



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

REUTILIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS DE ALMAZARA COMO ADSORBENTE DE FUNGICIDAS POSTCOSECHA PRESENTES EN EFLUENTES ACUOSOS

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Cristian José Ros Soler
Director: José Manuel Moreno Angosto
Codirector: José Antonio Fernández López

Cartagena, 9 de Enero de 2021



Universidad
Politécnica
de Cartagena

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer al departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cartagena, por dejarme usar sus instalaciones para comenzar a realizar los primeros ensayos de mi Trabajo Fin de Grado antes de que la pandemia mundial llegará a nuestro país con fuerza, y no me permitiera continuar con los ensayos con normalidad.

Darles mis más sinceras gracias a los profesores del Grado, que durante estos cuatro años se han interesado en darme una formación adecuada, para que en un futuro próximo de lo mejor de mí en el trabajo que al final acabe desempeñando. No todo ha sido un camino de rosas, pero al final se agradece, que te aprieten de más para que des lo mejor de ti.

En segundo lugar, agradecer a mi tutor y profesor del Grado: D. José Manuel Moreno Angosto y a mi cotutor, catedrático y director del departamento: D. José Antonio Fernández López, por su apoyo, atención, consejos y ayuda en la realización de este Trabajo Fin de Grado. Gracias por la oportunidad que me dieron y por confiar en mí para realizar este trabajo.

Dar las gracias también a mis compañeros de grado y amigos, que han compartido y transitado conmigo estos duros años, pero animados en la universidad. Nunca faltaron buenos momentos, opacando por completo los malos. Siempre se puede aprender de todos ellos, viendo como cada uno va aprendiendo y marcándose sus propias metas.

Y por último, dar las gracias a toda mi familia, ya que sin ellos esta travesía hubiera sido mucho más dura de lo que fue. Siempre fueron un pilar fundamental donde apoyarme y me dieron ánimos para no rendirme y continuar. Gracias a ellos que me dieron amor, educación, inspiración y perseverancia, para ser el chico que soy en la actualidad.

ÍNDICE

I. Introducción	1
II. Objetivos	4
III. Antecedentes	6
3.1. La importancia de la regeneración	6
3.2. Contaminantes emergentes, tipos y características	7
3.3. Legislación sobre contaminantes emergentes	9
3.3.1. Listado prioritario de contaminantes emergentes	10
3.4. Estado de la cuestión	14
3.4.1. Pesticidas	14
3.4.1.2. Herbicidas de fenilurea	15
3.4.1.3. Triazoles	15
3.4.2. Productos farmacéuticos	16
3.4.3. Presencia de drogas	17
3.4.4. Plásticos y residuos industriales	17
3.4.5. Aguas residuales procedentes de industrias de almazaras	18
3.5. Métodos de eliminación	19
3.5.1. Métodos físico-químicos	19
3.5.2. Procesos de oxidación avanzada	24
3.5.3. Métodos biológicos	28
3.5.4. Ultrasonidos y su combinación con otras técnicas	34
3.6. Proceso de bioadsorción y mecanismos implicados	35
3.6.1. Problemática de los residuos y su valorización	38
3.7. Biotasas empleadas en la actualidad	39
3.8. Fungicida estudiado: Imazalil	43
3.8.1. Eficiencia de eliminación de IMZ en fitorremediación	44
3.8.2. Influencia de diversos compuestos en la degradación de IMZ	46
3.8.2.1. Principales vías de degradación de IMZ	48

3.8.3. Mecanismo de adsorción de IMZ en suelos tropicales	49
IV. Conclusiones	53
V. Bibliografía	55

I. Introducción

El agua es un bien escaso, desigualmente distribuido en el planeta y que precisa de una adecuada gestión, desde la reducción y optimización en el consumo, hasta una utilización racional y sostenible para los diferentes usos, y finalmente, precisa de una adecuación que permita su devolución al medio receptor en las mejores condiciones posibles, así como la posible regeneración y reutilización de la misma.

Así, algunos autores han reconocido que durante la última década, la escasez de agua dulce y el deterioro de la calidad del agua, han sido dos problemas ambientales importantes en todo el mundo.

En Europa, los recursos hídricos renovables per cápita se redujeron en un 24% entre 1960 y 2010, con varias especies y ecosistemas afectados (*Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020*).

Entre los distintos usos del agua, el uso industrial representa cuantitativamente uno de los más importantes (industria agroalimentaria, química, metalúrgica, etc.). Centrándonos más en la industria agroalimentaria, hemos de señalar que se trata de una industria que consume grandes volúmenes de agua para la limpieza de la materia prima, transporte dentro del procesado, tratamientos térmicos, refrigeración, etc., lo que justifica la correcta gestión del agua, desde su recepción hasta su devolución final.

Más concretamente, en el caso que nos ocupa, nos centraremos en aguas residuales que se generan en la industria agroalimentaria en las que están presentes ciertas sustancias, denominadas contaminantes emergentes, que nos obligan a eliminar o reducir de manera significativa, antes de devolver el agua tratada al medio receptor.

Los siguientes dos puntos de inflexión, explican con acierto como la sociedad ha ido desarrollándose en ámbitos alimenticios y médicos, y como dicho desarrollo ha influido en el descuido de las aguas y su tratamiento.

En los últimos 50 años la producción de alimentos ha aumentado a nivel mundial, tanto cualitativa como cuantitativamente, sin embargo, las tendencias del uso de herbicidas en la agricultura han hecho inevitable evadir la contaminación agroquímica del medio ambiente.

