

STUDY OF NaOH - ACTIVATION TEMPERATURE INFLUENCE TOWARD CHARACTER OF MESOPOROUS CARBON BASED ON TEXTILE SLUDGE WASTE

Kajian Pengaruh Temperatur Aktivasi dengan Na OH Terhadap Karakter Karbon Aktif Mesopori Berbahan Dasar Limbah Kompleks Lumpur Industri Tekstil

Tutik Setianingsih*, Uswatun Hasanah, and Darjito

Department of Chemistry, Brawijaya University, Jl. Veteran 169 Malang 65145

Received 19 March 2008; Accepted 23 October 2008

ABSTRACT

Textile sludge waste contains many organic matters so that it is potential to be used as mesoporous carbon precursor. Activated carbon with mesopore character is effective as adsorbent and catalyst carrier of large molecules. Synthesis of the activated mesoporous carbon was done with purpose to study influence of activation temperature toward characters of the carbon. Process of the synthesis involved dry sludge (50 g) as precursor, concentrated sodium silicate solution SiO_2 24.5% and Na_2O 7.5% (50 mL) as template source, 1 M HCl solution (50 mL) as polymering agent, carbonization condition at 600 °C 3 h under nitrogen gas flow, activation conditions with NaOH 50% and various temperatures (400, 500, 600, 700, and 800 °C), and demineralization conditions with 0.1 M HCl solution for 4 h and 125 rpm. All of the products were characterized with methylene blue method to determine specific pore volume and specific surface area. The carbon obtained at optimum temperature was characterized again with surface area analyzer. Result of the research showed that the optimum condition was achieved at activation temperature of 500 °C. Characters of the synthesized carbon at the optimum condition were specific surface area of 638.32 m^2/g , specific pore volume of 0.35 cm^3/g , average pore diameter of 21.78 Å, and methylene blue number of 358.87 mg/g .

Keywords: activated mesoporous carbon, textile sludge, temperature

PENDAHULUAN

Industri tekstil merupakan industri yang paling banyak menyumbangkan polutan zat warna di perairan. Kebanyakan zat warna didesain agar tahan terhadap pengaruh lingkungan antara lain pH, cahaya, dan serangan mikroba. Karena itu keberadaannya di lingkungan perairan sangat tidak dikehendaki, disamping gangguan secara estetika juga kebanyakan berbahaya karena bersifat karsinogenik [1]. Kehadiran zat warna di perairan juga mengganggu transmisi sinar matahari sehingga mengganggu proses fotosintesis [2].

Limbah tekstil mempunyai karakteristik : tinggi kadar bahan organik, sangat berwarna, dan sangat bervariasi pHnya, namun bisa sangat basa. Data karakteristik limbah cair berbagai industri tekstil di Indonesia menunjukkan kadar BOD dan COD yang sangat tinggi, yaitu BOD₅ 864 - 1862 ppm, dan COD 3260 - 4584 mg/L [3] sehingga jauh melebihi ambang batasnya yaitu BOD₅ 50 ppm dan COD 150 ppm sesuai KepGub Jatim no.45 th 2002 tentang baku mutu limbah cair bagi industri atau kegiatan usaha lainnya di Jawa Timur. Oleh karena itu penghilangan zat warna tersebut mutlak diperlukan sebelum air limbah tekstil dibuang ke perairan.

Pengolahan limbah cair zat warna tekstil umumnya melalui cara biologis (aktifitas mikroba) atau koagulasi. Keduanya menghasilkan limbah padat berupa lumpur

[3]. Uji pendahuluan menunjukkan bahwa limbah lumpur tekstil salah satu industri tekstil di Jatim mengandung lebih dari 50% bahan organik. Dua karakter tersebut dijadikan dasar untuk mensintesis karbon mesopori dari limbah lumpur tekstil [4].

