

ANÁLISE ESTATÍSTICA DA ADSORÇÃO DE ÓLEO EM SISTEMA DE BANHO FINITO UTILIZANDO A ARGILA BSN 01 ORGANOFÍLICA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE.

E. L. Silva^{1*}; I. N. Araújo²; M. G. F. Rodrigues²

1- Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Estadual da Paraíba - Rua Baraúnas 351, Bairro Universitário – CEP: 58429-500 – Campina Grande - PB – Brasil - Telefone: (83) 3315-3311 – Email: ellay_lop@hotmail.com

2-Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande - Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó – CEP: 58429-970 – Campina Grande - PB – Brasil - Telefone: (83) 2101-1488.

RESUMO: Este trabalho tem como proposta caracterizar e investigar o potencial da argila BSN 01 modificada quimicamente (organofílica) na remoção de óleo em emulsão óleo/água, visando sua utilização como adsorvente. Os resultados obtidos na Difração de Raio X e Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva mostram que o sal foi incorporado na estrutura da argila, evidenciando assim o processo de organofilização. Para avaliar a eficiência de remoção de óleo, foi realizado teste em sistema de banho finito, partindo-se de um planejamento fatorial, tendo como fontes de variação concentração inicial de óleo e agitação, e como respostas, o percentual total de óleo removido e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio onde os resultados foram avaliados estatisticamente. Valores de 99,66% de eficiência de remoção, 48,33 mg.g⁻¹ de capacidade de remoção e os modelos matemáticos obtidos evidenciaram que a argila BSN 01 pode ser aplicada no tratamento de efluentes oleosos.

PALAVRAS-CHAVE: argila BSN 01; adsorção; emulsão óleo/água.

ABSTRACT: This paper aims to characterize and investigate the potential of chemically BSN 01 clay (organoclay) modified in removing oil in oil / water emulsion, for their use as adsorbent. The results obtained in X-Ray Diffraction and X-ray Spectroscopy Energy Dispersive show that salt was incorporated into the clay structure, thus evidencing process organophilization. To evaluate the efficiency of removal of oil test was performed in a finite bath system, starting from a factorial design, with the sources of variation of the initial oil concentration and agitation, and in response, the overall percentage of oil removed, and oil removal capacity at equilibrium where the results were statistically evaluated. Values of 99.66% removal efficiency, 48.33 mg.g⁻¹ removal capacity and mathematical models obtained showed that the clay BSN 01 can be applied in the treatment of oily wastewater.

KEYWORDS: BSN 01 clay, adsorption, oil emulsion / water.

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da produção de petróleo e seus derivados nos últimos anos, a disposição final dos efluentes gerados tem sido alvo de grande preocupação, em relação às atuais condições ambientais. Isso porque esses efluentes precisam de um tratamento (físico, químico ou biológico) antes de ser descartado,

porém, o alto custo e a ineficiência na redução do teor de óleo utilizando esses processos, não tem ganhado muito destaque (Owens e Lee, 2007). Assim, indústrias petrolíferas têm buscado alternativas economicamente viáveis, eficientes e sustentáveis, já que o descarte é rigorosamente controlado pelas Legislações Ambientais vigentes, devido ao forte impacto que causam ao meio ambiente (Schulz, 2004).



A crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separações óleo/água cada vez mais eficazes, têm se intensificado ao longo dos anos e como resultado, surgiram os métodos de adsorventes alternativos, tais como a osmose inversa, o bagaço de vegetais, a lama vermelha, carvão ativado e argilas, cuja atenção tem se voltado para o uso de argilas organofílicas, como uma tecnologia eficiente e economicamente viável, devido a modificação química e elevada disponibilidade na natureza (Shannon e Semiat, 2008; Ahmadun *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2012; Araújo *et al.*, 2013).