Las crecientes necesidades médicas y personales de la población mundial han intensificado la liberación de compuestos farmacéuticos y productos de cuidado personal en el medio ambiente (*Maldonado-Torres et al., 2018*).

Según la Evaluación Europea de Aguas de 2018 (*EEA, 2018a*), los principales responsables de la mala calidad química de las aguas superficiales son la deposición atmosférica y la descarga de efluentes de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas (UWWTP).

Las UWWTP tienen como función principal descontaminar las aguas hasta unos parámetros aceptables para el consumo o uso humano, siendo una fuente principal de contaminación del agua, ya que varios productos químicos de la industria o el propio uso doméstico de productos cosméticos, ingresarán inevitablemente al sistema de alcantarillado y serán dirigidos a las UWWTP donde, si el tratamiento no los elimina, se descargarán a las aguas superficiales.

Una vez introducido el tema de la actual contaminación de aguas residuales a la que se enfrenta la sociedad, se deben citar algunas de las consecuencias que puede ocasionar dicha contaminación. Estas consecuencias suelen tener una peor repercusión en países subdesarrollados y no tienen por qué ser inmediatas, sino que pueden ser en un futuro próximo, estos son algunos ejemplos:

Más de dos millones de personas (en su mayoría niños menores de 5 años) mueren cada año a causa de enfermedades transmitidas por el agua, debido al agua mal tratada y la falta de sanitación básica (*Suhogusoff et al., 2013*).

Además, la Organización Mundial de la Salud (OMS) informó que, en el año 2017, 2 mil millones de personas que viven en diversas regiones de todo el mundo usaron fuentes de agua potable contaminadas con heces. De hecho, se estima que casi 1.800 millones de personas en todo el mundo podrían enfrentar una escasez de agua moderada o grave para 2025 (*Jonathan C. Espíndola et al., 2020*).

II. Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado (TFG) era estudiar las posibilidades que presentan los subproductos de almazara como bioadsorbentes para tratar efluentes acuosos contaminados con fungicidas postcosecha, específicamente el Imazalil.

Los objetivos específicos de la investigación son los que se indican, a continuación:

- Preparar y acondicionar la biomasa a emplear como adsorbente, siendo esta la primera fase a realizar en el laboratorio. Puesto que sin nuestra biomasa previamente acondicionada no podremos realizar ningún experimento.
- Diseñar mediante Taguchi el número de experimentos a realizar, siendo Taguchi un método tradicional de control de la calidad, centrándose en la determinación de un valor medio y el establecimiento de límites de control; para luego realizar un control estadístico.
- Determinar las condiciones óptimas de trabajo, para saber en qué aspectos podremos sacarle el máximo partido a nuestro adsorbente.
- Estudiar la cinética del proceso, para determinar el tiempo en el que nuestro proceso alcanza el equilibrio bajo las condiciones óptimas halladas anteriormente.
- Ajustar las isothermas de adsorción a diferentes modelos, como pueden ser el modelo de Langmuir y Freundlich, y ver en cuál de ellos se ajustan más a los datos obtenidos.

Los objetivos expuestos anteriormente era la idea que desde un principio se tenía para el desarrollo de este TFG, ninguno de los integrantes de este trabajo, se esperaba que nuestro país asolara una gran crisis sanitaria debido al virus Covid-19.

Por lo que, estos objetivos no se pudieron cumplir, a causa del confinamiento domiciliario al que estuvimos sometidos. Por tanto, se optó por reconducir el TFG a una vía más bibliográfica y no tan práctica, y se plantearon otros objetivos más fáciles de cumplir a razón de la situación. Siendo los siguientes:

- Conocer la legislación actual acerca de los contaminantes emergentes, ya que en materia de estas sustancias aún se desconocen muchos términos, como pueden ser la toxicidad y consecuencias que pueden tener para los seres vivos.
- Profundizar la información conocida sobre el fungicida postcosecha imazalil, así como los métodos más actuales para su eliminación, mecanismos implicados, consecuencias de su presencia en el medio.
- Comparar las distintas biomásas existentes en la actualidad y ver cuál de ellas es la más eficiente a la hora de eliminar o retener los distintos contaminantes emergentes y en específico al imazalil.

III. Antecedentes

3.1. La importancia de la regeneración

En la actualidad, la regeneración de las aguas residuales es una práctica que cada vez se realiza más, debido a la concienciación de la sociedad. Esto se debe a que ciertas zonas del mundo tales como se conocen hoy en día, podrían cambiar totalmente ante la escasez de agua y se debe ser consciente de ello. Poniendo medios para que la regeneración del agua sea más eficiente, práctica y costeable.

Al desarrollar procesos para resolver un determinado problema ambiental, uno debe ser consciente de que el uso de recursos y energía por parte de estos procesos generará cargas ambientales adicionales. Deben minimizarse para que la solución al problema inicial no genere otros problemas ambientales (Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020).

El tratamiento de un alto volumen de aguas residuales que contienen baja concentración de pesticidas puede ser poco práctico y costoso, por ello, primeramente se debe hacer el tratamiento de las soluciones que contienen alta concentración de pesticidas antes de que se mezcle con agua sin pesticida (Elsa López-Loveira et al., 2016).

Sin embargo, la menor generación de biomasa implica una menor formación de lodos en el proceso de eliminación de carbono orgánico, ayudando a reducir el costo de eliminación de lodos. “Por otro lado, los tiempos cortos de oxidación producen subproductos con moléculas bastante similares al pesticida, que también son tóxicos y recalcitrantes (Elsa López-Loveira et al., 2016).”