Karbon mesopori merupakan material anorganik hasil rekayasa yang diarahkan pada pembentukan padatan mesopori (20 - 500 Å). Dengan karakter baru tersebut karbon mesopori diharapkan lebih efektif untuk proses katalitik dan adsorpsi molekul-molekul besar [5].

Karbon mesopori telah disintesis [4] dengan *template* natrium silikat mengacu pada penelitian terdahulu [6-8]. Kondisi optimum sintesis dicapai pada penerapan jumlah larutan natrium silikat pekat (SiO_2 24.5% and Na_2O 7.5%) 50 mL/100g limbah lumpur kering, temperatur karbonisasi 600 °C, dan lama karbonisasi 3 jam. Namun demikian kualitas produk masih rendah, karena luas permukaan mesopori masih rendah, yaitu hanya sebesar 42,77 m^2/g . Didasarkan pada analisis gugus fungsi dengan spektrofotometer infra merah, hal ini diperkirakan karena masih adanya sisa hidrokarbon. Keberadaan hidrokarbon sisa dan impuritis logam tersebut diperkirakan akibat tidak dilakukannya aktivasi karbon. Aktivasi karbon untuk tujuan menghilangkan sisa HK sangat dipengaruhi oleh temperatur aktivasi [9], oleh karena itu dalam penelitian ini akan dikaji parameter-parameter tersebut. Bahan

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-341-575838
Email address : tutik_setia@plasa.com.id

aktivator yang dipakai pada penelitian ini adalah NaOH. Proses aktivasi dilakukan dengan cara mencampur bahan aktivator dengan karbon mesopori dan memanaskannya pada berbagai temperatur. Kondisi optimum didasarkan pada luas permukaan spesifik dan bilangan *methylene blue*.

METODE PENELITIAN

Bahan

Limbah lumpur tekstil kering, NaOH teknis, larutan natrium silikat pekat teknis (SiO_2 24%, Na_2O 7,5%), HCl p teknis (10M), *methylene blue* p.a., gas nitrogen teknis

Peralatan

Seperangkat alat karbonisasi dengan tanur tabung, spektrofotometer UV-Vis, *surface area analyzer*, wadah plastik

Prosedur Kerja

Preparasi limbah tekstil

Limbah lumpur yang sudah kering dari pabrik ditumbuk dan diayak sehingga berukuran antara 120 dan 150 mesh.

Sintesis Karbon Aktif Mesopori

Prosedur mengacu pada penelitian sebelumnya [2, 4, 6]. Pada kajian pengaruh konsentrasi larutan HCl sebagai pemercepat polimerisasi silikagel, dibuat campuran antara limbah lumpur kering 50 g dengan larutan natrium silikat pekat ($\text{SiO}_2 = 24,5\%$ dan $\text{Na}_2\text{O} = 7,5\%$) sebanyak 50 mL. Campuran dihomogenasi dan selanjutnya ditambahkan 50 mL larutan asam klorida 1 M sedikit demi sedikit sambil diaduk. Bentuk pasta yang diperoleh kemudian dikeringkan pada temperatur 100°C selama 1 jam dan dikarbonisasi pada temperatur 600°C dengan aliran gas N_2 selama 3 jam terhitung sejak dicapai temperatur tersebut. Mesofasa yang dihasilkan dicuci 6X dengan larutan NaOH (3 M, 300 mL, 2 jam, pengadukan) untuk menghilangkan silika. Selanjutnya dilakukan penyaringan dan dicuci dengan akuades. Selanjutnya padatan direndam lagi dalam 50 mL larutan NaOH 50% selama 1 jam dengan pengadukan dan dievaporasi sampai kering, kemudian dipanaskan pada berbagai temperatur aktivasi (400, 500, 600, 700, dan 800°C). Setelah itu karbon aktif dicuci dengan akuades sampai pH 7 dan didemineralisasi dengan larutan HCl 0,3 M selama 4 jam dengan pengocok elektrik pada kecepatan 125 rpm. Karbon hasil aktivasi dicuci kembali dengan akuades sampai pH pencuci sama dengan pH akuades. Padatan karbon mesopori yang diperoleh dikeringkan pada 100°C sampai diperoleh berat konstan. Prosedur ini dilakukan 2 kali dan produk yang diperoleh dicampur, dihomogenisasi, selanjutnya dikarakterisasi.

