン単位粒子の凝集体がつくる細孔径は 2-5 nm と報告されており、ミセルのサイズと比べると非常に小さい²⁵⁾。ミセルを取り込むと、層状構造の粘土鉱物でみられるような間隙の膨潤がおこると考えられる。

4. まとめ

アロフェンにより液相から界面活性剤および脂肪酸がミセルとして吸着除去できる。プローブ分子としてミセル中に加えたアントラセンの濃度減少からミセルのアロフェンへの吸着を確認できることが、紫外可視吸収分光分析のみならず蛍光分光分析からもわかった。特に蛍光分析では、液相中に存在する浮遊物質の影響を受けない長

Fig. 5 Fluorescence spectra of pyrene adsorbed from (1) System L-P and (2) System LL-P on allophane, and pyrene in (3) linoleic acid, (4) System LL-P, and (5) System L-P

Table 1 Ratio of fluorescence intensities at 372 and 383 nm ($I_{372\text{ nm}}/I_{383\text{ nm}}$) of pyrene in each liquid system, and pyrene adsorbed from System L-P and System LL-P on allophane

	$I_{372\text{ nm}}/I_{383\text{ nm}}$
liquid system	
cyclohexane	0.64
linoleic acid	0.79
System LL-P (LAS and linoleic acid in water)	1.06
System L-P (LAS in water)	1.18
water-ethanol solution	1.57
allophane surface	
System L-P	0.77
System LL-P	0.71

波長域の光を用いて容易に吸着挙動を観測することができた。

また、極性プローブ分子としてピレンをミセル中に加えた蛍光分析により、ピレン分子は LAS またはリノール酸のアルキル鎖部分と相互作用して存在することが明らかになり、ミセル内部に取り込まれたままアロフェンに吸着されていることがわかった。

LAS のミセルはその球表面のスルホン基により、アニオン交換性をもつアロフェン粒子外表面の AlOH_2^+ に吸着する。アロフェン粒子を液相から分離する際には、アロフェン粒子が凝集するため、その表面に吸着したミセルはアロフェン粒子凝集体の間隙で親水部に取り囲まれ、ミセルの形状を保ったまま安定化されることが考えられる。

本研究では油分のモデルとして脂肪酸を用いたが、油脂でも同様の効果が予想できる。アロフェンにより液相からミセルを除去する技術は排水等の簡易浄化法として有効である。アロフェンは界面活性剤等に限らず様々な有害化学物質を浄化できるため、さらなる発展が期待される。

謝 辞

アロフェンを提供して頂いた、栃木県産業技術センター、材料技術部応用化学研究室、主任研究員 松本泰治氏に感謝の意を表する。

要 約

代表的な油脂からの遊離成分であるリノール酸と家庭用食器洗剤としてよく用いられる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) からなる水相のミセルは、天然粘土鉱物アロフェンを用い

て除去できることがわかっている。これらの化学種の吸着挙動は、紫外可視吸収分光分析を用いて、直接これらの化学種の濃度変化を調べる方法およびプローブ分子としてアントラセンをミセル中に加え間接的にミセルの濃度減少を調べる方法により観測することができる。本研究では、アントラセンをプローブ分子とした蛍光分光分析からもミセルの除去をより容易に観測することができることがわかった。また、極性プローブ分子としてピレンをミセル中に加えた蛍光分析により、LAS およびリノール酸を吸着したアロフェン上において、ピレン分子はLAS またはリノール酸のアルキル鎖部分と相互作用して存在することが明らかになった。LAS およびリノール酸はミセルの形状を保ったまま安定にアロフェンに吸着されることがわかった。