O objetivo desse trabalho consiste em investigar o potencial da argila BSN 01 como adsorvente no processo de remoção de óleo em um efluente sintético.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Obtenção da Argila Organofílica

A argila foi preparada de acordo com o método desenvolvido por Pereira (2003), o qual propicia as trocas catiônicas com o sal cloreto de cetil trimetil amônio - Genamin.

Preparou-se inicialmente, uma dispersão aquosa, sob agitação mecânica constante. Adicionando-se aos poucos 32 g da argila natural a um becker contendo 768 ml de água destilada, logo após continuou-se a agitação por 30 minutos. Visto que a argila encontrava-se na forma sódica, não houve a necessidade de realizar a troca dos cátions interlamelares das argilas pelo sódio. Após a agitação o sal quaternário de amônio (Genamin) foi acrescentado na proporção de 100meq/100g de argila e agitou-se por 30 minutos. Ao término dessa etapa, realizou-se o processo de filtragem em funil de Büchner acoplado a bomba à vácuo, utilizando papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4L de água destilada e o filtrado obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas, sendo em seguida desagregado, moído, passado em peneira malha 200 *mesh*, e

submetido à caracterização. Conforme o esquema ilustrado na Figura 1.

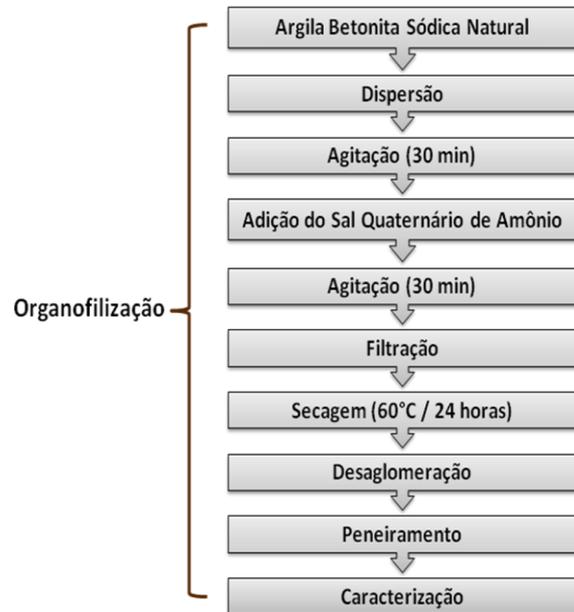


Figura 1. Esquema das etapas de obtenção da argila BSN 01 organofílica.

2.2. Técnicas de Caracterização

2.2.1. Difração de raios x (DRX): As amostras foram analisadas utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 0° a 50° .

2.2.2. Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX): Permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido em pó. A análise foi efetuada utilizando-se um Espectrofotômetro de Raios X - Shimadzu (modelo 720).

2.3. Planejamento Experimental

Nesta etapa foi adotado um planejamento fatorial experimental 2^2 , com três pontos centrais, para analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. As



variáveis estudadas foram: concentração inicial (100 mg/L, 300 mg/L e 500 mg/L) e agitação mecânica (100 rpm, 200 rpm e 300 rpm) através da análise de variância – ANOVA, utilizando o *Software Minitab 16.1*. A matriz de planejamento é apresentada na tabela 1, totalizando 7 experimentos.

Tabela 1. Matriz do planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais.

Ensaio	C ₀ (mg/L)	Agitação (rpm)	Fator (mg/L)	Fator (rpm)
1	100	100	-	-
2	500	100	+	-
3	100	300	-	+
4	500	300	+	+
5	300	200	0	0
6	300	200	0	0
7	300	200	0	0

2.4. Preparação do efluente oleoso sintético (Emulsões óleo/água)

Foram produzidas emulsões óleo/água (efluente sintético) com concentrações de 100 mg/L, 300 mg/L e 500 mg/L, para a realização dos ensaios de banho finito (adsorção em batelada). Para a preparação das emulsões óleo/água foi utilizado o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Por meio de cálculos matemáticos determinou-se a quantidade de óleo a ser adicionado em água, obtendo-se as emulsões com as concentrações desejadas.

