

PENGARUH VALENSI KATION DALAM RUANG-ANTAR LAPISAN VERMIKULIT TERHADAP PEMBENTUKAN DAN KARAKTERISTIK KIMIA ALUMINIUMHIDROKSI-VERMIKULIT

Effect of Interlayer Cation Valence on Formation and Chemical Characteristics of Aluminumhydroxy-Vermiculite

Iskandar

Departemen Tanah, Fakultas Pertanian, Institut Pertanian Bogor,
Jalan Meranti, Kampus IPB Darmaga, Bogor 16680

ABSTRACT

Aluminumhydroxy-smectite (AHS), known also as pillared clay, has some specific characteristics such as: wide specific surface area, high basal spacing, and stable at significant high temperature. The AHS was produced from smectite and polymer aluminum-hydroxy⁺. In industrial sector, this product can be used as cracking-catalyst, absorber, and molecular sieve up to 500 °C. Similar product can be constructed from vermiculite, and the aluminumhydroxy-vermiculite (AHV) is predicted have a better thermal stability than AHS due to higher charge density of vermiculite that adsorb more aluminumhydroxy⁺ than that of smectite.

Related to the above background the objectives of the research were to study the effects of cation valence in the interlayer space of vermiculite using Li⁺ and Mg²⁺ ions in the formation process and the chemical characteristics of AHV. Li- and Mg-vermiculites with different particle sizes are reacted with polymer aluminum-hydroxy⁺ at 100 °C temperature. Solution of 2% Locron was used as source of aluminum-hydroxy⁺. The products were characterized chemically and mineralogically. The chemical characteristic includes total chemical analysis, whereas the mineralogical characteristic comprises basal spacing identification that was measured with X-ray diffractometer (XRD). The results indicated that the AHV produced from Li-vermiculite showed peaks of 1.86 nm and 1.41-1.45 nm with increasing intensity of the 1.86 nm peaks as the particle size was finer. The AHV produced from Mg-vermiculite showed only peak of 1.45 nm, whereas the 1.84 nm peak can only be identified as a shoulder. The AHV with peak of 1.86 nm (AHV-1.86) can keep its basal spacing to 1.68 nm after 3 hours heating at temperature of 700 °C, whereas the AHV-1.45 nm shrinkages to 1.10/0.98 nm at the same treatments. Chemical analysis showed that the interlayer space of the AHV-1.86 consists more aluminum-hydroxy⁺ than that of the AHV-1.45. Ratio of OH/Al of the interlayer aluminum-hydroxy⁺ in the AHV-1.86 was 2.57, whereas that of the AHV-1.45 was 2.40.

Key words: *Aluminumhydroxy-smectite, aluminumhydroxy-vermiculite, pillared clay, polymer aluminumhydroxychloride, smectite, vermiculite*

PENDAHULUAN

Mineral liat yang dapat dimanfaatkan untuk berbagai keperluan di bidang industri geoteknik adalah mineral liat yang memiliki karakteristik spesifik, seperti memiliki jarak basal tinggi, luas permukaan spesifik dan diameter pori besar, serta stabil pada suhu tinggi. Untuk memenuhi persyaratan tersebut penelitian mengenai penyisipan polimer aluminiumhidroksi⁺ ke dalam ruang antarlapisan silikat berlapis mengembang dan mengkerut akhir-akhir ini semakin intensif dilakukan. Mineral liat yang digunakan umumnya adalah mineral-mineral filosilikat bermuatan rendah atau kelompok smektit, seperti beidelit (Brindley dan Sempels, 1997; Schutz *et al.*, 1987), montmorillonit (Lahav *et al.*, 1978; Occelli dan Tindwa, 1983; Schutz *et al.*, 1987; Figueras *et al.*, 1990), laponit (Occelli *et al.*, 1987), saponit (Matsuda *et al.*, 1988; Schoonheydt dan Leeman, 1992; Chevalier *et al.*, 1992), dan hektorit (Occelli dan Finseth, 1986). Penelitian-penelitian tersebut menunjukkan, bahwa aluminiumhidroksi-smektit (AHS) atau dikenal dengan istilah liat berpilar (*pillarred clay*) dapat dihasilkan tanpa kesulitan dengan mereaksikan aluminiumhidroksikhlorida dengan smektit pada suhu

kamar. Produk yang dihasilkan memiliki luas permukaan spesifik besar (250-300 m² g⁻¹), jarak basal lebar (1.8-1.9 nm), dan masih stabil pada suhu antara 300-500 °C. Dengan sifat tersebut AHS potensial untuk digunakan sebagai *cracking-catalyst*, penjerap dan saringan molekular sampai suhu 500 °C (Occelli *et al.*, 1987; Schutz *et al.*, 1987; Matsuda *et al.*, 1988).