Una vez planteada la importancia que tiene la regeneración de las aguas residuales en la sociedad actual, se va a hablar de dos técnicas o herramientas cuyo uso esta extendido:

Una herramienta adecuada para este propósito es la evaluación del ciclo de vida (LCA), que permite la determinación de los posibles impactos ambientales de estos sistemas en los humanos y los recursos, y las consiguientes emisiones a lo largo de un ciclo de vida (es decir, de todas las fases desde la extracción de recursos, producción, uso, fin de vida útil, reciclaje y deposición final) (Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020).

- La LCA es una herramienta estandarizada y ampliamente aceptada, una parte del grupo ISO 14000 sobre gestión ambiental. Los detalles se pueden encontrar en ISO 14044:2006, que define los requisitos y las pautas para su ejecución (Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020).

La LCA consta de cuatro etapas iterativas (ISO, 2006a, b): (i) Definición de objetivo/alcance; (ii) Evaluación de inventario; (iii) Evaluación de impacto; y (iv) Interpretación.

“Durante la definición de objetivo/alcance (i), se definen las fronteras del sistema (es decir, los procesos unitarios incluidos en el estudio). El objetivo constituye la aplicación prevista, los motivos para realizar el estudio, la audiencia prevista y a quién se divulgarán los resultados (Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020).”

El alcance incluye el sistema a estudiar, sus funciones y límites, la unidad funcional, las categorías de impacto, las metodologías que se utilizarán, los datos requeridos y su calidad, supuestos, limitaciones y el formato de revisión final (Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020).

“En la siguiente etapa (ii), se prepara un inventario que incluye todos los datos entrantes y salientes al sistema, para cada unidad de proceso, desde entradas (como materiales, energía y procesos secundarios) hasta salidas (como productos, coproductos, desechos y emisiones a cuerpos ambientales) (Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020).”

“La etapa de evaluación de impacto (iii) aclara la importancia ambiental del inventario. Los resultados de la categoría proporcionan información sobre los problemas ambientales asociados con las entradas y salidas del sistema (Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020).”

“Finalmente, durante la interpretación (iv), se discuten los resultados de las etapas anteriores para poder tomar decisiones y recomendaciones (ISO, 2006a, b).”

La quinta etapa opcional de LCA corresponde a la puntuación y el pesaje. No es obligatorio ya que no existe una base científica para traducir los resultados de la LCA como un puntaje único (Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020).

- La aplicación del proceso NF/RO para la reutilización de las aguas residuales genera una corriente concentrada inevitable, denominada concentrado o retentado, que se caracteriza generalmente por altos niveles de sales inorgánicas, sustancias orgánicas refractarias y trazas de microcontaminantes (Bagastyo et al., 2011; Comstock et al., 2011; Pérez et al., 2010).

“Además, el volumen de concentrado de NF/RO generado por el proceso de NF/RO para las aguas residuales municipales es significativo, ya que representa el 10-50 % del agua de alimentación, lo que corresponde a un factor de reducción de volumen (VRF, relación de volumen de la alimentación con respecto al concentrado) de 2-10 (Azaïs et al., 2016; Bagastyo et al., 2011; Hurwitz et al., 2014; Miralles-Cuevas et al., 2017; Pérez et al., 2010).”

El retentado no tratado o gestionado de forma inadecuada puede constituir una amenaza potencialmente grave para los seres humanos y los organismos acuáticos en el ecosistema en el que se descarga directamente el concentrado (Joo y Tansel, 2015; Pérez-González et al., 2012).

El concentrado de membrana ha sido considerado como un recurso para la recuperación de nutrientes. La recuperación de más del 85% de fosfato (como estruvita) del concentrado de RO ha sido presentada por (*Kumar et al. 2007*). Entre el 70 y el 95% del fosfato total se recupera del concentrado municipal de NF mediante el uso de una celda electroquímica (*Kappel et al., 2013*).

Por otra parte, el concentrado municipal de NF/RO contiene materias orgánicas, con un contenido de carbono orgánico disuelto (COD) o de carbono orgánico total (COT) que oscila entre 12 mg/L y 68 mg/L (*Hui Deng., 2020*).

3.2. Contaminantes emergentes, tipos y características

En apartados anteriores, se ha tratado el tema de la creciente aparición de contaminantes emergentes en los cuerpos acuáticos, pero sin profundizar mucho en ello. A continuación, se va a dar una definición y clasificación, clara y concisa:

Comúnmente, los materiales y productos químicos utilizados en las actividades humanas se introducen a diario en el medio ambiente. Estos, llamados contaminantes de preocupación emergente (CE) son una de las principales causas de contaminación del agua y, por lo tanto, a menudo se relacionan con riesgos para la salud humana y de la biota (*Jonathan C. Espíndola et al., 2020*).

Estos CE se clasifican en compuestos farmacéuticamente activos (PhAC), químicos de disrupción endocrina (EDC), pesticidas y productos para el cuidado personal (PPCP). Los científicos detectaron PhAC, antibióticos, estrógenos y almizcles a diferentes concentraciones en las aguas superficiales, así como los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales (*Joshua O. Ighalo et al., 2020*).

