



ZEOLITAS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES COMO ADSORBENTES DE CONTAMINANTES

Dra. Norma Angélica Sánchez Flores

INTRODUCCION

Las zeolitas son materiales que se han destacado por sus propiedades de intercambio iónico, adsorptivas y catalíticas, así como por su estabilidad térmica y química. De manera general, podemos decir, que las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que se forman a partir de la unión de tetraedros TO_4 ($T = Si$ o Al) que comparten sus vértices, a lo largo de sus tres ejes, generando un armazón tridimensional con características particulares.

Cuando estos armazones están formados en su mayoría por tetraedros de Si se dice que la zeolita presenta una alta relación estructural Si/Al, como es el caso de la silicalita-1. Este tipo de zeolitas, ricas en Si, tiene la particularidad de ser un material hidrofóbico, es decir, un material que no adsorbe agua sino moléculas no polares tales como las moléculas orgánicas.

Generalmente, la síntesis de las zeolitas se lleva a cabo de una fuente de aluminio y de silicio con una alta pureza. Esto, debido a que las impurezas pueden permanecer insolubles durante la cristalización y producir núcleos de especies no deseadas. Sin embargo, en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM se ha logrado sintetizar la zeolita ZSM-5 y la silicalita-1 a partir de materiales de desecho, como es la cáscara de arroz (1,2). La síntesis de estos materiales se ha logrado gracias a un proceso de despolimerización con glicerol que nos ha permitido eliminar la interferencia de las impurezas propias de las cenizas de la cáscara de arroz (3). Además, con el fin de utilizar algún otro desecho industrial, también se ha llevado a cabo la síntesis de la silicalita-1 a partir de sílice geotérmica, desecho proveniente de las plantas termoeléctricas.

Así, teniendo la posibilidad de obtener un material a partir de desechos industriales con la propiedad inherente de ser hidrofóbico (silicalita-1) aunado a la necesidad actual de búsqueda de materiales adsorbentes de contaminantes, se ha probado la sílice de cáscara de arroz y la silicalita-1 proveniente de la misma, como adsorbente de diferentes contaminantes.

ANTECEDENTES DIRECTOS.

Los procesos de tratamiento para la remoción de metales pesados de las agua de desecho incluyen la precipitación química, la filtración por membranas, la extracción por disolventes, ósmosis inversa, adsorción e intercambio iónico (4-6). La remoción de los metales pesados del agua de desecho industrial utilizando diferentes adsorbentes o intercambiadores iónicos, recientemente ha sido de gran interés (7-11), debido a que son altamente selectivos y eficientes. Es importante mencionar, que una de las ventajas de utilizar estos procesos de adsorción e intercambio iónico es la regeneración de los materiales para ser utilizados en diferentes ciclos dentro de un proceso de tratamiento, por lo que los mecanismos de interacción entre adsorbente y adsorbato son determinantes. Materiales tales como la hidrotalcita, la bentonita, el tezontle, la puzolana, los óxidos de bario, las zeolitas, las zeolitas modificadas y los biosorbentes, entre ellos los derivados de la cáscara de arroz y la cáscara de tomate, poseen propiedades de adsorción o intercambio iónico, de ahí que sean de interés para llevar a cabo investigación referente a su comportamiento frente a los metales pesados, a fin de proponer alternativas de tratamiento eficientes y de bajo costo (en la mayoría de los casos), para aguas de desecho o aguas para consumo humano.

El uso del agua por industrias tales como la metalmecánica, la del electroplatinado, las tenerías, las de los fertilizantes, las de baterías, las químico farmacéuticas entre otras (12), son una de las fuentes de mayor contaminación acuática. Entre los contaminantes del agua, los metales pesados son objeto de investigación, por su persistencia, biomagnificación y toxicidad (13,14). Actualmente, los metales pesados se encuentran entre los contaminantes de mayor importancia en cuerpos de agua, lo que trae como consecuencia serios problemas de salud pública. Debido a su toxicidad aún en concentraciones bajas, los niveles máximos de concentración de los metales están regulados por la legislación de cada país (15). Los metales pesados son estables y

persistentes en ambientes contaminados debido a que no se degradan ni se destruyen (16). Los desechos municipales e industriales principalmente contienen iones metálicos (17). Los metales pesados especialmente Pb(II), Hg(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cr(VI), se han convertido en importantes contaminantes por su toxicidad y efectos letales (18-20). Cabe comentar que aún cuando el Fe(III), Mn(II) y Ba(II) son metales pesados de menor toxicidad que los citados anteriormente, su presencia en el agua de consumo humano también representa un problema para la salud (21-23).