Para tornar as emulsões salinas, simulando a salinidade da água do mar, foi adicionado cloreto de sódio às emulsões na concentração de 5000 mg/L. Utilizou-se de agitação intensa, 17000 rpm, durante 20 minutos, suficiente para a formação das emulsões.

2.5. Banho finito e determinação do teor de óleos e graxas

2.5.1. Banho finito: Tomando como base a matriz de planejamento, preparou-se os ensaios de banho finito. Adicionou-se 0,5 gramas do adsorvente a 50 mL das emulsões com concentrações de 100 mg/L, 300 mg/L e 500mg/L. Após esta adição, o conjunto (emulsão óleo/água + adsorvente) foi levado para a agitação mecânica, variando entre 100 e 200 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (Curbelo, 2002). Em seguida, as amostras foram analisadas quanto ao teor de óleo.

2.5.2. Determinação do teor de óleos e graxas: Para a determinação da concentração de óleo presente na fase aquosa (emulsões óleo/água) utilizou-se análises de absorvância através de espectrofotômetro de UV-Visível. Foi preparada, inicialmente, uma curva de calibração de absorvância versus concentração de 0 a 100 (0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 100) mg/L de óleo. O solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (Apha, 1985; Henderson *et al.*, 1999) e de águas produzidas. Neste comprimento de onda são observadas as faixas referentes às ligações C-H de aromáticos presentes no meio, logo as análises foram lidas ao mesmo. A técnica consiste em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação de fase, coletou-se a fase solvente (clorofórmio + óleo) utilizando uma seringa. Então, realizou-se a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra. A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) são obtidas através das equações (01) e (02), respectivamente:

$$\% Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (01)$$

Em que:

$\%Rem$ – Porcentagem total de remoção de óleo;

C_0 – Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg/L;

C – Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg/L.

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (02)$$

Em que:

q_{eq} – capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g de adsorvente;

C_0 – Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em ppm;

C_{eq} – Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em ppm.

V – volume do adsorbato, em mL;

m – massa do adsorvente, em g.

2.6. Análise Estatística dos Dados de Banho Finito

$$\hat{V}R = \beta_0 + \beta_1 \times C_0 + \beta_2 \times Am + \beta_3 \times C_0 \times Am + \beta_4 \times C_0^2 + \beta_5 \times Am^2 + \varepsilon \quad (03)$$

Em que:

$\hat{V}R$: Variável resposta;

β_0 : Média geral modelo;

β_1 : Coeficiente do modelo referente à concentração inicial;

β_2 : Coeficiente do modelo referente à agitação;

β_3 : Coeficiente do modelo referente à interação concentração e agitação;

β_4 : Coeficiente do modelo referente à interação da concentração ao quadrado;

β_5 : Coeficiente do modelo referente à interação da agitação ao quadrado;

ε : Erro experimental.

Para verificar se existem efeitos significativos entre a resposta média do tratamento foi realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance – ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, se os são ou não significativamente diferentes entre si, além da sua interação e curvatura a determinado nível de confiança (Silva, 2010).

Pode-se encontrar um valor p para a estatística de teste, conforme critério de decisão: Se $p \leq 0,05$ há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Se $p \geq 0,05$ não há significância do efeito principal, interação e curvatura ao nível de 5% de probabilidade. Se houver curvatura, é válido usar um modelo quadrático.

No planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central o modelo que poderá ser adotado é o apresentado na Equação 3 admitindo-se que os resultados apresentem significância de todos os coeficientes e de suas respectivas interações

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio dos difratogramas é possível verificar que a argila BSN-01 natural (Figura 2a) apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente $6,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de $14,88 \text{ \AA}$ (1,48 nm). Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza (Wang et al., 2004 e Xi et al., 2010). A argila natural evidencia a intensidade mais alta dos picos característicos da argila do tipo esmectítico e se encontra dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo $1,2 - 1,4 \text{ nm}$ (Murray, 2006).