Una vez tratada su clasificación, se van a dar pinceladas acerca de las consecuencias que conllevan la presencia de los contaminantes emergentes citados anteriormente, en los cuerpos acuáticos:

Las consecuencias agudas y crónicas debido a los EDC incluyen complicaciones en el sistema reproductivo, reducción de espermatozoides en humanos, rotura de óvulos de peces, aves y tortugas, perturba la estructura y funciones del sistema inmune de animales marinos, endometriosis y cáncer de próstata, testículo o seno (*Esplugas et al., 2007*).

El grupo PPCP consiste en antimicrobianos, betabloqueantes, antibióticos, analgésicos, antisépticos, suplementos alimenticios, medicamentos estimulantes, medicamentos antiinflamatorios no esteroideos (AINE), diuréticos, reguladores de lípidos, fragancias, protectores solares, cosméticos y varios productos de transformación (*Kiran Dhangar et al., 2020*).

Una de las principales preocupaciones derivadas de los PPCP se debe a los residuos de antibióticos, cuya presencia frecuente en los cuerpos de agua puede desencadenar la aparición de genes de resistencia a los antibióticos en las bacterias (*Ahmed et al., 2015*).

La bioacumulación de los PPCP en el entorno del agua provoca un desequilibrio hormonal que conduce a varios efectos, como disminución de la fertilidad, problemas reproductivos y alta probabilidad de cáncer de mama y próstata (*Tijani et al., 2013*).

Si se dejan que las concentraciones de CE en los cuerpos acuáticos sean excesivas y no se tratan adecuadamente estas son algunas de las situaciones que pueden ocurrir con facilidad:

- Los PhAC tienen efectos nocivos sobre la fauna acuática y los organismos vivos en el suelo (*Joshua O. Ighalo et al., 2020*). El aumento de estos contaminantes se debe sobre todo a razones antropogénicas.
- Los productos farmacéuticos suelen coexistir con contaminantes inorgánicos, como los iones metálicos en las aguas residuales de las industrias de cría de ganado y aves de corral (*Jiang et al., 2018*).
- Los productos farmacéuticos se pueden combinar fuertemente con metales y producir especies complejas con mayor toxicidad que el contaminante original (*Zhang et al., 2015*).

En este contexto, los tratamientos convencionales aplicados para el tratamiento del agua, como Coagulación-floculación, se vuelven obsoletos cuando se usan individualmente, ya que no son eficientes para eliminar por completo los CE (*Jonathan C. Espíndola et al., 2020*).

Los tratamientos más practicados para la eliminación de CE son los procesos biológicos debido al bajo costo, la disponibilidad local y el respeto por el medio ambiente. Estos tratamientos incluyen procesos de lodo activado, filtro de goteo, biorreactores aeróbicos y anaeróbicos, biorreactores de membrana (MBR), humedales artificiales, estanques de algas, reactores biológicos rotativos, biorreactores de hongos o microalgas, bioadsorción (inmovilización), tratamientos enzimáticos y nitrificación (*Kiran Dhangar et al., 2020*).

Por lo tanto, dado que la seguridad y la calidad del agua son fundamentales para el desarrollo y el bienestar humano, la comunidad científica ha realizado grandes esfuerzos para el desarrollo de tecnologías eficientes para la purificación del agua. Estas son algunas de las técnicas más novedosas en el tratamiento de aguas:

Los procesos de oxidación avanzada (AOP), los procesos químicos/catalíticos impulsados por la luz, especialmente los UV/oxidantes y la fotocatalisis, han sido reconocidos como tecnologías prometedoras para la eliminación de CE, debido a su alta eficiencia en la degradación de un amplio espectro de productos químicos orgánicos y subproductos (*Jonathan C. Espíndola et al., 2020*).

Sin embargo, algunos inconvenientes que presentan dichas técnicas son, las limitaciones de transferencia de fotones y de masa, que constituyen una barrera para su plena implementación. Aquí entra la importancia de los nuevos diseños de reactores para procesos químicos/catalíticos impulsados por la luz, con el objetivo de minimizar las limitaciones de transferencia de fotones y masa, reduciendo el tamaño de los dispositivos y mejorando su rendimiento (*Jonathan C. Espíndola et al., 2020*).

3.3. Legislación sobre contaminantes emergentes

Debido a la creciente presencia de productos farmacéuticos y productos de cuidado personal en el ecosistema acuático, la Unión Europea (UE) ha establecido recientemente varias directivas relacionadas con la presencia de estos contaminantes en los recursos hídricos.

“La UE declaró la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento más baratas y rentables capaces de eliminar los productos farmacéuticos de aguas residuales (Directiva 2013/39/UE, 2013).”

“La UE y la USEPA han establecido límites máximos de residuos para el Imazalil (IMZ) y tebuconazol en diversos productos alimenticios (SANCO, 2013; USEPA, 2002).”

Sin embargo, no existe un estándar formal para ambos pesticidas en el agua y los ecosistemas acuáticos, pero el IMZ y tebuconazol si representan una amenaza para los ambientes acuáticos (*Yang Zhang et al., 2016*).

No sólo la UE está poniendo condiciones a la hora de controlar las concentraciones de pesticidas, productos farmacéuticos y de cuidado personal. Los propios países están controlando los niveles máximos para evitar las consecuencias asociadas a la presencia de sustancias prioritarias peligrosas (PS).

Muchos países han establecido leyes para controlar los niveles residuales máximos (MLRs) para fungicidas en frutas, así como los niveles máximos de contaminantes (MCL) para fungicidas en aguas residuales (*J. Araña et al., 2014*).