No menos importante es la contaminación del agua producida por especies químicas de naturaleza orgánica tales como los fenoles y sus derivados, ya que por toxicidad representan un riesgo para la salud y la conservación del ambiente (24). Los derivados fenólicos como materia prima o intermediaria son muy importantes en la producción de ciertas resinas artificiales y para la síntesis de varios tipos de fármacos, colorantes, insecticidas y explosivos, siendo un ejemplo típico de contaminantes del agua (25). El fenol, de acuerdo a una clasificación hecha por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de EEUU se encuentra entre las 273 sustancias más peligrosas debido a su extenso uso y toxicidad (26). En México las normas de vertimiento establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales de servicio y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal, que es de 5 mg/L promedio diario y de 10 mg/L en un muestreo instantáneo a 40°C de fenoles y una concentración de 0.001 mg/L para agua potable (27).

Debido a la naturaleza de los fenoles, su toxicidad aun en concentraciones a nivel de trazas así como las estrictas regulaciones ambientales, se hace necesario el desarrollo de procesos para remover a los fenoles de las aguas de desecho. Varios métodos incluyen coagulación, oxidación química, extracción con solventes, permeación en membranas líquidas y adsorción (28-33). Adsorbentes que recientemente se han investigado para la remoción de compuestos fenólicos son las resinas sintéticas y adsorbentes naturales de bajo costo o mezclas de óxidos de Mg-Al (34, 35). Siendo la adsorción punto de interés para este proyecto, por lo que se enfocará la atención al uso de adsorbentes como método alternativo para la remoción del fenol y algunos halofenoles, considerando a la silicalita para tal fin.

Adicionalmente, desde finales del siglo pasado una gran cantidad de productos, como los medicamentos, desinfectantes, medios de contraste, detergentes, surfactantes, pesticidas, colorantes, pinturas, preservativos, aditivos para alimentos y productos de cuidado personal, se han manifestado como amenazas del medioambiente y de la salud del ser humano. [36] Estos productos químicos se denominan colectivamente: contaminantes orgánicos emergentes (EOCs por sus siglas en inglés). [37,38] Actualmente hay una creciente toma de consciencia de los efectos de estos contaminantes en las aguas subterráneas, ríos y lagos. Por lo anterior, la eliminación de contaminantes emergentes es ahora más importante en la producción de agua potable y la liberación ecológicamente responsable de las aguas residuales. [36]

De manera natural, los fármacos consumidos por los seres vivos son excretados en la orina o las heces fecales y se depositan en las aguas residuales, tanto en forma inalterada y/o como metabolitos.[39,40] De aquí que, debido al uso desenfrenado de medicamentos, muchos efectos no deseados están surgiendo en el ambiente acuático: como la emergencia y transmisión de genes de resistencia a antibióticos, daño a las comunidades microbianas por los desinfectantes, variación en el ritmo de vida, reducción en la fertilidad y el cambio de la condición sexual por hormonas y efectos tóxicos-reproductivos por drogas citostáticas.[41]

Entre los fármacos más ingeridos por el ser humano se encuentra el acetaminofén también conocido como paracetamol, es un analgésico común y un fármaco antipirético fuertemente utilizado en todo el mundo [42] del cual, aproximadamente el 5% del acetaminofén ingerido se excreta inalteradamente por la orina. [43] El acetaminofén ha demostrado su persistencia en agua bebible aún después de haber pasado por diversos sistemas de tratamientos de agua. [44]