Sementara itu penyisipan polimer aluminiumhidroksi⁺ ke dalam ruang antarlapisan vermiculit, yang juga merupakan silikat berlapis dapat mengembang seperti halnya smektit, lebih sulit. Bila vermiculit direaksikan dengan polimer aluminiumhidroksi⁺, maka jarak basalnya mengembang menjadi hanya sekitar 1.45 nm (Hsu dan Bates, 1964; Brydon dan Turner, 1972; Veith, 1978; d'Espinosa de la Caillerie dan Fripiat, 1991; Hsu, 1992). Hal ini terjadi karena butiran-butiran vermiculit umumnya lebih besar dan lebih kaku dibandingkan butiran-butiran smektit. Sementara itu ruang antarlapisan di antara lapisan-lapisan silikat pada vermiculit lebih sempit dibandingkan pada smektit. Vermiculit juga memiliki kerapatan muatan lebih tinggi dibandingkan smektit. Kondisi ini menyebabkan difusi polimer aluminiumhidroksi⁺ ke dalam ruang antarlapisan vermiculit berlangsung dengan kecepatan

rendah (Rich, 1968; Barnhisel dan Bertsch, 1989), sehingga tidak mampu mengembangkan vermiculit lebih dari 1.4 nm.

Iskandar dan Reichenbach (1993) menemukan bahwa aluminiumhidroksi-vermiculit (AHV) dapat juga mengembang sampai 1.9 nm dengan cara mereaksikan vermiculit berukuran $< 0.2 \mu\text{m}$ dengan polimer aluminiumhidroksi⁺ pada suhu 100 °C. Reaksi tersebut sangat bergantung pada suhu reaksi dan ukuran butir. Bila reaksi dilaksanakan pada suhu $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$ atau ukuran butir $> 0.2 \mu\text{m}$, maka mineral yang terbentuk akan memiliki dua fase, yaitu dengan jarak basal 1.91 nm dan 1.46 nm dengan rasio intensitas $I_{1.91}/I_{1.46}$ bervariasi. Semakin besar ukuran butir atau semakin rendah suhu reaksi, maka rasio $I_{1.91}/I_{1.46}$ semakin kecil.

Vermiculit yang digunakan dalam penelitian Iskandar dan Reichenbach (1993) semuanya terlebih dahulu dijenuhi dengan kation natrium (Na-vermiculit). Jika pembentukan AHV fase 1.9 nm dipengaruhi oleh kecepatan difusi polimer aluminiumhidroksi⁺ ke dalam ruang antarlapisan, maka valensi kation awal dalam ruang antarlapisan vermiculit nampaknya juga akan menentukan pembentukan AHV. Semakin kuat kation awal diikat dalam ruang antarlapisan, maka pembentukan AHV fase 1.9 nm semakin sulit.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh valensi kation awal dalam ruang antarlapisan vermiculit menggunakan ion Li^+ dan Mg^{2+} terhadap pembentukan dan susunan kimia AHV.

BAHAN DAN METODE

Vermiculit yang digunakan adalah vermiculit "Russland" dari Firma Thermax, Austria. Setelah mineral digiling dengan penggiling, kemudian dihaluskan lebih lanjut dalam air dengan bantuan Ultraturrax. Fraksi mineral berbagai ukuran dipisahkan dengan cara sedimentasi untuk memperoleh ukuran butir 0.2-0.6 μm , 0.6-2.0 μm , 2.0-6.0 μm , dan $< 2 \mu\text{m}$. Bahan dasar vermiculit ini selanjutnya dijenuhi masing-masing dengan ion Li^+ dan Mg^{2+} dengan cara pencucian secara berulang kali.