Na Figura 2 também é apresentado os difratogramas de raios X da amostra da argila BSN-01 organofílica.

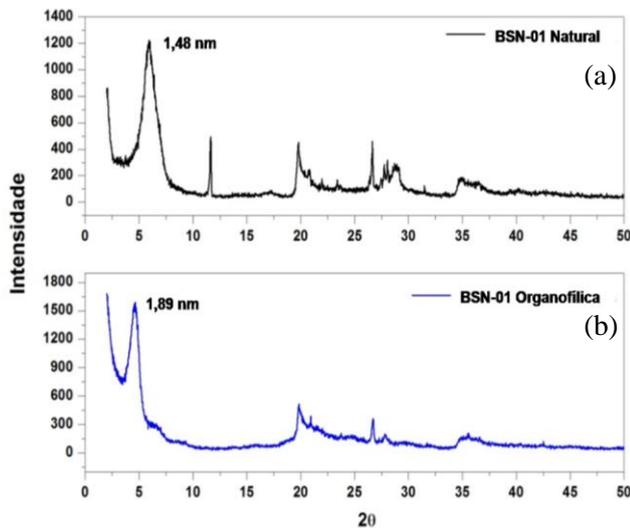


Figura 2. Difratogramas de Raios X das amostras: argila BSN-01 natural (a) e argila BSN-01 organofílica (b).

Na Figura 2b (argila organofílica), é possível observar um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de 14,88 Å para 18,93 Å (1,48 nm para 1,89 nm), ao comparar com a Figura 2a (argila natural). Esta diferença foi de 4,05 Å (0,41 nm). Esse aumento expressivo na $d_{(001)}$ da argila BSN-01 organofílica, confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin) nas camadas interlamelares da argila. Essa expansão da camada da argila também foi encontrada na literatura independentemente do sal utilizado (Silva et al., 2007 e Rodrigues et al., 2010).

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das composições químicas das amostras da argila BSN-01 natural e organofílica na forma de óxidos. As amostras, tanto na sua forma natural quanto modificada quimicamente (organofílica) apresentam uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 80% e 89%, respectivamente.

Tabela 2. Composição química das amostras (argila BSN-01 natural e organofílica).

Composição química	BSN-01 natural	BSN-01 organofílica
SiO_2	59,03	60,47
Al_2O_3	28,41	29,05
MgO	3,17	3,17
Fe_2O_3	6,59	6,96
CaO	1,16	0,28
Na_2O	1,64	0,07
Total		100

O magnésio, o cálcio e o sódio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis. Após a organofilização, observou-se uma redução significativa do óxido de cálcio e principalmente do óxido de sódio, decorrente da troca catiônica que ocorre com a intercalação dos cátions de amônia na estrutura da argila.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados referentes a porcentagem de remoção de óleo (%Rem) e a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}), de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, totalizando 7 experimentos. Os dados apresentados na tabela 3, para os experimentos com agitação, indicam que a maior porcentagem de remoção total de óleo (%Rem) foi encontrada no ensaio 2, nas condições: fator de agitação de 100 rpm (rotação por minuto) e concentração inicial de óleo 500 mg/L (miligramas por litro), onde removeu-se 96,66% do óleo emulsionado. A maior capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}), obteve-se também no ensaio 2, nas mesmas condições, apresentando valor de 48,33 mg de óleo/g de argila.

Tabela 3. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para a argila organofílica BSN-01.