Karakterisasi

Penentuan luas permukaan spesifik karbon mesopori. Semua karbon mesopori hasil sintesis digunakan untuk penentuan luas permukaan, dan volume pori dengan metode adsorpsi *methylene blue*, sedangkan yang optimum saja dikarakterisasi dengan *surface area analyzer*. Untuk penentuan luas permukaan dengan metode *methylene blue*, sebanyak 100 mL larutan *methylene blue* 25 ppm ditambahkan pada karbon aktif mesopori masing-masing sebanyak 1, 5, 10, 12,5, 25, 30, dan 100 mg dalam erlenmeyer 250 mL dan dikocok selama 72 jam pada 25°C pada kecepatan 100 rpm. Setelah itu disaring dan filtrat diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 625 nm. Terhadap larutan *methylene blue* sebelum adsorpsi juga dilakukan pengukuran. Data absorbansi digunakan untuk menentukan konsentrasi sisa. Data konsentrasi dan massa karbon aktif mesopori digunakan untuk membuat kurva BET (Brunauer Emmet Teller) guna menentukan luas permukaan spesifik. Karbon aktif mesopori hasil sintesis pada kondisi optimum berdasarkan luas permukaan spesifik dan bilangan *methylene blue* terbesar digunakan untuk adsorpsi gas nitrogen dengan *surface area analyzer*. Data adsorpsi yang diperoleh diolah dengan metode BET untuk menentukan volume pori, luas permukaan spesifik, serta diameter pori di daerah total (mikropori dan mesopori). Selain itu data adsorpsi juga diolah dengan metode POD (*Pierce Orr Dalla Valle*) untuk menentukan distribusi ukuran pori, volume pori, dan luas permukaan spesifik di daerah mesopori.

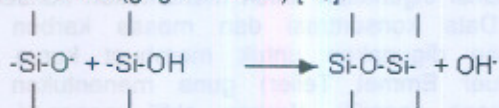
Penentuan bilangan *methylene blue*. Karbon aktif mesopori sebanyak 0,04 g ditambah dengan 25 mL larutan *methylene blue* 0,8 g/L dalam erlenmeyer 250 mL dan dikocok selama 1 jam pada 25°C pada kecepatan 125 rpm. Setelah itu disaring dan filtrat diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 625 nm bersama-sama dengan larutan *methylene blue* sebelum adsorpsi. Data absorbansi yang diperoleh diolah untuk mendapatkan bilangan *methylene blue* dengan satuan mg/g.

HASIL DAN PEMBAHASAN

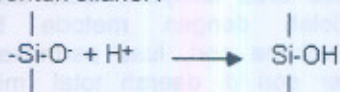
Proses sintesis diawali dengan mencampur prekursor karbon (lumpur kering) dan larutan natrium silikat. Ketika proses homogenisasi larutan natrium silikat dan lumpur kering berlangsung, maka partikel-partikel padatan lumpur kering terdistribusi secara merata di antara larutan natrium silikat yang sangat kental. Larutan HCl ditambahkan untuk mempercepat polimerisasi silikat dalam larutan, dengan tujuan menstabilkan posisi padatan lumpur kering (prekursor karbon) di antara polimer silikat yang terbentuk, agar posisi tidak berubah selama karbonisasi. Hal ini penting dilakukan, karena bila posisi berubah akan

terjadi ketidak homogenan campuran lumpur dan polimer silikat sebelum karbonisasi, yang berakibat kurang seragamnya ukuran cetakan pori (polimer silika) selama proses karbonisasi, dan ukuran pori karbon aktif mesopori setelah cetakan pori dipisahkan dari karbon.