Los MCL regulados en muchos países, normalmente se establecen en 0.05 mg/l. Se ha informado que el IMZ no es biodegradable y es resistente a los tratamientos convencionales de aguas residuales con base biológica (*Dunia E. Santiago et al., 2017*).

La Directiva Marco del Agua lanzada por la Comisión Europea tiene la intención de mejorar y mantener un buen estado químico para los cuerpos de agua (aguas superficiales y subterráneas) en Europa, para establecer límites para ciertos contaminantes químicos, sustancias prioritarias que no deben exceder los Estándares de Calidad Ambiental (EQS) de la *Directiva, 2013/39/UE*.

Estas PS pueden causar daños al medio ambiente acuático, ya sea a través de la toxicidad aguda o crónica o a la acumulación en el ecosistema o cadena alimentaria, y, en consecuencia, a la salud humana (*Directiva, 2013*).

Muchos de estos PS y CE se han encontrado en cuerpos de agua en concentraciones de hasta mg/l (conocidos como microcontaminantes, MP) y se originan a partir de efluentes de industrias, hogares y hospitales, lixiviados de vertederos o escorrentías de agricultura y ganadería (*Barbosa et al., 2016; Jurado et al., 2012*).

A pesar de ser cuantificados en concentraciones generalmente muy bajas, a menudo más bajas que las que causan toxicidad directa, los MP pueden tener más efectos a largo plazo de lo que se pensaba anteriormente (*Joana F.J.R. Pesqueira et al., 2020*).

3.3.1. Listado prioritario de contaminantes emergentes

La *Directiva 2013/39/UE* condujo a la creación de una lista de vigilancia de PS, que actualmente no se monitorean rutinariamente pero que pueden presentar un riesgo significativo debido a los posibles efectos toxicológicos cuando están presentes en cuerpos de agua.

LISTA DE SUSTANCIAS PRIORITARIAS EN EL ÁMBITO DE LA POLÍTICA DE AGUAS

Número	Nº CAS (1)	Nº UE (2)	Nombre de la sustancia prioritaria (3)	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alacloro	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antraceno	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benceno	
(5)	No aplicable	No aplicable	Difeniléteres bromados	X (4)
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmio y sus compuestos	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Cloroalcanos, C ₁₀₋₁₃	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorfenvinfós	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Clorpirifós (Clorpirifós-etilo)	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP)	X
(13)	330-54-1	206-354-4	Diurón	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfán	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranteno	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenceno	X

“Fig. 1: Listado de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (*Directiva 2013/39/UE*).”

(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-168-9	Hexaclorociclohexano	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturón	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomo y sus compuestos	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercurio y sus compuestos	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naftaleno	
(23)	7440-02-0	231-111-4	Níquel y sus compuestos	
(24)	No aplicable	No aplicable	Nonilfenoles	X (9)
(25)	No aplicable	No aplicable	Octilfenoles (9)	
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentaclorobenceno	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaclorofenol	
(28)	No aplicable	No aplicable	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (9)	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina	
(30)	No aplicable	No aplicable	Compuestos de tributilestaño	X (9)

“Fig. 2: Listado de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (Directiva 2013/39/UE).”

Número	Nº CAS (1)	Nº UE (2)	Nombre de la sustancia prioritaria (3)	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobencenos	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (cloroformo)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina	X
(34)	115-32-2	204-082-0	Dicofol	X
(35)	1763-23-1	217-179-8	Ácido perfluoro-octano-sulfónico y sus derivados (PFOS)	X
(36)	124495-18-7	No aplicable	Quinoxifeno	X
(37)	No aplicable	No aplicable	Dioxinas y compuestos similares	X (9)
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aclonifeno	
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifenox	
(40)	28159-98-0	248-872-3	Cibutrina	
(41)	52315-07-8	257-842-9	Cipermetrina (10)	
(42)	62-73-7	200-547-7	Diclorvós	
(43)	No aplicable	No aplicable	Hexabromociclododecanos (HBCDD)	X (11)
(44)	76-44-8/ 1024-57-3	200-962-3/ 213-831-0	Heptacloro y epóxido de heptacloro	X
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutrina	

“Fig. 3: Listado de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas (Directiva 2013/39/UE).”

“(1) CAS: Servicio de resúmenes químicos (Chemical Abstracts Service).”

“(2) Número UE: Número de registro del Catálogo Europeo de Sustancias Químicas Comercializadas (EINECS) o de la Lista Europea de Sustancias Químicas Notificadas (ELINCS).”

“(3) Cuando se hayan seleccionado grupos de sustancias, a menos que estén explícitamente señalados, determinados representantes típicos se definen en el contexto de la fijación de normas de calidad ambiental.”

“(4) Solo los compuestos tetra, penta, hexa y heptabromodifeniléter.”

(5) Nonilfenol, con inclusión de los isómeros 4-nonilfenol y 4- nonilfenol (ramificado).

“(6) Octilfenol, con inclusión del isómero 4-(1,1',3,3'-tetrametilbutil) fenol.”

“(7) Con inclusión de benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno y con exclusión del antraceno, fluoranteno y naftaleno, que figuran por separado.”

“(8) Con inclusión del catión de tributilestaño.”

“(11) Se refiere a las sustancias 1,3,5,7,9,11-hexabromociclododecano, 1,2,5,6,9,10-hexabromociclododecano, α -hexabromociclododecano, β -hexabromociclododecano y γ -hexabromociclododecano.”