Diferentes estudios demuestran que 5 % del acetaminofén consumido por el ser humano, es excretado por la orina. Éste número puede parecer poco, pero en el Norte de América se han encontrado concentraciones de 24.7 ng/L a 65.2 ng/L en ríos de agua dulce y canales; en Europa existen efluentes desde 12 ng/L a 777 ng/L y en Asia y Australia de 4.1 ng/L a 73 ng/L. Los cuales es de mencionar que se reducen notablemente con el tratamiento de agua residual; en Europa disminuye a un rango de 59 ng/L a 220 ng/L; en Asia y Australia a un rango de 1.8 ng/L a 1.9 ng/L; en Norte América no se encuentran registros. Por otra parte, también hay reportes de efluentes de hospitales de Taiwan con concentraciones de 36,950 ng/L y 16,020 ng/L, [43]. Los datos anteriores

demuestran que pese a la baja cantidad excretada por el ser humano, la cantidad que se necesita tratar es considerable cuando se habla de una población.

De aquí que, gracias al apoyo otorgado por el Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, (Proyecto ICyTDF 334/2009) se realizó un estudio exhaustivo de adsorción de metales (Níquel y Manganeso) en sílice de cáscara de arroz y, de orgánicos (clorofenoles) y fármacos (acetaminofén) en silicalita-1 sintetizada a partir de cáscara de arroz..

❖ **ADSORCION**

En general, adsorción se puede definir como un proceso en el que una sustancia disuelta o en fase gas (adsorbente) se adhiere o se adsorbe en la superficie de un material sólido (adsorbato). La adsorción puede resultar en la formación de un enlace químico/interacción fuerte (quimisorción) entre el adsorbente y el adsorbato. O bien, puede presentarse como una unión por fuerzas intermoleculares (fuerza de Van der Waals) que no involucra un cambio significativo en el orbital electrónico de las especies involucradas. Es decir, en la fisisorción no se involucra una transferencia de electrones entre el adsorbato y el adsorbente.

❖ **MATERIALES ADSORBENTES**

Cáscara de Arroz

La cáscara de arroz (figura 1) es uno de los desperdicios con mayor disponibilidad en muchos países productores de arroz. Globalmente se producen alrededor de 60 millones de toneladas de arroz con cáscara por año. En promedio, del peso total del arroz con cáscara el 20% el peso de la cáscara, dando una producción anual de 12 millones de toneladas de cáscara.²²⁻²⁴



Figura I. Cáscara de arroz.

Para esto se utiliza como materia prima la cáscara de arroz del molino “San José” de Zacatepec, Morelos, México. La cual, después de un tratamiento térmico a 500°C por 24 horas, produce un material rico en sílice (>94%w).

Sílice Geotérmica

La energía geotérmica, ha sido utilizada desde hace siglos, en termas romanas, baños turcos, curas balnearias, etc; sin embargo se sabe muy poco de ella, pero tiene un gran potencial que aun no es explotado por completo.

A diferencia de la mayoría de las fuentes de energía renovable, la geotérmica no tiene origen en la radiación del sol, sino en la diferencia de temperaturas que existe entre el interior de la Tierra y su superficie.

Cuando los fluidos geotérmicos son de alta temperatura (>180 °C) se extraen del subsuelo por medio de pozos y el vapor se utiliza directamente en las turbinas de generación para producir electricidad, como se muestra en la figura 2.