Locron produksi Firma Hoechst digunakan sebagai senyawa polimer aluminiumhidroksi⁺. Senyawa yang memiliki rumus umum $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ini adalah campuran yang terdiri dari monomer, oligomer dan polimer aluminiumhidroksiklorida dengan nisbah OH/Al sekitar 2.5. Larutan segar Locron 2 % (setara dengan 5.1 mg Al ml^{-1} dengan pH sekitar 4.6-4.7) cocok digunakan untuk membentuk aluminiumhidroksi-vermiculit (Iskandar dan Reichenbach, 1993).

Aluminiumhidroksi-vermiculit dihasilkan dengan cara sebagai berikut: 50 ml larutan Locron 2% dipanaskan dalam erlenmeyer 100 ml selama 10 menit di atas penangas air 100 °C. Selanjutnya sebanyak 500 mg vermiculit yang telah dijenuhi dengan Mg^{2+} ataupun Li^+ dimasukkan ke dalam larutan Locron panas tersebut. Pemanasan di atas penangas air dilanjutkan selama 30 menit. Aluminium hidroksi-vermiculit yang dihasilkan dicuci dengan aquadest berulang kali sampai bebas khlorida (uji AgNO_3), disaring dan dipanaskan dalam oven pada suhu 60 °C.

Karakterisasi AHV dilakukan dengan bantuan difraktometer sinar-X menggunakan lampu $\text{CuK}\alpha$ dan diukur pada sudut $2 - 30 \text{ }^\circ 2\theta$. Untuk mengetahui ketahanan

produk terhadap panas, maka contoh dipanaskan dalam lempeng gelas atau lempeng keramik selama 3 jam pada suhu 105, 300, 500, 700 dan 800 °C. Setelah didinginkan dalam eksikator, jarak basal contoh diukur dengan difraktometer sinar-X.

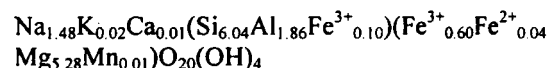
Analisis kimia dilakukan dengan mencampurkan contoh yang telah dikeringkan pada 300 °C dengan campuran pekat HClO_4 dan HF, dan didiamkan semalam di atas penangas pasir pada suhu sekitar 240 °C. Selanjutnya contoh dilarutkan dengan larutan HCl 6 N (Hermann, 1975). Dari larutan ini ditetapkan unsur-unsur K, Na, Ca, Mg, Mn, Al, dan Fe total dengan bantuan spektrofotometer serapan atom. Kadar Fe^{2+} ditetapkan dengan melarutkan contoh dengan campuran pekat HF dan H_2SO_4 di atas penangas pasir pada suhu sekitar 100 °C selama 10-15 menit. Setelah contoh ditambah dengan asam borat jenuh dan asam fosfat pekat, larutan dititar dengan KMnO_4 . Unsur Si ditetapkan secara spektrofotometri menggunakan ammonium molibdat (Hermann, 1975 dan Hallmark *et al.*, 1982).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik AHV yang dihasilkan disajikan dari hasil analisis mineralogi dan kimia. Analisis mineralogi mencakup penentuan jarak basal dan stabilitas termal, sedangkan analisis kimia terkait dengan susunan kimia total.

Jarak Basal dan Stabilitas Termal

Rumus umum vermiculit yang digunakan sebagai bahan penelitian adalah



yang memiliki jarak basal sebesar 1.21 nm (Iskandar dan Reichenbach, 1993). Setelah ruang antarlapisan vermiculit tersebut dijenuhi masing-masing dengan ion Li^+ dan Mg^{2+} , jarak basalnya berubah berturut-turut menjadi 1.23 nm pada Li-vermiculit dan 1.43 nm pada Mg-vermiculit. Perubahan jarak basal tersebut disebabkan oleh perbedaan valensi ion, diameter ion, dan jumlah molekul air yang mengelilingi ion-ion Li^+ dan Mg^{2+} sebagai hidrat dalam ruang antarlapisannya.

