



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DEL
17 α -ETINILESTRADIOL EN MEDIO ACUOSO CON UNA
CLINOPTILOLITA MODIFICADA CON HDTMA

T E S I S

QUE OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. ANGIE MICHELLE DÁVILA ESTRADA

DIRIGIDA POR:

DR. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA
DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
M. en C. PAULA A. GAMBOA SUÁREZ



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO SEPTIEMBRE, 2014

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vi
RESUMEN	viii
ABSTRACT.....	x
I INTRODUCCIÓN.....	xii
II ANTECEDENTES.....	2
2.1 Clasificación de los fármacos	2
2.2 Entrada de los fármacos al ambiente	3
2.3 Estrógenos.....	4
2.3.1 Efectos en la salud de compuestos estrogénicos.....	4
2.4 Técnicas de remoción	5
2.5 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.....	7
2.5.1 Zeolitas naturales.....	8
2.5.2 Clinoptilolita.....	10
2.5.3 Modificación de la zeolita natural.....	11
2.6 Cinéticas de adsorción	13
2.6.1 Modelo de pseudo primer orden.....	13
2.6.2 Modelo de pseudo segundo orden.....	14
2.6.3 Modelo Elovich.....	14
2.7 Isotermas de adsorción.....	14
2.7.1 Isotherma de Freundlich.....	15
2.7.2 Isotherma de Langmuir	15
2.7.3 Isotherma de Langmuir-Freundlich.....	15
2.8 Metodologías analíticas	16
III HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	18
3.1 Hipótesis	18
3.2 Objetivo general.....	18
3.2.1 Objetivos específicos.....	18
IV METODOLOGÍA.....	20
V MATERIALES Y MÉTODO	22

5.1 Investigación bibliográfica de las propiedades fisicoquímicas de la hormona.....	22
5.2 Acondicionamiento con NaCl.....	22
5.3 Modificación con HDTMA.....	22
5.4 Caracterización de la zeolita	23
5.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).....	23
5.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	23
5.4.3 Análisis termogravimétrico (TG).....	24
5.4.4 Espectroscopia en la región de luz infrarroja (IR)	24
5.4.5 Análisis de área específica por método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	24
5.5 Desarrollo del método de cuantificación	24
5.6 Cinética de sorción.....	25
5.7 Isotermas de sorción	25
5.8 Influencia del pH.....	25
VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
6.1 Caracterización de la zeolita clinoptilolita.....	27
6.1.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	27
6.1.2 Microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).....	29
6.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	33
6.1.4 Análisis termogravimétrico (TG).....	36
6.1.5 Espectroscopia en la región de luz infrarroja (IR)	40
6.1.6 Análisis de área específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	43
6.2 Desarrollo del método de cuantificación	43
6.3 Validación.....	45
6.3.1 Límite de detección y cuantificación	46
6.3.2 Linealidad del sistema.....	48
6.3.3 Precisión del sistema	49
6.3.4 Adecuabilidad del sistema.....	50
6.3.5 Exactitud y repetibilidad	51
6.3.6 Precisión del método	51
6.4 Estudios de adsorción del 17 α -etinilestradiol	52

6.4.1 Cálculos	52
6.4.2 Cinética de adsorción del 17 α -etinilestradiol.....	53
6.4.3 Isoterma de adsorción del 17 α -etinilestradiol sin ajuste de pH.....	56
6.4.4 Isoterma del 17 α -etinilestradiol con ajuste de pH.....	61
CONCLUSIONES	63
RECOMENDACIONES.....	65
BIBLIOGRAFÍA	66
ANEXOS	76
Anexo I. Artículo científico	76
AI.1 Correo electrónico de confirmación de la recepción del artículo	76
AI.2 Manuscrito enviado	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Hemicela (A) y Admicela (B) formación por tensoactivos catiónicos sobre la superficie de la zeolita	12
Figura 2. Imagen MEB del mineral zeolítico natural	28
Figura 3. Imagen MEB del mineral zeolítico acondicionado con 0.1 mol/L de NaCl	28
Figura 4. Imagen MEB del mineral zeolítico modificado con 25 mmol/L de HDTMA	28
Figura 5. Imagen MEB del mineral zeolítico modificado con 50 mmol/L de HDTMA	29
Figura 6. Espectro de energía (EDS) del mineral zeolítico natural	31
Figura 7. Espectro de energía (EDS) del mineral zeolítico acondicionado con NaCl.....	31
Figura 8. Espectro de energía (EDS) del mineral zeolítico modificado con 25 mmol/ L de HDTMA	32
Figura 9. Espectro de energía (EDS) del mineral zeolítico modificado con 50 mmol/ L de HDTMA	32
Figura 10. Difractograma de rayos X del mineral zeolítico natural	34
Figura 11. Difractograma de rayos X del mineral zeolítico acondicionado con 0.1 mol/L de NaCl	35
Figura 12. Patrón de degradación térmica del mineral zeolítico natural	36
Figura 13. Patrón de degradación térmica del mineral zeolítico modificado con 0.1 mol/L de NaCl	37
Figura 14. Patrón de degradación térmica del mineral zeolítico modificado con 50 mmol/L de HDTMA.....	38
Figura 15. Patrón de degradación térmica de la isoterma sin ajuste de pH con 50 mmol/L de HDTMA y 10 mg/L de 17 α -etinilestradiol.....	39
Figura 16. Espectro IR mineral zeolítico natural.....	41
Figura 17. Espectro IR mineral zeolítico acondicionado con 0.1 mol/L de NaCl.....	42
Figura 18. Espectro IR mineral zeolítico modificado con 50 mmol/L de HDTMA.....	42
Figura 19. Espectro IR mineral zeolítico modificado con 50 mmol/L de HDTMA en contacto con 10 mg/L de 17 α -etinilestradiol.....	43
Figura 20. Espectro de absorción de UV-Visible del 17 α -etinilestradiol.....	44
Figura 21. Cromatograma del tiempo de retención del 17 α -etinilestradiol obtenido de CLAR...	44
Figura 22. Validación del método analítico.....	46
Figura 23. Cromatograma de la concentración de 100 mg/L del 17 α -etinilestradiol	47
Figura 24. Cromatograma de la concentración de 0.1 mg/L del 17 α -etinilestradiol	47

Figura 25. Curva de calibración del 17α -etinilestradiol 49

Figura 26. Efecto del tiempo de contacto en la remoción de 17α -etinilestradiol en zeolita natural, zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L HDTMA..... 54

Figura 27. Efecto de la concentración en el proceso de adsorción del 17α -etinilestradiol con la zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA..... 57

Figura 28. Modelo conceptual de la partición de benceno dentro la región hidrofóbica formada por los grupos cola del surfactante..... 60

Figura 29. Efecto de la concentración en el proceso de adsorción del 17α -etinilestradiol con la zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L a pH 8..... 61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Relación Si: Al de diferentes tipos de zeolitas naturales	9
Tabla 2. Propiedades estructurales de algunas zeolitas naturales	10
Tabla 3. Composición elemental determinada por EDS del mineral zeolítico	30
Tabla 4. Componentes principales del mineral zeolítico natural	33
Tabla 5. Componentes principales del mineral zeolítico acondicionado.....	35
Tabla 6. Condiciones óptimas para el análisis del 17 α -etinilestradiol.....	45
Tabla 7. Resultados obtenidos del límite de detección y cuantificación mediante CLAR.....	47
Tabla 8. Datos utilizados para la realización de la curva de calibración del 17 α -etinilestradiol..	48
Tabla 9. Resultados obtenidos de la precisión del sistema mediante de CLAR.....	50
Tabla 10. Parámetros obtenidos de la adecuabilidad del sistema mediante CLAR.....	50
Tabla 11. Resultados obtenidos de la exactitud y repetibilidad del método mediante CLAR.....	51
Tabla 12. Resultados obtenidos de la precisión del método mediante CLAR.....	52
Tabla 13. Resultados obtenidos de la cinética de sorción de la zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA	53
Tabla 14. Parámetros cinéticos de la adsorción del 17 α -etinilestradiol.....	55
Tabla 15. Resultados obtenidos de las isotermas de sorción de la zeolita modificada con 25 mmol/L de HDTMA	56
Tabla 16. Resultados obtenidos de la isoterma de sorción de la zeolita modificada con 50 mmol/L de HDTMA	57
Tabla 17. Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas para la clinoptilolita.....	58

RESUMEN

RESUMEN

La zeolita clinoptilolita es un material de relativa abundancia en México, la cual posee propiedades de intercambio iónico. La superficie externa de las zeolitas puede modificarse con surfactantes catiónicos; lo cual le proporciona al material la capacidad de adsorber compuestos orgánicos.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto que tiene la modificación de la superficie de una zeolita mexicana con un surfactante sobre su capacidad de sorción del 17α -etinilestradiol, en sistemas tipo lote.

Se utilizó una roca zeolítica tipo clinoptilolita proveniente de un yacimiento ubicado en el Estado de San Luis Potosí, México. Se molió, se tamizó y se caracterizó por: difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, análisis elemental, análisis termogravimétrico, espectroscopia IR y área específica. La homoionización sódica se llevó a cabo en el mineral antes de la modificación con el surfactante de hexadeciltrimetilamonio (HDMTA). Se realizaron experimentos de cinética y equilibrio; hay diferentes modelos propuestos en la literatura que son usados para describir la cinética de sorción y equilibrio del proceso de sorción con la zeolita modificada en la superficie y soluciones del 17α -etinilestradiol, en el primer caso se varió el tiempo de contacto y en el segundo se varió la concentración del 17α -etinilestradiol y el pH. Las determinaciones del 17α -etinilestradiol en soluciones acuosas se realizaron por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR).

Se observó que la zeolita natural no retiene al 17α -etinilestradiol en la zeolita natural, mientras que la zeolita modificada remueve $>90\%$. La adsorción de 17α -etinilestradiol se alcanzó a partir de las 15 h. Los datos experimentales mostraron un mejor ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden. Mediante las isotermas de adsorción se encontró que la capacidad máxima de sorción fueron de 0.7073 y 0.6946 mg de 17α -etinilestradiol/g de zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA respectivamente. Los resultados también mostraron que el mecanismo involucrado es por partición y que la remoción fue mayor a pH de 6.

En este trabajo se demostró que las zeolitas modificadas con un surfactante pueden ser usadas como adsorbentes para la remoción de contaminantes orgánicos de las aguas residuales.

ABSTRACT

ABSTRACT

Clinoptilolite type zeolite is a material of relative abundance in Mexico, which possess ion exchange properties. The external surface of zeolites can be modified with cationic surfactants, which provides to the material the capacity to adsorb organic compounds. The aim of this work was to evaluate the effect of the external surface modification with surfactant of a Mexican zeolite over its sorption capacity of 17α -ethynylestradiol, in batch systems.

A clinoptilolite type zeolitic rock from a deposit located in the state of San Luis Potosí, Mexico, was used. It was ground, sieved and the material was characterized by X-ray diffraction, scanning electronic microscopy, elementary analysis, thermogravimetric analysis, spectroscopy IR and surface area. Sodium homoionization was performed in the materials before the modification with the surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). The kinetic and equilibrium experiment were performed, there are different models proposed in literature that are used to describe sorption kinetics and equilibrium with the zeolite surface modified and solutions of 17α -ethynylestradiol, in the first case the contact time was varied and in the second concentration of 17α -ethynylestradiol and pH were varied. Determinations of 17α -ethynylestradiol in aqueous solutions were performed by Liquid Chromatography High Resolution (HPLC).

It was observed that natural zeolite does not retain 17α -ethynylestradiol, while modified zeolite removes $> 90\%$. The 17α -ethynylestradiol adsorption was reached after 15h. The experimental data were best adjusted to the kinetic of pseudo second order model. The maximum capacities were 0.7073 and 0.6946 mg of 17α -ethynylestradiol/ g for the modified zeolite with 25 and 50 mmol/L respectively. The results also showed that the mechanism involved in the process is partition and that the removal was the highest at pH 6.

In this work it was found that the surfactant modified zeolites can be used as adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewaters.

INTRODUCCIÓN

I INTRODUCCIÓN

Desde hace una década, las autoridades responsables que vigilan el impacto de la contaminación ambiental, han enfocado el interés hacia el estudio y monitoreo de los llamados contaminantes prioritarios, tanto en el agua, aire y suelo. Estos contaminantes son parte de una larga lista de sustancias potencialmente tóxicas que han comenzado a estudiarse en años recientes (**Aga, 2008; Kasprzyk-Hordern et al., 2008**), denominados contaminantes emergentes, ya que en la mayoría de los casos corresponden a contaminantes no regulados que podrían ser candidatos a serlo en el futuro, con base en su presencia en el ambiente y sus efectos en la salud (**Robinson et al., 2008**).

Dentro de los contaminantes emergentes se distinguen dos grupos. Por un lado están los fármacos y los productos de cuidado personal (**Robinson et al., 2008**); por otra parte, se encuentran los disruptores endocrinos (**Aga et al., 2008; Kasprzyk-Hordern et al., 2008**); para la mayoría de estos, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos, no están disponibles, así que es difícil predecir qué efectos tóxicos pueden tener en seres humanos, organismos acuáticos y terrestres (**Ternes et al., 2007**).

Se estima que la principal fuente de contaminación son las aguas residuales urbanas no tratadas y los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, considerando que éstas no fueron diseñadas para tratar este tipo de compuestos y, por lo tanto, una alta proporción de los mismos y de sus metabolitos entran al ambiente cuando los efluentes son liberados al agua superficial, al suelo o, en casos muy específicos, reinyectadas al acuífero (**Kumar et al., 2009**).

Debido a la problemática mencionada anteriormente es importante proponer nuevos métodos para el tratamiento de aguas residuales que contengan fármacos. En este trabajo de investigación se pretende dar una alternativa en la remoción de hormonas, utilizando las zeolitas modificadas con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) como medio para adsorber al 17α -etinilestradiol del medio acuoso.

ANTECEDENTES

II ANTECEDENTES

En las pasadas dos décadas ha habido una creciente preocupación científica, debate público y atención de los medios sobre los posibles efectos nocivos en humanos y fauna que puede resultar de la exposición a sustancias que tienen el potencial para interferir en el sistema endocrino; el cual es un sistema de comunicación que mantiene el equilibrio fisiológico normal a través de múltiples órganos.

Estas sustancias reciben el nombre de disruptores endocrinos (EDCs), definiéndolos como aquellas sustancias exógenas o mezclas que alteran las funciones del sistema endocrino, causando efectos adversos a la salud en un organismo.

Los disruptores endocrinos abarcan una variedad de sustancias, incluyendo hormonas naturales y sintéticas, pesticidas, sustancias usadas en industria, productos de consumo y productos farmacéuticos (**Kolle et al., 2012**), se ha informado que podrían interferir con la reproducción, el desarrollo, inducir hermafroditismo de organismos acuáticos, aumentar la posibilidad de cáncer de mama y testicular en los seres humanos. Se han considerado a los esteroides naturales y sintéticos como los miembros más importantes de disrupción endocrina (**Liu et al., 2011**).

2.1 Clasificación de los fármacos

Los fármacos, son productos químicos bioactivos, que tienen un efecto en tejidos vivos, son utilizados para la prevención, diagnóstico o tratamiento de alguna enfermedad (**Galbis, 2004; Kasprzyk-Horden et al., 2008**).

Los fármacos, se clasifican principalmente, según sus funciones terapéuticas en:

- Analgésico (contra el dolor)
- Anestésico (para adormecer a los pacientes en cirugía)
- Antibiótico (contra las infecciones bacterianas)
- Anticonceptivo (para prevenir el embarazo)
- Antihistamínico (contra las alergias)
- Antipirético (contra la fiebre), entre otros (**Galbis, 2004**).

2.2 Entrada de los fármacos al ambiente

Los fármacos ingresan generalmente por vía oral, donde el o los principios activos que contiene el fármaco, es o son expuesto(s) para su absorción en el intestino delgado, a través de las vellosidades que éste posee, después que los jugos gástricos del estómago han realizado su trabajo de liberarlos. Cuando el medicamento ya se encuentra en el torrente sanguíneo, éste se distribuye, metaboliza y elimina. A esta secuencia de procesos se le conoce como LADME (**Villas, 2012**):

- a) Liberación
- b) Absorción
- c) Distribución
- d) Metabolismo
- e) Eliminación

Los fármacos llegan al ambiente a través de varias rutas que son: a) excreción de animales y seres humanos a través de orina y heces, en diferentes cantidades dependiendo de la edad, estado de salud, dieta y embarazo (**Kolle et al., 2012**) b) la inadecuada disposición de los fármacos caducos (**Shao et al., 2009**).

Son liberados en el ambiente acuático llegando a las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) (**Streck, 2009**), las cuales son la principal fuente de contaminación en el ambiente; entrando a la red de alcantarillado (**Azzouz et al., 2010**).

Algunas hormonas naturales producidas por las gónadas en conjunción con las hormonas sintéticas han sido detectadas en varias matrices ambientales, incluyendo aguas superficiales, aguas subterráneas, suelo y sedimentos (**Kolle et al., 2012; Liu et al., 2012**) e incluso en agua potable.

Se ha encontrado que la concentración a la que estas sustancias están presentes en muestras ambientales es del orden de ng/L o incluso $\mu\text{g/L}$, siendo constantemente liberadas al ambiente y presentando riesgos elevados a los organismos acuáticos (**Aufartova et al., 2011; Liu, et al., 2012**).

2.3 Estrógenos

Los estrógenos sintéticos son usados extensamente en anticonceptivos orales, en terapias de reemplazamiento hormonal, etc. (Hamid, 2012; Mazellier et al., 2008).

Los estradioles son los más activos entre todos los estrógenos en el cuerpo humano, responsables de estimular el sistema reproductivo femenino, el deseo sexual, la función de la tiroides, la elasticidad de la piel y pechos se ven afectados por esta hormona (Buszewski et al., 2003; Silva et al., 2012).

Los estrógenos de mayor preocupación son los de origen natural, principalmente el 17β -estradiol (E2) y sus principales metabolitos; estriol (E3) y estrona (E1) (Kumar et al., 2009). Además del estrógeno sintético, 17α -etinilestradiol (EE2) derivado del estradiol (estrógeno natural), llamado hormona femenina, que se encuentra en la mayoría de las formulaciones de anticonceptivos en pastillas frecuentemente en combinación con un progestágeno (Streck et al., 2009).

Estos estrógenos son encontrados en las aguas residuales, en ríos, lagos y otros ambientes acuáticos de todo el mundo (Silva et al., 2012; Xu et al., 2012). Se han encontrado en concentraciones en un intervalo de 0.13-100 ng/L en varios países tales como: Francia, España, Italia, Austria, Estados Unidos y Japón (Hamid, 2012; Pereira et al., 2011).

2.3.1 Efectos en la salud de compuestos estrogénicos

Un número creciente de informes indican que los estrógenos pueden causar: efectos tóxicos en el medio acuático, desarrollo de la resistencia en microbios patógenos, genotoxicidad y disrupción endocrina (Rakic et al., 2013). Además de que pueden causar efectos adversos sobre la salud reproductiva de los seres humanos (Chen et al., 2012).

Tanto humanos y animales excretan estrógenos naturales, como el 17β -estradiol, estrona y estriol. Así como el estrógeno sintético, 17α -etinilestradiol, el cual es usado en anticonceptivos por las mujeres, y es excretado cerca del 27% de la dosis ingerida (Muller et al., 2010).

Estudios revelan que los principales efectos a la salud por exposición de diferentes especies de peces a compuestos estrogénicos incluyen: alteración del desarrollo sexual, presencia de especies intersexo, con la síntesis y secreción de vitelogenina (proteína precursora de la yema de huevo), su presencia causa feminización de machos (**Silva et al., 2012; Villas, 2012; Zorita et al., 2008**), con la presencia de ovario femenino en los testículos de los machos (**Lange et al., 2012**), cambio en el comportamiento de apareamiento, reducción del éxito reproductivo; en los ríos que reciben los efluentes domésticos y plantas de tratamiento de aguas residuales que contienen hormonas. Todos estos cambios pueden presentarse en etapas posteriores del ciclo de vida o incluso en generaciones futuras (**Hamid et al., 2012**).

Un análisis de la literatura indica que diferentes especies de peces pueden mostrar diferencias en su capacidad de respuesta, dependiendo de la duración de la exposición, para ello se han realizado pruebas en el laboratorio con algunos peces como: cebra, carpa, medaka, trucha arcoíris, etc. (**Lange et al., 2012**).

A partir de los años 1970 hasta cerca de 1990, las compañías de agua empezaron a tomar conciencia del problema cuando los pescadores encontraron peces hermafrodita en efluentes cercanos a plantas de tratamiento de aguas residuales, además se incluían otras especies como: moluscos, aves, reptiles y mamíferos que habían desarrollado estas características (**Janex-Habibi et al., 2009**).

A pesar de la evidencia en fauna, los efectos adversos de estrógenos en humanos todavía es una cuestión de debate. Algunos estudios han reportado baja cantidad de espermatozoides, deterioro de la salud reproductiva masculina, cáncer de mama, como una consecuencia en el incremento de compuestos endógenos y exógenos como las hormonas (**Hamid et al., 2012**).

2.4 Técnicas de remoción

Teóricamente el problema de contaminación por hormonas puede ser fácilmente controlado si pueden ser removidas completamente en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) antes de su disposición final en el medio ambiente (**Zhe-hua et al., 2009**).

Para ello diferentes técnicas de remediación se han evaluado, como las técnicas convencionales: procesos fisicoquímicos (filtración, coagulación, floculación, sedimentación, cloración y adsorción), los procesos de oxidación avanzada (ozonólisis, fotólisis, intercambio de iones y filtración de membrana), los procesos biológicos (biodegradación y nitrificación) (**Bolong et al., 2009; Homen, et al., 2011**), son los más utilizados en el tratamiento de aguas residuales (**Göbel et al., 2007; Stackeberg et al., 2007; Vieno et al., 2007**), aunque éstos no proporcionan una técnica eficaz para la eliminación de hormonas (**Rossner et al., 2009**).

Las PTAR juegan un papel importante en la eliminación de estrógenos del ambiente acuático (**Xu et al., 2012**). De hecho originalmente no fueron diseñadas para la eliminación de compuestos orgánicos; aunque parcialmente pueden remover algunas moléculas, siguen siendo ineficientes para la eliminación de todos los fármacos de las aguas residuales (**Gabet-Giraud et al., 2010**).

La mayoría de los estudios en la literatura sobre el destino de estrógenos en las PTAR se han centrado actualmente en procesos de adsorción para eliminar contaminantes orgánicos (**Vega et al., 2010**); en los cuales se transfieren los contaminantes a una nueva fase, donde son retenidos en un medio sólido (**Putra et al., 2009**).

Básicamente la adsorción es la acumulación de una sustancia en una superficie o interfase. El proceso ocurre entre un sólido adsorbente y el agua contaminada. Ejemplo de contaminantes orgánicos removidos por el proceso de adsorción son: pesticidas, fertilizantes, hidrocarburos, fenoles, bisfenoles, detergentes, aceites, productos farmacéuticos, etc. (**Ali, 2012**).

Entre todos los enfoques propuestos, la adsorción es uno de los métodos más populares y es considerado actualmente como un método eficaz, eficiente y económico para eliminar los contaminantes del agua (**Qu et al., 2008**).

La eficiencia de la adsorción se relaciona con las propiedades de los adsorbentes: área superficial, porosidad y el diámetro de poro (**Estevinho et al., 2007**). También es importante mencionar que la efectividad del proceso depende no sólo de los materiales adsorbentes, sino también de la materia orgánica presente en cualquier agua natural (**Qui et al., 2007**).

La selección del adsorbente depende de muchos factores; entre ellos, debe ser disponible, barato, no peligroso para la naturaleza, poseer alta resistencia a la abrasión, alta estabilidad térmica y diámetros de poro pequeños, los cuales resultan en gran superficie de área y por lo tanto alta capacidad de adsorción (**Ali, 2012**).

Hay muchos adsorbentes en uso. El carbón activado es el más ampliamente usado para la eliminación de una gran variedad de compuestos orgánicos del agua (**Su-Hsia et al., 2009**), debido a su excelente capacidad de adsorción, la cual se refiere a su alta área superficial (**Ahmaruzzaman, 2008**). Pero su alto costo inicial y la necesidad de un costoso y difícil sistema de regeneración son las desventajas (**Bolong et al., 2009**); el polvo es difícil de separar del sistema acuático cuando se agota o el efluente alcanza el nivel máximo de descarga admisible, además de la pérdida de la composición del sorbente (**Qu et al., 2008**).

Las líneas de investigación en la producción de alternativas de adsorbentes para la sustitución de los altos costos del carbón activado se han intensificado en los últimos años. La atención se ha centrado en adsorbentes diferentes, que tengan eficientes capacidades de sorción y sean capaces de eliminar contaminantes orgánicos a bajo costo. Debido a lo anterior, materiales naturales tales como: el bagazo, quitosano, barro rojo, zeolitas, arcillas, materiales poliméricos (**Qu et al., 2008**), se clasifican como adsorbentes de bajo costo (**Su-Hsia et al., 2009**).

La adsorción es considerada como el mejor método de tratamiento de aguas residuales debido a su naturaleza universal, economicidad y fácil operación; puede remover contaminantes orgánicos solubles e insolubles, con un porcentaje de remoción hasta del 99.9% (**Ali, 2012**).

2.5 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas

Existen dos grandes grupos de zeolitas: las sintéticas y las naturales. El tamaño y uniformidad del espacio microporoso de las zeolitas les confieren una serie de interesantes propiedades como: intercambio iónico, adsorción y catalizadores (**Pulido Junquera, 2007**).

Las zeolitas tienen una amplia gama de aplicaciones industriales, agrícolas y de la contaminación ambiental, tales como: la eliminación de amoníaco en la tratamiento de aguas residuales

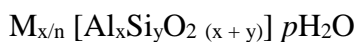
industriales y municipales, la eliminación de cesio y estroncio de residuos radioactivos, la eliminación de metales pesados de las aguas residuales industriales, aditivos para el alimento de animales, desodorantes en las instalaciones de animales, en reacciones químicas y biológicas catalizadas (**Montalvo et al, 2012**), materiales de construcción, mejoras para el suelo, la retención de nutrientes (**Kumar et al., 2009**), aplicaciones biomédicas por ejemplo, antiácidos gástricos, antidiarreico, antimicrobianos, absorción de radionúcleos, etc. (**Farías et al., 2010**).

2.5.1 Zeolitas naturales

Existen grandes depósitos de zeolitas naturales en muchos países, como: Grecia, Reino Unido, Italia, México, Irán y Jordania (**Ahmaruzzaman et al., 2008; Su-Hsia et al., 2009**). En México existen abundantes yacimientos de zeolitas, en estados como: Chihuahua, Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla, Tlaxcala, Veracruz, etc. (**Baeza-Alvarado et al., 2011**).

Pertenecen a la familia de los tectosilicatos. Son aluminosilicatos cristalinos. Consisten en un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno (**Martucci et al., 2012**), con elementos de los grupos I y II como cationes intercambiables en particular sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio y bario (**Rozic et al., 2009; Pulido Junquera, 2007**).