También se lanzó la primera lista de vigilancia de productos químicos, que incluía varios productos farmacéuticos, con el objetivo de recopilar datos de seguimiento pertinentes para apoyar futuras decisiones sobre su inclusión en la lista de PS ([Decisión 2015/495/UE, 2015](#)).

Lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión, de conformidad con el artículo 8 ter de la Directiva 2008/105/CE

Nombre de la sustancia/grupo de sustancias	Nº CAS (1)	Nº UE (2)	Método analítico indicativo (3) (4) (5)	Límite máximo aceptable de detección del método (mg/l)
17-alfa-Etinilestradiol (EE2)	57-63-6	200-342-2	SPE-LC-MS-MS en grandes volúmenes	0,035
17-beta-Estradiol (E2), estrona (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE-LC-MS-MS	0,4
Diclofenaco	15307-86-5	239-348-5	SPE-LC-MS-MS	10
2,6-di- <i>tert</i> -Butil-4-metilfenol	128-37-0	204-881-4	SPE-GC-MS	3 160
4-Metoxicinamato de 2-etilhexilo	5466-77-3	226-775-7	SPE-LC-MS-MS o GC-MS	6 000
Antibióticos macrólidos (6)			SPE-LC-MS-MS	90
Metiocarb	2032-65-7	217-991-2	SPE-LC-MS-MS o GC-MS	10
Neonicotinoides (7)			SPE-LC-MS-MS	9
Oxadiazón	19666-30-9	243-215-7	LLE/SPE-GC-MS	88
Triatato	2303-17-5	218-962-7	LLE/SPE-GC-MS o LC-MS-MS	670

Fig. 4: Lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión, de conformidad con el artículo 8 ter de la [Directiva 2008/105/CE](#).

“3) Para garantizar la comparabilidad de los resultados de los diferentes Estados miembros, todas las sustancias serán objeto de seguimiento en toda muestra de agua.”

“(4) Métodos de extracción: LLE — extracción líquido-líquido, SPE — extracción en fase sólida.”

“Métodos analíticos: GC-MS — cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, LC-MS-MS — cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem con triple cuadrupolo.”

“(5) Para el seguimiento del 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo en las partículas en suspensión (SPM) o los sedimentos (tamaño < 63 µm), se impone el siguiente método analítico: SLE (extracción sólido-líquido) — GC-MS, con un límite máximo de detección de 0,2 mg/kg.”

“(6) Eritromicina, claritromicina, azitromicina.”

“(7) Imidacloprid, tiacloprid, tiametoxam, clotianidina, acetamiprid.”

La lista fue revisada y actualizada por la [Decisión 2018/840/UE](#), y se agregaron tres sustancias, el insecticida Metaflumizona y los antibióticos Amoxicilina y Ciprofloxacina. La inclusión de estos antibióticos también fue una estrategia para mejorar el conocimiento de los antimicrobianos y la resistencia a los antimicrobianos en el medio ambiente.

La actualización también dio lugar a la eliminación de cuatro sustancias, ya que se consideró que existen suficientes datos de seguimiento para ellas (Triatato, Oxadiazón, 2,6-ditert-butil-4-metilfenol y Diclofenaco), así como una quinta sustancia, 2-etilhexil 4-metoxicinamato, que fue eliminado de la lista ya que su concentración en sedimentos es de mayor importancia y ya existen datos de monitoreo para el agua ([Decisión, 2018](#)).

Lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión, de conformidad con el artículo 8 ter de la Directiva 2008/105/CE

Nombre de la sustancia/grupo de sustancias	N.º CAS (1)	N.º UE (2)	Método analítico indicativo (3) (4)	Límite máximo aceptable de detección del método (ng/l)
17-alfa-etinilestradiol (EE2)	57-63-6	200-342-2	SPE, LC-MS-MS en grandes volúmenes	0,035
17-beta-estradiol (E2), estrona (E1)	50-28-2, 53-16-7	200-023-8	SPE, LC-MS-MS	0,4
Antibióticos macrólidos (5)			SPE, LC-MS-MS	19
Metiocarb	2032-65-7	217-991-2	SPE, LC-MS-MS o GC-MS	2
Neonicotinoides (6)			SPE, LC-MS-MS	8,3
Metaflumizona	139968-49-3	604-167-6	LLE, LC-MS-MS o SPE, LC-MS-MS	65
Amoxicilina	26787-78-0	248-003-8	SPE, LC-MS-MS	78
Ciprofloxacina	85721-33-1	617-751-0	SPE, LC-MS-MS	89

Fig. 5: Lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión, de conformidad con el artículo 8 ter de la [Directiva 2008/105/CE](#).

3.4. Estado de la cuestión

Debido a la diversidad de contaminantes presentes en los cuerpos acuáticos, la regeneración del agua puede ser una ardua tarea. Esto se debe a que los tratamientos no son capaces de eliminar por completo los contaminantes del agua, ocasionándole al ecosistema y por consecuencia a los seres humanos diversos problemas. A continuación, se van a enumerar los principales contaminantes o problemas encontrados en los cuerpos acuáticos:

3.4.1. Pesticidas

Comienzo hablando de los pesticidas proporcionando sobre ellos, una definición, tipos, características de adsorción, difusión, tiempo de vida:

- *“Un pesticida es cualquier agente químico o biológico, o una mezcla de una sustancia que se aplica con la intención de evitar, disminuir, resistir o destruir cualquier maleza o plaga perjudiciales para los cultivos beneficiosos (Arias-Estévez et al., 2008; Foo y Hameed 2010). “*

“Narrow spectrum” son pesticidas que sólo actúan sobre la plaga deseada, mientras que la mayoría de los herbicidas son de amplio rango, es decir, que no sólo atacan a la plaga especificada, sino que también eliminan varios organismos benignos en el entorno circundante de la plaga objetivo (Bourgeois et al., 2012).