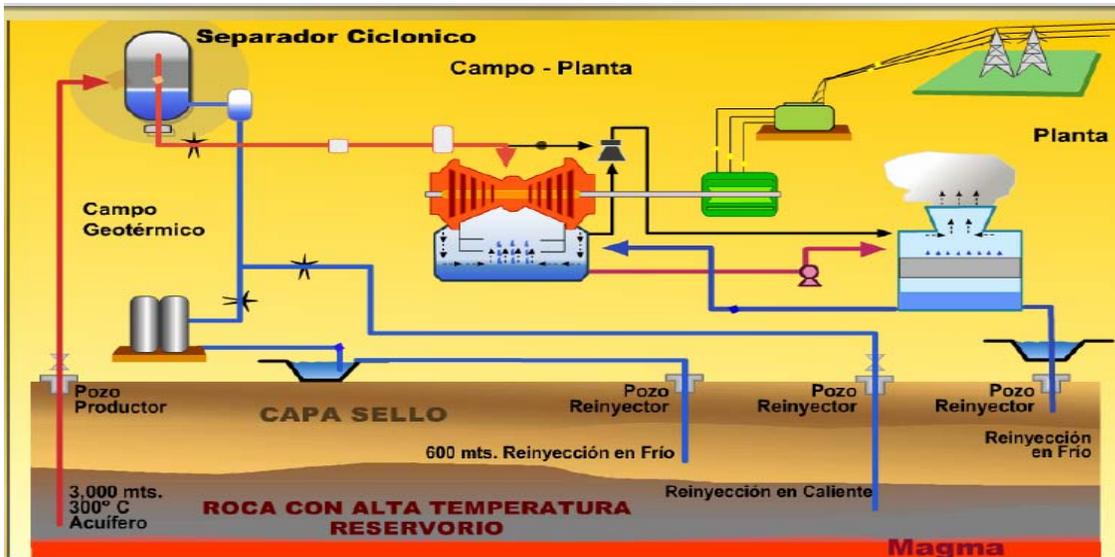


Figura 2. Esquema de generación de energía geotérmica.

Sin embargo, la generación de energía geotérmica produce grandes cantidades de desechos, denominado Desecho Geotérmico (DG). Dicho desecho se produce a partir de la mezcla de salmuera y vapor (presurizados naturalmente), que pasa a través de diferentes etapas de extracción de calor. Conforme la temperatura se reduce (inicialmente ~200 °C), de la mezcla se precipita sílice amorfa de tamaño nanométrico, junto con cloruros de sodio y potasio.

De aquí que el desecho geotérmico se presenta como una roca que, para utilizarse como fuente de sílice, se debe partir con un martillo y lavarse con agua. Posteriormente, las piedras pequeñas se muelen en un molino de piedras de cerámica y se obtiene un polvo que se debe lavar con agua para separar los feldespatos presentes, para finalmente utilizarlo como materia prima en la síntesis de la silicalita-1.

Síntesis de silicalita-1

Por el alto contenido de sílice en la ceniza de cáscara de arroz y en el desperdicio geotérmico, se han utilizado estos materiales en la síntesis de silicalita-1. El método de síntesis se basa en un proceso de depolimerización de la sílice con glicerol y un posterior tratamiento hidrotérmico en presencia de un director de estructura (hidroxido de tetrapropilamonio). El método de síntesis utilizado es el descrito Sánchez-Flores et al. [*Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 359-364.].

La silicalita-1 obtenida a partir de este proceso, a diferencia de la obtenida a partir de sílice pura, es un material que conjunta la micro y mesoporosidad en un mismo material. Por lo que su potencial como material adsorbente ha resultado de gran interés.

Con el fin de verificar si el producto obtenido corresponde a la silicalita-1, después de cada síntesis, se caracterizan las muestras por Difracción de Rayos X (Figuras 3 y 4), lo que nos permite verificar la fase cristalina obtenida.

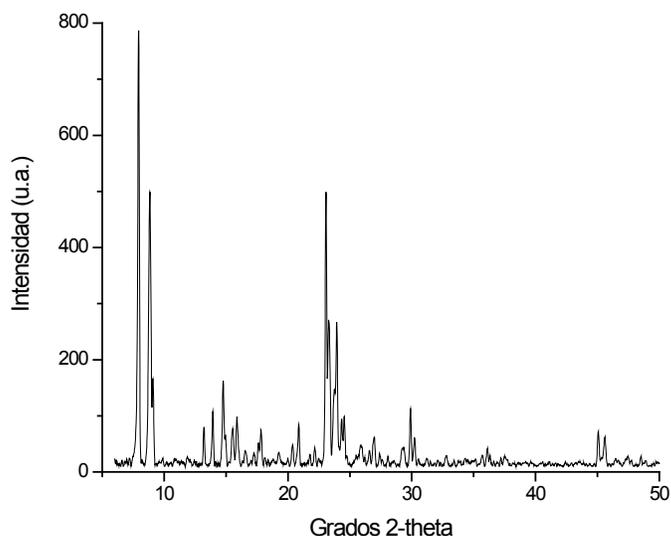


Figura 3. Espectro de Difracción de Rayos X de Silicalita-1 sintetizada a partir de Cenizas de cáscara de arroz.