En la estructura de la zeolita, tres componentes relativamente independientes se encuentran: la estructura de aluminosilicato, cationes intercambiables y agua. La fórmula química general de zeolitas es:



Donde M es Na, K, Li y/o Ca, Mg, Ba, Sr, n es la carga de cationes, p es el número de moléculas de agua y la suma de x e y indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

La sustitución de Si^{+4} por Al^{+3} define la carga negativa de la estructura, que es compensada por cationes monovalentes o divalentes (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) situados junto con el agua (**Rozic et al., 2009**). La estructura de aluminosilicato es el componente principal y define el tipo de estructura. Las moléculas de agua pueden estar presentes en los huecos de las cavidades; unidos a los iones intercambiables a través de puentes acuosos (**Wang et al., 2010**).

Existen alrededor de 50 tipos de zeolitas naturales en el mundo, con diferente composición mineralógica dependiendo de su estructura y su relación Si/Al (**Montalvo et al., 2012**), como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Relación Si: Al de diferentes tipos de zeolitas naturales

Zeolita	Rango relación Si:Al
Analcita	1.00-3.00
Clinoptilolita	2.92-5.04
Chabazita	1.43-4.18
Edingtonita	1.00-2.00
Erionita	3.05-3.99
Faujasita	1.00-3.00
Ferrierita	3.79-6.14
Heulandita	2.85-4.31
Laumontita	1.95-2.25
Mordenita	4.19-5.79
Natrolita	1.5
Filipsita	1.45-2.87
Estilbita	2.50-5.00
Wairakita	2.0

Zeolitas como: clinoptilolita, mordenita, filipsita, chabazita, estilbita, analcina y laumontita son formas muy comunes (**Rakic et al., 2013**).

Los canales de las zeolitas naturales contienen agua que constituye el 10% -25% de su peso. El agua adsorbida puede ser expulsada por calentamiento. El porcentaje de agua eliminada de una zeolita por este procedimiento es una primera medida de su capacidad de adsorción, ya que el volumen vacío dejado por las moléculas de agua estará disponible para la adsorción de otras moléculas (**Montalvo et al., 2012**).

Para obtener zeolitas homogéneas en composición, pueden ser tratadas con soluciones de sales, como: NaCl, CaCl₂, KCl o MgCl₂ a alrededor de 90 °C en un recipiente con agitación durante 2h. Este tratamiento se repite dos veces para forzar dentro de la zeolita la forma homoiónica (**Montalvo et al., 2012**).

Presentan un diámetro mínimo de poro en el rango de 3 a 10 Å, área superficial promedio de 24.9 m²/g y alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) (**Montalvo et al., 2012**). Con respecto a las propiedades químicas, la relación de silicio (o sílice) a aluminio (o alúmina) de zeolita determina

su superficie química. La zeolita desaluminada proporciona un adsorbente hidrofóbico (**Wen-Tien et al., 2009**).

Las zeolitas naturales han atraído su atención por ser abundantes y baratas. El precio de zeolitas naturales es de aproximadamente 30 euros por tonelada, siendo significativamente más bajo el precio que el del carbón activado de 1000 euros /tonelada, que es el sólido frecuentemente utilizado como adsorbente para la remediación del agua (**Rakic et al., 2013**).

2.5.2 Clinoptilolita

Es la más abundante de las zeolitas naturales, caracterizada por canales abiertos de 8 (4.6x 3.6 y 4.7x2.8 Å) y 10 miembros (7.5x 3.1 Å) de anillos tetraédricos (**Rakic et al., 2013**).

Su fórmula química es $(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$, con una simetría monoclinica, es abreviada como CLI por la asociación internacional de zeolitas. En la tabla 2 se muestran algunas propiedades estructurales de zeolitas naturales.

Tabla 2. Propiedades estructurales de algunas zeolitas naturales

Zeolita	Fórmula química	Tipo de estructura	Simetría
Clinoptilolita	$(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 21H_2O$	HEU	Monoclínica
Mordenita	$(Na_2, Ca)_4Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 28H_2O$	MOR	Ortorrómica
Chabazita	$(Ca, Na_2, K_2)_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 12H_2O$	CHA	Romboédrica
Filipsita	$K_2(Ca, Na_2)_2Al_8Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$	PHI	Monoclínica
Escolecita	$Ca_4Al_8Si_{12}O_{42} \cdot 12H_2O$	NAT	Monoclínica
Estilbita	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot 30H_2O$	STI	Monoclínica
Amalcima	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16H_2O$	ANA	Cubica
Laumontita	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot 16H_2O$	LAU	Monoclínica
Erionita	$(Na_2K_2MgCa_{1.5})_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 28H_2O$	ERI	Hexagonal
Ferrierita	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 20H_2O$	FER	Ortorrómica

(**Wang et al., 2010**)

La clinoptilolita pertenece al grupo de zeolitas de la heulandita. Su Unidad de Construcción Secundaria (SBU por sus siglas en inglés) se construye de 4-4=1. Su capacidad de intercambio catiónica teórica (CEC) es alrededor de 2.16 mequiv/g. Esta zeolita ha sido ampliamente investigada como intercambiador de iones, como ejemplo esta la eliminación de iones amonio debido a su alta selectividad. La selectividad de intercambio de iones en clinoptilolita natural se

informa en un orden de $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{+2} > Mg^{+2}$ (**Kumar et al., 2009**), la cual está basada en la distancia entre sitios aniónicos, radios catiónicos y de energías de hidratación de cationes (**Montalvo et al., 2012**), además puede ser atribuida al tamaño pequeño de poro y la pequeña variación en la distribución del tamaño de poro (**Ridder et al., 2012**).

La clinoptilolita puede absorber iones tales como: Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , etc. Por lo tanto, se utiliza principalmente para la inmovilización de diversos residuos, por ejemplo metales pesados (**Mozgawa et al., 2009**).

2.5.3 Modificación de la zeolita natural

Es conocido que el intercambio iónico en el caso de las zeolitas se da entre cationes y sólo su modificación puede proporcionarles propiedades para la sorción de aniones y compuestos orgánicos (**Misaelides, 2011; Martucci et al., 2012; Pérez Cordoves et al., 2008**).

La adsorción de surfactantes en la interfase sólido-líquido puede modificar las propiedades de la superficie del sólido favoreciendo la admisión de moléculas orgánicas en solución, las cuáles no son adsorbidas sobre el sólido en ausencia de surfactantes. Este fenómeno, conocido en la literatura como superficie de solubilización, adsolubilización o co-adsorción (**Farías et al., 2010**).

En la pasada década recientes modificaciones han sido explotadas con el fin de atribuir nuevas propiedades a las zeolitas que puedan ampliar su espectro de aplicación, usando, modificaciones con surfactantes catiónicos, como las sales cuaternarias de amonio, entre las cuales se encuentran: hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), octadeciltrimetilamonio (ODTMA), N-cetilpiridinio (CPD) (**Misaelides, 2011**) tetrametilamonio (TMA), cetiltrimetilamonio (CTMA), octadecildimetilbencil amonio (ODMBA), benziltetradecil amonio (BDTDA), etc. (**Wang et al., 2010**).

El reemplazamiento de cationes inorgánicos por cationes orgánicos; convierte la propiedad hidrofílica de la zeolita natural a propiedad hidrofóbica (**Rozic et al., 2009**) para la adsorción de diversos iones o compuestos orgánicos (**Wang et al., 2010**).

La captación de iones se ve afectada por una variedad de factores tales como la temperatura, el pH, la presencia de otros iones competidores en la solución, las dimensiones de las especies disueltas en comparación con la apertura de sus canales y la superficie externa (Misaelides, 2011).

El intercambio de cationes inorgánicos de la estructura cristalina de la zeolita natural con los cationes de HDTMA no se lleva a cabo, ya que la cadena del catión de HDTMA es de 0.4 nm, la longitud es de 2.3 nm y el diámetro de la cabeza polar $-N^+(CH_3)_3$ es 0.694 nm, lo que hace demasiado grande para penetrar en los canales de la zeolita, la cual tiene dimensiones 0.42 x 0.72 nm, por lo tanto implican sólo la capacidad de intercambio catiónico externo (CICE, fracción del total CIC), dejando el interior la capacidad de intercambio catiónico sin cambios, siendo accesible para los pequeños iones (Rozic et al., 2009).

Un modelo general de sorción de tensoactivos iónicos sobre una superficie sólida es la formación de una monocapa o hemimicela en la interfase sólido-líquido a través de enlaces iónicos a concentraciones del tenso activo en o por debajo de su Concentración Micelar Crítica (CMC). Si la concentración en solución excede la CMC, las colas hidrófobas de las moléculas de tensoactivo se asocian para formar una bicapa o admicela como se muestra en la figura 1. Por lo tanto, la zeolita puede tener sitios positivos formados por los grupos $-NR^+$ del tensoactivo (Wang et al., 2010; Pérez Cordoves et al., 2008).

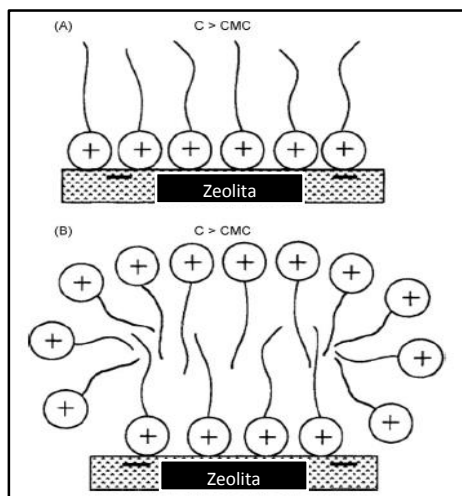


Figura 1. Hemicela (A) y Admicela (B) formación por tensoactivos catiónicos sobre la superficie de la zeolita

De acuerdo con la literatura, la sorción máxima del catión de HDTMA oscila entre 58 y 266 mmol/kg de zeolita. El máximo de sorción de cationes de HDTMA y ECEC parece estar controlado por el tamaño del cristal y porosidad total. Otros factores que pueden influir en la sorción máxima de HDTMA que se debe tomar en cuenta, son el origen geológico de las zeolitas, su composición de cationes, sus impurezas (feldespatos, minerales de arcilla, óxido de metal) sobre la superficie de la zeolita externa (Rozić et al., 2009).

2.6 Cinéticas de adsorción

La cinética de adsorción describe la velocidad a la cual, las moléculas denominadas adsorbatos presentes en una solución se adhieren a la superficie de un sólido denominado adsorbente; la cinética permite determinar el tiempo de equilibrio del proceso. Además los parámetros cinéticos ayudan a la predicción de la velocidad de sorción, la cual da información importante para el diseño y modelado de los procesos (Shuji et al., 2011; Yousef et al., 2011).

Se encuentran reportados en la literatura diferentes modelos cinéticos, los cuales son extensamente usados para proporcionar información acerca del mecanismo de adsorción, encontrándose el modelo de pseudo primer orden (Lagergren), el modelo de pseudo segundo orden (Ho) y el modelo de Elovich (Shaobing et al., 2006).

2.6.1 Modelo de pseudo primer orden

Este modelo ha sido extensamente usado para predecir las cinéticas de adsorción, el cual está dado por la ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$$

Donde: q_e y q_t (mg/g) son las cantidades de adsorbato adsorbido en el equilibrio y en un tiempo t (h) respectivamente. La constante K_1 (1/h) es la constante de la velocidad de adsorción de la reacción de pseudo primer orden (Yousef et al., 2011).

2.6.2 Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden está dado por la ecuación:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t}$$

Donde: q_e y q_t (mg/g) son las cantidades de adsorbato adsorbido en el equilibrio (capacidad de adsorción) y en un tiempo t (h), respectivamente. La constante K_2 (g/mg. h) es la constante de la velocidad de adsorción de la reacción de pseudo segundo orden (Yousef et al., 2011).

2.6.3 Modelo Elovich

El modelo de Elovich es dado por la ecuación:

$$q_t = \beta \ln(\alpha) + \beta \ln(t)$$

Donde: q_t (mg/g) es la capacidad de sorción al tiempo t , α (g/mg. h) y β (mg/g) son las velocidades de equilibrio para el modelo de Elovich, la primera es la velocidad de sorción y la segunda es la constante de desorción (Kuleyin, 2007).

2.7 Isotermas de adsorción

El propósito de las isotermas de adsorción es relacionar la concentración de adsorbato y la cantidad de adsorbente en la interface (Bhardwaj et al., 2012, Kuleyin, 2007). Indican cómo se distribuyen las moléculas en la adsorción entre la fase líquida y la fase sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un equilibrio (Vassileva et al., 2009).

Las isotermas de adsorción se analizan mediante los modelos de isotermas, Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich que se muestran a continuación:

2.7.1 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich está dada por la ecuación:

$$q_e = K_f C_e^n$$

Donde: q_e (mg/g) es la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio, C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), K_f (L/g) es el coeficiente de adsorción de Freundlich e indica la capacidad de adsorción y n es la constante de adsorción de Freundlich. El recíproco indica la intensidad de adsorción.

2.7.2 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir está dada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \left[\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right] q_m$$

Donde: q_e es la cantidad de adsorbato retenida por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g), C_e (mg/L) es la concentración de equilibrio del adsorbato, q_m (mg/g) es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente para formar una monocapa (máxima capacidad de adsorción) (Shuji et al., 2011) y K_L es la constante de Langmuir (Ötker et al., 2005; Sprynskyy et al., 2009; Bhardwaj et at., 2012, Kulleyin, 2007).

2.7.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

La isoterma de Langmuir-Freundlich está dada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + \alpha_{LF} C_e^{1/n}}$$

Donde: q_e es la cantidad de adsorbato retenida por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g), C_e (mg/L) es la concentración de equilibrio del adsorbato (Shuji et al., 2011), K_{LF} y α_{LF} son constantes empíricas.

2.8 Metodologías analíticas

Para detectar las bajas concentraciones de compuestos estrogénicos en muestras ambientales, por ejemplo, aguas residuales y lodos (**Liu, et al. 2011**), se requieren técnicas con alta sensibilidad (**Pedrouzo, 2009**).

Muchos laboratorios analíticos determinan muestras de hormonas usando métodos que involucran alguna preconcentración (**Paillet et al., 2009**), seguido de cromatografía de gases o líquidos (**Azzouz et al., 2010**).

La técnica analítica más comúnmente usada para la determinación de estrógenos ha sido la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (**Pedrouzo, 2009; Streck, 2009**). Sin embargo, esta requiere realizar una derivatización de los analitos (**Guo et al., 2013**).

En recientes años, para la separación y determinación de estrógenos se ha usado la cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas debido a su alta sensibilidad, especificidad y el hecho de que no necesita el paso de derivatización (**Baker et al., 2011; Pedrouzo, 2009**), conectado a la extracción en fase sólida (SPE) por cartuchos C18 y HLB para el pretratamiento y limpieza de muestras (**Guo et al., 2013; Chen et al., 2012**).

Afortunadamente, la cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS) puede ofrecer una alternativa para el análisis de los estrógenos debido a ventajas tales como la reducción del tiempo de análisis.

Sin embargo, hasta ahora pocos métodos han sido desarrollado para extraer y analizar simultáneamente mezclas de esteroides (estrógenos, andrógenos, progestágenos y glucocorticoides) en muestras ambientales (**Liu et al., 2011; Chen et al., 2012**).

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

III HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La zeolita tipo clinoptilolita tratada con un surfactante (HDTMA) es un buen adsorbente en la remoción del 17α -etinilestradiol en medio acuoso.

3.2 Objetivo general

Establecer un método analítico por cromatografía de líquidos de alta resolución para la identificación y cuantificación del 17α -etinilestradiol, así como evaluar la capacidad de adsorción de esta hormona en medio acuoso con una clinoptilolita modificada con HDTMA.

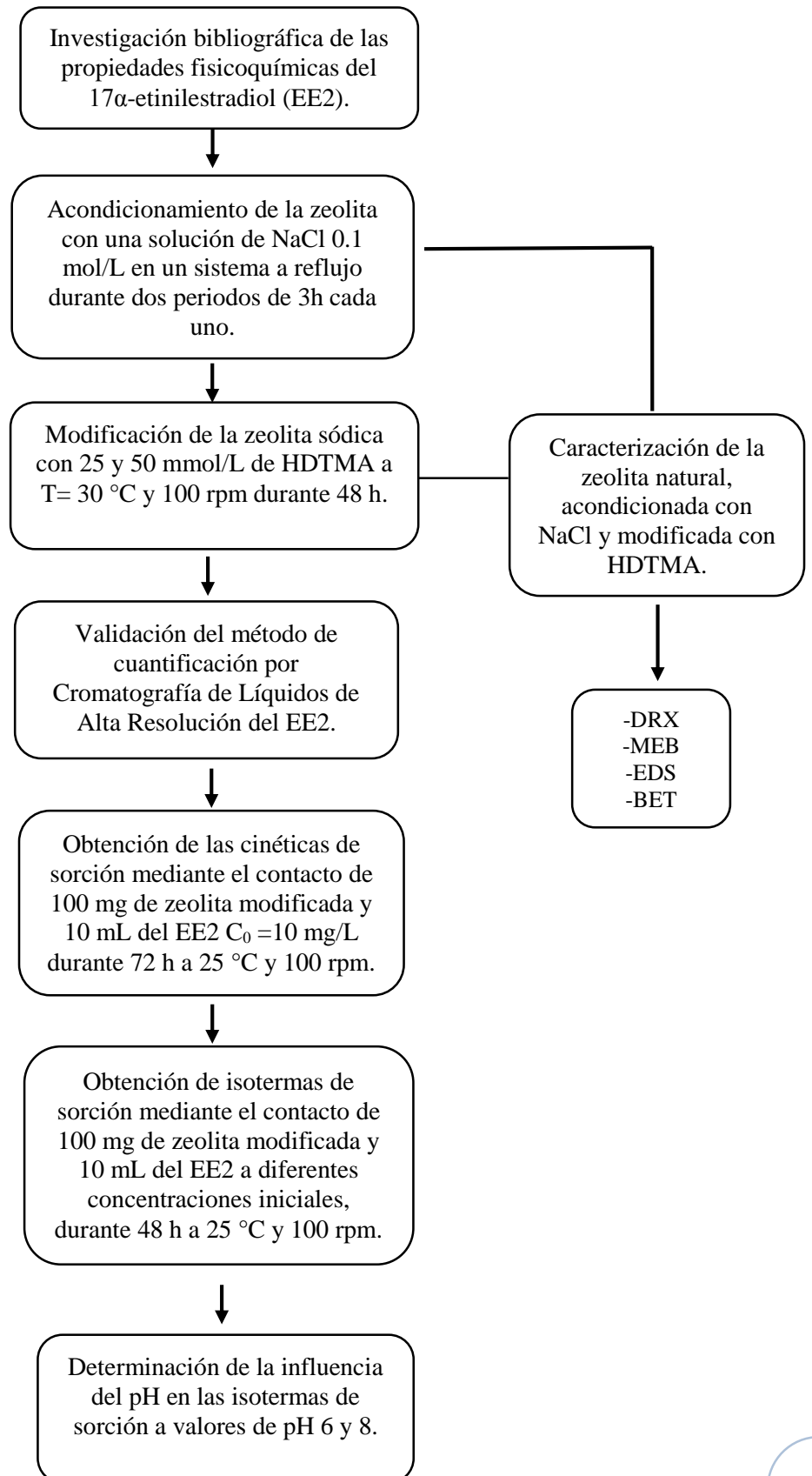
3.2.1 Objetivos específicos

- Establecer la metodología analítica por cromatografía de líquidos de alta resolución en medio acuoso, que permita la identificación y cuantificación del 17α -etinilestradiol.
- Caracterizar fisicoquímicamente a la zeolita por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía por Dispersión de Rayos X (EDS). Con la finalidad de determinar su composición mineralógica, morfología y composición elemental, además de determinar el área específica por el método BET.
- Acondicionar una zeolita natural Mexicana tipo clinoptilolita con NaCl y modificarla posteriormente con HDTMA.
- Evaluar las cinéticas de sorción del 17α -etinilestradiol con la zeolita modificada con HDTMA para evaluar el efecto del tiempo de contacto entre las fases sólido-líquido y establecer las condiciones de equilibrio.
- Determinar las isotermas de sorción del 17α -etinilestradiol con una zeolita modificada con HDTMA para evaluar el efecto de la concentración de la hormona en el proceso de sorción y así evaluar la capacidad máxima de adsorción en el sistema zeolita-hormona en solución acuosa.
- Evaluar la influencia del pH de la solución sobre el proceso de retención del 17α -etinilestradiol.

METODOLOGÍA

IV METODOLOGÍA

A continuación se muestra la metodología general que se siguió en este proyecto de investigación:



MATERIALES Y MÉTODO

V MATERIALES Y MÉTODO

5.1 Investigación bibliográfica de las propiedades fisicoquímicas de la hormona

Se buscó toda la información acerca de las propiedades fisicoquímicas de la hormona, esto con el fin de desarrollar la metodología analítica tanto para la identificación como para la cuantificación del 17 α -etinilestradiol.

5.2 Acondicionamiento con NaCl

La zeolita es del tipo clinoptilolita, extraída de un yacimiento ubicado en San Luis Potosí, México. El mineral zeolítico se trituró y tamizó, seleccionando un tamaño de partícula igual a 0.595 mm (malla No. 30).

Para la homoionización con sodio de la zeolita natural (Z) molida y tamizada, se pusieron en contacto 100 g del mineral zeolítico con 1000 mL de una solución 0.1 mol/L de NaCl en un sistema a reflujo durante 3 horas, al finalizar este tiempo se separó el sobrenadante por decantación y se agregó al mineral zeolítico 1000 mL de una solución fresca de NaCl 0.1 mol/L para iniciar el reflujo nuevamente por otras tres horas. Al concluir el segundo reflujo se decantó el sobrenadante y se lavó la zeolita sódica (ZNa) con agua destilada; después de cada lavado se tomó una muestra del agua de enjuague y se agregaron gotas de una solución de AgNO₃ 0.1 mol/L, este procedimiento se repitió hasta que se verificó que no se forma el precipitado blanco característico del cloruro de plata (AgCl), lo que indica que la zeolita sódica está libre de cloruros; finalmente se dejó secar la zeolita a temperatura ambiente.

5.3 Modificación con HDTMA

A una muestra de 100 g de zeolita sódica se le adicionó 1000 mL de una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) a 25 y 50 mmol/L (**Díaz Nava, 2006**). Los contactos se realizaron en un baño de agua a una temperatura de 30 °C y una agitación de 100 rpm, durante 48 h. Posteriormente el material se lavó con agua destilada 30 °C para eliminar el exceso de surfactante.

5.4 Caracterización de la zeolita

Se caracterizó tanto el mineral zeolítico natural, el acondicionado con NaCl y modificado con HDTMA. Utilizando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) y análisis de área específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

5.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS).

Se utilizó la técnica de MEB y EDS para determinar la topología, morfología y composición elemental del mineral zeolítico. Las observaciones se realizaron directamente tomando una pequeña cantidad de muestra y colocándola en una tira de carbón sobre el portamuestras, la cual se recubrió con oro, esto con el fin de que la muestra fuera conductora.

Para el análisis se utilizó un microscopio electrónico JEOL modelo JSM 6510 LV. Los análisis de composición elemental se realizaron con un equipo Oxford PentaFetx5.

Las condiciones con las que se llevó a cabo el análisis fueron alto vacío, un voltaje de aceleración de 20 KV, una WD (distancia de trabajo) 11 mm, se utilizó la señal de los SEI (electrones secundarios) para la obtención de la imagen y una amplificación de 5000x.

5.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para obtener información sobre la composición mineralógica del mineral zeolítico sin acondicionar y acondicionado, se utilizó esta técnica. Los difractogramas del mineral se obtuvieron en un difractómetro SIEMMENS D5000, acoplado a un tubo de rayos X con un ánodo de Cu. $\lambda = 1.5418$ Å, con rejillas de Ni, el portamuestras fue de acero.

Se molieron 3 g de zeolita en un mortero de ágata, se tomaron aproximadamente 1.5 g, los cuales se colocaron en un portamuestras de acero, presionando la muestra con vidrio plano, para que la

superficie quedara uniforme y libre de asperezas, ya que si ésta superficie queda rugosa puede dar resultados erróneos. Posteriormente se colocó en el difractómetro y se realizó el análisis.

Las condiciones que se usaron fueron: Intervalo angular de barrido fue entre 5-70 Θ , tiempo de conteo por paso 2s, duración del análisis 24 min, hv 35, potencia mA 25, temperatura 25 °C.

5.4.3 Análisis termogravimétrico (TG)

Se utilizó para determinar el patrón de degradación térmico del material zeolítico natural, acondicionado con NaCl y modificado con HDTMA. Se realizó el análisis termogravimétrico con un equipo SDT Q600 Ta instruments, en una atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con un intervalo de temperatura de 20-950 °C.

5.4.4 Espectroscopia en la región de luz infrarroja (IR)

La técnica de espectroscopia infrarroja se empleó para identificar la presencia de determinados grupos funcionales de las zeolitas. Las muestras se prepararon por el método de la pastilla usando bromuro de potasio para obtener pastillas traslucidas. Se utilizó un equipo Nicolet 360 FT-IR ESP spectrophotometer dentro de un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

5.4.5 Análisis de área específica por método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Las isothermas de adsorción fueron medidas para determinar el área específica por la técnica estándar de multipuntos de adsorción de N_2 , usando un Autosorb IQ. Las muestras fueron calentadas a 100 °C por 24 h antes de que el área específica fuera medida.

5.5 Desarrollo del método de cuantificación

Se propuso una metodología para la determinación del 17 α -etinilestradiol, el cual se basa en la determinación por cromatografía de líquidos de alta resolución. Se utilizó un equipo WATERS equipado con una bomba de flujo isocrático y un detector UV dual. Los parámetros a evaluar fueron: Columna Eclipse XDB- C18 5 μm 4.6 x 250 mm, flujo de 1 mL/min, fase móvil ácido fórmico acuoso 0.1% (A)- acetonitrilo (B), volumen de inyección de 20 μL .

5.6 Cinética de sorción

Se realizaron las cinéticas de sorción con el propósito de establecer el tiempo de equilibrio en los sistemas de zeolita natural y zeolita modificada. Para lo cual, se colocaron 100 mg de muestra de material zeolítico natural y modificado en contacto con 10 mL de una concentración de 10 mg/L del 17 α -etinilestradiol. Los contactos se realizaron a 25 °C con una agitación de 100 rpm a diferentes tiempos: 0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 28, 36, 40, 44, 48, 54, 60, 66 y 72 h. Después de cada tiempo, se separó el sobrenadante por decantación y se determinó la concentración de la hormona por cromatografía de líquidos de alta resolución. Cada experimento se llevó a cabo por duplicado.

5.7 Isotermas de sorción

Posteriormente se obtuvo la isoterma de sorción de la hormona en soluciones acuosas, Para lo cual se colocaron 100 mg de zeolita modificada tanto a 25 como a 50 mmol/L con 10 mL de solución del 17 α -etinilestradiol a diferentes concentraciones (0.3, 0.6, 0.9, 1.5, 3, 4, 6, 7.5, 9 y 10 mg/L). Las mezclas fueron agitadas por 48 h a 25 °C, 100 rpm y sin ajuste pH. Las muestras fueron analizadas en la fase acuosa por cromatografía de líquidos de alta resolución. Cada experimento se llevó a cabo por duplicado y con un control de cada concentración.