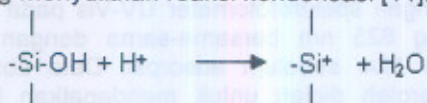
Ketika terjadi pencampuran prekursor (limbah lumpur kering) dan larutan natrium silikat pekat, keduanya tidak terjadi reaksi. Larutan natrium silikat yang digunakan berpH 11 dengan kadar Si 11,43%, sedang limbah lumpur basah berkondisi pH 10,5. Dengan demikian sistem campuran lumpur – larutan natrium silikat tersebut berkondisi basa. Pada kondisi basa, sebagian silanol (Si-OH) terdeprotonasi membentuk siloksi (Si-O⁻). Pada proses evaporasi, terjadi reaksi kondensasi silikat dengan melibatkan serangan gugus silanol terdeprotonasi (siloksi) pada monomer netral (gugus silanol) [10]:



Ketika larutan HCl (*polimering agent*) ditambahkan, maka terjadi reaksi antara H⁺ dari pengionan HCl dengan OH⁻ dalam larutan dan dengan gugus-gugus siloksi membentuk silanol :



Pembentukan silanol tersebut mengurangi muatan negatif pada oligomer silikat sehingga dapat mengurangi tolakan antar oligomer atau meningkatkan interaksi dan akhirnya memudahkan reaksi kondensasi. Laju reaksi polimerisasi terbesar terjadi ketika jumlah siloksi sama dengan silanol. Ketika H⁺ berlebih maka terdapat kemungkinan terjadinya pembentukan silikonium yang bermuatan positif. Pembentukan muatan positif ini cenderung menyulitkan reaksi kondensasi [11]:

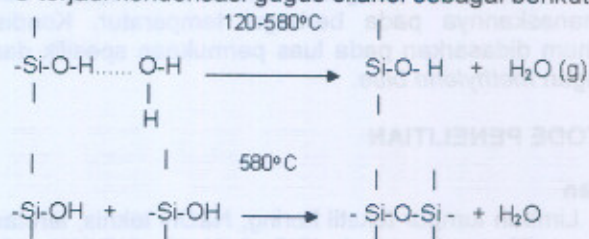


Reaksi polimerisasi silikat dalam larutan menyebabkan campuran lebih padat dan posisi komponen campuran lebih statis.

Pada saat evaporasi campuran dilakukan pada 100 °C, maka terjadi evaporasi pelarut (H₂O) dan juga reaksi kondensasi lebih lanjut meninggalkan partikel padatan lumpur yang terdistribusi di antara polimer silikat padat yang disebut silikagel (SiO₂.nH₂O).

Pada saat karbonisasi pada (800 °C), sejalan dengan peningkatan temperatur, selain terjadi penguapan hidrat yang masih tersisa juga terjadi penyempurnaan polimerisasi pada silikagel yang banyak gugus silanolnya, yaitu menjadi silika (SiO₂) yang lebih rapat sebagai cetakan rongga mesopori. Hal ini sesuai dengan penelitian lain [13] bahwa pada pemanasan 120

– 580 °C terjadi pelepasan hidrat yang terikat pada silanol dengan ikatan hidrogen, sedangkan di atas 580 °C terjadi kondensasi gugus silanol sebagai berikut:



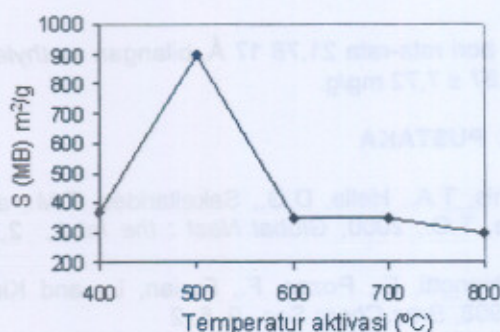
Di sisi lain selama karbonisasi bahan organik dalam lumpur mengalami pirolisis membentuk polimer karbon yang di akhir karbonisasi menjadi dinding rongga mesopori. Gas nitrogen dialirkan selama karbonisasi untuk mengoptimalkan pembentukan polimer karbon dan mencegah dekomposisi bahan organik menjadi CO₂ dan H₂O.