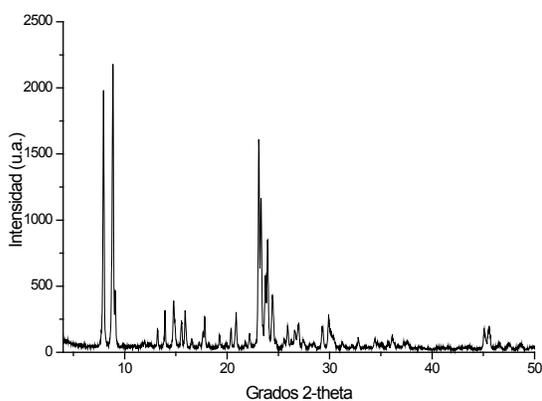


Figura 4. Espectro de Difracción de Rayos X de Silicalita-1 sintetizada a partir de Sílice Geotérmica.

❖ PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE METALES

Adsorción de Ni y Mn con sílice RHA.

Se prepararon soluciones acuosas de Mn(II) o Ni(II) con una concentración de 500 mg/L respectivamente, mezclándose posteriormente con el de sólido (RHA). Las muestras se mantuvieron en agitación por 24 h a 24°C. Finalizado el tiempo de agitación las fases se separaron por centrifugación. La fase líquida fue analizada por absorción atómica (AAS) y la fase sólida por FRX. (Tabla 1).

Tabla 1. Cantidad de Ni(II) y Mn(II) retenido de acuerdo al análisis en fase líquida realizado por Absorción Atómica (AAS) y en fase sólida por Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Muestra	Q _e AAS	Q FRX
<i>NiCl₂ + RHA</i>	10.21 mgNi/g RHA	9.6 mgNi/g RHA
<i>MnCl₂ + RHA</i>	8.13 mgMn/g RHA	9.8 mgMn/g RHA

❖ PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE HALOFENOLES CON SILICALITA-1

Se determinaron las capacidades de adsorción del fenol, diferentes isómeros de clorofenol y para-iodofenol por sílice y silicalita-1. Los reactivos utilizados fueron: fenol (Ph), para-iodofenol (4-IP), para-chlorophenol (4-CP), meta-chlorophenol (3-CP), ortho-chlorophenol (2-CP), todos con 98.0 % de pureza, de Sigma-Aldrich.

La cantidad de halofenol adsorbido por el sólido se calcula por la diferencia de concentraciones entre la solución original y la solución al equilibrio después de mezclarse con el sólido de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q_e = [(C_0 - C_e) V]/M, \quad (\text{ec.1})$$

donde Q_e es la cantidad adsorbida de clorofenol por gramo de sólido en el equilibrio (mmol/g), V es el volumen de la solución (L), M es el peso del sólido seco (g), C_0 y C_e , las

concentraciones de la solución de clorofenol (mmol/L), inicial y en el equilibrio respectivamente.

La concentración de las soluciones se determina por la medición de la absorbancia de las soluciones con un espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda 10, a partir de una curva de calibración con diferentes concentraciones

Tabla 2. Comparación de los resultados obtenidos de la capacidad de readsorción (ciclos 2 y 3) de los diferentes materiales después de una desorción a temperatura ambiente por 24 horas.

Tipo de adsorbente	% Adsorbido Ciclo 1
<i>2-CP</i>	
SIL-GEO	96.06
SIL-RHA	91.35
RHA	42.51
<i>3-CP</i>	
SIL-GEO	96.99
SIL-RHA	88.11
RHA	40.23
<i>4-CP</i>	
SIL-GEO	97.43
SIL-RHA	95.52
RHA	17.72
<i>4-IP</i>	
SIL-GEO	98.86
SIL-RHA	99.94
RHA	4.85

n.d.=determinada

En base a los resultados obtenidos podemos ver que la silicalita-1 muestra una alta capacidad de adsorción (≈ 97%) por los halofenoles presentes en una solución con una concentración alta de halofenol.