5.8 Influencia del pH

Para establecer el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción de la hormona, se realizaron experimentos con la zeolita modificada y soluciones del 17 α -etinilestradiol usando las mismas concentraciones que en el caso de la isoterma con la variación de pH a valores de 6 y 8. El pH de las soluciones se ajustó con una solución buffer de fosfatos: fosfato monobásico de potasio 0.2 mol/L-hidróxido de sodio 0.2 mol/L (FEUM, 2008). Las mezclas fueron agitadas por 48 h a 25 °C y 100 rpm. Los sobrenadantes se analizaron como se describió arriba. Para de esta manera determinar su influencia en el proceso de adsorción y establecer este valor como un parámetro en la realización de los experimentos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización de la zeolita clinoptilolita

Cualquier material que se va a utilizar en investigación debe caracterizarse, ya que esto va a permitir conocer las propiedades fisicoquímicas de su composición y estructura.

El objetivo de cada análisis mencionado anteriormente en la metodología es:

- 1) Análisis por microscopía electrónica de barrido para conocer la topología y la morfología de los cristales presentes en la muestra.
- 2) Análisis elemental para conocer la composición elemental de la muestra.
- 3) Análisis de difracción de rayos X para conocer la composición mineralógica en la muestra.
- 4) Análisis térmico para conocer propiedades físicas que varían con respecto a la temperatura (patrón de degradación térmico).
- 5) Análisis de espectroscopia en la región de luz infrarroja para identificar los grupos funcionales del mineral zeolítico
- 6) Análisis de área específica para conocer el área específica de la muestra

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cada una de los análisis empleados en la caracterización del mineral zeolítico:

6.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 2 del mineral zeolítico natural no se observan los cristales bien definidos de la clinoptilolita. Sin embargo, en la figura 3 cuando el mineral zeolítico se acondiciona con una solución 0.1 mol/L de NaCl, se observan los cristales característicos de la clinoptilolita, los cuales son cristales delgados de forma cúbica y poliédrica (forma de ataúd o lozeta), esta morfología coincide con lo reportado en la literatura (**García-Mendieta et al., 2009; Díaz Nava et al., 2005; Sprynskyy et al., 2010; Bhardwaj et al., 2012**).

De igual forma en las figuras 4 y 5, cuando la zeolita se modifica con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) tanto a 25 como a 50 mmol/L se observan los cristales característicos de clinoptilolita.

Cabe mencionar que independientemente del acondicionamiento con el NaCl y la modificación con el HDTMA, la zeolita no cambia su morfología en ninguna de estas etapas.

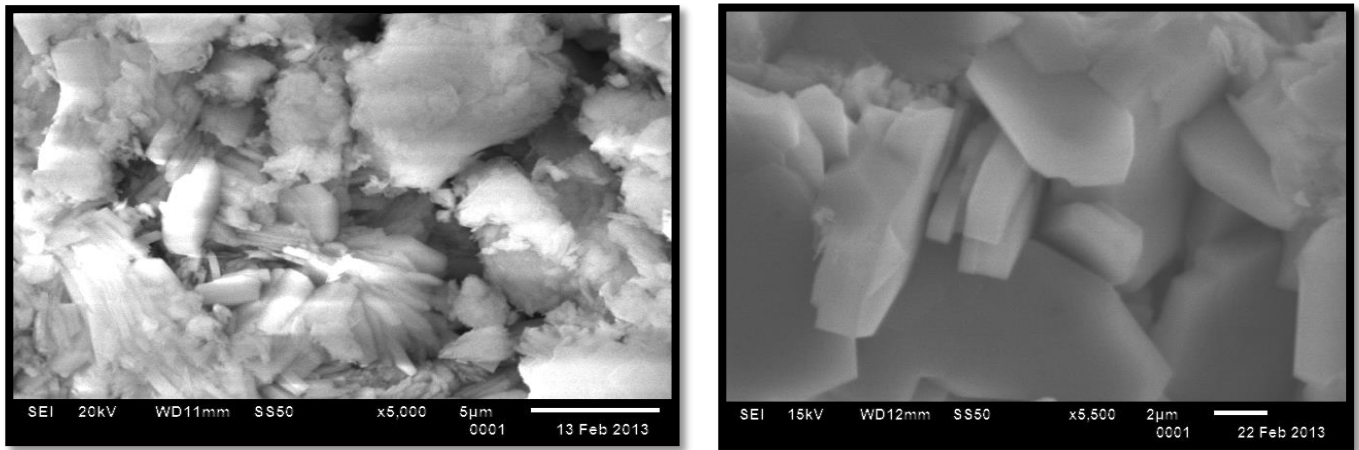


Figura 2. Imagen MEB del mineral zeolítico natural

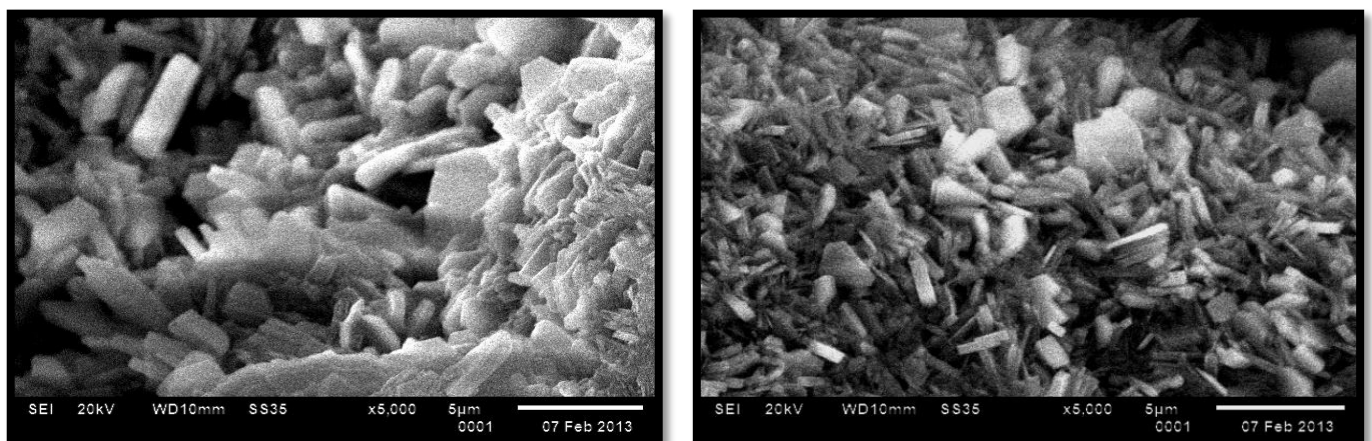


Figura 3. Imagen MEB del mineral zeolítico acondicionado con 0.1 mol/L de NaCl

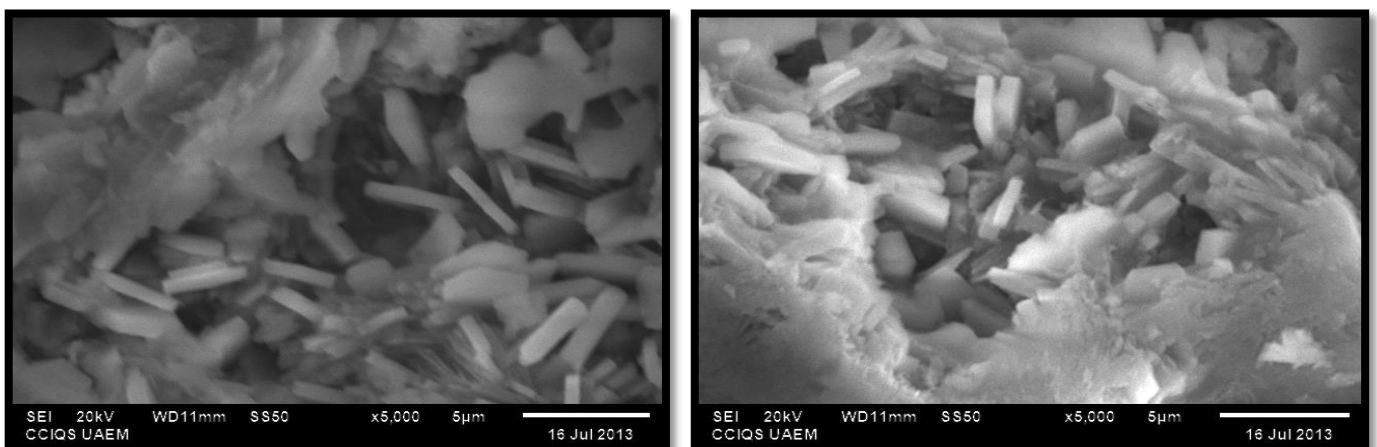


Figura 4. Imagen MEB del mineral zeolítico modificado con 25 mmol/L de HDTMA

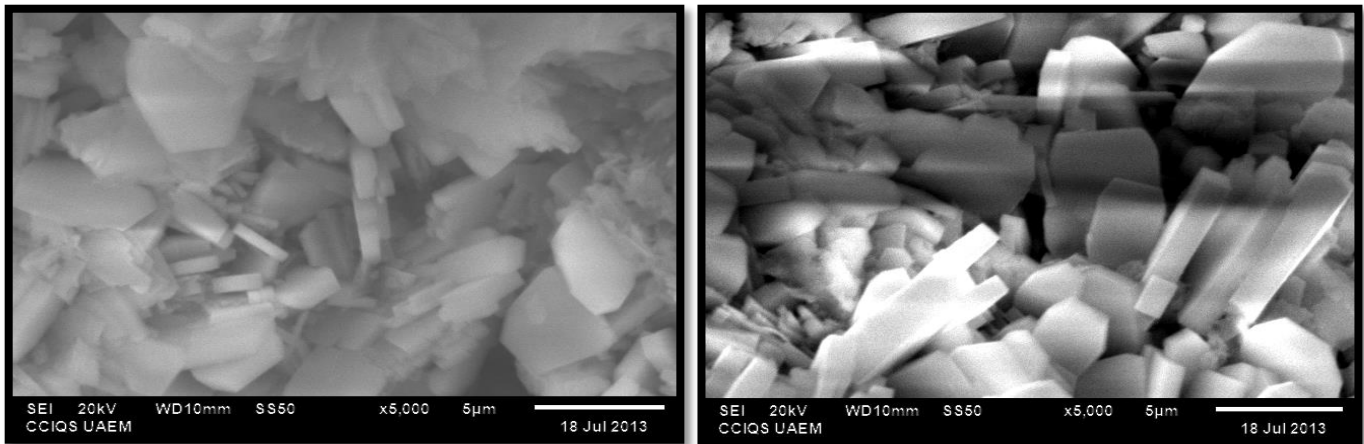


Figura 5. Imagen MEB del mineral zeolítico modificado con 50 mmol/L de HDTMA

Algunos estudios han demostrado que la morfología de las zeolitas tipo clinoptilolita puede correlacionarse con el contenido de iones mono y divalentes en su composición química; siendo cajas rectangulares las ricas en sodio, las ricas en calcio tabulares y en forma de listones las ricas en potasio. La morfología de las figuras 3-5, corresponden con la especie clinoptilolita en su forma de caja rectangular (Rodríguez Fuentes et al., 2008; Baeza-Alvarado et al., 2011).

6.1.2 Microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

De acuerdo a la fórmula química de la clinoptilolita $(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$ (Wang et al., 2010), en el análisis de composición elemental se determinó Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti y Fe en el mineral zeolítico natural, acondicionado y modificado, como cationes mayoritarios (Rodríguez-Fuentes et al., 2008). El hierro se asocia con las impurezas presentes en los minerales zeolíticos, como óxidos de hierro.

Con base a los resultados del análisis de EDS se confirma que la zeolita clinoptilolita está compuesta en su mayor proporción por Si y Al; lo que comprueba la presencia del aluminosilicato, el cual es el componente principal en la estructura del tetraedro en la zeolita (Serrano Ruíz, 2010; Bhardwaj et al., 2012).

En el espectro de energía EDS del mineral zeolítico acondicionado con NaCl se observa que el sodio se incrementa con respecto al mineral zeolítico no acondicionado, corroborándose con los resultados de análisis elemental presentados en la tabla 3; donde se observa que el sodio pasa del 0.93% a 2.60% en peso y disminuyen otros cationes como potasio y calcio del mineral zeolítico acondicionado. Para el análisis elemental se seleccionaron cinco puntos de la muestra y de cada punto se obtuvieron seis espectros, para obtener un promedio de su porcentaje en peso de cada elemento y su desviación estándar.

En el caso de la zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA, se determinó N₂ adicionalmente a los elementos mencionados anteriormente, esto debido a que la zeolita sódica se modificó con HDTMA; el cual tiene la fórmula química (C₁₉H₄₂BrN). Se comprobó en el EDS la presencia de nitrógeno en el mineral zeolítico modificado. Cabe mencionar que también se analizó este elemento en el mineral zeolítico natural y acondicionado con NaCl, el cual no estuvo presente.

En la tabla 3 se muestran los análisis puntuales que se realizaron a diferentes muestras del material en estudio, donde se pueden apreciar los valores de porcentaje en peso de cada elemento que contienen dichas muestras.

Tabla 3. Composición elemental determinada por EDS del mineral zeolítico

ELEMENTO	ZN	ZNa	ZMS-25	ZMS-50
Na	0.93 ± 0.26	2.60 ± 0.52	6.26 ± 6.48	1.29 ± 0.27
Mg	0.69 ± 0.14	0.75 ± 0.15	1.04 ± 0.97	0.46 ± 0.06
Al	12.04 ± 0.75	13.51 ± 0.58	5.52 ± 3.41	3.57 ± 1.39
Si	64.82 ± 7.62	72.55 ± 1.36	50.04 ± 5.90	46.17 ± 2.01
K	7.22 ± 1.06	4.81 ± 0.85	41.99 ± 14.94	2.51 ± 0.22
Ca	9.22 ± 2.03	5.41 ± 1.38	20.26 ± 17.54	3.07 ± 0.48
Ti	0.04 ± 0.32	0.11 ± 0.23	0.96 ± 4.89	0.14 ± 0.08
Fe	5.71 ± 6.24	1.16 ± 0.51	37.28 ± 50.59	1.00 ± 1.08
N	----	----	14.60 ± 15.32	30.33 ± 2.07

En las figuras de la 6-9, se observan los espectros de EDS tanto del mineral zeolítico natural, el del acondicionado con 0.1 mol/L de NaCl y modificado con 25 mmol/L y 50 mmol/L de HDTMA respectivamente.

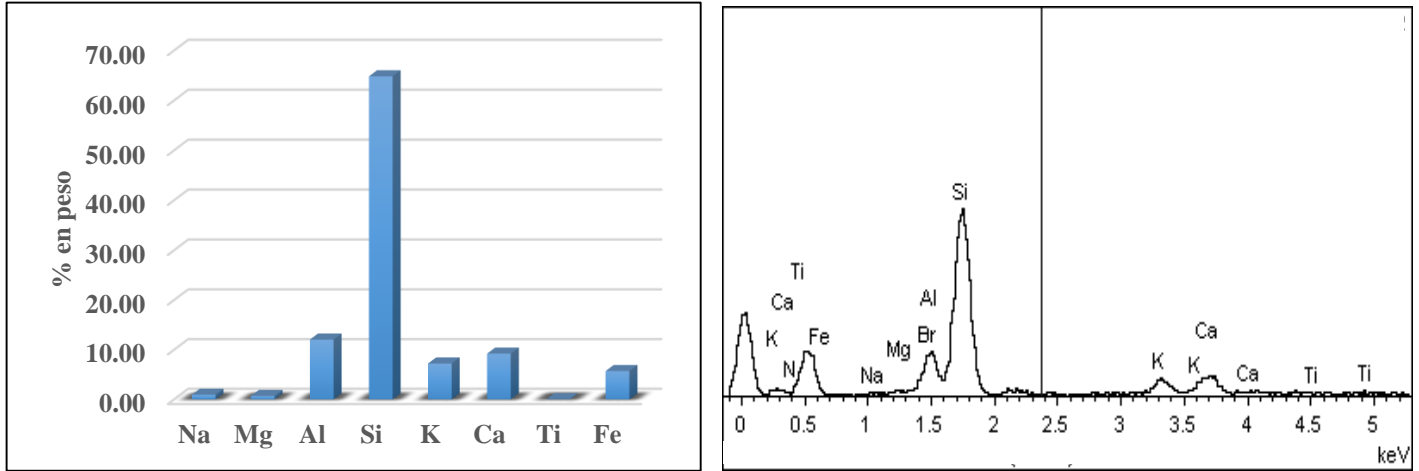


Figura 6. Espectro de energía (EDS) del mineral zeolítico natural

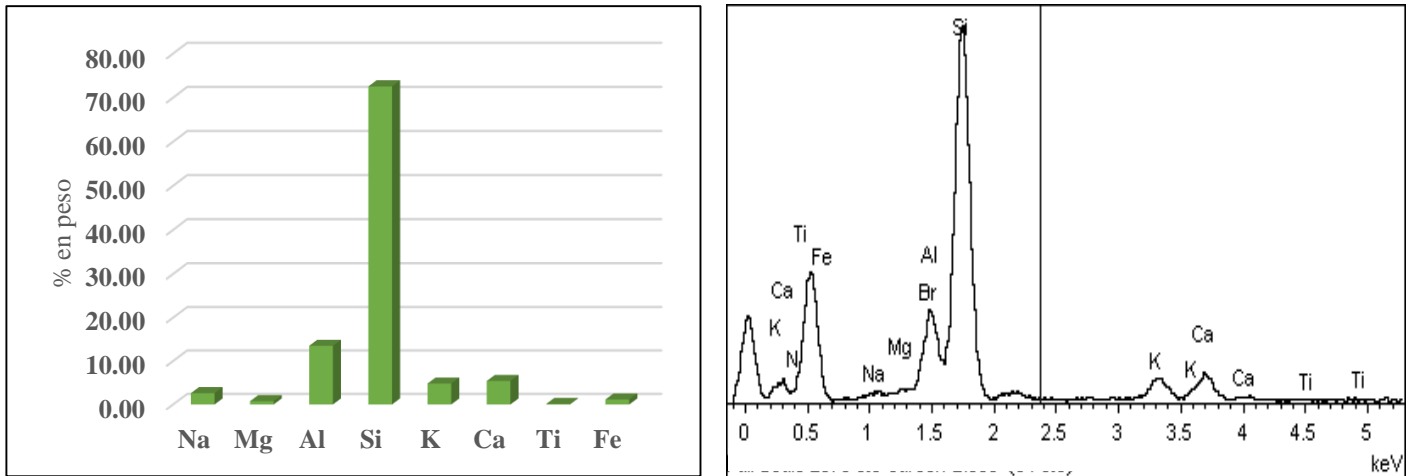


Figura 7. Espectro de energía (EDS) del mineral zeolítico acondicionado con NaCl

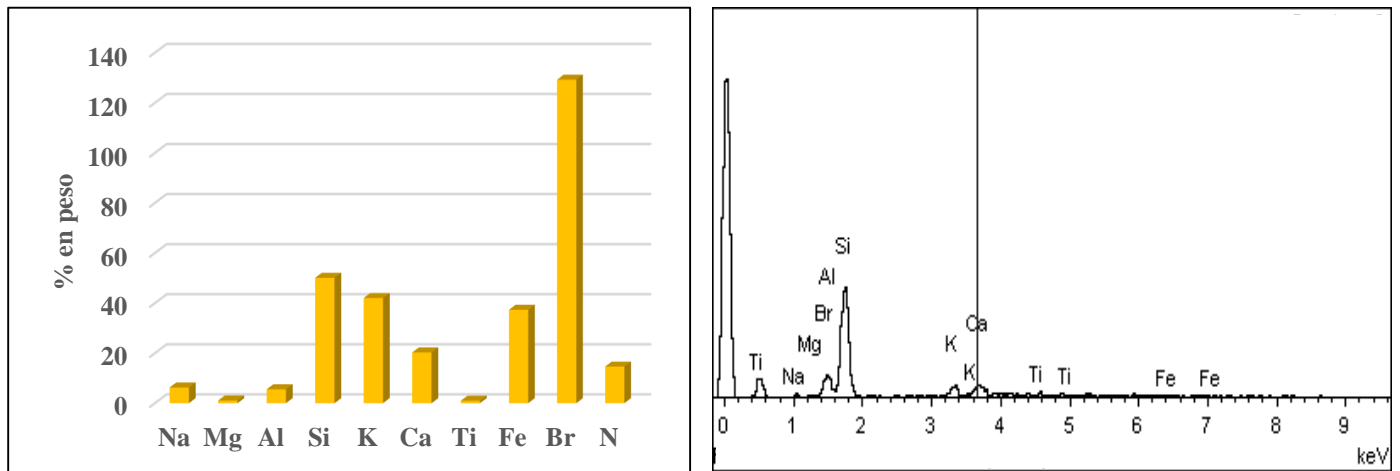


Figura 8. Espectro de energía (EDS) del mineral zeolítico modificado con 25 mmol/ L de HDTMA

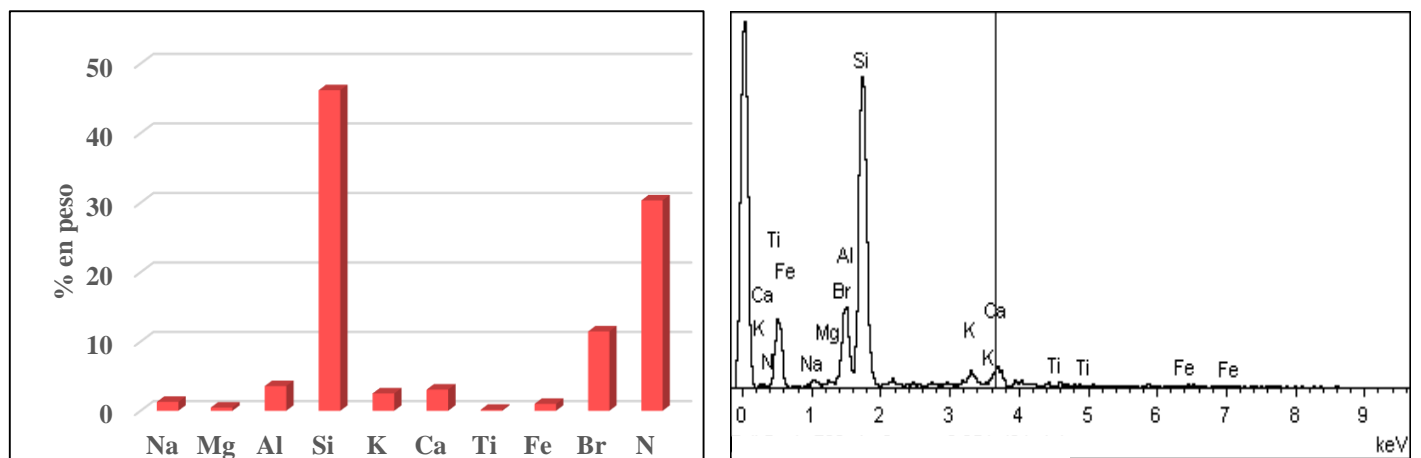


Figura 9. Espectro de energía (EDS) del mineral zeolítico modificado con 50 mmol/ L de HDTMA

Para discutir el proceso de homoionización del mineral zeolítico con la solución de NaCl, a partir de los resultados de la composición elemental obtenida por EDS, se observa que los porcentajes en peso de potasio y calcio muestran una disminución, asociándolo a que el sodio que es el catión principal en el proceso de homoionización para obtener la zeolita sódica, se intercambió por estos iones (Serrano Ruíz et al., 2010); estas variaciones están asociadas con la selectividad de la clinoptilolita, que permite que el Ca^{+2} y K^{+} sean reemplazado por Na^{+} . En todos los casos no se observa cloro, lo que indica que la zeolita fue lavada adecuadamente.

6.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los componentes que se encontraron en el mineral zeolítico, se obtuvieron al comparar los difractogramas con las tarjetas JCPDS (Join Commite of Powder Diffraction Estandar) con base en lo reportado en la literatura (Tsitsishvili, 1992).

A continuación se muestra en la tabla 4 los componentes principales que se encontraron en la zeolita natural:

Tabla 4. Componentes principales del mineral zeolítico natural

COMPONENTE	TARJETA JCPDS	FÓRMULA QUÍMICA
Clinoptilolita	00-039-1383	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Anortita sódica	01-073-6461	$\text{Na}_{0.34}\text{Ca}_{0.66}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.34}\text{O}_8$
Cuarzo	03-065-0466	SiO_2 (Mendieta García, 2009)

En la figura 10 se muestran las especies cristalinas identificadas en la zeolita natural que se obtuvieron al comparar con los picos característicos de la clinoptilolita con la base de datos del difractómetro.

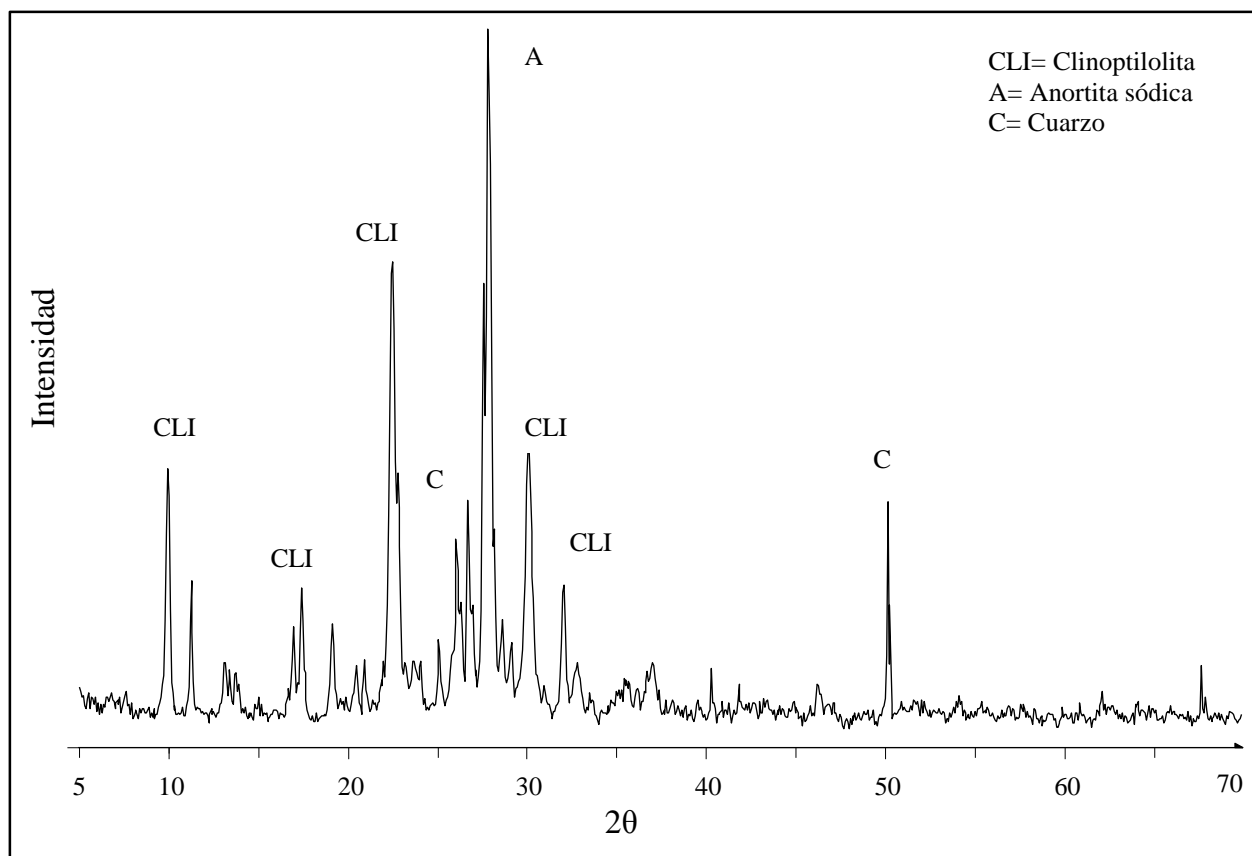


Figura 10. Difractograma de rayos X del mineral zeolítico natural

En la figura 10 correspondiente a el mineral zeolítico natural proveniente de San Luis Potosí se observa la fase mineral de referencia de la clinoptilolita (tarjeta JCPDS 39-1383) (**Serrano Ruíz et al., 2010**), lo que confirma la presencia de este tipo de zeolita en dicho material. Además también se aprecia cuarzo y anortita sódica (**Díaz Nava et al., 2005; García-Mendieta et al., 2009**).