文 献

- 1) Kitagawa, Y.: The "unit particle" of allophane. *Am. Mineralogist*, **56**, 465-475 (1971)
- 2) Henmi, T. and Wada, K.: Morphology and composition of allophane. *Am. Mineralogist*, **61**, 379-390 (1976)
- 3) Wada, S. and Wada, K.: Density and structure of allophane. *Clay Miner.*, **12**, 289-298 (1977)
- 4) Hall, P.L., Churkman, G.J. and Theng, B.K.G.: Size distribution of allophane unit particles in aqueous suspensions. *Clays Clay Miner.*, **33**, 345-349 (1985)
- 5) van der Gaast, S.J., Wada, K., Wada, S.-I. and Kakuto, Y.: Small-angle X-ray powder diffraction, morphology, and structure of allophane and imogolite. *Clays Clay Miner.*, **33**, 237-243 (1985)
- 6) 逸見彰男：アロフェンの化学特性と構造に関する研究，日本土壤肥料学会誌，**70**，251-254 (1999)
- 7) Theng, B.K.G.: Adsorption of ammonium and some primary n-alkylammonium cations by soil allophane. *Nature*, **238**, 150-151 (1972)
- 8) Hanudin, E., Matsue, N. and Henmi, T.: Adsorption of some low molecular weight organic acids on nano-ball allophane. *Clay Sci.*, **11**, 57-72 (1999)
- 9) Gustafsson, J.P.: Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil. *Eur. J. Soil Sci.*, **52**, 639-653 (2001)
- 10) Hashizume, H., Theng, B.K.G. and Yamagishi, A.: Adsorption and discrimination of alanine and alanyl-alanine enantiomers by allophane. *Clay Miner.*, **37**, 551-557 (2002)
- 11) Jara, A.A., Violante, A., Pigna, M. and Mora, M.L.: Mutual interactions of sulfate, oxalate, citrate, and phosphate on synthetic and natural allophanes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **70**, 337-346 (2006)
- 12) Nishikiori, H., Kobayashi, K., Kubota, S., Tanaka, N. and Fujii, T.: Removal of detergents and fats from waste water using allophane. *Appl. Clay Sci.*, **47**, 325-329 (2010)
- 13) Berlman, I.B.: Handbook of fluorescence molecules of aromatic molecules. pp123-124, Academic Press, New York and London (1965)
- 14) Nakajima, A.: Solvent effect on the vibrational structures of the fluorescence and absorption spectra of pyrene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 3272-3277 (1971)
- 15) Kalyanasundaram, K. and Thomas, J.K.: Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2039-2044 (1977)
- 16) Tanigaki, T., Nishikiori, H., Kubota, S., Tanaka, N., Endo, M. and Fujii, T.: Fluorescence observation of pyrene adsorbed on carbon nanofibers. *Chem. Phys. Lett.*, **448**, 218-222 (2007)
- 17) Nishikiori, H., Shindoh, J., Takahashi, N., Takagi, T., Tanaka, N. and Fujii, T.: Adsorption of benzene derivatives on allophane. *Appl. Clay Sci.*, **43**, 160-163 (2009)
- 18) Goon, P., Manohar, C. and Kumar, V.V.: Determination of critical micelle concentration of anionic surfactants: comparison of internal and external fluorescent probes. *J. Colloid Interface Sci.*, **189**, 177-180 (1997)
- 19) Rodoriguez-Cruz, M.S., Sanchez-Martin, M.J. and Sanchez-Camazano, M.: A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. *Chemosphere*, **61**, 56-64 (2005)
- 20) Sánchez-Martín, M.J., Dorado, M.C., del Hoyo, C. and Rodoriguez-Cruz, M.S.: Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazardous Mater.*, **150**, 115-123 (2008)
- 21) Theng, B.K.G., Russell, M., Churchman, G.J. and Parfitt, R.L.: Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite. *Clays Clay Miner.*, **30**, 143-149 (1982)
- 22) Klug, O. and Forsling, W.: A spectroscopic study of phthalate adsorption on γ -aluminum oxide. *Langmuir*, **15**, 6961-6968 (1999)
- 23) Rosenqvist, J., Axe, K., Sjöberg, S. and Persson, P.: Adsorption of dicarboxylates on nano-sized gibbsite particles: effects of ligand structure on bonding mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **220**, 91-104 (2003)
- 24) Lee, Y.J., Reeder, R.J., The role of citrate and phthalate during Co(II) coprecipitation with calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 2253-2263 (2006)
- 25) Ohashi, F., Wada, S.-I., Suzuki, M., Maeda, M. and Tomura, S.: Synthetic allophane from highconcentration solutions: nanoengineering of the porous solid. *Clay Miner.*, **37**, 451-456 (2002)