Pada saat proses pencucian dengan larutan NaOH 3M, maka terjadi reaksi antara silika dan OH⁻ dalam larutan, yaitu terjadi pemutusan ikatan sebagian Si-O polimer membentuk oligomer-oligomer yang larut. Pengadukan selama pencucian dimaksudkan untuk mempercepat reaksi, dan penggantian larutan NaOH berulang kali bertujuan untuk lebih mengefektifkan reaksi melalui penyediaan konsentrasi OH⁻ yang cukup besar serta pencegahan adsorpsi oligomer kembali ke dalam rongga pori karbon.

Untuk proses aktivasi, karbon mesopori direndam dengan larutan NaOH 1:1 agar terjadi adsorpsi NaOH ke dalam rongga pori sehingga lebih mempercepat proses aktivasi. Aktivasi dilakukan dengan cara pemanasan campuran NaOH – karbon mesopori. Pada proses aktivasi, terjadi reaksi polimerisasi karbon pada sisa HK yang belum terpolimerisasi saat proses karbonasi. NaOH dalam rongga pori tersebut berperan sebagai pendehidrasi (*dehydrating agent*), yaitu mempercepat pelepasan H dan O dari material HK sebagai H₂O sehingga terbentuk polimer karbon. Hal ini bisa terjadi diperkirakan karena sifat NaOH yang ionik. Muatan positif Na⁺ akan berinteraksi dengan basa Lewis O pada sisa HK dan OH⁻ berinteraksi dengan H pada sisa HK.

Tabel 1. Data luas permukaan spesifik karbon mesopori hasil sintesis yang ditentukan berdasarkan adsorpsi *methylene blue*

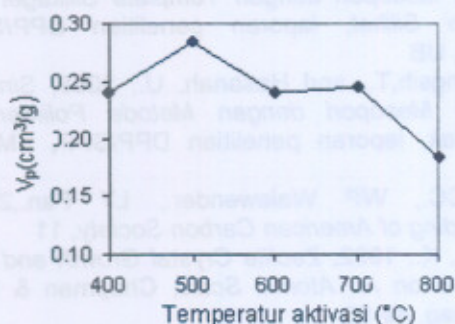
Temperatur aktivasi (°C)	Luas permukaan spesifik (MB) m ² /g	R ²
400	369,57	0,9952
500	899,70	0,9992
600	347,77	0,9742
700	345,35	0,9975
800	297,41	0,9999



Gambar 1. Luas permukaan spesifik karbon mesopori hasil sintesis berdasarkan adsorpsi *methylene blue*

Tabel 2. Data bilangan *methylene blue* dan volume pori (MB) karbon aktif mesopori yang ditentukan berdasarkan bilangan *methylene blue*

Temperatur aktivasi (°C)	Bilangan <i>methylene blue</i> (mg/g)		Volume pori (MB) (cm ³ /g)	
	rata-rata	SD	rata-rata	SD
400	302,39	22,46	0,24	0,02
500	358,87	7,72	0,28	0,01
600	302,40	22,46	0,24	0,02
700	309,56	68,69	0,24	0,05
800	233,87	91,30	0,19	0,07



Gambar 2. Volume pori karbon mesopori hasil sintesis yang ditentukan berdasarkan bilangan *methylene blue*

Pencucian karbon aktif dengan larutan HCl ditujukan untuk menghilangkan sisa logam-logam yang tertinggal dalam rongga pori setelah proses pencucian dengan larutan NaOH maupun akuades.