Perlakuan terhadap Li-vermiculit dan Mg-vermiculit dengan larutan Locron 2% pada suhu 100 °C menghasilkan pengembangan vermiculit ke dalam 2 fase mineral AHV, yaitu fase 1.86 nm dan 1.41-1.45 nm. Difraktogram pada Gambar 1 jelas memperlihatkan bahwa pembentukan AHV selain dipengaruhi oleh ukuran butir, juga dipengaruhi oleh valensi kation yang berada dalam ruang antarlapisan vermiculit. Difraktogram AHV yang dihasilkan dari Li-vermiculit (Gambar 1a) menunjukkan hasil yang sama seperti yang diperoleh Iskandar dan Reichenbach (1993) dari Na-vermiculit, yaitu munculnya AHV fase 1.8-1.9 nm dengan intensitas yang semakin tinggi dengan semakin halus ukuran butir. Sebaliknya, difraktogram AHV yang dihasilkan dari Mg-vermiculit hanya menunjukkan adanya puncak pada 1.45 nm, sementara puncak 1.84 nm hanya dapat dikenali sebagai "bahu" (Gambar 1b).

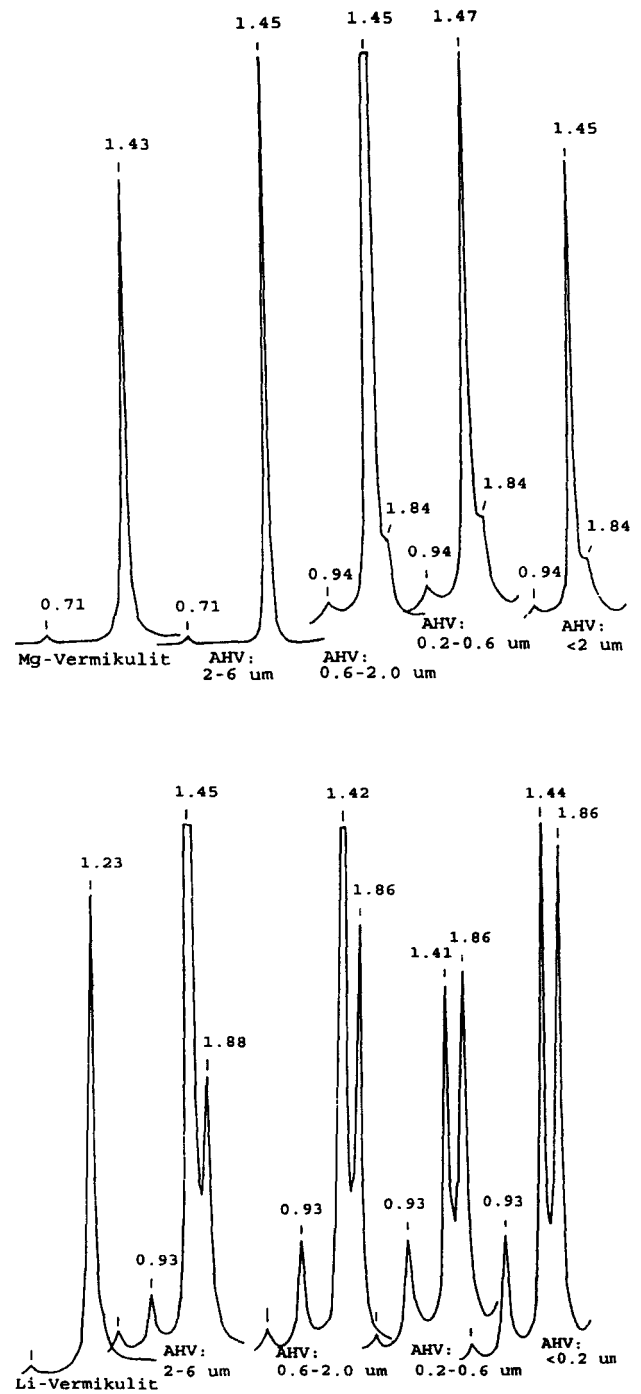
Perbedaan difraktogram pada Gambar 1 ini nampak sebagai hasil dari perbedaan valensi kation yang berada dalam ruang antarlapisan vermikulit. Aluminiumhidroksi-vermikulit terbentuk melalui proses pertukaran antara kation yang berada dalam ruang antarlapisan, dalam hal ini ion Li^+ atau Mg^{2+} , dengan kation aluminiumhidroksi $^+$. Ion-ion Mg^{2+} diikat lebih kuat dalam ruang antarlapisan vermikulit dibandingkan ion-ion Li^+ . Kation yang diikat lebih kuat akan memerlukan energi yang lebih besar untuk menukarnya dan hal ini akan menurunkan kecepatan difusi polimer aluminiumhidroksi $^+$ ketika memasuki ruang antarlapisan. Perubahan kecepatan difusi ini selanjutnya akan menyebabkan terpecahnya polimer aluminium hidroksi $^+$ menjadi monomer-monomer atau spesies lain yang lebih kecil, sehingga akhirnya hanya mampu mengembangkan AHV dengan jarak basal 1.45 nm.