El análisis de DRX también se realizó para el mineral zeolítico acondicionado con NaCl, mostrando los componentes principales en la tabla 5:

Tabla 5. Componentes principales del mineral zeolítico acondicionado

COMPONENTE	TARJETA JCPDS	FÓRMULA QUÍMICA
Clinoptilolita	00-039-1383	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Cuarzo	03-065-0466	SiO_2
Anortita sódica	01-073-6461	$\text{Na}_{0.34}\text{Ca}_{0.66}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_{2.34}\text{O}_8$

En la tabla 5 pueden apreciarse las especies cristalinas presentes en la zeolita acondicionada que se identificaron en dicho mineral; las cuales se compararon con los picos característicos con la base de datos del difractómetro, obteniendo el difractograma de rayos X del mineral zeolítico acondicionado en la figura 11.

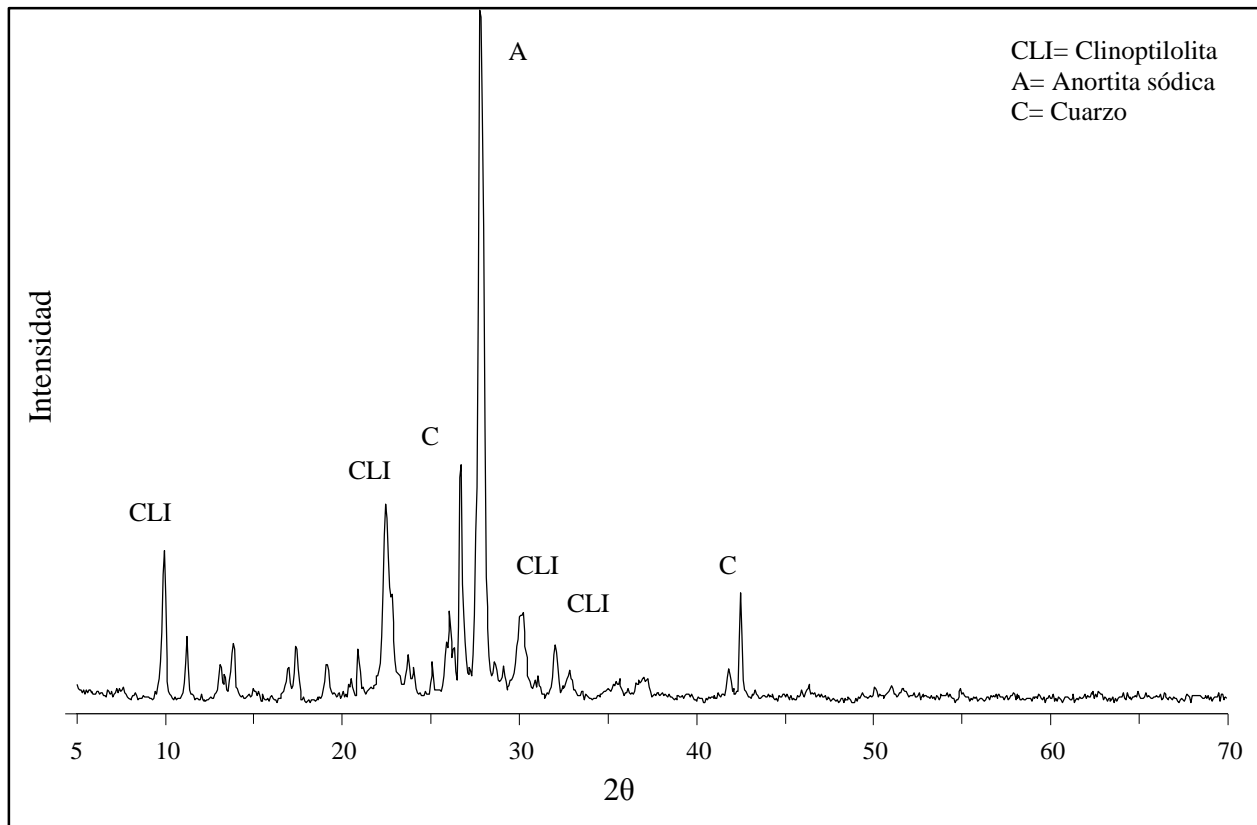


Figura 11. Difractograma de rayos X del mineral zeolítico acondicionado con 0.1 mol/L de NaCl

En la figura 11 correspondiente al mineral zeolítico acondicionado con la solución de NaCl, se observan las mismas fases minerales que aquellas que presenta la zeolita natural, sin pérdida de cristalinidad. Por otro lado disminuyen las reflexiones de cuarzo, este es considerado como

impureza, su disminución puede deberse al proceso de lavado o reflujo que se les dio al mineral zeolítico, lo cual indica que se lavó de manera adecuada el mineral.

6.1.4 Análisis termogravimétrico (TG)

En las figuras 12-15, se muestran los patrones de degradación del mineral zeolítico natural, el acondicionado con NaCl, modificado con HDTMA y el contacto con 17α -etinilestradiol, después del calentamiento hasta $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

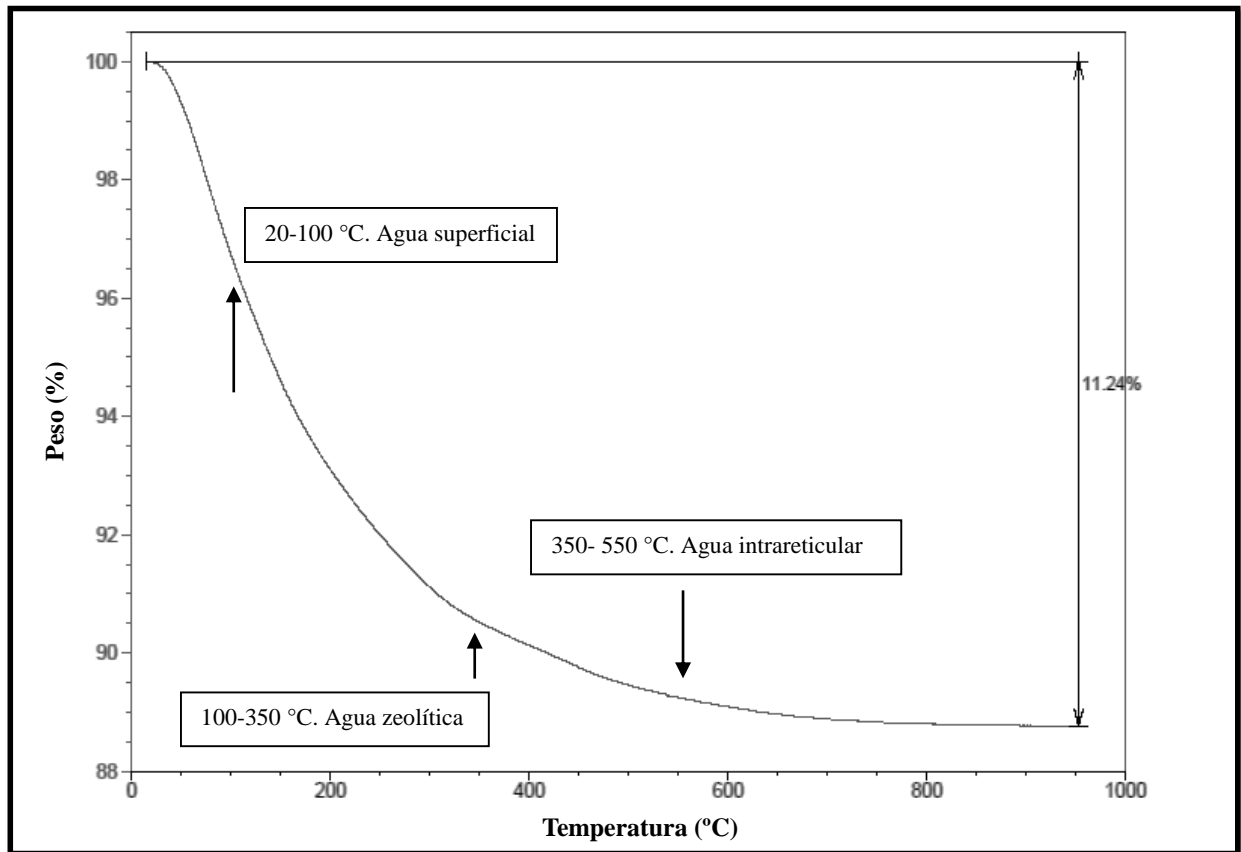


Figura 12. Patrón de degradación térmica del mineral zeolítico natural

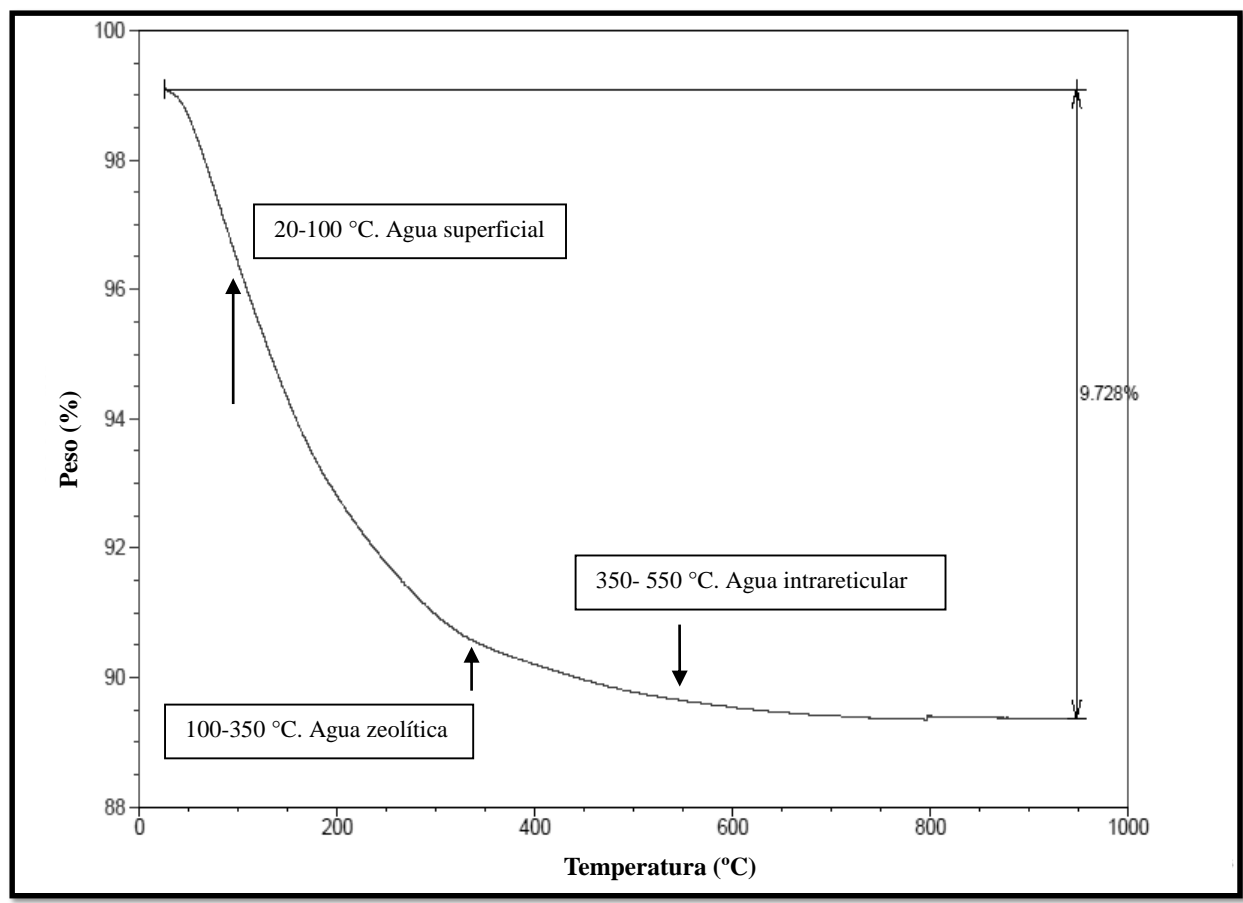


Figura 13. Patrón de degradación térmica del mineral zeolítico modificado con 0.1 mol/L de NaCl

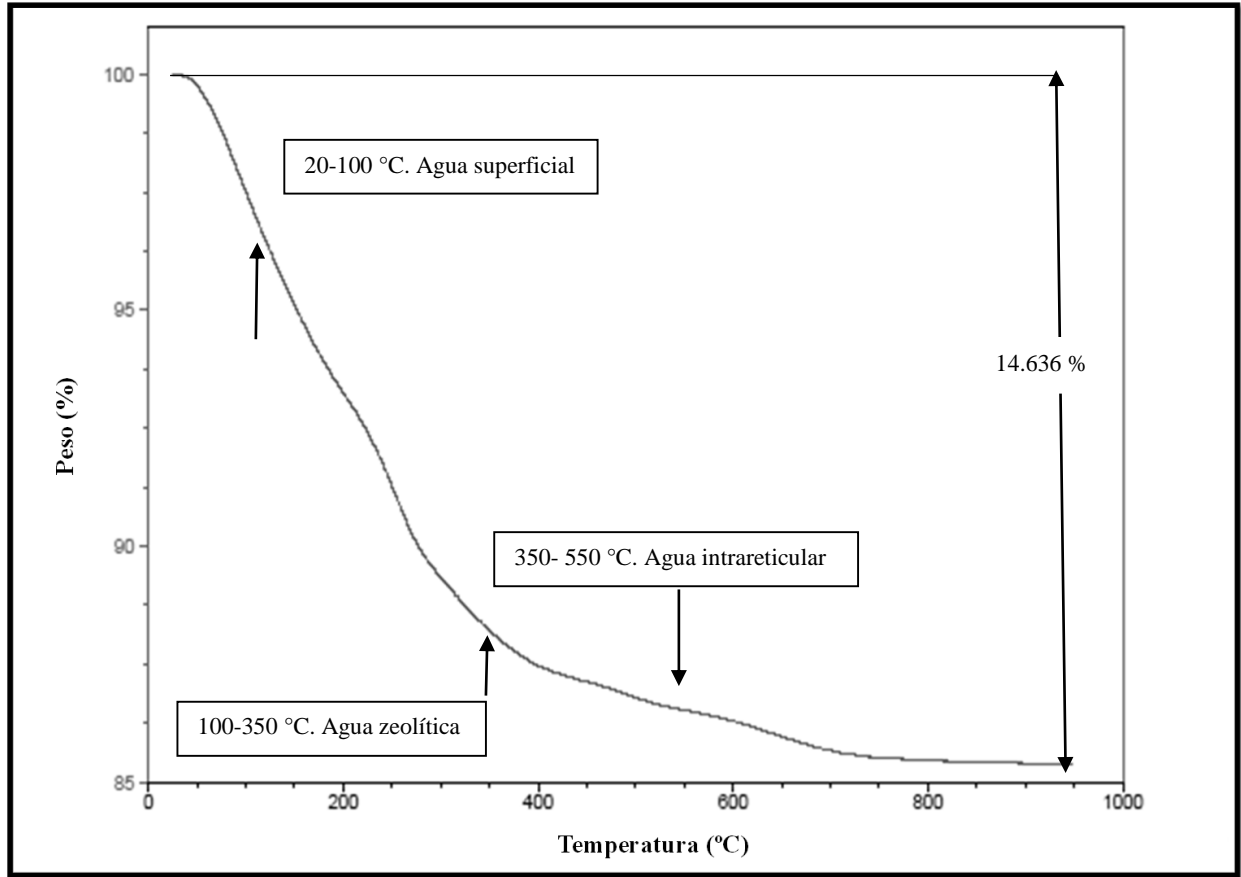


Figura 14. Patrón de degradación térmica del mineral zeolítico modificado con 50 mmol/L de HDTMA

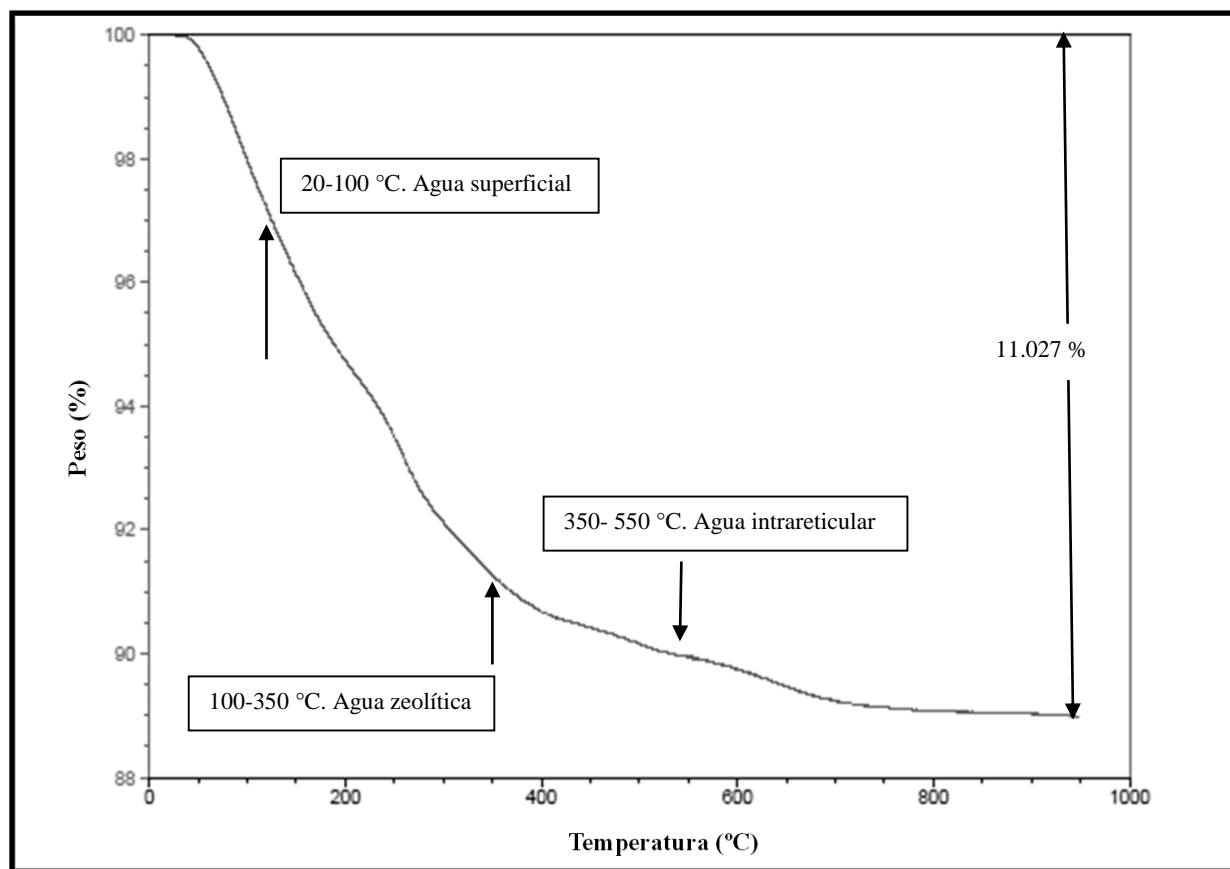


Figura 15. Patrón de degradación térmica de la isoterma sin ajuste de pH con 50 mmol/L de HDTMA y 10 mg/L de 17 α -etinilestradiol

El porcentaje obtenido en las figuras 12-15, es similar y la pérdida principal se lleva a cabo entre 20 y 350 °C, lo que se atribuye al agua débilmente ligada a la estructura de la zeolita (Martucci et al., 2012; Satokawa et al., 1997), con una continua pérdida de peso hasta los 550 °C (Sprynskyy et al., 2010) correspondiente a la pérdida de agua que se encuentra en forma de humedad en estos materiales (Serrano Ruíz et al., 2010).

Para describir el análisis termogravimétrico podemos hacerlo por intervalos de temperatura, que a continuación se presentan:

-En el intervalo de 20-100 °C la pérdida de masa se debe a la deshidratación de la superficie (Sprynskyy et al., 2010; Ostrooumov et al., 2012).

-En el intervalo de 100-350 °C es el agua zeolítica.

-En el intervalo de 350-750 °C es la pérdida de agua coordinada a los iones intra-red o agua intrareticular.

Los resultados anteriores indican que en ninguna de las etapas a las que sometió el mineral zeolítico modifican su estructura y sólo hay pérdida de agua como se reporta en la literatura (**Montalvo, et al., 2012**)

6.1.5 Espectroscopia en la región de luz infrarroja (IR)

Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas que contienen el mismo tipo de unidad estructural, como el agrupamiento de tetraedros (**Bhardwaj et al., 2012**).

Existen dos tipos de frecuencias de vibración en las zeolitas: vibraciones internas de T-O y vibraciones de enlaces externos entre los tetraedros, debido a la topología y arreglo de la estructura (**Rodríguez-Fuentes et al., 1998**).

Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO₄ y AlO₄, sino a los enlaces TO₄ y T-O, de forma tal que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace central T.

Los espectros de infrarrojo del mineral zeolítico natural, acondicionado con NaCl y modificado con HDTMA se aprecian en las figuras 16 y 17, presentando bandas en zonas típicas, las cuales se mencionan a continuación:

1. 3620 y 3420 cm⁻¹ características de la clinoptilolita, relacionadas con los grupos hidroxilo Si-OH-Al y a la vibración del enlace hidrógeno de los grupos hidroxilo respectivamente (**Yang et al., 1997; Doula, 2007**).
2. 1640 cm⁻¹ es asociada con la vibración de deformación del agua absorbida (**Jevic et al., 2012; Bhardwaj et al., 2012**).

- ③. $\sim 1048\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a la vibración de alargamiento asimétrico del grupo TO_4 y es susceptible al contenido Si y Al en el armazón de la clinoptilolita (Yang et al., 1997; Doula, 2007; Bhardwaj et al., 2012).
- ④. 1202 y 602 cm^{-1} es relacionada a la vibración de alargamiento asimétrico del enlace O-T-O y T-O del tetraedro libre (Doula et al., 2003).
- ⑤. 734 cm^{-1} es atribuida a la vibración de alargamiento simétrico del grupo TO_4 .
- ⑥. 470 cm^{-1} y 679 cm^{-1} es atribuida al enlace interno del TO_4 y a la vibración de alargamiento simétrico grupo tetraédrico TO_4 (Doula, 2007).

En el espectro de IR del mineral zeolítico modificado con HDTMA y en contacto con el 17α -etinilestradiol, la intensidad y localización de estas bandas no sufre cambios significativos, debido a que la sorción de HDTMA ocurre en la superficie del mineral y no afecta a los enlaces de Si-O y Al-O. Observándose en las figuras 18 y 19 las bandas características del surfactante, las cuales son:

- ⑦. 2918 - 2924 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de alargamiento asimétrico del CH_2 .
- ⑧. 2850 - 2851 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de alargamiento simétrico del CH_2 (Mozwaga, et al., 2011).