❖ **PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE ACETAMINOFEN (PARACETAMOL) CON SILICALITA-1.**

Las pruebas realizadas con acetaminofén se reportan en dos etapas con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de la silicalita-1.

La concentración final en fase líquida se determina a partir de lecturas de absorbancia por espectroscopia UV- visible de la solución problema y se relaciona a través de la ecuación de correlación obtenida para la curva de calibración. Mientras que la capacidad de adsorción Q (mg/g) se determina por la siguiente expresión:

$$Q = \left(\frac{C_i - C_f}{m_{\text{adsorbente}}} \right) * V$$

donde C_i y C_f es la concentración inicial y final de la disolución de acetaminofén (ppm); m es la masa de silicalita-1 (g) y V el volumen de la disolución de acetaminofén (L).

Para la realización de esta etapa se utilizo un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR. Considerándose el máximo de Longitud de Onda de 250 nm para identificación del acetaminofén. Se utiliza una disolución de acetaminofén/agua de 50 ppm

Se preparan por triplicado – para cada corrida – viales conteniendo un volumen de 5 mL de disolución de acetaminofén a diferentes pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12). Para dicha preparación se utilizan 10mL de disolución de acetaminofén y 5mL libres para ajustar el pH de las muestras, posteriormente se introducen los viales a un baño de agua con agitación constante durante 24 horas.

Transcurrido el tiempo se sacan las muestras y se centrifugan a 5000 RPM, 2 veces durante 10 minutos, para la separación de las fases sólida y líquida. A esta última se le toman lecturas de absorbancia por espectroscopia UV-visible y se tienen los resultados mostrados en la Figura 5.

De la figura 5 se puede observar un comportamiento lineal en la capacidad de adsorción en el intervalo de pH 4 a 10. A pH extremos, tanto ácido (pH 2-3) como básico (pH 11-12), se observa un cambio en la capacidad de adsorción, ascendente o descendente respectivamente, que pudiera estar asociado con la descomposición del acetaminofén.

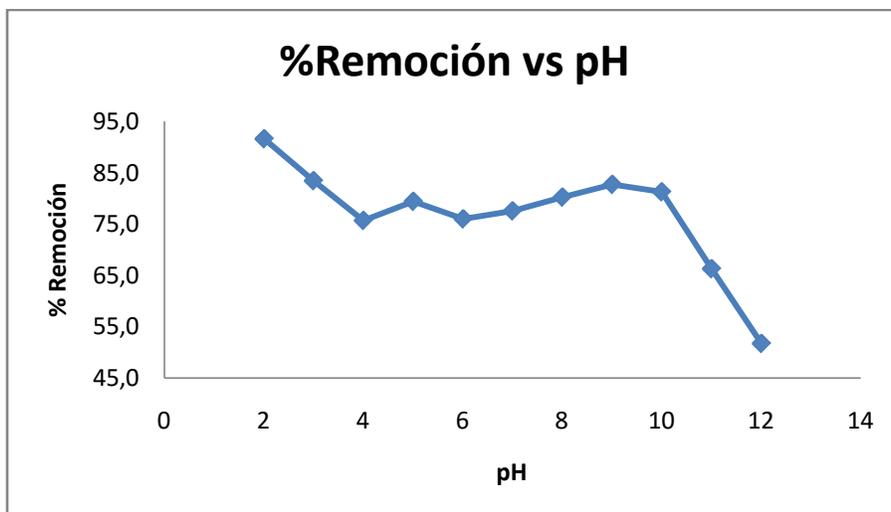


Figura 5. Variación del porcentaje de remoción con respecto al pH.

CONCLUSIONES

De las pruebas realizadas se pudo observar que la silicalita-1 es un buen adsorbente del acetaminofén, medicamento de uso común entre la población mexicana y presente como contaminante en concentraciones muy bajas (ppb) en diferentes sistemas acuáticos

Por otra parte tenemos que la silicalita-1, independientemente de su origen (cáscara de arroz o desperdicio geotérmico), presenta una alta capacidad de remoción para los halofenoles estudiados.