Aktivasi karbon telah dilakukan dengan tujuan menghilangkan sisa HK yang kemungkinan berada

Tabel 3. Data karakterisasi karbon aktif mesopori hasil sintesis pada temperatur aktivasi optimum (500 °C) dengan *surface area analyzer*

Karakter	Satuan	Daerah mesopori	Daerah pori total
Volume pori	cm ³ /g	0,15	0,35
Luas permukaan spesifik	m ² /g	186,50	638,32
Diameter pori rata-rata	Å	33,09	21,78
Rentang diameter pori	Å	20,70 – 331,87	15,19 – 331,87

dalam rongga pori sehingga rongga pori lebih terbuka dan luas permukaan maupun volume pori menjadi lebih banyak. Berbagai temperatur telah diterapkan untuk mengetahui kondisi terbaik ditinjau dari luas permukaan spesifik (MB) pada Tabel 1 dan Gambar 1, serta bilangan *methylene blue* dan volume pori (MB) pada Tabel 2 dan Gambar 2.

Dari Gambar 1 dan Gambar 2 diketahui bahwa dari 400 °C ke 500 °C telah terjadi peningkatan luas permukaan spesifik maupun volume pori spesifik. Peningkatan sifat fisik tersebut dapat terjadi karena peningkatan temperatur berpotensi meningkatkan hilangnya sisa hidrokarbon yang menempati rongga pori.

Sebaliknya penerapan temperatur pada 600 s/d 800 °C berakibat menurunnya luas permukaan spesifik maupun volume pori spesifik. Penurunan sifat fisik tersebut diperkirakan akibat kerusakan karbon karena proses pemanasan selama aktivasi.

Terhadap karbon aktif mesopori hasil sintesis dengan temperatur aktivasi optimum (yaitu 500 °C) dilakukan karakterisasi lebih jauh dengan menggunakan *surface area analyzer*. Pada karakterisasi ini ditentukan volume pori, luas permukaan pori, serta distribusi ukuran pori berdasarkan adsorpsi gas N₂. Hal ini perlu dilakukan mengingat penggunaan *methylene blue* sebagai adsorbat hanya memberikan karakter fisik secara kasar, mengingat adsorpsi dilakukan dalam sistem larutan yang mengakibatkan pelarut berpotensi ikut teradsorpsi. Selain itu gas nitrogen ukurannya jauh lebih kecil dibandingkan *methylene blue* sehingga karakterisasi pori bisa menjangkau ukuran pori yang lebih kecil dari ukuran lubang pori yang bisa dimasuki *methylene blue*. Menurut Hang dan Brindley [13], *methylene blue* mempunyai ukuran molekul 17 Å × 7,6 Å × 3,25 Å, sehingga ukuran lubang pori lebih besar dari 17 Å lebih optimal untuk adsorpsi *methylene blue* karena bisa dimasuki *methylene blue* dari ketiga macam sisi *methylene blue*.

Hasil karakterisasi dengan *surface area analyzer* terdapat pada Tabel 3. Data pada Tabel 3 menunjukkan bahwa karbon aktif hasil sintesis memang mempunyai karakter mesopori. Hal ini dapat dilihat dari nilai diameter pori rata-rata yang lebih besar dari 20 Å. Selain itu dari rentang diameter pori diketahui bahwa karbon aktif mesopori tidak mempu-

nyai daerah pori < 15,10 Å. Dari pola distribusi ukuran pori diketahui bahwa pada daerah mesopori, terjadi pembentukan rongga pori secara dominan pada diameter pori 21 Å.