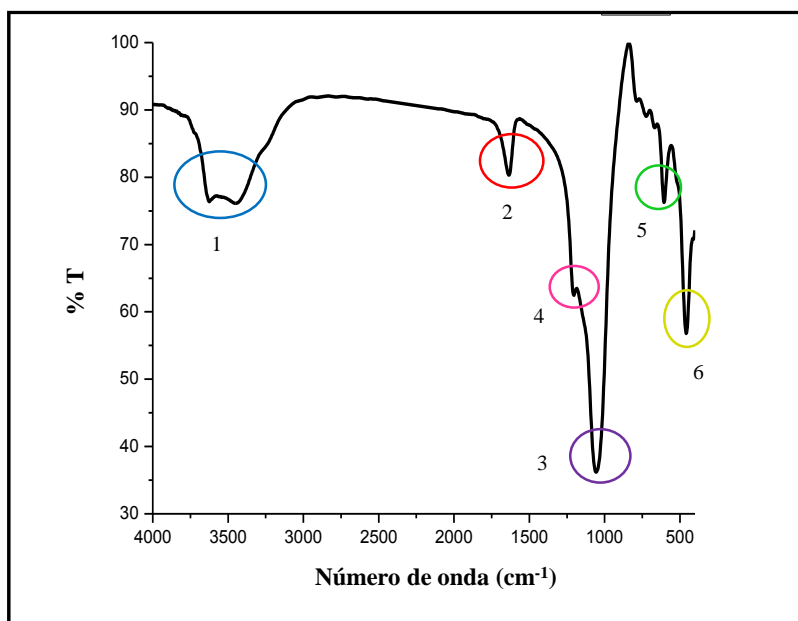


Figura 16. Espectro IR mineral zeolítico natural

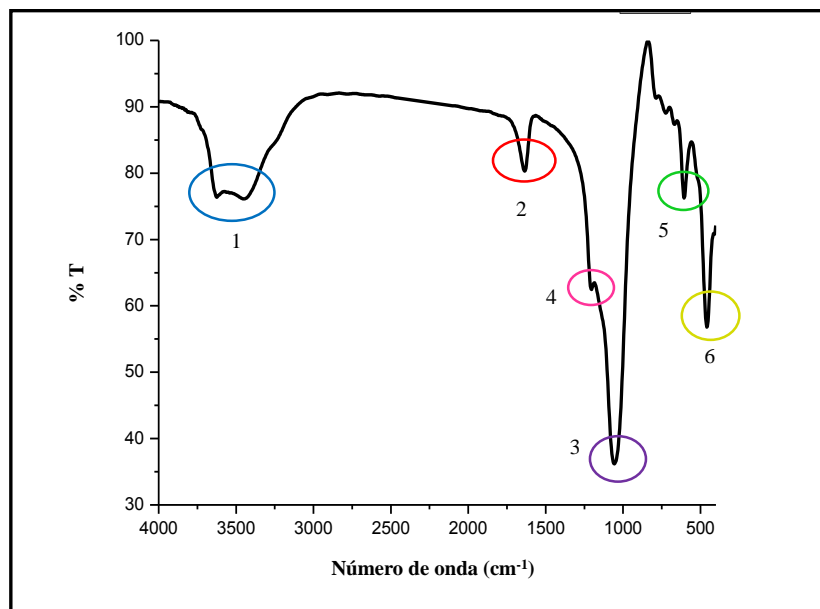


Figura 17. Espectro IR mineral zeolítico acondicionado con 0.1 mol/L de NaCl

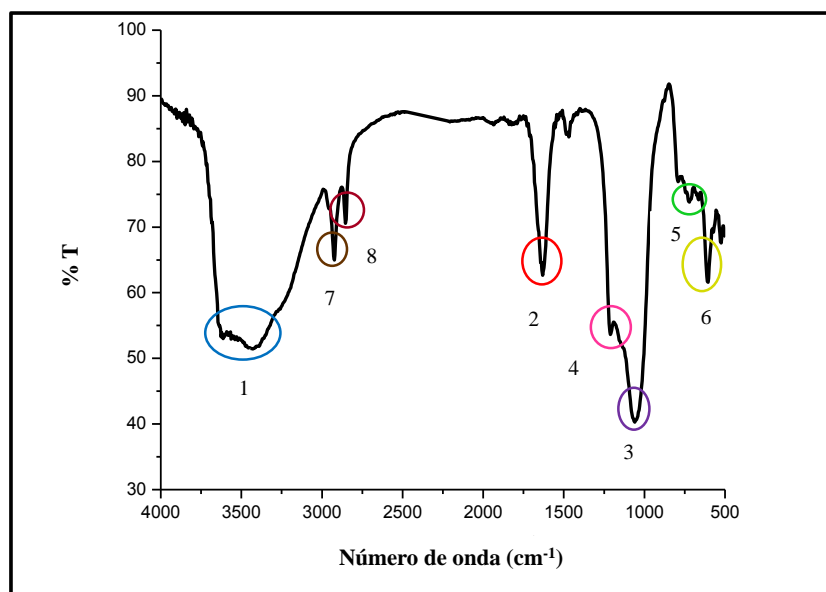


Figura 18. Espectro IR mineral zeolítico modificado con 50 mmol/L de HDTMA

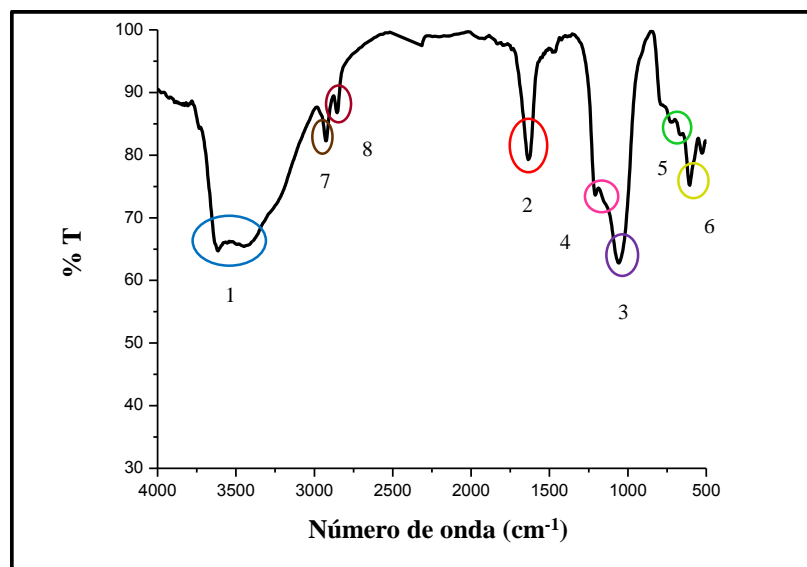


Figura 19. Espectro IR mineral zeolítico modificado con 50 mmol/L de HDTMA en contacto con 10 mg/L de 17 α -etinilestradiol

6.1.6 Análisis de área específica por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

El área específica por el método BET para el mineral zeolítico natural y el acondicionado con NaCl fue de 100.3 y 18.5 m²/g respectivamente. Se observó que el área específica disminuye cuando la muestra es acondicionada con NaCl. Esto sugiere que los cationes más grandes son reemplazados por iones de sodio en el mineral zeolítico, debido a la selectividad del intercambio iónico sobre la clinoptilolita natural, la cual es reportada en el orden de K⁺>Na⁺>Ca⁺²>Mg⁺² (Jha and Hayashi, 2009).

6.2 Desarrollo del método de cuantificación

Primeramente se determinó a que longitud de onda se tiene la máxima absorbancia del 17 α -etinilestradiol, con un espectrofotómetro de UV-Visible. Para esto, se utilizó un estándar adquirido de Sigma-Aldrich y se preparó una solución de 10 mg/L de 17 α -etinilestradiol. La longitud de onda fue de 280 nm. Como se observa en la figura 20:

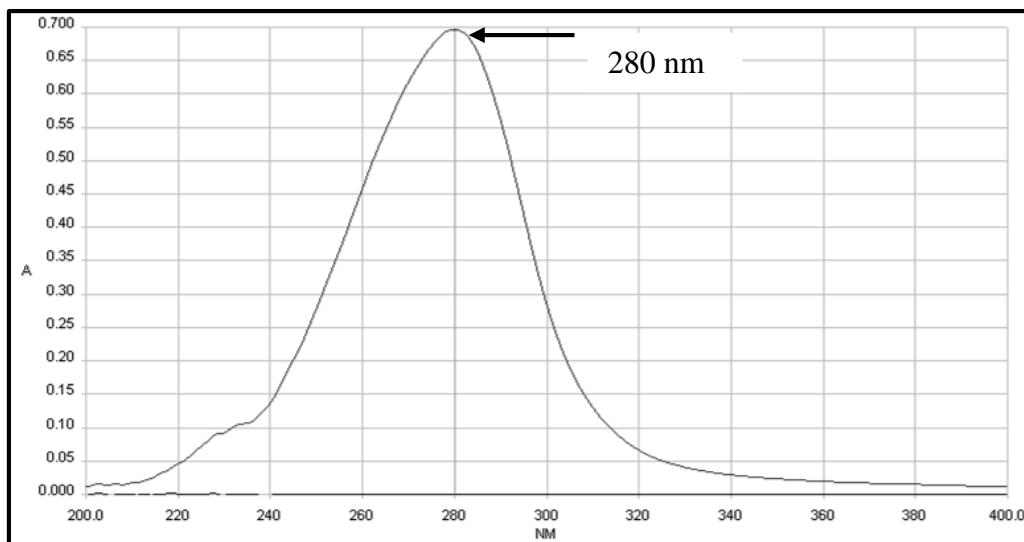


Figura 20. Espectro de absorción de UV-Visible del 17 α -etinilestradiol

Para determinar el tiempo de retención del 17 α -etinilestradiol, se inyectó una solución de 10 mg/L del estándar en un cromatógrafo marca Waters. Se encontró un tiempo de retención de 3.516 minutos mostrado en el cromatograma de la figura 21.

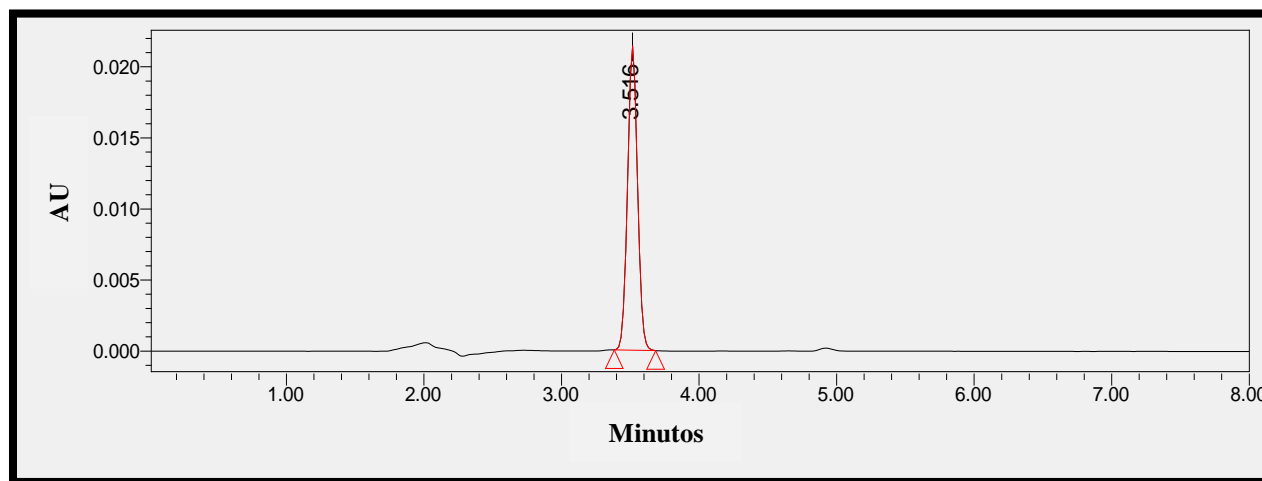


Figura 21. Cromatograma del tiempo de retención del 17 α -etinilestradiol obtenido de CLAR

Para llevar a cabo el desarrollo del método se establecieron las condiciones cromatográficas para la determinación del 17 α -etinilestradiol, mostrada en la tabla 6:

Tabla 6. Condiciones óptimas para el análisis del 17 α -etinilestradiol.

Columna	Eclipse XDB- C18 5 μ m 4.6 x 250 mm
Longitud de onda	283 nm
Flujo	1 mL/min
Volumen de inyección	20 μ L
Fase móvil	A: Acetonitrilo B: Ácido fórmico acuoso 0.1% 70:30 (v/v)
Tiempo de corrida	8 min

6.3 Validación

Para realizar la validación del método se empleó el estándar del 17 α -etinilestradiol de la marca Sigma Aldrich, evaluando los siguientes parámetros: límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, precisión y adecuabilidad del sistema; exactitud-repetibilidad, precisión del método de acuerdo a la Guía de Validación de métodos analíticos editada por el Colegio de Químicos Farmacéuticos Biólogos de México.

En la figura 22 se presenta un esquema general de la validación del método con cada uno de los parámetros a evaluar.

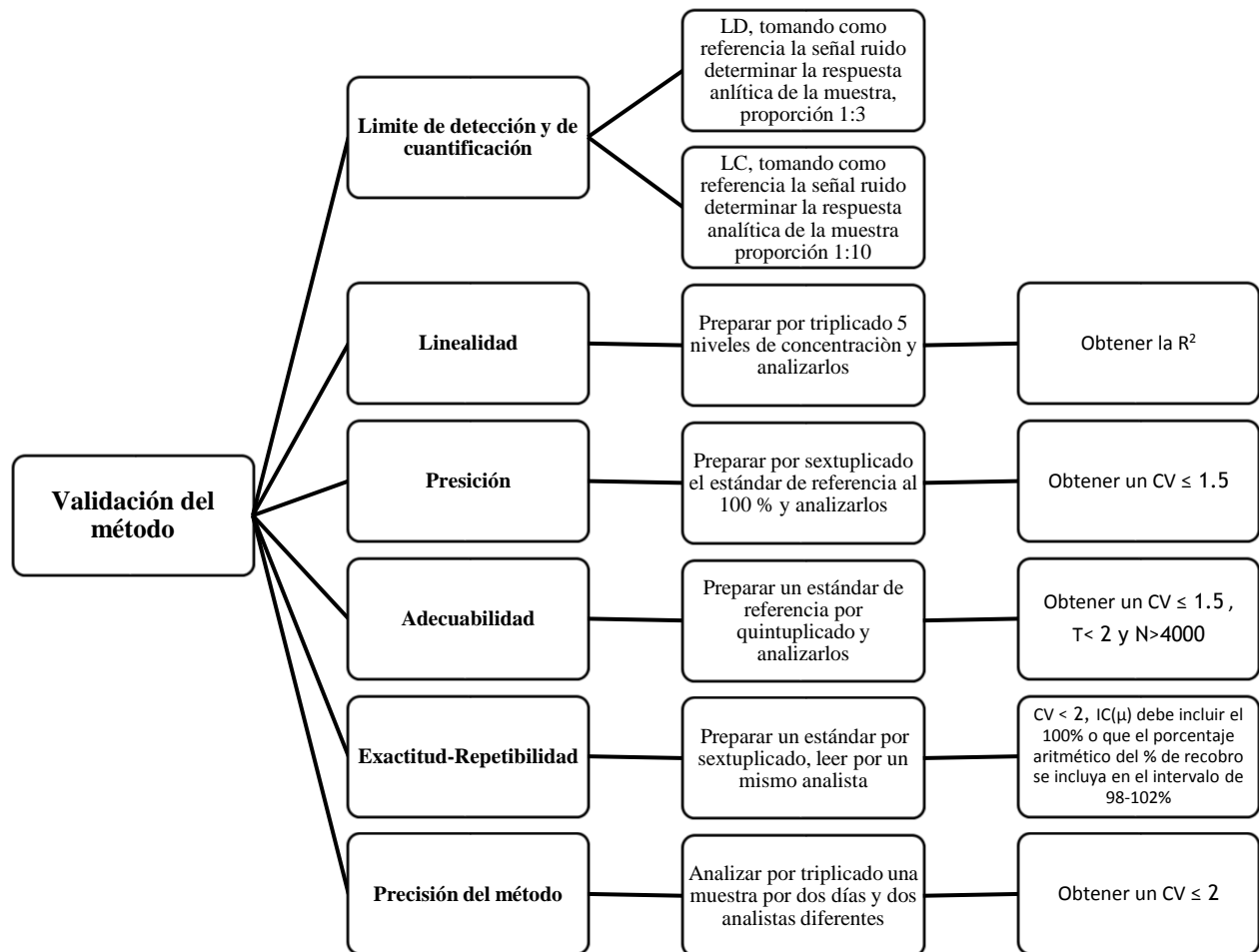


Figura 22. Validación del método analítico

En el apartado siguiente se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros validados en la determinación del 17α -etinilestradiol:

6.3.1 Límite de detección y cuantificación

Para obtener el límite de detección y cuantificación se usó el procedimiento señal-ruido, donde se observó la respuesta del analito en un intervalo de concentraciones en el cual se generó una respuesta. Para ello se prepararon soluciones del 17α -etinilestradiol a concentraciones de 100, 10, 1 y 0.1 mg/L, observándose la señal-ruido de cada concentración, como se muestra en la figura 23 y 24.

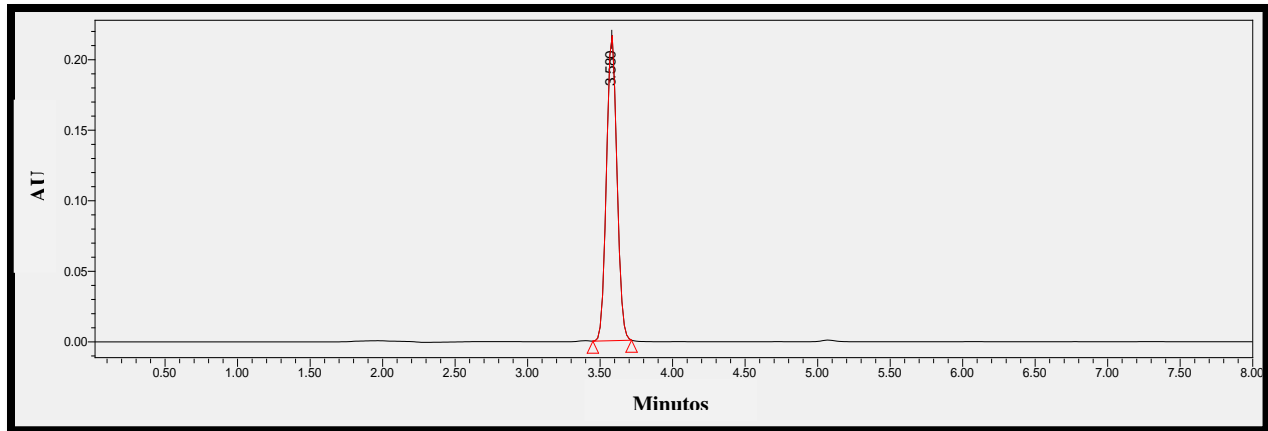


Figura 23. Cromatograma de la concentración de 100 mg/L del 17 α -etinilestradiol

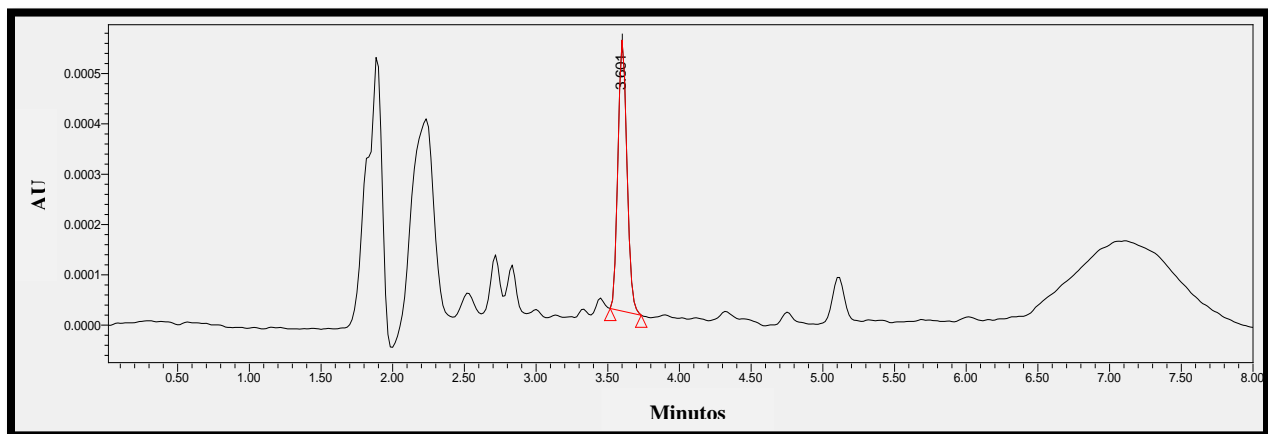


Figura 24. Cromatograma de la concentración de 0.1 mg/L del 17 α -etinilestradiol

Se obtuvo un cromatograma para cada concentración con su respectiva área bajo la curva. En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 7. Resultados obtenidos del límite de detección y cuantificación mediante CLAR

Concentración (mg/L)	Área bajo la curva
Blanco	778
0.1	2349
1	7267
10	42598
100	1090228

Con base a los resultados de los cromatogramas se determinó el límite de detección y cuantificación mediante el procedimiento señal-ruido, donde los valores se obtienen determinando aquella cantidad a la que el analito genere una respuesta con respecto a un blanco en una proporción de 3 a 1 para el límite de detección y una proporción 10 a 1 para el límite de cuantificación de acuerdo a la Guía de validación de métodos analíticos editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos de México.

De acuerdo a la tabla 7, el límite de detección es de 0.1 mg/L, que es la cantidad del 17 α -etinilestradiol equivalente a 3 veces el ruido y el límite de cuantificación es de 1 mg/L equivalente a 10 veces el ruido.

6.3.2 Linealidad del sistema

En la tabla 8 se muestran los resultados de la linealidad del sistema, obtenidos de preparar concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 mg/L del 17 α -etinilestradiol y medir su respectiva señal analítica obteniendo el área bajo la curva de cada concentración.

Tabla 8. Datos utilizados para la realización de la curva de calibración del 17 α -etinilestradiol

Concentración (mg/L)	Área bajo la curva
2	10741
4	19756
6	28855
8	37941
10	48489

La gráfica de la concentración vs área bajo la curva se muestra en la figura 25 donde se obtiene un r^2 de 0.999; el criterio de aceptación para la linealidad específica que el coeficiente de determinación es $r^2 \geq 0.98$, por lo que se cumple con la linealidad del sistema de acuerdo a la Guía de validación de métodos analíticos editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos de México.

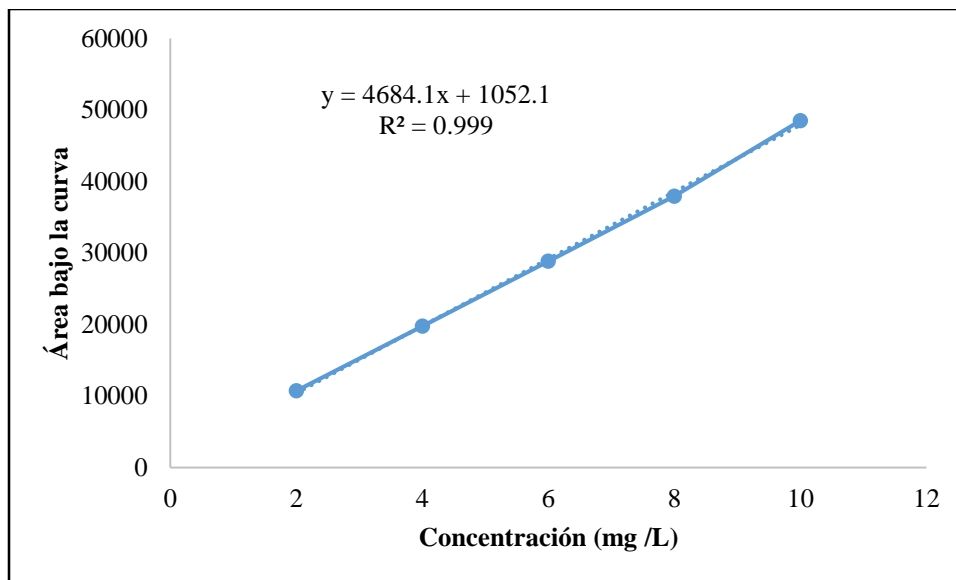


Figura 25. Curva de calibración del 17 α -etinilestradiol

6.3.3 Precisión del sistema

Se evaluó la precisión del sistema preparando por sextuplicado el estándar de referencia al 100% (10 mg/L del 17 α -etinilestradiol). Se calculó el coeficiente de variación (CV), siguiendo las siguientes formulas:

$$\bar{y} = \frac{\sum y}{n}, \quad S = \sqrt{\frac{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}{n(n-1)}}, \quad CV = \frac{s}{y} * 100$$

Donde:

\bar{y} = Media aritmética de y

y = Señal analítica

n = Número de muestras

S = Desviación estándar

CV = Coeficiente de variación

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos, con un valor del coeficiente de variación de 1.45, cumpliendo con el criterio de aceptación en donde el CV es menor al 1.5%.

Tabla 9. Resultados obtenidos de la precisión del sistema mediante de CLAR

MUESTRA	ÁREA
1	107590
2	105878
3	104392
4	105013
5	107588
6	104129
RESULTADOS	
PROMEDIO	105765
S	1535.823
CV	1.45

6.3.4 Adecuabilidad del sistema

Se evaluó la adecuabilidad del sistema inyectando el estándar de referencia al 100% (10 mg/L del 17 α -etinilestradiol) por quintuplicado, se calculó el coeficiente de variación (CV), el factor de coleo (T) y el número de platos teóricos (N).

Tabla 10. Parámetros obtenidos de la adecuabilidad del sistema mediante CLAR

INYECCIÓN	ÁREA BAJO LA CURVA	FACTOR DE COLEO	No. DE PLATOS TEÓRICOS	TIEMPO DE RETENCIÓN
		T	N	Tr (min)
1	104392	1.04E+00	1.10E+04	3.521
2	105159	1.03E+00	1.08E+04	3.514
3	108671	1.00E+00	1.02E+04	3.514
4	107590	1.03E+00	1.09E+04	3.514
5	107588	1.04E+00	1.03E+04	3.516

Con base a los resultados mostrados en la tabla 10, se obtuvo un valor del coeficiente de variación de 1.70, el factor de coleo un rango de valores entre 1.03-1.04E+00 y el número de platos teóricos de 1.03-1.10E+04, cumpliendo con los criterios de aceptación: $CV \leq 2$, $T < 2$ y $N > 4000$ para métodos cromatográficos.

6.3.5 Exactitud y repetibilidad

Se evaluó la exactitud y repetibilidad del método preparando un estándar (10 mg/L del 17 α -etinilestradiol) por sextuplicado y se analizó por un mismo analista, bajo las mismas condiciones de trabajo, se calculó el promedio aritmético (\bar{y}), el coeficiente de variación (CV) y el intervalo de confianza para la media poblacional del porcentaje de recobro ($IC_{(\mu)}$).

Tabla 11. Resultados obtenidos de la exactitud y repetibilidad del método mediante CLAR

PLACEBO ANALÍTICO	CANTIDAD ADICIONADA	ÁREA INICIAL	CANTIDAD RECUPERADA	% RECOBRO
1	10	114676	9.7178	97.1776
2	10	119294	10.0868	100.8678
3	10	117649	9.9553	99.5533
4	10	118912	10.0563	100.5626
5	10	117221	9.9211	99.2113
6	10	115927	9.8177	98.1772

En la tabla 11, se muestran los resultados obtenidos, donde el CV tiene un valor de 1.42, la \bar{y} es de 99.26 y el $IC_{(\mu)}$ es de 99.26 ± 1.48 , cumpliendo con los criterios de aceptación $CV < 2\%$ y $IC_{(\mu)}$ debe incluir el 100% o que el promedio aritmético del % de recobro incluya el intervalo del 98-102%, por lo que el método es exacto y repetible.

6.3.6 Precisión del método

Se evaluó la precisión del método analizando por triplicado una muestra al 100% (10 mg/L del 17 α -etinilestradiol) en dos días y por dos analistas, se reporta el coeficiente de variación con todos los datos obtenidos.

Tabla 12. Resultados obtenidos de la precisión del método mediante CLAR

	ANALISTA 1	ANALISTA 2
	ÁREA BAJO LA CURVA	ÁREA BAJO LA CURVA
DÍA 1	9.1515	8.9456
	9.0147	9.1514
	8.8960	8.8749
DÍA 2	9.1969	8.9871
	9.1514	8.8960
	8.9572	9.2379

En la tabla 12, se muestran los resultados obtenidos del análisis cromatográfico, donde se obtiene un valor del CV igual a 1.45, cumpliendo con el criterio de aceptación $CV \leq 2\%$.

6.4 Estudios de adsorción del 17 α -etinilestradiol

6.4.1 Cálculos

El análisis de concentración del adsorbato fue analizada por cromatografía de líquidos de alta Resolución a 280 nm, donde la cantidad adsorbida de adsorbato a un tiempo t, fue determinada con la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{V(C_o - C_e)}{m}$$

Donde: q_t es la cantidad de adsorbato por gramo de adsorbente (mg/g) a un tiempo t, C_o es la concentración inicial (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato en solución (mg/L) (Alpat et al., 2008), V es el volumen expresado en (L) de la solución acuosa que contiene el adsorbato y m es la masa del adsorbente usado (g) (Tsai et al., 2009).

Para obtener la capacidad de sorción del 17 α -etinilestradiol por el adsorbente fue usada la siguiente expresión:

$$\% \text{ adsorción} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \text{ (Sprynskyy et al., 2009; Bhardwaj et al., 2012).}$$

6.4.2 Cinética de adsorción del 17 α -etinilestradiol

En la tabla 13 se muestran los resultados obtenidos de la cinética de adsorción del 17 α -etinilestradiol sobre la clinoptilolita en estudio, donde se calculó la capacidad de adsorción (q_t) a los diferentes tiempos de contacto (t) de acuerdo a la ecuación presentada en el apartado anterior.