Ensaio	C_0 (mg/L) Teórica	Agitação (rpm)	C(mg/L)	% Rem	q_{eq} (mg/g)
1	100	100	23,11	76,89	7,69
2	500	100	16,71	96,66	48,33
3	100	300	14,36	85,64	8,56
4	500	300	22,08	95,58	47,79
5	300	200	43,45	85,52	25,65
6	300	200	42,45	85,85	25,76
7	300	200	45,65	84,78	25,44

Na tabela 4 encontram-se os dados referentes à análise de variância (ANOVA), obtidos para a remoção de óleo.

Tabela 4. Análise de Variância para percentagem de remoção de óleo.

Fontes de Variação	G	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	P
Efeito	2	235,542	117,771	0,003
C_0	1	220,803	220,803	0,001
A_m	1	14,739	14,739	0,020
$C_0 \times C_0$	1	18,759	18,759	0,016
$C_0 \times A_m$	1	24,133	24,133	0,012
Erro	2	0,596	0,298	-
Total	6	279,029	-	-

$R^2 = 99,36\%$ $R^2_{max} = 99,79\%$

Verifica-se efeito significativo de ambos os efeitos principais concentração inicial de óleo (C_0) e agitação mecânica (A_m) de acordo com o teste do valor p (valor $p \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança, além disso, observa-se também efeito significativo da interação entre os fatores ($C_0 \times A_m$) e da curvatura ($C_0 \times C_0$). O efeito significativo da curvatura, sugere que os dados experimentais são ajustados e explicados pelo modelo quadrático, expresso pela equação (4).

O modelo, apresentado na equação 4, explica 99,36% referente ao comportamento dos fatores analisados, sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 99,79% , devido à contribuição do erro puro. Este modelo mostra uma maior dependência da concentração inicial e uma influência positiva da agitação, no entanto, apresenta uma influência negativa da interação entre os dois fatores.

$$\% \text{ Rem} = 85,38 + 7,430 C_0 + 1,920 A_m + 3,308 C_0^2 - 2,45 C_0 \times A_m \quad (04)$$



Na Figura 3 apresenta-se a superfície de resposta do modelo proposto.

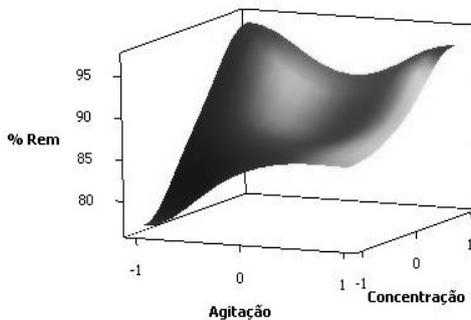


Figura 3. Superfície de Resposta (% Rem) para a Interação $C_0 \times A_m$ na remoção de óleo.

Na tabela 5 encontram-se os dados referentes à análise de variância (ANOVA), obtidos para a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}).

Tabela 5. Análise de Variância para capacidade de remoção de óleo.

Fontes de Variação	G L	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	P
Efeito	2	1594,79	797,39	0,000
C_0	1	1594,76	1594,76	0,000
A_m	1	0,03	0,03	0,410
$C_0 \times C_0$	1	10,53	10,53	0,003
$C_0 \times A_m$	1	0,50	0,50	0,050
Erro	2	0,05	0,03	-
Total	6	1605,87	-	-

$R^2 = 99,99\%$ $R^2_{max} = 100,00\%$

Observa-se efeito significativo para a concentração inicial de óleo (C_0), de acordo com o teste do valor p (valor $p \leq 0,05$; efeito significativo), ou seja, a regressão é significativa ao nível de 95% de confiança

para esta variável. Em contrapartida, verifica-se a agitação mecânica (A_m) não apresentou efeito significativo (valor $p = 0,410$). Além disso, observamos também efeito significativo da interação entre os fatores ($C_0 \times A_m$) e da curvatura ($C_0 \times C_0$). O efeito significativo da curvatura, sugere que os dados experimentais são ajustados e explicados pelo modelo quadrático, expresso pela equação (5):

$$q_{eq} = 25,61 + 19,96 C_0 + 2,47 C_0^2 - 0,35 C_0 \times A_m \quad (05)$$

O modelo, apresentado na equação (5) confirma que a agitação não apresenta influência no processo. Também indica uma maior dependência da concentração inicial e uma influência negativa da interação entre os dois fatores.