Salah satu ciri istimewa dari AHV adalah stabilitasnya terhadap panas. Jarak basal AHV setelah dipanaskan selama masing-masing 3 jam pada temperatur berbeda disajikan pada Tabel 1.

Pada Tabel 1 diperlihatkan bahwa dengan meningkatnya temperatur, jarak basal vermikulit dan AHV berkurang secara konsisten. Vermikulit telah mengkerut menjadi 1.02 nm pada temperatur 300 °C, dan pada AHV-1.45 jarak basal sekitar 1 nm baru tercapai pada temperatur 500-700 °C. Sementara AHV-1.86 masih mampu mempertahankan jarak basalnya pada 1.68 nm sampai temperatur 700 °C. Nampaknya molekul-molekul air dan ion-ion hidroksil yang terikat dengan ion-ion aluminiumhidroksi $^+$ dalam ruang antarlapisan vermikulit belum dibebaskan secara sempurna. Aluminiumhidroksi-vermikulit fase 1.86 baru mengkerut secara sempurna pada temperatur 800 °C.

Susunan Kimia

Perlakuan vermikulit dengan polimer aluminium hidroksi $^+$ (larutan Locron 2%) telah meningkatkan kadar aluminium dalam contoh dan menimbulkan efek pengenceran terhadap unsur-unsur lainnya dalam lapisan silikat AHV yang terbentuk (Tabel 2). Analisis kimia menunjukkan bahwa jumlah oksida-oksida dalam AHV berkisar antara 84-85%. Hal ini berarti bahwa aluminiumhidroksi $^+$ yang menempati ruang antarlapisan dalam vermikulit masih mengandung sejumlah molekul-molekul air dan ion-ion hidroksil yang belum dibebaskan secara sempurna pada pemanasan 300 °C saat persiapan contoh untuk analisis kimia. Dalam AHV masih terlihat pula sejumlah kecil ion-ion Ca^{2+} , Na^+ dan K^+ yang mungkin terperangkap dan tidak dapat ditukar lebih lanjut oleh polimer aluminiumhidroksi $^+$ pada saat pertukaran kation.



Gambar 1. Difraktogram Li-Vermikulit (a) dan Mg-Vermikulit (b) Sebelum dan Setelah Perlakuan dengan Larutan Locron 2% (AHV= Aluminiumhidroksi-Vermikulit, d_{001} dalam nm)

Tabel 1. Jarak Basal (nm) Vermikulit dan Aluminiumhidroksi-Vermikulit setelah Tiga Jam Pemanasan pada Temperatur Berbeda

	Temperatur (°C)					
	Suhu Kamar	105	300	500	700	800
Na-Vermikulit	1.21	1.19	1.02	1.02	0.98	0.98
AHV-1.45	1.45	1.40	1.34	1.26/1.11	1.10/0.98	0.98
AHV-1.86	1.88/1.46	1.86	1.84	1.84	1.68	0.98

Keterangan: AHV-1.45: AHV fase 1.45 nm
 AHV-1.86: AHV fase 1.86 nm

Tabel 2. Susunan Kimia Vermikulit Sebelum dan Sesudah Perlakuan dengan Polimer Aluminiumhidroksi⁺ (% berat contoh kering 300 °C)