Tabla 13. Resultados obtenidos de la cinética de sorción de la zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA

Tiempo (h)	25 mmol/L HDTMA		50 mmol/L HDTMA	
	q_t (mg/g)	% remoción	q_t (mg/g)	% remoción
0.25	0.2605 \pm 0.06	28.51	0.1616 \pm 0.09	17.69
0.5	0.3063 \pm 0.06	47.18	0.2972 \pm 0.04	34.51
0.75	0.5656 \pm 0.04	58.20	0.5811 \pm 0.11	59.79
1	0.5171 \pm 0.05	67.54	0.5635 \pm 0.04	67.11
3	0.5194 \pm 0.04	52.11	0.6405 \pm 0.08	64.26
6	0.4378 \pm 0.05	49.37	0.5608 \pm 0.06	56.76
9	0.7814 \pm 0.05	87.56	0.8166 \pm 0.09	91.51
12	0.7251 \pm 0.06	89.01	0.7519 \pm 0.01	92.30
15	0.8816 \pm 0.04	93.68	0.8944 \pm 0.11	95.04
18	0.8835 \pm 0.03	92.17	0.9076 \pm 0.09	94.69
21	0.8665 \pm 0.01	95.77	0.8465 \pm 0.01	93.56
24	0.7319 \pm 0.02	86.56	0.7977 \pm 0.10	94.35
28	0.7104 \pm 0.01	83.21	0.8917 \pm 0.03	91.55
32	0.8628 \pm 0.05	91.96	0.8780 \pm 0.12	93.58
36	0.8967 \pm 0.01	96.87	0.8751 \pm 0.09	94.53
40	0.8787 \pm 0.04	94.06	0.9091 \pm 0.08	97.32
44	0.8395 \pm 0.02	94.11	0.9015 \pm 0.09	97.78
48	0.6111 \pm 0.04	74.95	0.8695 \pm 0.12	91.63
54	0.8090 \pm 0.02	95.72	0.8254 \pm 0.08	97.66
60	0.8917 \pm 0.01	90.92	0.9047 \pm 0.03	92.24

66	0.7437 ± 0.03	90.30	0.8416 ± 0.06	95.76
72	0.9187 ± 0.01	93.14	0.9357 ± 0.08	94.86

En la figura 26 se muestra el comportamiento de adsorción del 17α -etinilestradiol sobre clinoptilolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA, a los diferentes tiempos de contacto usados. También se realizó el estudio con zeolita natural con el fin de observar el comportamiento de la adsorción.

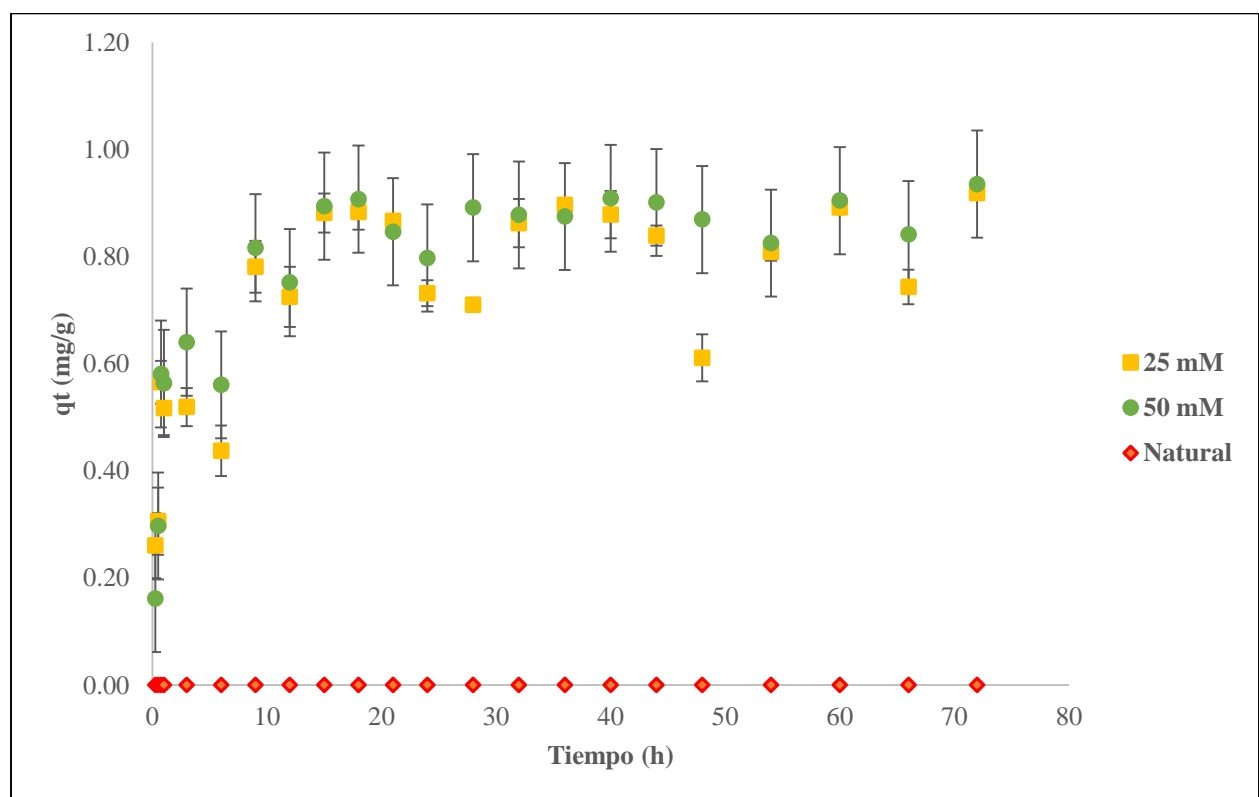


Figura 26. Efecto del tiempo de contacto en la remoción de 17α -etinilestradiol en zeolita natural, zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L HDTMA.

La figura 26 muestra la gráfica del tiempo de contacto (t) vs la capacidad de sorción (mg/g) del 17α -etinilestradiol sobre la zeolita en estudio, mostrando que la velocidad es muy rápida durante los primeros 0.5 h y a medida que el tiempo transcurre la reacción comienza a mantenerse constante a partir de las 15 h, el cual se considera el tiempo de equilibrio, es decir que a partir de este tiempo no hay mayor adsorción de la hormona sobre la zeolita hasta llegar a 72 h. Además se observa que

con la zeolita natural no hay adsorción del 17 α -etinilestradiol, lo cual indica que la modificación de la clinoptilolita con el HDTMA favorece la adsorción de la hormona.

La máxima eficiencia de remoción se ha alcanzado del 96.87 % para la zeolita con 25 mmol/L de HDTMA a las 36 h y 98.34 % para la zeolita con 50 mmol/L de HDTMA a las 44 h, como se muestra en la tabla 13.

Para conocer el mecanismo del proceso de adsorción; los resultados experimentales fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo primer orden (Lagergren), pseudo segundo orden (Ho) y Elovich mencionados anteriormente. Se aplicó el análisis de regresión no lineal y se utilizó el programa STATISTICA 7.0.

Todos los experimentos fueron llevados a cabo por duplicado y cada resultado experimental se obtuvo al promediar los datos de cada experimento. En tabla 14 se muestran los parámetros cinéticos que mejor ajustaron con los datos experimentales sin modificar el pH.

Tabla 14. Parámetros cinéticos de la adsorción del 17 α -etinilestradiol

Sistema zeolita	Modelo pseudo primer orden (Lagergren)			Modelo pseudo segundo orden (Ho)			Modelo Elovich		
	<i>q_e</i> (mg/g)	<i>K</i> (1/h)	<i>r</i> ²	<i>q_e</i> (mg/g)	<i>K</i> (g/ mg.h)	<i>r</i> ²	β (mg/g)	α (g/mg. h)	<i>r</i> ²
Zeolita natural	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zeolita-25 mM	0.7960	1.3868	0.8013	0.8293	2.0982	0.8620	0.2188	815.61	0.8443
Zeolita-50 mM	0.8409	1.0636	0.9028	0.8801	1.4911	0.9363	0.2583	267.32	0.9207

Los datos experimentales fueron mejor ajustados al modelo de pseudo segundo orden, encontrando que la constante de velocidad de pseudo segundo orden fue mayor para la concentración de 25 mmol/L de HDTMA que para la de 50 mmol/L, esto indica que es más rápida la adsorción del 17-etinilestradiol a una concentración de 25 mmol/L de HDTMA que a 50 mmol/L.

El modelo de pseudo segundo orden fue desarrollado por Ho y McKay, el cual está basado en la información experimental de la sorción en la fase sólida; generalmente este ha sido aplicado a sistemas heterogéneos, donde el mecanismo de adsorción es atribuido a una sorción química (quimisorción) (García-Mendieta et al., 2009).

Ya que los datos experimentales fueron ajustados a este modelo, se puede atribuir el mecanismo a una quimisorción, donde el surfactante presente en la zeolita modifica la superficie de hidrofílica a hidrofóbica de esta y por lo tanto la adsorción del 17 α -etinilestradiol se lleva a cabo en la superficie de la zeolita.

6.4.3 Isoterma de adsorción del 17 α -etinilestradiol sin ajuste de pH

Las isotermas de adsorción se realizaron tanto para la concentración de zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA, debido a que los resultados de las cinéticas de adsorción proporcionaron datos parecidos para ambas concentraciones de HDTMA. En la tabla 15 y 16 se muestran los resultados obtenidos para cada isoterma:

Tabla 15. Resultados obtenidos de las isotermas de sorción de la zeolita modificada con 25 mmol/L de HDTMA

C_0 (mg/L)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	pH inicial	pH final
0.3	0.2614	0.2143	0.0047 \pm 0.06	7.05	6.32
0.6	0.4912	0.0857	0.0406 \pm 0.04	7.24	6.39
0.9	0.7969	0.2521	0.0545 \pm 0.13	6.69	6.67
1.5	1.7197	0.4082	0.1311 \pm 0.11	6.63	6.67
3	3.4562	1.0082	0.2448 \pm 0.20	6.73	6.49
4.5	4.3630	1.0206	0.3342 \pm 0.19	7.13	6.34
6	5.0013	1.1840	0.3817 \pm 0.10	6.90	6.59
7.5	7.0307	1.4634	0.5567 \pm 0.34	6.72	6.92
9	8.6902	1.7882	0.6902 \pm 0.06	7.23	6.32
10	10.1224	3.0490	0.7073 \pm 0.05	7.07	6.41

Tabla 16. Resultados obtenidos de la isoterma de sorción de la zeolita modificada con 50 mmol/L de HDTMA

C_0 (mg/L)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	pH inicial	pH final
0.3	0.2614	0.1194	0.0142 ± 0.10	7.05	6.67
0.6	0.4912	0.1338	0.0357 ± 0.06	7.24	6.73
0.9	0.7969	0.1048	0.0357 ± 0.12	6.69	6.71
1.5	1.7197	0.1714	0.1548 ± 0.12	6.63	6.44
3	3.4562	0.4377	0.3019 ± 0.23	6.73	6.49
4.5	4.3630	0.8018	0.3561 ± 0.31	7.13	6.44
6	5.0013	0.9344	0.4067 ± 0.42	6.90	6.82
7.5	7.0307	2.3625	0.4668 ± 1.57	6.72	6.67
9	8.6902	2.7996	0.5891 ± 0.36	7.23	6.61
10	10.1224	3.1765	0.6946 ± 0.07	7.07	6.49

Como se muestra en las tablas 15 y 16 se observa que a la concentración de 10 mg/L de 17α -etinilestradiol se obtiene la máxima capacidad de adsorción, obteniendo valores de 0.7073 y 0.6946 mg/g para 25 y 50 mmol/L de HDTMA respectivamente.

Con los datos obtenidos se construyó una gráfica de la concentración en el equilibrio del 17α -etinilestradiol (C_e) vs capacidad de adsorción (q_e) sin ajuste de pH, la cual se muestra en la figura 27.

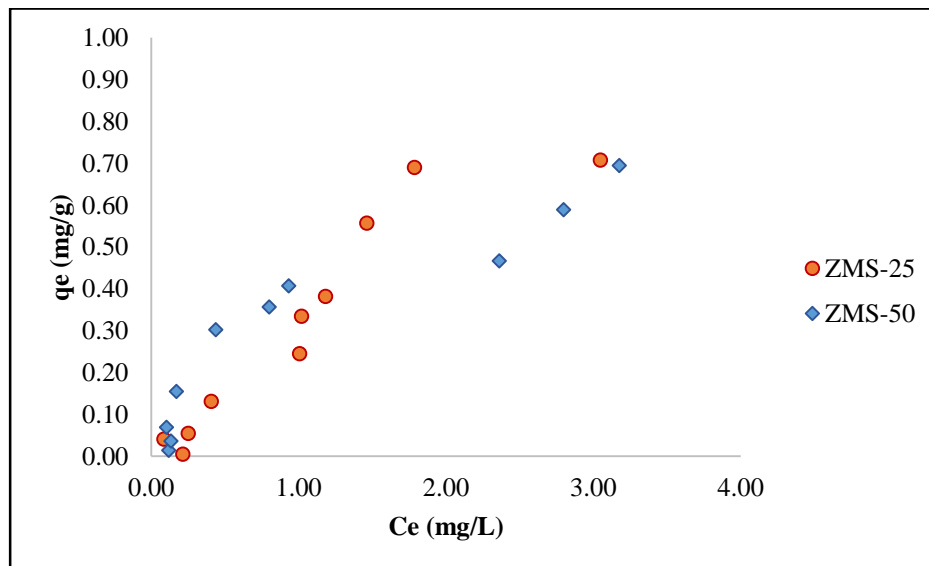


Figura 27. Efecto de la concentración en el proceso de adsorción del 17α -etinilestradiol con la zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA

Para conocer el mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso de adsorción del 17 α -etinilestradiol, se aplicaron los modelos de adsorción Langmuir, Freundlich y Freundlich-Langmuir mencionados anteriormente para generar satisfactoriamente un ajuste a los datos experimentales (q_e vs C_e), se utilizó un análisis de regresión no lineal con la ayuda del programa STATISTICA 7. Las constantes y valores del coeficiente de determinación, se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Parámetros obtenidos de los modelos de isotermas para la clinoptilolita

Sistema zeolita	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich			Modelo Langmuir-Freundlich			
	q_m (mg/g)	K_L	r^2	K_F	n	r^2	K_{LF}	n	α_{LF}	r^2
Zeolita-25 mM	1.9884	0.2111	0.9560	3.4436	11.9028	0.9287	0.1245	0.2966	0.0626	0.9560
Zeolita-50 mM	0.8162	0.9700	0.9698	1.0147	4.4270	0.8594	0.0423	0.0534	0.0518	0.9580

En la tabla 17 se observa que los valores obtenidos de los parámetros estadísticos se ajustan a las ecuaciones de los modelos preferentemente al modelo de Langmuir (**Sprynskyy M, 2009**). Esta ecuación asume que la superficie es homogénea y existe una sola capa de sorción. (**García-Mendieta et al., 2009**).

Sin embargo, de acuerdo al comportamiento de la isoterma y a lo que esta reportado en la literatura; las isotermas fueron ajustadas al modelo lineal, las cuales son características para la sorción de solutos orgánicos (**Haggerty and Bowman, 1994; Bowman et al., 1995**). El modelo lineal es expresado como:

$$q_e = K_d C_e$$

Donde: q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de soluto en solución en el equilibrio, y K_d es el coeficiente de distribución ó partición que muestra la capacidad de adsorción de los adsorbentes (L/g) (**Xie et al., 2013**).

Con base en la gráfica q_e vs C_e , las pendientes corresponden a los valores de los coeficientes de partición, los cuales son K_d es igual a 0.348 y 0.229 L/g con valores de r^2 de 0.9447 and 0.7386 para 25 y 50 mmol /L respectivamente.

Este comportamiento lineal de las isotermas obtenidas en la figura 26 puede ser descrito por el mecanismo de partición, el cual explica que los compuestos orgánicos se disuelven dentro de la capa creada por el HDTMA sobre la superficie de la zeolita (**Bowman et al., 2000; Li y Bowman et al., 2000**).

Por lo anterior se propone que la sorción del 17α -etinilestradiol sobre la clinoptilolita, se lleva a cabo dentro de la región orgánica creada por los grupos de las colas del surfactante del HDTMA, ocurriendo así el mecanismo de partición

Autores como **Simpson y Bowman en 2009**, investigaron el mecanismo responsable de la sorción de Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno (BTEX) usando una clinoptilolita modificada con HDTMA-Cl, encontrando que el mecanismo es por partición.

En la figura 28 se presenta el modelo del mecanismo de partición para el 17α -etinilestradiol sobre la clinoptilolita modificada con el HDTMA.

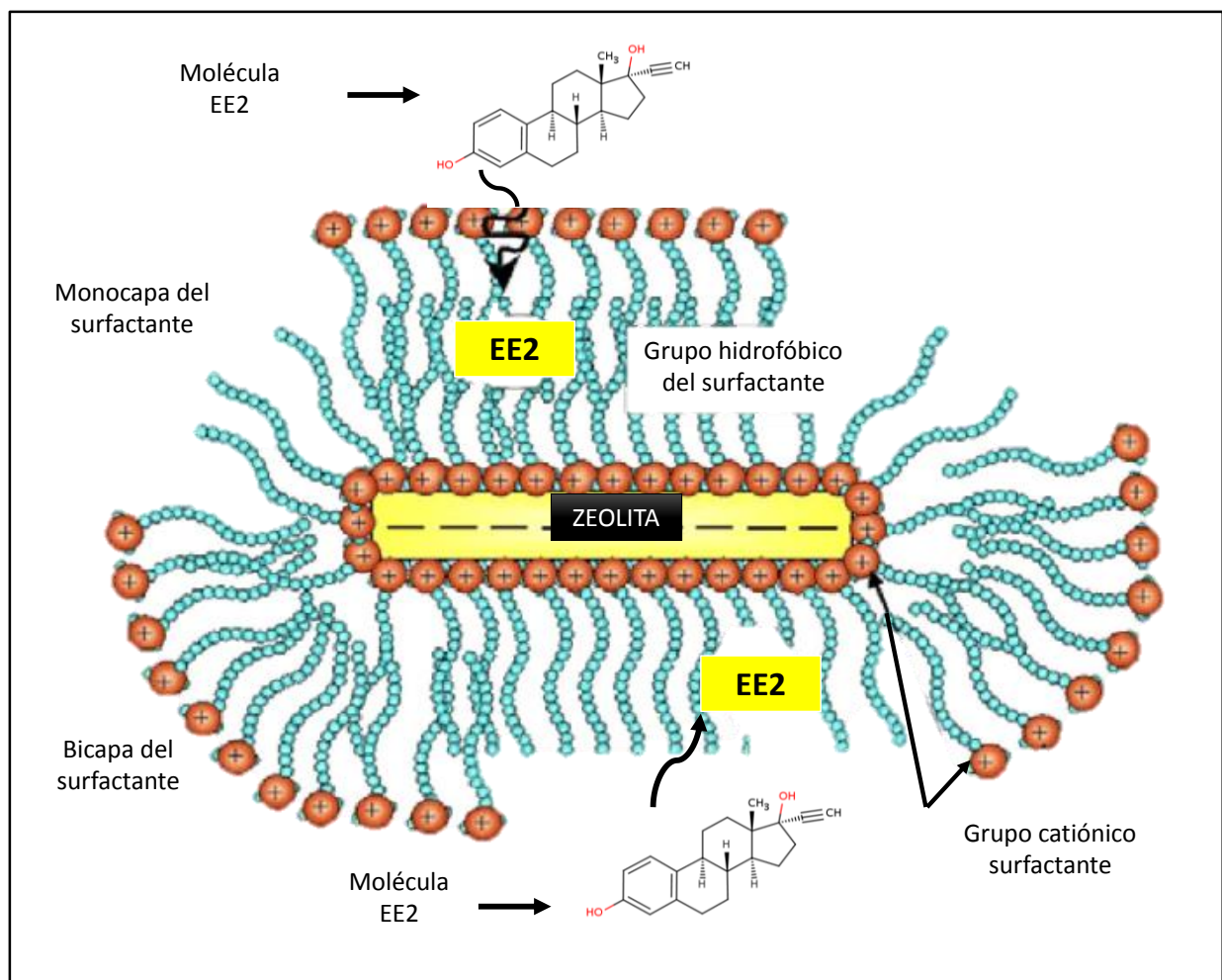


Figura 28. Modelo conceptual de la partición de benceno dentro la región hidrofóbica formada por los grupos cola del surfactante.

Autores como **Krajisnik et al., en 2011** han sugerido que para el diclofenaco sódico ocurre simultáneamente la adsorción y el mecanismo de partición. **Fariás et al., en 2010** reportaron que para el metronidazol y sulfametoxazol usando clinoptilolita modificada con cloruro de benzalconio siguieron una tendencia lineal arrojando al mecanismo de partición. **Xie et al., en 2013** reportaron que con una zeolita natural modificada con HDTMA; la naftalina sigue una forma lineal, la cual es típica cuando los procesos de adsorción son dominados por partición hidrofóbica. **Li et al., en 2000** encontraron que para la anilina, benceno y fenol siguen isotermas de adsorción lineales, sugiriendo que este comportamiento es debido a la partición de compuestos orgánicos dentro de la pseudofase orgánica creada por la cola del surfactante. Mientras **Bowman et al., en 1995** encontraron que la partición también parece ser el mecanismo de adsorción del benceno, tolueno

y xileno con zeolitas modificadas en la superficie. El mecanismo es descrito como un proceso de fraccionamiento en la fase hidrofóbica creada por la cadena de C-16 del HDTMA. Este mecanismo es del tipo de fuerzas de London-Van der Waals (Dong et al., 2010; Bowman et al., 2000).

6.4.4 Isotherma del 17α -etinilestradiol con ajuste de pH

Para observar la influencia que tiene el pH en la adsorción del 17α -etinilestradiol, se llevaron a cabo las isothermas a valores de pH 8 y 6. En la figura 29 se muestra la gráfica q_e vs C_e .

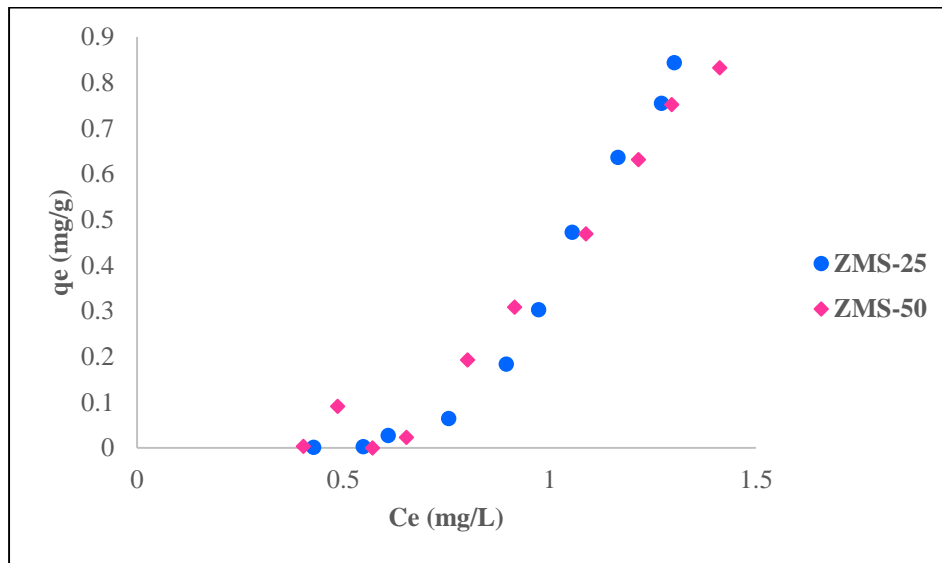


Figura 29. Efecto de la concentración en el proceso de adsorción del 17α -etinilestradiol con la zeolita modificada con 25 y 50 mmol/L a pH 8

En la figura 29 se observa que a partir de 0.6 mg/L la gráfica sigue una tendencia lineal, al igual que ocurre en la isoterma sin ajuste de pH, sugiriendo que sigue también el mecanismo de partición para el 17α -etinilestradiol sobre la clinoptilolita modificada con 25 y 50 mmol/L de HDTMA. Cabe mencionar que para la isoterma a pH 6 todo el 17α -etinilestradiol fue adsorbido por el mineral zeolítico.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El mineral zeolítico de San Luis Potosí, al ser caracterizado por MEB, EDS, DRX, TG e IR se encontró que el componente mayoritario es la clinoptilolita.

El proceso de homoionización ayuda a homogeneizar el mineral zeolítico, para posteriormente hacer la modificación en la superficie con el HDTMA.

La validación del método por cromatografía de líquidos de alta resolución es preciso, exacto y confiable para la cuantificación del 17α -etinilestradiol en soluciones acuosas.

En la cinética se observa que no hay adsorción del 17α -etinilestradiol sobre el mineral zeolítico natural, lo que indica que la modificación con el surfactante ayuda en la adsorción del 17α -etinilestradiol sobre la clinoptilolita.

El modelo cinético de pseudo segundo orden es el que mejor describe el comportamiento de adsorción del 17α -etinilestradiol en medio acuoso por la zeolita modificada en la superficie, en el cual el mecanismo es atribuido a una quimisorción.

El mecanismo de partición es el que mejor describe a las isothermas de adsorción, ya que los datos tienden a una forma lineal, lo cual indica que la sorción del 17α -etinilestradiol ocurre en la región orgánica (hidrófoba) formada por las colas del HDTMA.

El pH es un parámetro que afecta en la adsorción del 17α -etinilestradiol sobre la zeolita modificada en la superficie; se realizaron pruebas a pH de 6, 7 y 8, obteniéndose una mejor capacidad de adsorción a pH de 6.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

- Investigar a detalle el mecanismo de adsorción del 17α -etinilestradiol sobre el material zeolítico modificado con HDTMA.
- Investigar las condiciones de regeneración del mineral zeolítico.
- Realizar el estudio en aguas residuales.
- Investigar como reutilizar el agua de lavado al realizar la modificación de la zeolita con el HDTMA.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Aga DS. Fate of pharmaceuticals in the environment and in water treatment systems. London: CRC Press, Taylor and Francis Group; 2008.
2. Ahmaruzzaman Md. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008; 143: 48-67.
3. Ali I. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manage.* 2012; 113:170-183.
4. Alpat SK, Özge Ö, Alpat S, Akcay H. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *J. Hazard. Mater.* 2008; 151: 213-220.
5. Aufartova J, Mahugo C, Sosa Z, Santana JJ, Noakova L, Solich P. Determination of steroid hormones in biological and environmental samples using green microextraction techniques: An overview. *Anal. Chim. Acta.* 2011; 704: 33-46.
6. Azzouz A, Souhail B, Ballesteros E. Continuous solid phase extraction and gas chromatography mass spectrometry determination of pharmaceuticals and hormones in water samples. *J. Chromatogr. A.* 2010; 1217: 2956-2963.
7. Baeza- Alvarado MD, Olguín MT. Surfactant modified clinoptilolite rich tuff to remove barium (Ba⁺²) and fulvic acid from mono and bi-component aqueous media. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2011; 139. 81-86.
8. Baker DR, Kasprzyk-Hordern B. Multiresidue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography–positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2011; 1218(12): 1620-163.
9. Bhardwaj D, Sharma M, Sharma P, Tomar R. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. *J. Hazard. Mater.* 2012; 227-228: 292-300
10. Bolong N, Ismail AF, Salim MR, Matsura T. A review of effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination.* 2009; 239: 229-246.