Na Figura 4, está representada a superfície de resposta para o modelo.

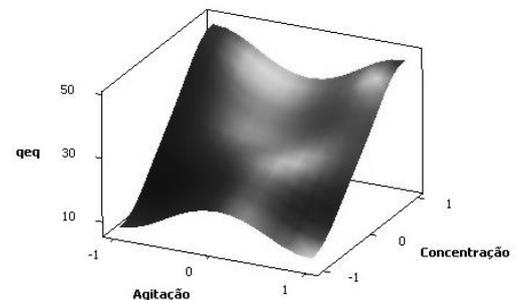


Figura 4. Superfície de Resposta (q_{eq}) para a interação $C_0 \times A_m$ na remoção de óleo.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os Difractogramas de Raios X e análise da composição química fica evidente a intercalação do sal cloreto de cetil trimetil amônio na estrutura da argila organofílica BSN-01, isso pode ser comprovado através do aumento na distância basal (d_{001}) de 1,48 nm para 1,89 nm. Os resultados obtidos a partir dos testes em banho finito determinaram percentuais de remoção de óleo (% Rem) tão elevados quanto 96,66% e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}) de até 48,33 mg/g, indicando que a argila



BSN-01 tratada com Genamin é uma alternativa significativa no processo de remoção de óleo. De acordo com o planejamento experimental fatorial 2^2 ; após os ajustes dos modelos matemáticos que melhor representaram os dados experimentais, ficou comprovado que o fator mais significativo na variável de resposta percentual de remoção total (%Rem) foi a concentração inicial de óleo lubrificante, ficando evidente também que o mesmo fator influenciou na variável resposta capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}).

5. REFERÊNCIAS

- GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R.; CLESCERI, L. S. American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater- APHA, p.498-499, 1985.
- AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S.S.; ABIDIN, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. of Hazardous Materials*, v.170, p. 530-551, 2009.
- ARAÚJO, I.N.; OLIVEIRA, G.C.; CUNHA, S.S.; RODRIGUES, M.G.F. Synthesis and characterization of organoclay for use in the process of oil/water separation. *XV International Clay Conference*, 2013.
- CURBELO, F. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.
- HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D. Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. *Marine pollution Bulletin*, v.38, p.1141-1151, 1999.
- MURRAY, H. H.; Developments in Clay Science. *Applied Clay Mineralogy*, 1ª Ed., 2006.
- OLIVEIRA, G.C.; MOTA, M.F.; SILVA, M.M.; RODRIGUES, M.G.F.; LABORDE, H.M. Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. *Brazilian J. Petroleum and Gas*. v. 6, p. 171-183, 2012.
- OWENS, N.; LEE, D.W. The use of micro bubble flotation technology in secondary & tertiary produced water treatment - A technical comparison with other separation technologies. 5th Produced Water Workshop Aberdeen, Scotland, 2007.
- PEREIRA, K. R. O. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se e argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2003.
- RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Performance of organophilic Clay as adsorbent in the oil/water separation process. *Brazilian J. Petroleum and Gas* v. 4, p.49-58, 2010.
- SILVA, A.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônia. *Cerâmica*, v.53, p.417-422, 2007.
- SCHULZ, C.K.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R.; Tratamento de Efluentes Oleosos utilizando Processos de Separação por Membranas. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.
- SHANNON, M.A.; SEMIAT, R. Advancing materials and technologies for water purification. *MRS Bull.*, v.33, p. 9-15, 2008.
- WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*, v.280, p.27-35, 2004.
- XI Y.; MALLAVARAPU M.; NAIDU R. Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Sci.*, v.48, p. 92-96, 2010.