De forma global podemos establecer que la silicalita-1 presenta una buena capacidad de adsorción, tanto para el acetaminofén como para los clorofenoles y el iodofenol estudiado.

De manera paralela y por ser de interés general la eliminación de metales contaminantes presentes en aguas residuales, se realizó un estudio sistemático de la capacidad de adsorción que presenta la ceniza de cáscara de arroz (RHA), proveniente de Morelos, México. De los resultados obtenidos se pudo establecer que la ceniza (RHA) retiene ≈ 10 mg de metal/g de RHA, lo que implica que la ceniza de cáscara de arroz retiene una buena cantidad del metal adsorbido y, por tanto permite la eliminación de metales contaminantes del sistema acuático deseado.

Referencias

1. G. Pacheco, N.A. Sánchez, J.M. Saniger, L. Baños, P. Perez, J.S. Valente, M.L. Guzmán, F. Hernández y J.J. Fripiat. "New synthesis technique of supported ZSM-5 using organo-alumino-silicic gels" *Microporous and Mesoporous Materials* 100 (2007) 70-76.
2. N.A. Sánchez, G. Pacheco, P. Perez, H. Armendáriz, J. S. Valente, M.L. Guzmán, J. Alcaraz, L. Baños, J.M. Saniger, y J.J. Fripiat. "Synthesis of Silicalite-1 from organo-silicic gels" *Journal of Colloid and Interface Science* 323 (2008) 359-364.
3. G. Pacheco, P. Perez, N.A. Sánchez, M.L. Guzmán, C. López, J.M. Saniger, F. Hernández y J.J. Fripiat. "Local order in depolymerized silicate lattices" *Journal of Inorganic Chemistry*, 44, 23 (2005) 8486-8494.
4. A. Turkman, S. Aslan and I. Ege, Treatment of metal containing wastewaters by natural zeolites, *Fresen. Environ. Bull.* 13 (2004) 574.
5. Altin and M. Degirmenci, Lead(II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation, *Sci. Total Environ.* 337 (2005) 1.
6. W. Qiu and Y. Zheng, Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash *Chemical Engineering Journal* (2008). Journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej.
7. M. F. Brigatti, C. Lugli and L. Poppi, Kinetics of heavymetal removal and recovery in sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 16 (2000) 45.
8. M. Kara,, H. Yuzer, E. Sabah and M. S. Celik, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Res.* 37 (2003) 224.
9. N. Meunier, J. Laroulandie, J. F. Blais and R. D. Tyagi, Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions, *Biores. Technol.* 90 (2003) 25.
10. T. Tokimoto, N. Kawasaki, T. Nakamura, J. Akutagawa and S. Tanada, Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass, *J. Colloid Intface Sci.* 281 (2005) 56.
11. H. Benaissa Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater. B* 132 (2006) 189.

12. K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi and C. Namasivayam, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, *Biores. Technol.* 76 (2001) 63.
13. A. de Mello, V. Sampaio and W. L. Vasconcelos, Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions, *Applied Clay Science* 42, 3-4 (2009) 410-414.
14. M. Nascimento, P. S. Moreira and V. P. de Souza, adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method, *Fuel* 88, 9 (2009) 1714-1719.
15. J. Snukiskis, A. Gefeniene and D. Kauspediene, Cosorption of metal (Zn, Pb, Ni) cations and nonionic surfactant (alkylmonoethers) in polyacrylic acid-functionalized cationexchanger. *React. Funct. Polym.* 46 (2000)109.
16. O. Lacin, B. Bayrak, O. Korkut and E. Sayan, Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium(II) and zinc(II) on local bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 330.
17. A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun and G. Arslan, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR 120 synthetic resin, *J. Coll. Interface. Sci.* 282 (2005) 20.
18. M. Rao, A. V. Parwate and A.G. Bhole Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste Manage.* 22 (2002) 821.
19. V. Chantawong, N. W. Harvey and V. N. Bashkin, Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay, *Water, Air Soil Pollut.* 148, (2003) 111.
20. S.S. Gupta and G. Bhattacharyya, Adsorption of Ni(II) on clays, *J. Colloid Interface. Sci.* 295, (2006) 21.
21. S. Sheta, A. M. Falatah, M. S. Al-Sewaillem, E. M. Khaled, A. S. H. Sallam, Sorption characteristics of zinc and iron by natural zeolite and bentonite, *Microporous and Mesoporous Materials* 61 (2003) 127.
22. Dimirkou and M. Doula, Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn^{2+} and Mn^{2+} removal from drinking water, *Desalination* 224 (2008) 280.