11. Bowman RS, Haggerty GM, Huddleston RG, Neel D, Flynn MM. In *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation*: Sabatini, DA, Knox RC, Harwell JH, Eds: ACS Symposium Series 594; American Chemical Society: Washington, DC.1995: pp 54-64.
12. Bowman RS, Haggerty GM, Huddleston RG, Neel D, Flynn MM. Sorption of nonpolar organic-compounds, inorganic cations and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites. In D. A. Sabatini, R. C. Knox, and J. H. Harwell (Eds.), *Surfactant- enhanced subsurface remediation*. ACS symposium series. Washington, DC: American Chemical Society. 1995: 54-64.
13. Bowman RS, Sullivan EJ, Li Z. Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium*, Colella C. and Mumpton F. A. (Eds.), De Frede Editore, Napoli, Italy. 2000: 287-297.
14. Buszewski B, Jezierska M, Kowalska S. Stationary phase with specific surface properties for the separation of estradiol diastereoisomers. *J. Chromatogr. B.* 2003; 792: 279-286.
15. Chen Q, Shi J, Wu W, Xiaowei L, Zhang H. A new pretreatment and improved method for determination of select estrogens in high matrix solid sewage samples by liquid chromatography mass spectrometry. *Microchem. J.* 2012; 104: 49-55.
16. Díaz Nava MC, Olgún MT, Solache Ríos M, Alarcón Herrera MT, Aguilar Elguezabal Aguilar A. Characterization and improvement of ion exchange capacities of mexican Clinoptilolite- rich tuffs. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2005; 51: 231-240.
17. Díaz Nava MC. *Organo-minerales mexicanos (zeolíticos y arcillosos) como adsorbentes de fenol, contaminante del agua. [Tesis doctoral]. Chihuahua: Centro de investigación en materiales avanzados, S.C; 2006.*
18. Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant - modified zeolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2010; 348: 585-590.
19. Doula M, Ioannou A, Dimirkou A. The effect of electrolyte anion Cu adsorption-desorption by Clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003; 58: 115-130.
20. Doula MK. Synthesis of a clinoptilolita-Fe system with high Cu sorption capacity. *Chemosphere.* 2007. 67; 731-740.

21. Estevinho BN, Martins I, Ratola N, Alves A, Santos L. Removal of 2,4- dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant. *J. Hazard. Mater.* 2007; 143: 535-540.
22. Farías T, Charles de Menorval L, Zajac J, Rivera A. Adsorbilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. *Colloid Surf. B-Biointerfaces.* 2010; 76: 421-426.
23. Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos. 9ª edición. Vol. I. México: Secretaría de Salud; 2008.
24. Gabet-Giraud V. Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 2010; 408: 4257-4269.
25. Galbis JA. Panorama actual de la química farmacéutica. 2ª ed. Sevilla: Universidad de Sevilla. Secretariado de Publicaciones; 2004. p. 17-24.
26. García-Mendieta A, Solache Ríos M, Olguín MT. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2009; 118. 489-495.
27. Göbel A, McArdell CS, Joss A, Siegrist H, Giger W. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Sci. Total Environ.* 2007; 372: 361-371.
28. Guía de validación de métodos analíticos. México: Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos de México; 2005.
29. Guo F, Liu Q, Qu G, Song SJ. Simultaneous determination of five estrogens and four androgens in water samples by online solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2013; 1281: 9-18.
30. Haggerty GM, Bowman RS. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ. Sci. Technol.* 1994; 28: 452-458.
31. Hamid H, Eskicioglu C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Res.* 2012; 46: 5813-5833.
32. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *J. Environ. Manage.* 2011; 92 (10): 2304-2347.

33. Janex-Habibi ML, Huyard A, Esperanza M, Bruchet A. Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. *Water Res.* 2009; 43: 1565-1576.
34. Jevtic S, Grujic S, Hrenovic J, Rajic N. Surfactant modified clinoptilolite as a salicylate carrier, salicylate kinetic release and its antibacterial activity. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2012; 159: 30-35
35. Jha VM, Hayashi S. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH₄⁺ retention capacity. *J. Hazard. Mater.* 2009; 169: 29-35.
36. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Res.* 2008; 42, 3498-3518.
37. Kolle SN, Ramírez T, Kamp HG, Buesen R, Burkhard F. A testing strategy for the identification of mammalian, systemic endocrine disruptors with particular focus on steroids. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2012; 63: 259-278.
38. Krajisnik D, Dakovic A, Milojevic M, Malenovic A, Kragovic M, Bogdanovic DB, Dondur V, Milic J. Properties of diclofenac sodium onto natural zeolite modified with cetylpyridium chloride. *Colloid Surf. B-Biointerfaces.* 2011; 83: 165-172.
39. Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant modified natural zeolite. *J. Hazard. Mater.* 2007; 144: 307-315.
40. Kumar V, Nakada N, Yasojima M, Yamashita N, Johnson AC, Tanaka H. Rapid determination of free and conjugated estrogen in different water matrices by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere.* 2009; 77: 1440-1446.
41. Lange A, Katsu Y, Miyagawa S, Ogino Y, Urushitani H, Kobayashi T. Comparative responsiveness to natural and synthetic estrogens of fish species commonly used in the laboratory and field monitoring. *Aquat. Toxicol.* 2012; 109: 250-258.
42. Li Z, Burt T, Bowman RS. Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite. *Environ. Sci. Technol.* 2000; 34: 3756-3760.
43. Liu S, Ying GG, Liang J, Chen F, Yang B, Zhou LJ, Lai HJ. Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2011; 1218: 1367-1378.

44. Liu S, Ying GG, Zhou LJ, Zhang RQ, Chen ZF, Lai HJ. Steroids in a typical swine farm and their release into the environment. *Water Res.* 2012; 46: 3754-3768.
45. Martucci A, Pasti L, Marchetti N, Cavazzini A, Dondi F, Alberti A. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2012; 148: 174-183.
46. Mazellier P, Meite L, De Laat J. Photodegradation of the steroid hormones 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. *Chemosphere.* 2008; 73:1216-1223.
47. Misaelides P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2011; 144: 15-18.
48. Montalvo S, Guerrero L, Borja R, Sánchez E, Milán Z. Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. *Appl. Clay Sci.* 2012; 58:125-133.
49. Mozgawa W, Krol M, Pichor W. Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites. *J. Hazard. Mater.* 2009; 168:1482-1489.
50. Muller M, Combalbert S, Delgenes N, Bergheaud V, Rocher V, Benoit P. Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant scale anaerobic digestion. *Chemosphere.* 2010; 81: 65-71.
51. Ostrooumov M, Cappelletti P, de'Gennaro R. Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuizeo area, Michoacan, Mexico). *Appl. Clay Sci.* 2012; 55: 27-35.
52. Pailler JY, Krein A, Pfister L, Hoffmann L, Guignard C. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. *Sci. Total Environ.* 2009; 407(16): 4736-4743.
53. Pedrouzo M. Estrogens and their conjugates: Determination in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta.* 2009; 78: 1327-1331.
54. Pereira Oliveira R, Postigo C, López de Alda M, Daniel LA, Barceló D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of products. *Chemosphere.* 2011; 82: 789-799.

55. Pérez Cordoves AI, Valdés Granada M, Torres Fernández Torres JC, Pina Luis G, García Clazón JA, Díaz García ME. Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant modified clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2008; 109: 38-48.
56. Pulido Junquera MA. Estudio computacional de las Si. Ge. F-Zeolitas. [Tesis doctoral]. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia; 2007.
57. Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanism, isotherms and kinetics. *Water Res.* 2009; 43: 2419-2430.
58. Qu J. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *J. Environ. Sci.* 2008; 20: 1-13.
59. Qui S, Schideman L, Mariñas BJ, Snoeyink VL. Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water. *Water Res.* 2007; 41: 440-448.
60. Rakic V, Rajic N, Dakovic A, Auroux A. The adsorption of salicylic acid, cetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2013; 166:185-194.
61. Ridder DJ, Verberk JQJC, Heijman SGJ, Amy GL. Zeolites for nitrosamine and pharmaceutical removal from demineralized and surface water: Mechanisms and efficacy. *Sep. Purif. Technol.* 2012; 89: 71-77.
62. Robinson I, Junqua G, Van Coillie R, Thomas O. Trends in the detection of pharmaceutical products, and their impact and mitigation in water and wastewater in North America. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007; 387: 1143–1151.
63. Rodriguez Fuentes G, Ménorval LC, Reguera E, Chávez Rivas F. Solid state multinuclear NMR study of iron species in natural and modified clinoptilolite from Tasajera deposit (Cuba). *Micropor. Mesopor. Mat.* 2008; 111, 577-590.
64. Rodríguez-Fuentes G, Ruíz-Salvador AR, Mir M, Picaso O, Quintan G, Delgado M. Thermal and cation influence on ir vibrations of modified natural clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mat.* 1998; 20, 269-281.
65. Rossner A, Snyder S A, Knappe R U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Res.* 2009; 43: 3787-3796.

66. Rozic M, Sipusic I, Sekovanic L, Miljanic S, Curkovic L, Hrenovic J. Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations. *J. Colloid Interface Sci.* 2009; 331: 295-301.
67. Satokawa S, Itabashi K. Crystallization of single phase (K, Na)- clinoptilolite. *Micropor. Mat.* 1997; 8, 49-55.
68. Serrano Ruiz D, Flores Acosta M, Barajas Conde E, Rosales Ramírez D. Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation Exchange in clinoptilolite. *J. Mol. Struct.* 2010; 980. 149-155.
69. Shao B, Chen D, Zhang J, Wu Y, Sun C. Determination of 76 pharmaceutical drugs by liquid chromatography – tandem mass spectrometry in slaughterhouse wastewater. *J. Chromatogr. A.* 2009; 1216, 8312-8318.
70. Shaogin W, Huiting L, Sujuan X, Shenglin L, Longya X. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere.* 2006; 65: 82-87.
71. Shuji F, Taku F, Ryusei I, Naoyuk F. pH-Dependent adsorption of sulfa drugs on high silica zeolite: Modeling and kinetic study. *Desalination.* 2011; 275: 237–242.
72. Silva CP, Otero M, Esteves V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. *Environ. Pollut.* 2012; 165: 38-58.
73. Simpson JA, Bowman RS. Nonequilibrium sorption and transport of volatile petroleum hydrocarbons in surfactant-modified zeolite. *J. Contam. Hydrol.* 2009; 108: 1-11.
74. Sprynskyy M, Golembiewski R, Trykowski G, Buszewski B. Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity. *J. Phys. Chem. Solids.* 2010; 71: 1269-1277.
75. Stackelberg PE, Gibs J, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Lippincott RL. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.* 2007; 377: 255-272.
76. Streck G. Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment. *Trends Anal. Chem.* 2009; 28(6): 635-652.
77. Su-Hsia L, Ruey-Shin J. Adsorption of phenol its derivatives from water using synthetic resins and low cost natural adsorbents: A review. *J. Environ. Manage.* 2009; 90: 1336-1349.

78. Ternes TA, Bonerz M, Herrmann N, Teiser B, Andersen HR. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*. 2007; 66: 894–904.
79. Tsai WT, Hsien KJ, Hsu HC. Adsorption of organic compounds from aqueous solution on the synthesized zeolite. *J. Hazard. Mater.* 2009; 166: 635-641.
80. Tsitsishvili GV, Andronikashvili TG, Kirov GR, Filizova LD. *Natural zeolites*. Chichester: Ellis Horwood Limited; 1992.
81. Vassileva P, Voikova D. Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 2009; 170: 948-953.
82. Vega MR, Suidan MT, Mills MA. Abiotic transformation of estrogens in synthetic municipal wastewater: An alternative for treatment. *Environ. Pollut.* 2010; 158: 3372-3377.
83. Vieno NM, Hrkki H, Tuhkanen T, Kronberg L. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 2007; 41: 5077-5084.
84. Villas D. Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: Productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, región del Biobío, Chile. [Tesis maestría]. Santiago. Universidad de Chile; 2012.
85. Wang S, Yuelian Peng. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 2010; 156:11-24.
86. Weng Tien T, Kuo Jong H, Hsin Chieh H. Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite. *J. Hazard. Mater.* 2009; 166: 635-641.
87. Xie J, Meng W, Wu D, Zhang Z, Kong H. Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds. *J. Hazard. Mater.* 2012; 231-232: 57-63
88. Xu N, Xu YF, Xu S, Li J, Tao HC. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment plants: A Chinese perspective. *Environ. Pollut.* 2012; 165: 215-224.
89. Yang C, Xu Q. States of aluminum in zeolites β and influence of acidic or basic medium. *Zeolites*. 1997; 19: 404-410.

90. Yousef RI, El-Eswed B, Al-Muhtaseb AH. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chem. Eng. J.* 2011; 171: 1143-1149.
91. Zhe-hua L, Yoshinori K, Satoshi M. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment- physical means, biodegradation and chemical advanced oxidation: A review. *Sci. Total Environ.* 2009; 407: 731-748.
92. Zorita S, Hallgren P, Mathiasson L. Steroid hormone determination in water using an environmentally friendly membrane based extraction technique. *J. Chromatogr. A.* 2008; 1192: 1-8.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo I. Artículo científico

AI.1 Correo electrónico de confirmación de la recepción del artículo

De: ees.jcis.0.28b323.4c4ab4e9@eesmail.elsevier.com
[ees.jcis.0.28b323.4c4ab4e9@eesmail.elsevier.com] En nombre de JCIS [jcis@elsevier.com]
Enviado el: domingo, 20 de abril de 2014 02:44 p.m.
Para: Jorge Javier Ramírez García; jjrg1311@yahoo.com.mx
CC: edimich8@hotmail.com; cardinava.posgrado@gmail.com; marcos.solache@inin.gob.mx
Asunto: Journal of Colloid and Interface Science: Submission Confirmation

Title: **17<alpha>-ethynylestradiol sorption by surfactant-modified Mexican zeolitic-rich tuff from aqueous solutions**

Corresponding Author: Dr. JORGE JAVIER RAMIREZ

Authors: MICHELLE DAVILA, L. EN Q; CARMEN DIAZ, DRA; MARCOS SOLACHE, DR.

Dear Dr. RAMIREZ,

This is to confirm that the above-mentioned manuscript has been received for consideration in the Journal of Colloid and Interface Science.

You will be able to check on the progress of your manuscript by logging on to the Elsevier Editorial System for the Journal of Colloid and Interface Science as an author:

<http://ees.elsevier.com/jcis/>

If you need to retrieve password details, please go to:

http://ees.elsevier.com/JCIS/automail_query.asp

Your paper will be given a manuscript number shortly and you will soon receive an e-mail with this number for your reference.

Thank you for submitting your manuscript to the Journal of Colloid and Interface Science.

Should you have any questions, please feel free to contact our office.

For further assistance, please visit our customer support site at

<http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics. You will also find our 24/5 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Kind regards,

Journal of Colloid and Interface Science

Editorial Office

Elsevier

525 B Street, Suite 1900

San Diego, CA 92101-4495

USA

Phone: (619) 699-6397

Fax: (619) 699-6855

E-mail: jcis@elsevier.com

Self-help site: <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>

AI.2 Manuscrito enviado

17 α -ethynylestradiol sorption by surfactant-modified Mexican zeolitic-rich tuff from aqueous solutions.

M. Dávila-Estrada^a, J.J Ramírez-García^{a*}, C. Díaz-Nava^b, M. Solache-Ríos^c

^a Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, C.P. 50120, Toluca, Estado de México, México

^b Instituto Tecnológico de Toluca, División de Estudios de Posgrado, Av. Tecnológico s/n, Ex Rancho La Virgen, C.P. 52140, Metepec, Estado de México, México

^c Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P 11801, México, D.F., México

*Correspondence: Laboratorio de Análisis Instrumental, Facultad de Química UAEM,

Paseo Tollocan, Toluca Estado de México, 50120, México

E-mail: jjramirezg@uaemex.mx

Phone/Fax: +52 (722) 2 17 3890

ABSTRACT

The adsorption behavior of 17 α -ethynylestradiol by a zeolitic tuff modified with 25 and 50 mmol L⁻¹ of hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) solutions was investigated. The sorption kinetics data were fitted to the pseudo first order, pseudo second order and Elovich models, the parameters were calculated and the best results were obtained with the pseudo second order model indicating that the adsorption mechanism is chemisorption. Equilibrium isotherms for the adsorption of 17 α -ethynylestradiol were best fitted to the linear model indicating a partition mechanism. Furthermore the influence of pH was determined in the adsorption process.

Keywords: 17 α -ethynylestradiol, estrogens, zeolitic-rich tuff, surfactant-modified zeolites, adsorption.

1. Introduction

In recent years, there has been growing concern over the potential risk of natural and synthetic chemicals that can produce adverse effects on human and wildlife by interacting with the endocrine system, these agents are generically named endocrine disrupters chemicals (EDCs) [1]. In this sense, the steroids of environmental interest are mainly natural estrogens 17 β -estradiol (E2), estrona (E1) and estriol (E3) and synthetic estrogens included in the contraceptive compositions such as ethynylestradiol EE2 [2], which is considered the most potent individual estrogen in the mix of estrogens in sewage effluents, present in low concentrations ng L⁻¹ or μ g L⁻¹ [3]. Even at low concentrations, steroid estrogens cause the synthesis and secretion of vitellogenin, a female specific protein, in male fish, resulting in induced sex reversal or intersexuality of fish population, and extinction of fish has been reported [4].

Effluents from wastewater treatment plants are the primary sources of their presence in the environment because conventional treatment processes do not remove these organic contaminants [5] and serious environmental problems could be developed. For this reason, many investigations have been performed to understand the occurrence and fate of estrogens in wastewater treatment plants (WWTPs) [6].

Various treatment techniques and processes have been used to remove contaminants from water as physicochemical treatments (filtration, coagulation, flocculation, sedimentation and adsorption) advanced oxidation treatments (ozonolysis photolysis, ion-exchange and membrane filtration), biological treatments (biodegradation and nitrification) [7]. Among the proposed approaches, adsorption is one of the most popular methods and is currently considered as an effective, efficient and economical method of water pollution. Natural materials such as bagasse, zeolites and clays are classified as low-cost adsorbents [8].

Natural zeolites are generally found in rocks near active or extinct volcanoes, which mean that zeolite deposits exist in many parts of the world. For many years now, zeolites have been recognized for their attractive physical and chemical properties. They possess several important properties including adsorption, cation-exchange, dehydration–rehydration, and catalysis, they have applications in different areas of industry, agricultural technology and pollution control [9].

Natural zeolites are crystalline, hydrated aluminosilicates of alkali and alkaline earth cations, consisting of three-dimensional frameworks of SiO_4^{-4} and AlO_4^{-5} tetrahedra linked through shared oxygen atoms [10].

Clinoptilolite zeolite $(K, Na, Ca)_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$ is one of the naturally existing zeolites [11,12].

During the last decade alternative novel modifications have been exploited in order to attribute zeolites with new properties that extend their spectrum of applications. The use of surfactant-modified zeolites as sorbents to remove multiple types of contaminants from water has attracted great attention recently because modification of zeolites (organo-zeolites) makes it possible to use these materials not only in their traditional form as cationic exchangers but also for the exchange of anions and nonpolar organic compounds, resulting this property very interesting for the remediation and/or separation of differently charged chemical species [13]. The sorption of surfactants on zeolites is limited to sites of external exchange. This is probably due to the diameter of the channels, which are sufficiently large for exchangeable cations but too small for surfactant cations [14].

Removal of contaminants using organo-minerals depends on several factors including the chemical nature of the pollutants, the origin of the zeolites, surfactant concentration on the zeolitic surface and pH. It is therefore important to investigate the conditions of the modification processes in order to obtain a material with high sorption capacity [15].

Therefore the purposes of this work were to modified, characterize a Mexican zeolitic tuff and determine its sorption properties for the removal of 17α -ethynylestradiol from aqueous solutions using surfactant-modified zeolite. The adsorption kinetics, isotherms and pH effect were studied considering the concentration of the surfactant on the zeolitic surface.

2. Experimental

2.1 Materials

The material used in this work was a zeolitic tuff from San Luis Potosí, México. The zeolitic samples were ground in an agate mortar and sieved to obtain a grain size between 0.420-0.841

mm. Natural clinoptilolite, sodium modified and surface modified zeolite materials were characterized.

2.2 Methods

2.2.1 Zeolite rich tuff treated with sodium chloride

A sample of 100 g of zeolite (Z) was transferred to a flask containing 1000 mL of 0.1 mol L⁻¹ NaCl solution. The mixture was refluxed and magnetically stirred for 3 h, the phases were separated by decantation, the zeolite was treated in the same form with a fresh solution, then the zeolitic sample was washed with deionized water until no presence of chloride ions was indicated in the washing solution using AgNO₃ test. Finally sodium treated clinoptilolite-rich tuff (NaZ) was air-dried.

2.2.2 Surfactant modified zeolite –rich tuff

Samples of 100 g NaZ were left contact with 1000 mL of HDTMA solution in two different concentrations, 25 and 50 mmol L⁻¹, for 48 h at 30 °C under constant stirring at 100 rpm. The solids were washed using distilled water and then air dried. The resulting zeolitic materials were labeled as surface modified zeolites (SMZ).

2.2.3. Scanning electron microscopy (SEM) and elemental composition (EDS)

The samples were mounted directly on the aluminum holders and covered with sputtered gold to avoid charging effects during observation with a JEOL model JSM 6510 LV electron microscope at 20 kV. In all cases, the images were obtained with a backscattered electron detector. EDS analysis was performed with an Oxford PentaFetx5 probe was determined the elemental chemical compositions of the samples.

2.2.4 X-ray diffraction (XRD)

Powder diffractograms of the zeolitic tuff sample (Z) were obtained with SIEMMENS D5000 diffractometer coupled to a copper anode X-ray tube with $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. K α radiation was selected with a diffracted beam monochromator, the 2θ range was from 5 – 70° to acquire X- ray patterns. Compounds were identified by comparing the diffraction patterns with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) using conventional methods.

2.2.5 Thermogravimetry (TG)

Thermogravimetric analysis was carried out with the aid of a SDT Q600 Ta instruments under N₂ flow and a heating rate of 10 °C min⁻¹ from 20 – 950 °C.

2.2.6 Infrared spectroscopy (IR)

The infrared spectra were collected in the wavenumber range from 4000 - 400 cm⁻¹ using a Nicolet 360 FT-IR ESP Nicolet spectrophotometer. The samples were prepared using the KBr pellet with 1% of the solid material of interest.

2.2.7 Specific surface area (BET)

The nitrogen adsorption isotherms were measured and the BET surface areas were determined by standard multipoint techniques of nitrogen adsorption, using an Autosorb IQ. Zeolitic samples were heated at 100 °C for 24 h before specific surface areas were measured.

2.2.8 Adsorption Kinetics

Mixture of 100 mg of SMZ and 10 mL of estrogen solution (10 mg L⁻¹) were shaken for different times (0.25, 0.5, 0.75, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 28, 36, 40, 44, 48, 54, 60, 66 and 72 h) at 25 °C and 100 rpm, then the samples were decanted. The 17 α -ethinylestradiol was analyzed in the aqueous phase using an HPLC WATERS detector UV dual where the mobile phase consisted of 0.1% aqueous formic acid (A)- acetonitrile (B). Chromatographic separation was performed under isocratic elution. The flow rate was 1 mL min⁻¹, while the column Eclipse XDB-C18 5 μ m 4.6 x 250 mm, the injection volume was 25 μ L for all samples and wavelength was adjusted to 283 nm. Each experiment was performed in duplicate.

2.2.9 Isotherms

Samples of 100 mg of SMZ materials were put in contact with 10 mL of different concentrations of 17 α -ethinylestradiol (0.3, 0.6, 0.9, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 9 y 10 mg L⁻¹). The mixtures were shaken for 48 h at 25 °C and 100 rpm. Samples were decanted and analyzed as described above.

2.2.10 Effect of pH on adsorption

Adsorption studies were carried out at pH 6 and 8. Samples of 100 mg of SMZ materials were put in contact with 10 mL of different concentrations of 17 α -ethinylestradiol (0.3, 0.6, 0.9, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 9 y 10 mg L⁻¹). The pH of solutions was adjusted using a buffer phosphate (KH₂PO₄) solution and a PHM210 Standard pH Meter. The mixtures were shaken for 48 h at 25 °C and 100 rpm. The 17 α -etinilestradiol was analyzed as described above.

3. Results and discussion

3.1 Scanning Electron Microscopy

Figure “1a” shows the typical morphology of sedimentary, clinoptilolite-rich tuffs [16] with coffin and cubic-like crystals of the sodium zeolitic tuff [17, 18]. Figure “1b” shows the morphology of the HDTMA modified zeolitic tuff, different shapes of surface crystal faces along with their imperfections [19].

The chemical compositions of the natural, sodium and HDTMA modified zeolitic tuff are presented in Table 1. The main elements, Si and Al, corresponding to aluminosilicates were identified. Mg, K, Ca and Fe contents diminished when the material was treated with sodium chloride, this behavior indicates that these elements were replaced by sodium in the material. Bromine and nitrogen were found in the samples treated with HDTMA, nitrogen is present in the surfactant and the HDTMA was used for the modifications.

3.2 Specific surface area

The BET specific surface areas for the untreated and sodium modified zeolitic samples were 100.3 and 18.5 m² g⁻¹, respectively. It was observed that the specific surface area decreased when the sample was treated with sodium chloride. This suggests that bigger cations are replace by sodium ions in the zeolitic tuff. The selectivity of ion exchange on natural clinoptilolite is reported in the order: K⁺>Na⁺>Ca⁺²>Mg⁺² [20].

3.3 Thermogravimetric analyses

The thermogravimetric analyses for the natural, sodium and HDTMA modified materials were performed from room temperature to 950 °C. The TG thermogram for natural and sodium modified zeolitic tuff were similar, the weight loss was complete at about 600 °C, and the maximum weight

loss was 11.2 and 9.7 % respectively. The TG thermogram was a little different for the HDTMA modified material, the weight loss was 14.6 %, this behavior could be due to the presence of HDTMA in the sample.

3.4 X-Ray Diffraction

The X-ray powder diffraction patterns of the natural and sodium modified zeolitic tuff are shown in Figure 2. The diffractograms were compared with clinoptilolite (JCPDS 039-1383), quartz (JCPDS 03-065-0466) and sodium anortite (JCPDS 01-073-6461) which were the principal components found in the zeolitic samples. These results suggest there were not any notable changes in structure of clinoptilolite after it was treated with sodium chloride.

3.5 Infrared spectroscopy

Figure 3 shows the IR spectra of natural, sodium, HDTMA modified and saturated zeolitic tuff samples. The principal bands appear in the spectra of zeolites are related with the internal vibrations of either SiO_4 and AlO_4 tetrahedra or Si-O-Si and Si-O-Al bridges [21]. The bands at 3620 cm^{-1} (1) and 3420 cm^{-1} (2) are characteristic of clinoptilolite, related to acidic hydroxyls Si-O(H)-Al and to the vibration of the hydrogen-bonding hydroxyl groups, respectively. The band at 1640 cm^{-1} (3) is associated with deformation vibration of the absorbed water [22]. For clinoptilolite, the peak at 1048 cm^{-1} (5) is attributed to asymmetric O-T-O stretching vibration, which is sensitive to the framework content of the Si and Al [23, 24]. The peaks at 602 cm^{-1} (6) and 1202 cm^{-1} (4) are associated to O-T-O bending and to T-O asymmetric stretching vibrations of the free tetrahedral group TO_4 , respectively [25]. The peaks at 470 cm^{-1} (7) for clinoptilolite is assigned to the bending of the free tetrahedral group TO_4 . Finally, the bands at 524 cm^{-1} and 734 cm^{-1} are relative to “pore opening” vibration and to symmetric stretching of free TO_4 (679 cm^{-1}), respectively [26].