Luas permukaan spesifik yang ditentukan berdasarkan adsorpsi gas nitrogen dengan *surface area analyzer* (Tabel 3) lebih kecil dibandingkan nilai yang ditentukan berdasarkan adsorpsi *methylene blue* (Tabel 1). Penentuan luas permukaan didasarkan pada prinsip hasil kali jumlah partikel adsorbat pada monolayer jenuh dengan tampang lintang adsorbat. *Methylene blue* dapat memasuki rongga pori dan berinteraksi dengan permukaan karbon dengan 3 alternatif sisi molekul yang berbeda, yaitu 17 Å, 7,6 Å atau 3,25 Å, padahal tampang lintang molekul *methylene blue* yang diterapkan hanya satu jenis dan terutama dipengaruhi oleh sisi terpanjangnya, yaitu 17 Å. Adanya kemungkinan adsorpsi dengan sisi *methylene blue* lebih pendek berinteraksi dengan permukaan karbon inilah yang menyebabkan jumlah molekul teradsorpsi lebih banyak sehingga luas permukaan spesifik lebih besar.

Sebaliknya, volume pori yang ditentukan berdasarkan adsorpsi gas nitrogen dengan *surface area analyzer* (Tabel 3) lebih besar dibandingkan nilai volume pori yang ditentukan berdasarkan bilangan *methylene blue* (Tabel 2). Hal ini terjadi karena volume pori didasarkan pada kapasitas adsorpsi karbon mesopori terhadap *methylene blue* maupun gas nitrogen. Molekul nitrogen dapat memasuki daerah pori dengan diameter rongga pori lebih kecil maupun lebih besar dari 17 Å, sedangkan *methylene blue* hanya mungkin memasuki pori dengan ukuran diameter pori lebih besar dari 17 Å, akibatnya volume pori yang diperoleh dengan adsorpsi gas nitrogen menjadi lebih besar.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa temperatur aktivasi berpengaruh terhadap karakter karbon aktif mesopori dan optimum pada 500 °C. Karakter karbon aktif mesopori hasil sintesis pada temperatur optimum meliputi : luas permukaan spesifik 638,32 m²/g, volume pori spesifik 0,35 cm³/g,

diameter pori rata-rata 21,78 17 Å, bilangan *methylene blue* 358,87 ± 7,72 mg/g.

DAFTAR PUSTAKA

1. Albanis, T.A., Hella, D.G., Sakellarides, T.M., and Danis, T.G., 2000, *Global Nest : the Int.J.*, 2, 3, 237
2. Longhinnotti, E., Pozza, F., Furian, L., and Klug, M., 1998, *Braz.Chem.Soc.*, 9, 5, 2
3. Anonimous, 1996, Buku Panduan : *Teknologi Pengendalian Dampal Lingkungan Industri tekstil*, BAPEDAL, Jakarta
4. Setianingsih, T., 2006, *Sintesis Karbon Mesopori dari Sludge Industri Tekstil untuk Adsorpsi Zat Warna Bermolekul Besar*, laporan Penelitian PHK-A2, Kimia, FMIPA, UB
5. Joo, S.H., and Ryoo, R., 2003, *Structural Characterization of Noble Metal Clusters Supported on Ordered Mesoporous Carbons by XAFS*, http://www.kek.jp/acr2002pdf/part_b/pf02b003.pdf
6. Han, S., Kim, M., and Hyeon, T., 2003, *Carbon*, 41,1525
7. Setianingsih, T., and Hasanah, U., 2004, *Sintesis Karbon Mesopori dengan Template Silikagel dan Natrium Silikat*, laporan penelitian DPP/SPP, FMIPA, UB
8. Setianingsih, T., and Hasanah, U., 2005, *Sintesis Karbon Mesopori dengan Metode Polimerisasi Sertentak*, laporan penelitian DPP/SPP, FMIPA, UB
9. Wu, CC., WP Walawender., LT Fan., 2001, *Proceeding of American Carbon Society*, 11
10. Jansen, K., 1992, *Zeolite Crystal Growth and The Structure on An Atomic Scale*, Chapman & Hall, Den Haag, 49-50
11. Nuryono and Narsito, 2005, *Indo. J.Chem*, 5(1), 23-30
12. Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., and Boaventura, R.A.R., 2006, *J.Hazardous Materials*, 147, 1-2
13. Hang, P.T., and Brindley, G.W., 1970, *J.Clays & Clay Minerals*, 18, 203-212