	Vermikulit	AHV-1.45	AHV-1.86
SiO ₂	45.58	35.50	33.96
Al ₂ O ₃	11.92	21.88	25.69
Fe ₂ O ₃	7.02	5.42	5.25
FeO	0.39	0.31	0.22
MgO	26.76	20.53	19.36
MnO	0.08	0.06	0.05
CaO	0.05	0.05	0.03
Na ₂ O	5.76	0.13	0.11
K ₂ O	0.09	0.06	0.04
Jumlah	97.65	83.94	84.71

Keterangan AHV-1.45: AHV fase 1.45 nm
 AHV-1.86: AHV fase 1.86 nm

Setelah perlakuan dengan larutan Locron 2% yang menyebabkan terjadinya pertukaran kation, maka sebagai pengganti ion Na⁺ dalam ruang antarlapisan vermikulit terdapat aluminium, molekul-molekul air dan ion-ion hidroksil yang jumlahnya tidak diketahui. Oleh sebab itu untuk menghitung rumus struktural vermikulit setelah perlakuan (AHV), maka diasumsikan bahwa perlakuan dengan larutan Locron 2% tersebut tidak mengubah struktur lapisan silikat. Dengan asumsi tersebut hubungan unsur-unsur dalam lapisan silikat tidak berubah, sehingga dengan bantuan kadar SiO₂ sebagai acuan, jumlah aluminium dalam lapisan silikat dan ruang antarlapisan dapat dihitung secara terpisah. Selanjutnya karena muatan lapisan pada struktur silikat juga tidak berubah, maka dengan memperhatikan persyaratan netralitas elektron jumlah ion hidroksil yang terikat dengan ion-ion aluminium dalam ruang antarlapisan juga dapat dihitung. Terakhir kadar air dalam contoh yang dikeringkan pada 300 °C dapat dihitung sebagai perbedaan dari total kadar oksida terhadap 100. Dengan cara demikian susunan kimia senyawa yang terdapat dalam ruang antarlapisan vermikulit dapat dihitung (Tabel 3).

Tabel 3. Susunan Kimia Senyawa dalam Ruang Antarlapisan Aluminiumhidroksi-Vermikulit (Jumlah Ion atau Molekul per Satuan Sel)

	AHV-1.45	AHV-1.86
Al	2.53	3.52
OH	6.07	9.05
H ₂ O	4.20	2.71
OH/Al	2.40	2.57
(OH+H ₂ O)/Al	4.06	3.34

Keterangan: AHV-1.45: AHV fase 1.45 nm
 AHV-1.86: AHV fase 1.86 nm

Pengembangan jarak basal AHV menjadi 1.45 nm dan 1.86 nm nampaknya terkait dengan susunan kimia aluminiumhidroksi⁺ dalam ruang antarlapisan vermikulit. Pada Tabel 3 diperlihatkan bahwa AHV-1.86 memiliki komponen aluminiumhidroksi⁺ (Al dan OH) dan juga rasio OH/Al yang lebih besar dibandingkan komponen sejenis pada AHV-1.45. Menurut Bates (1964) semakin besar rasio OH/Al, semakin besar ukuran polimer aluminiumhidroksi⁺ yang terbentuk dan semakin kecil muatan positif per atom aluminium.

KESIMPULAN

Pembentukan aluminiumhidroksi-vermikulit (AHV) dipengaruhi oleh valensi kation dalam ruang antarlapisan vermikulit. Aluminiumhidroksi-vermikulit yang dihasilkan dari Li-vermikulit memiliki jarak basal 1.86 nm, sedangkan AHV dari Mg-vermikulit memiliki jarak basal 1.45 nm. Ion Mg²⁺ diikat lebih kuat daripada Li⁺ dalam ruang antarlapisan vermikulit sehingga menghambat laju difusi aluminiumhidroksi⁺ pada saat proses pertukaran kation. Penurunan laju difusi ini menyebabkan polimer aluminiumhidroksi⁺ terpecah menjadi spesies yang lebih kecil. Analisis kimia menunjukkan bahwa AHV yang mengembang menjadi 1.86 nm memiliki jumlah Al dan OH serta rasio OH/Al yang lebih besar daripada komponen yang sama dalam AHV yang mengembang menjadi 1.45 nm.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada *Deutscher Akademischer Austausch Dienst* yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk melakukan penelitian dalam rangka program *Wiedereinladung* di Institut fuer Bodenkunde, Universitaet Hannover, Jerman tahun 2001.