“Los plaguicidas que se lixivian en el suelo dependen en gran medida de su tipo y concentración, los pesticidas polares y menos solubles muestran un fenómeno de baja adsorción, lo que resulta en más lixiviación (Khan y Brown 2016; Ahmad et al.2014).”

Los residuos de pesticidas pueden disiparse relativamente rápido durante el período previo a la cosecha en ambientes severos, como la luz solar intensa y las fuertes lluvias. Sin embargo, la vida media de los pesticidas que se aplican durante los tratamientos postcosecha puede ser mucho más prolongada debido al frío y a las condiciones de almacenamiento moderadas (Wenqing Jiang et al., 2019).

3.4.1.2. Herbicidas de fenilurea

“Los herbicidas de fenilurea (PUH) se comercializan desde hace más de 50 años (Giacomazzi y Cochet 2004; Green y Young 2006; Baskeyfield et al. 2011). Muy a menudo, se utilizan para el control de malezas antes o después de la emergencia en diversas áreas cultivadas y viñedos (Chhokar et al. 2008; Wang et al. 2015), también en áreas no cultivadas como carreteras, vías férreas y hogares (Sørensen et al. 2003; Giacomazzi y Cochet 2004; Silkina et al. 2009).”

Además de los PUH, algunos de sus metabolitos como la N-(3,4-diclorofenil) urea (DCPU), N-(3,4-diclorofenil)-N-metilurea (DCPMU) y 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA) también se han encontrado en efluentes naturales. Se ha investigado que algunos de sus metabolitos son mucho más peligrosos para los organismos a los que no van destinados que a los propios PUH (*Eriksson et al. 2007*).

3.4.1.3. Triazoles

Para acabar de introducir los fungicidas más encontrados en los diferentes cuerpos acuáticos, se va a definir lo que es un triazol, sus usos, como ejerce su poder antifúngico y los efectos que este tiene sobre las personas.

Los triazoles son una clase de compuestos sistémicos constituidos por 1,2,4-triazol molecular, son ampliamente utilizados para prevenir y tratar una variedad de enfermedades fúngicas en frutas, verduras, legumbres y cultivos de granos en la agricultura (*Zhaokun Wang et al., 2018*).

El efecto antifúngico de los triazoles se debe a la inhibición de la biosíntesis de ergosterol, interfiriendo con la formación de la pared celular de hongos. Atribuido a su excelente actividad antifúngica y relacionado con el riesgo de resistencia, los triazoles se han convertido en la clase más importante de fungicidas y actualmente comprenden alrededor de 25 agroquímicos en todo el mundo (*Zhaokun Wang et al., 2018*).

Sin embargo, el gran consumo de triazoles también produce efectos en los seres humanos y la vida silvestre, porque inhiben el citocromo P450, una enzima implicada en la biosíntesis de hormonas esteroides, siendo capaz de perturbar el equilibrio de andrógenos y estrógenos. Además, la alta estabilidad química y fotoquímica y baja biodegradabilidad de los triazoles, los hace persistentes y se acumulan en el medio ambiente. En consecuencia, los fungicidas de triazol se han considerado peligrosos para el medio ambiente y la salud humana (*Zhaokun Wang et al., 2018*).

3.4.2. Productos farmacéuticos

La presencia de productos farmacéuticos en los cuerpos acuáticos es muy común, esto se debe a que en nuestra sociedad está muy extendido el uso de diversos medicamentos para tratar distintas dolencias que puedan afectar al ser humano.

Entre ellos, la presencia de paracetamol (PRC) en ambientes acuáticos es la más destacada porque se usa en todo el mundo como analgésico y antipirético para aliviar o tratar el dolor moderado a intenso (*Rodriguez-Narvaez et al., 2017*).

En este sentido, el PRC se introduce en diferentes esferas del medio ambiente a través de numerosas rutas y finalmente presenta efectos peligrosos para los organismos vivos en la exposición. Según los estudios de epidemiología y ecotoxicología, los niveles elevados de paracetamol pueden conducir a riesgos hepatotóxicos en animales y humanos expuestos (*Hai Nguyen Tran et al., 2020*).

El PRC puede bioacumularse y ejercer múltiples efectos tóxicos, resultando en necrosis y muerte celular, está claro que el PRC es el culpable de numerosas enfermedades y morbilidad en nuestra sociedad. Por ello, la eliminación de los medicamentos caducados y el PRC mal metabolizado en diferentes entornos de receptores ha generado numerosas preocupaciones toxicológicas (*Nunes et al., 2014; Nunes et al., 2017*).

3.4.3. Presencia de drogas

Las drogas ilícitas pueden causar un riesgo potencial para los organismos acuáticos y la salud humana cuando entran en el medio acuático natural. Los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas son la principal fuente de drogas ilícitas en las aguas superficiales. La eficacia de la eliminación de las drogas ilícitas varía de un compuesto a otro en las plantas de tratamiento de aguas residuales (*Yanghui Deng et al., 2020*).