23. F. Iucolano, D. Caputo and C. Colella, Permanent and safe storage of Ba²⁺ in hardened phillipsite-rich tuff/cement pastes, *Applied Clay Science* 28 (2005) 167.
24. F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, Adsorption of phenol by bentonite, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 391.
25. Q. Liao, J. Sun and L. Gao, The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 312 (2008) 160.
26. A. García-Mendieta, M. Solache-Ríos and M. T. Olguín, Comparison of Phenol and 4-Chlorophenol Adsorption in Activated Carbon with Different Physical Properties, *Separation Science and Technology* 38 (2003) 2549.
27. NOM-002-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, Secretaría del Medio ambiente, Recursos Naturales y Pesca, México, 1996.
28. A. Bhatnagar, Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials B* 139 (2007) 93.
29. E. Klumpp, C. Contreras-Ortega, P. Klahre, F. J. Tino, S. Yapar, C. Portillo, S. Stegen, F. Queirolo, M. J. Schwger, Sorption of 2,4-dichlorophenol on modified hydrotalcites. *Colloids and Surfaces* 230 (2004) 111.
30. S. Yapar, M. Yilmaz, Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite, *Adsorption* 10 (2004) 287.
31. Q. Zhou, H. P. He, J. X. Zhu, W. Shen, R. L. Frost and P. Yua, Mechanism of *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA⁺-pillared montmorillonite—Implications for water purification, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 1025.
32. G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini and L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *Journal of Hazardous Materials*, (2008). En prensa.
33. Ch. Xiaoli and Z. Youcai, Adsorption of phenolic compound by aged-refuse, *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 410.

34. S. H. Lin and R. S. Juang, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *Journal of Environmental Management* 90, 3 (2009) 1336-1349.
35. S. Chen, Z. P. Xu, Q. Zhang, G. Q. M. Lu, Z. P. Hao and S. Liu, Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide, *Separation and Purification Technology* 67, 2 (2009) 194-200.
36. Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorno V., Lofrano G., *Emerging Compounds Removal from Wastewater*, SpringerBriefs in Molecular Science 2012, pp. 15-37.
37. Yamamoto H., Nakamura Y., Moriguchi S., Nakamura Y., Honda Y., Tamura I., Hirata Y., Hayashi A., Selizawa J., Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiment, *Water Research* 2009, pp. 351-362.
38. Sun Q., Lv M., Hu A., Yang X., Yu C.P., Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China, *Journal of Hazardous Materials* 2014, pp. 69-75.
39. Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere* 2003, pp. 1319-1330.
40. Daughton C.G., *Emerging pollutants, and communicating the science of environmental chemistry and mass spectrometry: pharmaceuticals in the environment*, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 2001, pp. 1067-1076.
41. Iannacone J., Alvariano L., Evaluación del riesgo acuático de siete productos farmacéuticos sobre *Daphnia magna*, *Ecología Aplicada* 2009, pp. 71-80.
42. Liu Y., Tong Y., Lui J., Photodegradation of Acetaminophen in secondary effluent of sewage treatment plant under simulated sunlight irradiation, *School of Chemical and Environmental engineering* 2010, pp. 1-4.

43. Pal A., Yew-Hong K., Yu-Chen A., Reinhard M., Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Science of the Total Environment* 2010, pp. 6062-6069.
44. Blanset D.L., Zhang J.J., Robson M.G., Probabilistic Estimates of Lifetime Daily Doses from Consumption of Drinking Water Containing Trace Levels of N,N-diethyl-meta-toluamide (DEET), Triclosan or Acetaminophen and the Associated Risk to Human Health, *Human and Ecological Risk Assessment* 2007, pp. 615-631.