For the cases the intensity and location of HDTMA bands did not have any significant changes, because surfactant sorption process occurs on the surface of minerals and does not affect the linkage of Si-O and Al-O bonds. Some bands characteristic for the surfactant are observed in the spectra. The most intense bands between $2918\text{-}2924\text{ cm}^{-1}$ (8), $2850\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$ (9) corresponding to the anti-symmetric and symmetric CH_2 stretching modes respectively [27].

3.6 Sorption Kinetics

Figure 4 shows the relationship between contact time and the sorption capacities of natural zeolite and surface modified tuffs (25 and 50 mmol L⁻¹ of HDTMA), natural zeolite does not adsorb 17 α -etinilestradiol. Surfaces are converted from being hydrophilic to hydrophobic as the attached HDTMA surfactant creates an organic-rich layer on the zeolite, and the charge on the surface is reversed from negative to positive. The mechanism of 17 α -etinilestradiol adsorption by the HDTMA modified zeolite can then be attributed to hydrophobic sorption and complexation [28]. According to the figure 4, equilibrium was reached in about 15 hours for HDTMA modified materials (25 y 50 mmol L⁻¹). It was observed as well that the adsorption rates were similar for both modified zeolitic tuffs. The initial pH of solutions decrease from 7.29 \pm 0.23 to 6.62 \pm 0.01. It has been reported that the initial pH values of the solutions for red-40, yellow-5 and mixture was 7.04 \pm 0.18, 6.90 \pm 0.15 and 6.94 \pm 0.29 respectively [29].

The kinetic parameters were calculated by applying the pseudo first order, pseudo second order and Elovich models to the experimental results. The sorption behavior was analyzed by using non-linear equations:

Pseudo First Order Model (Lagergren)

The pseudo-first-order kinetic model has been widely used to predict adsorption kinetics, is given in Eq. (1)

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

Where q_e and q_t (mg g⁻¹) are the amounts of 17 α -etinilestradiol adsorbed at equilibrium and at any time t (h), respectively, K_1 (h⁻¹) is the adsorption rate constant of pseudo-first-order model [30].

Pseudo Second Order Model (Ho)

The adsorption kinetics described by pseudo-second-order kinetic model is given in Eq. (2)

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (2)$$

Where q_e and q_t (mg g⁻¹) are the amounts of 17 α -etinilestradiol adsorbed at equilibrium and at any time t (h), respectively. The constant K_2 (g mg⁻¹ . h) is the adsorption rate constant of pseudo-second-order model [31].

Model Elovich

The Elovich equation (3) is given as follows:

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad (3)$$

where q_t (mg g^{-1}) is the amount of adsorbate adsorbed at any time t , α ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{h}$) and β (mg g^{-1}) are the equilibrium rate constants for Elovich model, the first is the adsorption and the second the desorption constant respectively [31].

Table 2 shows the parameters calculated by each model. In general, the sorption capacities for both materials were of the same order of magnitude. The experimental data were best adjusted to the pseudo second order model because the capacities calculated were similar to the experimental values obtained, which may indicate that the sorption process is chemical sorption. This model is based on the assumption that the rate limiting step may be chemisorption involving valence forces through sharing or exchange of electrons between adsorbent and adsorbate [31]. The rate constants were higher for the material modified with 25 mmol L^{-1} .

3.7 Sorption Isotherms

The maximum sorption capacity of sorbents was obtained from the sorption isotherms. The experimental results were analyzed by non-linear equations of Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich sorption models using STATISTICA version 7.0. However the parameters obtained were different to the experimental data and the r^2 values were low, then the isotherms were adjusted to the linear model.

The equilibrium isotherm is presented in figure 5, this a plot of raw data obtained from batch experiments. As it is observed the experimental data follow a linear isotherm which is characteristic for sorption of organic solutes by the partition mechanism described elsewhere [32, 33]. The slopes correspond to the partition coefficients which are K_d 0.3481 and 0.229 with r^2 values of 0.9447 and 0.7386 respectively.

Some authors have reported the adsorption of sodium diclofenac and suggested adsorption/partition mechanism in which partitioning of organic compounds and adsorption take

place simultaneously [34]. Farías et al. [35] reported a linear trend that agree with the partition coefficient values (K_p) for adsorption of metronidazole and sulfamethoxazole using modified clinoptilolite with benzalkonium chloride. Martucci et al. [36] found that in the low concentration range follows a linear trend for the adsorption of carbamazepine, levofloxacin and erythromycin using hydrophobic zeolites MOR, Y and ZSM-5. Xie et al. [37] reported that the adsorption of naphthalene by natural zeolite modified with HDTMA followed a linear behavior, which is typical when the adsorption process is dominated by hydrophobic partitioning. Li et al. [38] found that aniline, benzene and phenol followed linear sorption isotherms. This behavior may be due to partitioning of the organics into the organic pseudophase created by the surfactant tail group. Bowman et al. [39] found that partitioning also appears to be the mechanism for sorption of benzene, toluene and xylene by surfactant-modified zeolites. The interaction mechanism is described as a partition process into the organic solvent-like hydrophobic phase created by the C-16 chain of HDTMA. This mechanism is of London-van der Waals type [40, 41].

Figure 6 shows the isotherms obtain at pH 8 and the data could not be fitted to any models because in low concentrations there was not any adsorption of 17α -etinilestradiol. Although after C_e was about to 0.6 mg L^{-1} the adsorption behavior is lineal. For the experiments at pH 6 all solute was absorbed by the modified zeolitic tuff in the experimental conditions. Öther and Balcioglu [42] reported that a pH 10 a significant decrease was observed in the sorption capacity of zeolite of enrofloxacin, however a pH 5 showed high sorption capacity using natural zeolite. Fukahori et al. [43] showed that at pH 6, 7 and 8 the adsorption sulfa drugs with high silica Y- type zeolite, the adsorption was high with decreasing pH. Lei et al. [44] found that adsorption of triclosan onto cetylpyridium bromide modified zeolite was similar at pH values between 6.10-9.10 and it decreased sharply at pH values between 9.10 and 10.14. Xie et al. [37] showed that decreasing pH solution adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite with HDTMA increased. Similar behaviors has been observed for the other adsorbents such as activated carbon, clay minerals, chitosan and iron oxides.

4. Conclusions

The present study show that surfactant-modified zeolitic tuff is an effective sorbent for the removal of 17α -ethynylestradiol from aqueous solution. Adsorption kinetics was found to follow pseudo

second order kinetic model, indicates that the sorption process is chemical sorption. It was also found that the surfactant-modified zeolitic with 25 mmol L⁻¹ showed a highest adsorption capacity for 17 α -ethynylestradiol. Equilibrium adsorption data for ethynylestradiol follow a linear isotherm behavior which is characteristic for sorption of organic solutes by the partition mechanism.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from UAEM (Project 3413/2013 CHT) and CONACYT scholar Grant No. 273670 for MDE.

References

- [1] G. Li Puma, V. Puddu, H.K. Tsang, A. Gora, B. Toepfer. *Appl. Catal. B-Environ.* 99 (2010) 388-397.
- [2] T. Vega-Morales, Z. Sosa-Ferrera, J.J Santana-Rodríguez. *Talanta.* 85 (2011) 1825-1834.
- [3] V. Kumar, N. Nakada, M. Yasojima, N. Yamashita, A.C. Johnson, H. Tanaka. *Chemosphere.* 77 (2009) 1440-1446.
- [4] M. Zheng, L. Wang, Y. Bi, F. Liu. *J. Environ. Sci.* 23 (2011) 693-698.
- [5] A. Azzouz, B. Souhail, E. Ballesteros. *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 2956-2963.
- [6] S. Won-Jin, L. Ji-Woo, S. Sun-Kyoung, S. Ki-Bong, O. Jeong-Eun. *Chemosphere.* 82 (2011) 1448-1453.
- [7] J. Qu. *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 1-13.
- [8] L. Su-Hsia, J. Ruey-Shin. *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 1336-1349.
- [9] M. Rozic, D. Ivanec Sipusic, L. Sekovanic, Miljanic S, Curkovic L, J. Hrenovic. *J. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 295-301.
- [10] S. Montalvo, L. Guerrero, R. Borja, E. Sánchez, Z. Milan. *Appl. Clay Sci.* 58 (2012) 125-133.
- [11] Z. Li, D. Yuansheng, H. Hanlie. *Micropor. Mesopor. Mat.* 116 (2008) 473-477.
- [12] M. Siljeg, L. Foglar, M. Kukucka. *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 572-577.
- [13] S. Wang, Y. Peng. *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11-24.
- [14] A.I. Pérez Cordoves, M. Granda Valdés, J.C. Torres Fernández, G. Pina Luis, J.A García-Calzón, M.E. Díaz García. *Micropor. Mesopor. Mat.* 109 (2008) 38-48.
- [15] C. Díaz-Nava, M.T. Olguín, M. Solache-Ríos, M.T. Alarcón-Herrera, A. Aguilar- Elguezabal. *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1063-1069.

- [16] F.A. Mumpton, W.C Orsmy. *Clay Clay Min.* 24 (1976) 1-23.
- [17] A. García-Mendieta, M. Solache Ríos, M.T. Olguín. *Micropor. Mesopor. Mat.* 118 (2009) 489-495.
- [18] M.C. Díaz Nava, M.T. Olguín, M. Solache Ríos, M.T. Alarcón Herrera, A. Aguilar Elguezabal. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 51 (2005) 231-240.
- [19] G. Rodríguez-Fuentes, L.C. Ménorval, E. Reguera, F. Chávez Rivas. *Micropor. Mesopor. Mat.* 111 (2008) 577-590.
- [20] V.K. Jha, S. Hayashi. *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 29-35.
- [21] M. Ostrooumov, P. Cappelletti, R. de'Gennaro. *Appl. Clay Sci.* 55 (2012) 27-35.
- [22] S. Jevic, S Grujic, J Hrenovic, N Rajic. *Micropor. Mesopor. Mater.* 159 (2012) 30-35.
- [23] C. Yang, Q. Xu. 19 (1997) 404-410.
- [24] D. Serrano-Ruiz, M. Flores-Acosta, E. Conde-Barajas, D. Ramírez-Rosales. *J. Mol. Struct.* 980 (2010) 149-155.
- [25] M.K. Doula. *Chemosphere.* 67 (2007) 731-740.
- [26] W. Moswaga, M. Król, T. Bajda. *J. Mol. Struct.* 993 (2011) 109-114.
- [27] W. Hong-Yu, H. Hui-Fei, J. Jia-Qian. *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 658-662.
- [28] J. Torres-Pérez, M. Solache-Ríos, M.T Olguín. *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 299-318.
- [29] R.I. Yousef, B. El-Eswed, A.H. Al-Muhtaseb. *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1143-1149.
- [30] A. Kuleyin. *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 307-315.
- [31] Y. Ho, C. Chiang, Y. Hsu. *Sep. Sci. Technol.* 36 (2001) 2473-2488.
- [32] G.M. Haggerty, R.S. Bowman. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 452-458.
- [33] R.S. Bowman, G.M. Haggerty, R.G. Huddleston, D. Neel D, M.M. Flynn. Sorption of nonpolar organic-compounds, inorganic cations and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites. In D. A. Sabatini, R. C. Knox, and J. H. Harwell (Eds.), *Surfactant- enhanced subsurface remediation. ACS symposium series.* Washington, DC: American Chemical Society. 1995: 54-64.
- [34] D. Krajisnik, A. Dakovic, M. Milojevic, A. Malenovic, M. Kragovic, D.B Bogdanovic, V. Dondur, J. Milic. *Colloid Surf. B-Biointerfaces.* 83 (2011) 165-172.
- [35] T. Farías T, L. Charles de Ménorval, J. Zajac, A. Rivera. *Colloid Surf. B-Biointerfaces.* 76 (2010) 421-426.
- [36] A. Martucci, L. Pasti, N. Marchetti, A. Cavazzini, F. Dondi, A. Alberti. *Micropor. Mesopor. Mat.* 148 (2012) 174-183.

- [37] Q. Xie, J. Xie, Z. Wang, Z. Zhang, H. Kong. *Micropor. Mesopor. Mat.* 179 (2013) 144-150.
- [38] Z. Li Z, T. Burt, R. Bowman. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3756-3760.
- [39] R.S. Bowman, G.M. Haggerty, R.G. Huddleston, D. Neel D, M.M. Flynn. In *Surfactant-Enhanced Subsurface Remediation: Sabatini, DA, Knox RC, Harwell JH, Eds: ACS Symposium Series 594; American Chemical Society: Washington, DC.1995: pp 54-64.*
- [40] Y. Dong, D. Wu, Chen X, Y. Lin. *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 585-590.
- [41] R.S. Bowman, E.J. Sullivan, Z. Li. Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff. In: *Natural Zeolites for the Third Millennium, Colella C. and Mumpton F. A. (Eds.), De Frede Editore, Napoli, Italy. 2000: 287-297.*
- [42] H.M. Öther, I. Akmehmet-Balcioglu. *J. Hazard. Mater.* 122 (2005) 251-258.
- [43] S. Fukahori, T. Fujiwara, R. Ito. N. Funamizu. *Desalination.* 275 (2011) 237–242.
- [44] L. Chao, H. Yong-you H, H. Min-zhen. *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 361-370.

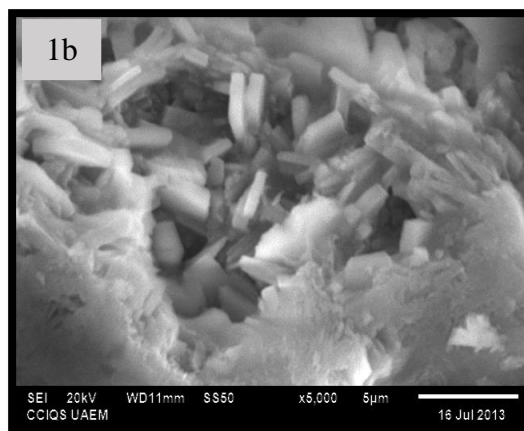
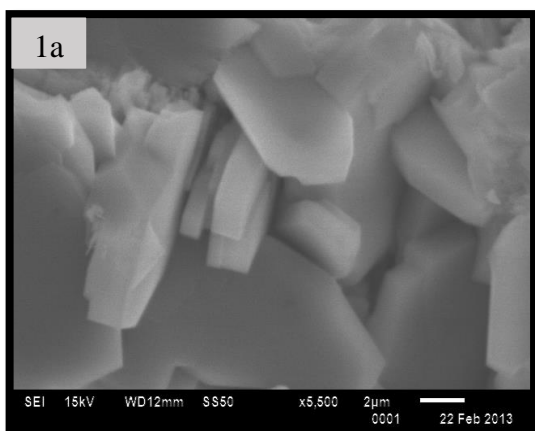


Fig. 1. SEM images of zeolitic materials from (1a) natural zeolite (1b) zeolite treated with HDTMA

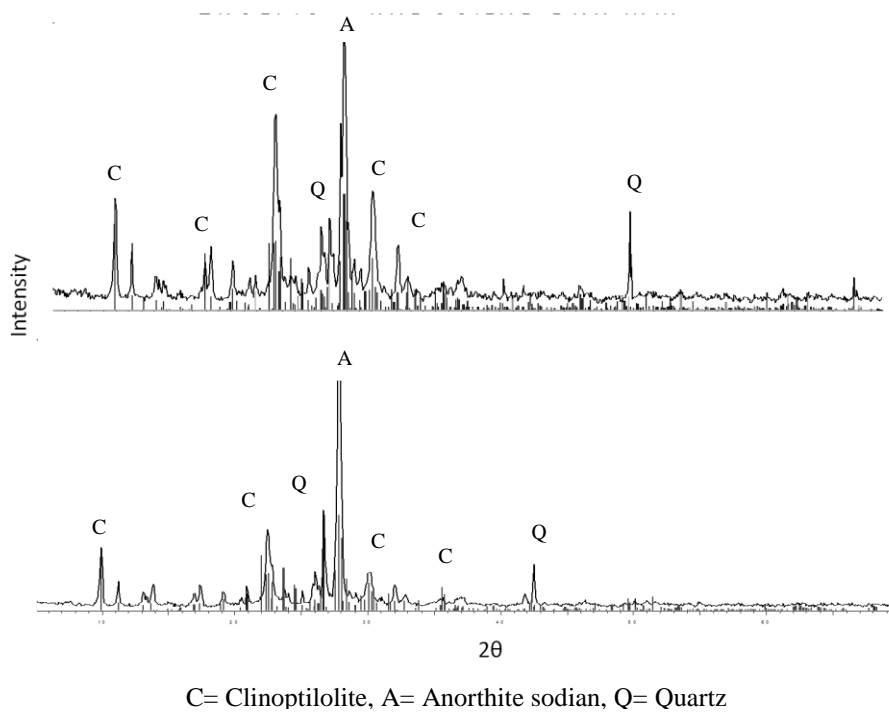


Fig. 2. XRD patterns of untreated and treated zeolite with sodium chloride

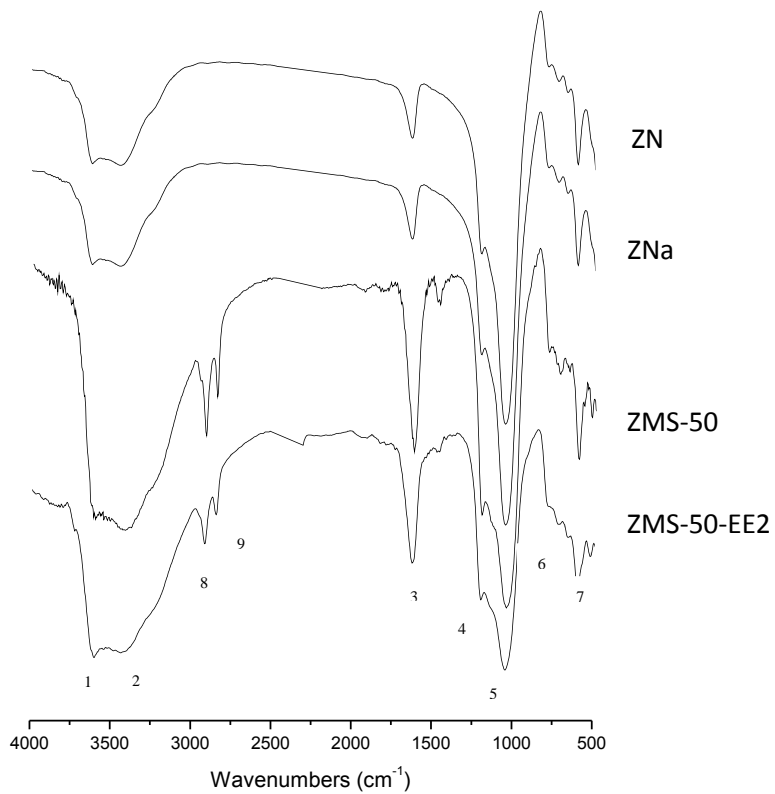


Fig. 3. IR spectra of zeolitic minerals

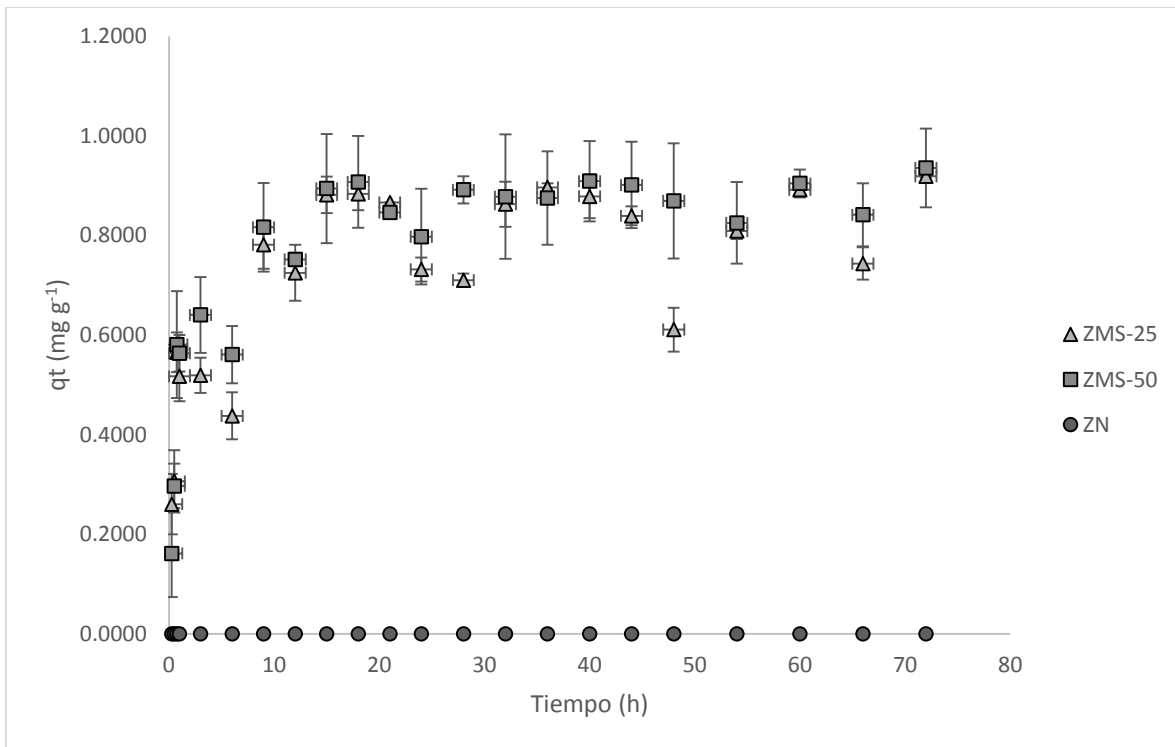


Fig. 4. Effect of contact time on the sorption of 17 α -ethynylestradiol on natural zeolite and HDTMA-zeolitic tuff

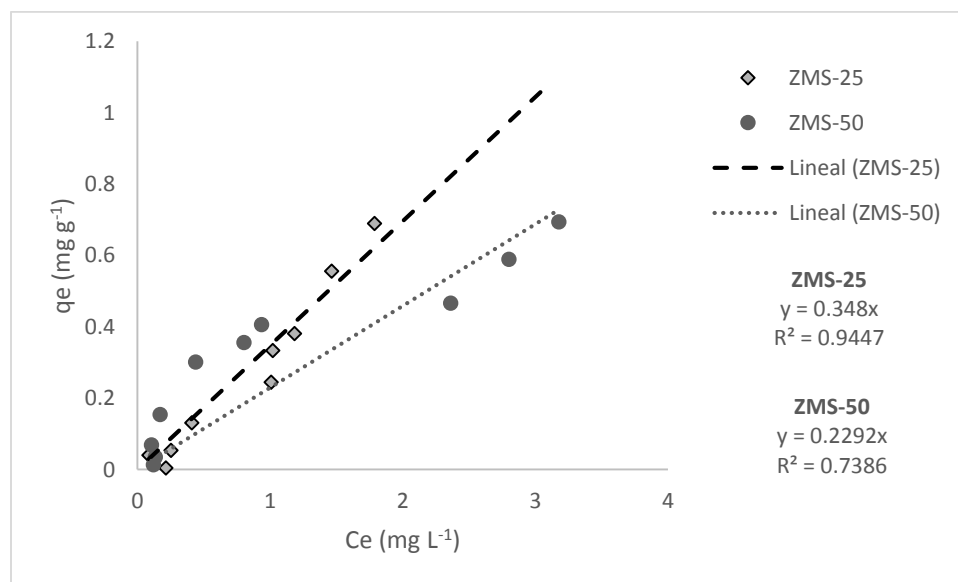


Fig. 5. Equilibrium isotherms for sorption 17 α -ethynylestradiol on HDTMA-zeolite at pH no adjustment

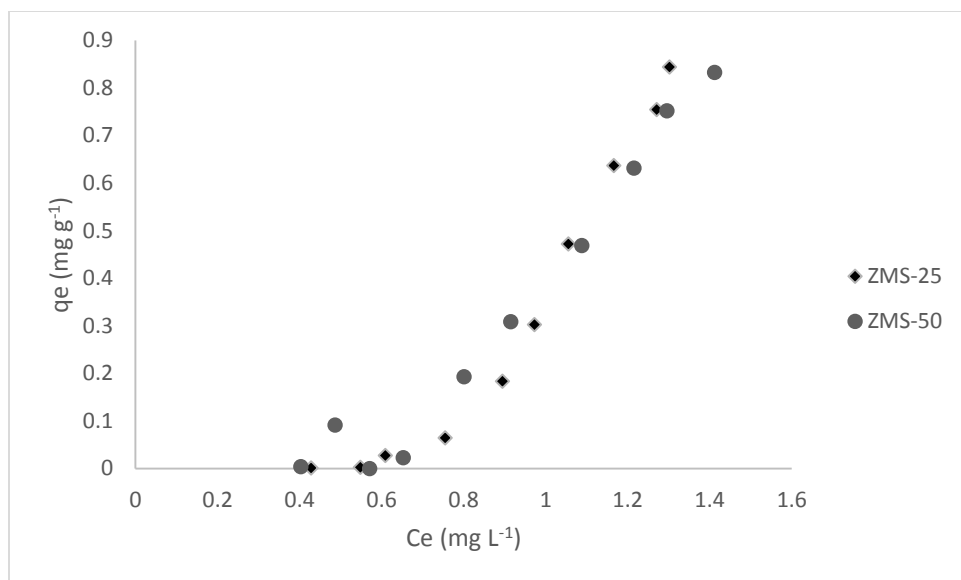


Fig. 6. Equilibrium isotherms for the sorption 17 α -ethynylestradiol on HDTMA-zeolite at pH 8

Table 1. Chemical composition of zeolitic minerals (untreated and treated with NaCl and HDTMA)

ELEMENTO	ZN	ZNa	ZMS-25	ZMS-50
Na	0.93 \pm 0.26	2.60 \pm 0.52	6.26 \pm 6.48	1.29 \pm 0.27
Mg	0.69 \pm 0.14	0.75 \pm 0.15	1.04 \pm 0.97	0.46 \pm 0.06
Al	12.04 \pm 0.75	13.51 \pm 0.58	5.52 \pm 3.41	3.57 \pm 1.39
Si	64.82 \pm 7.62	72.55 \pm 1.36	50.04 \pm 5.90	46.17 \pm 2.01
K	7.22 \pm 1.06	4.81 \pm 0.85	41.99 \pm 14.94	2.51 \pm 0.22
Ca	9.22 \pm 2.03	5.41 \pm 1.38	20.26 \pm 17.54	3.07 \pm 0.48
Ti	0.04 \pm 0.32	0.11 \pm 0.23	0.96 \pm 4.89	0.14 \pm 0.08
Fe	5.71 \pm 6.24	1.16 \pm 0.51	37.28 \pm 50.59	1.00 \pm 1.08
N	----	----	14.60 \pm 15.32	30.33 \pm 2.07

Table 2. Kinetic parameters for sorption of 17 α -ethynylestradiol by surfactant-modified zeolite

Zeolitic minerals	Model pseudo first orden (Lagergren)			Model pseudo second orden (Ho)			Model Elovich		
	q_e	K	r^2	q_e	K	r^2	β	α	r^2
	(mg g ⁻¹)	(h ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	(g mg ⁻¹ . h)		(mg g ⁻¹)	(g mg ⁻¹ . h)	
ZMS-25	0.7960	1.3868	0.8013	0.8293	2.0982	0.8620	0.2188	815.61	0.8843
ZMS-50	0.8409	1.0636	0.9028	0.8801	1.4911	0.9363	0.2583	267.32	0.9207