DAFTAR PUSTAKA

- Barnhisel, R.I. and P.M. Bertsch. 1989. Chlorites and hydroxyl interlayered vermiculite and smectite. In J.B. Dixon and S.B. Weed (eds). *Minerals in Soil Environments*. 2nd ed. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin: p:729-788.
- Brindley, G.W. and R.E. Sempels. 1997. Preparation and properties of some hydroxyl-aluminum beidellites. *Clays Clay Miner.*, 12: 229-237.
- Brydon, J. E. and R. C. Turner. 1972. The nature of Kenya vermiculite and its aluminum hydroxy complexes. *Clays Clay Miner.*, 20:1-11.
- Chevalier, S., R. Franck, J.-F. Lambert, D. Barthomeuf and H. Suquet. 1992. Stability of Al-pillared saponites: Evidence for disorganization during storage in air. *Clay Miner.*, 27: 245-248.
- d'Espinosa de la Caillerie, J.-B. and J.J. Fripiat. 1991. "Dealumination" and aluminum intercalation of vermiculites. *Clays Clay Miner.*, 39(3): 270-280.
- Figueras, F., Z. Klapys, P. Massiani, Z. Mountassir, D. Tichit, F. Fajula, C. Goegoen, J. Bousquet and A. Auroux. 1990. Use of competitive ion exchange for intercalation of montmorillonite with hydroxyl aluminum species. *Clays Clay Miner.*, 38(3):257-264.
- Hallmark, C.T., L.P. Wilding and N.E. Smeck. 1982. Silicon. In Page et al. (eds). *Methods of Soil Analysis. Part 2, Chemical and Microbiological Properties*, Agronomy Monograph No. 9. 2nd ed., A.L., Soil Sci. Soc. Amer. Inc., Madison, Wisconsin USA: 263-273.
- Hermann, A.G. 1975. *Praktikum der Gesteinsanalyse*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Hsu, P.H. and T.F. Bates. 1964. Formation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28: 749-768.
- Hsu, P.H. 1992. Reaction of OH-Al-polymers with smectites and vermiculites. *Clays Clay Miner.*, 40(3): 300-305.
- Iskandar und H. Graf von Reichenbach. 1993. Zur Einlagerung von Aluminiumhydroxo-Komplexen in Vermiculit. *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e. V., Beitrage zur Jahrestagung Hannover 9 - 11. September 1992*.
- Lahav, N., U. Shani, and J. Shabtai. 1978. Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxyl-aluminum-montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 26(2): 107-115.
- Matsuda, T., H. Nagashima and E. Kikuchi. 1988. Physical and catalytic properties of smectite clays pillared by alumina in disproportionation of 1,2,4-trimethylbenzene. *App. Catal.* 45: 171-182.
- Occelli, M.L., S.D. Landau and T.J. Pinnavaia. 1987. Physicochemical properties of delaminated clay cracking catalyst. *J. Catal.*, 104:331-338.
- Occelli, M.L. and D.H. Finseth. 1986. Surface and catalytic properties of some pillared hectorites. *J. Catal.*, 99: 316-326.
- Occelli, M.L. and R.M. Tindwa. 1983. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars. *Clays Clay Miner.*, 31(1): 22-28.
- Rich, C.I. 1968. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays Clay Miner.* 16:15-30.
- Schoonheydt, R.A and H. Leeman. 1992. Pillaring of saponite in concentrated medium. *Clay Miner.* 27:249-252.
- Schutz, A., D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet and J.J. Fripiat. 1987. Acidity and catalytic properties of pillared montmorillonite and beidellite. In Proc. Int. Clay Conf. Denver 1985, L.G. Schultz, H. van Olphen and F.A. Mumpton, eds. *Clay Miner. Soc., Bloomington, Indiana:305-310*.
- Veith, J.A. 1978. Selectivity and adsorption capacity of smectite and vermiculite for aluminium of varying basicity. *Clays Clay Miner.* 26(1):45-50.