La tasa de eliminación de la anfetamina (AMP) y la cocaína (COC) era superior al 90%, mientras que la eficiencia de eliminación de la 3,4-metilendioximetanfetamina (MDMA) o la metanfetamina (METH) era inferior al 50%. La mayoría de las drogas ilícitas no pueden eliminar completamente en las plantas de tratamiento de aguas residuales tradicionales (*Yanghui Deng et al., 2020*).

3.4.4. Plásticos y productos/residuos industriales

A continuación, voy a hablar de contaminantes que reflejan el momento actual que vive nuestra sociedad, ya que el agua es un espejo en el que se pueden consultar, las acciones que a diario toman los seres humanos.

En las últimas décadas, los compuestos de polímeros a base de petróleo, también llamados plásticos, han controlado los mercados de automóviles, materiales de construcción, textiles, artículos deportivos, envases y otros mercados de productos de consumo. Tienen un costo relativamente bajo y buenas propiedades como peso ligero, trabajabilidad, baja reactividad química, resistencia a la humedad y capacidad de amortiguación del sonido (*Federico Isaza-Pérez et al., 2020*).

Además de la muerte de la vida silvestre marina debido a la ingesta de plásticos, actualmente en estudio, los efectos tóxicos se derivan de las aguas residuales, como los bifenilos policlorados y las dioxinas, que pueden ingresar en la cadena trófica de los humanos (*Engler 2012*).

El bisfenol A (BPA) se produce anualmente en grandes cantidades, se ha utilizado durante más de 50 años en diferentes industrias, y se ha detectado en residuos, aguas residuales, aguas superficiales y potables, ambientes terrestres y marinos, así como en seres humanos (*Izabel Jales Ferreira et al., 2018*).

Estudios toxicológicos han revelado que el BPA es un EDC, capaz de inducir efectos relacionados con las hormonas, incluyendo el desarrollo alterado de la glándula mamaria peripúbera en ratones, la pubertad temprana en las hembras, y la feminización en los machos, y sus metabolitos han demostrado toxicidad xenoestrogénica cuando se administra a peces medaka japoneses (*Tisler et al., 2016*).

Los tintes tienden a contaminar el sistema acuático, pueden ser cancerígenos, difíciles de degradar usando métodos biológicos y dar un color indeseable al agua (*Crini et al. 2019a; Dawodu et al. 2019; Xu et al. 2020*).

Los tintes liberados por los efluentes industriales en los cuerpos de agua, como estanques, lagos y ríos, impiden la penetración de la radiación natural en la base del agua. Esto afecta significativamente la fotosíntesis de las plantas, causando condiciones anaeróbicas acuáticas indeseables (*Ali et al. 2018a; Mashkoor et al. 2020*).

Otros contaminantes que no son tan comunes como los mencionados anteriormente, pero que siguen estando en el ámbito de los productos o residuos industriales que contaminan el agua, son los siguientes:

Los residuos de placas de circuito impreso (WPCB), el componente central de los desechos electrónicos, se produce en gran medida. Los WPCB generalmente se pueden dividir en partes metálicas y no metálicas (*Ruan et al., 2015*).

Los WPCB consisten en aproximadamente un 70% de materiales no metálicos, incluidas muchas sustancias nocivas como los retardantes de llama bromados (BFR) (*Hadi et al., 2015*).

Las sustancias tóxicas y nocivas, como los retardantes de llama bromados y los metales pesados, pueden causar una grave contaminación del suelo, el agua y el aire (*Huang et al., 2019*).

Por otro lado, los materiales no metálicos en los WPCB generalmente juegan un papel de soporte y aislamiento, se componen de materiales con buena estabilidad térmica después de un tratamiento químico específico (*Ruijun Qiu et al., 2020*).

3.4.5. Aguas residuales procedentes de la industria de almazaras

En la industria del aceite de oliva, la eliminación de las aguas residuales de las almazaras (OMW) constituye una preocupación ambiental en los países mediterráneos, que producen el 97% del aceite de oliva total en todo el mundo.

El efecto contaminante de los sedimentos de aguas residuales de almazara se atribuye principalmente a su alto contenido en sustancias aromáticas como taninos y compuestos fenólicos, responsables de los efectos antimicrobianos y la fitotoxicidad de OMW (*Babić et al., 2019*).

La extracción de aceite de oliva genera gran cantidad de desechos en las sucesivas etapas de remoción de hojas, lavado de aceitunas, triturado, batido y separación del aceite (*J.A. Sáez et al., 2020*).

Sin embargo, algunos estudios han documentado que el almacenamiento a largo plazo de efluentes de OMW conduce a ser transformados en sedimentos o lodos tóxicos parcialmente secos, en los que los compuestos potencialmente tóxicos se concentran juntos a materia orgánica que se vuelve más recalcitrante (*Kavvadias et al., 2017*).

Otro inconveniente de este método de gestión es la necesidad de grandes áreas para albergar los estanques de evaporación. Además, varios estudios han reportado otros problemas como la liberación de olores desagradables, la proliferación de insectos (mosquitos), infiltraciones que pueden llevar a la contaminación del suelo y las aguas subterráneas, inhibición del crecimiento de las plantas, así como serios riesgos para la vida silvestre (*Komnitas et al., 2016*).

3.5. Métodos de eliminación

En la actualidad, existen multitud de métodos de eliminación de contaminantes. Muchos de ellos se llevan utilizando décadas y otros son más novedosos, unos son más efectivos para eliminar ciertos CE y otros para deshacerse de materia orgánica, lodos, etc.

El caso es que, debido a la presencia de los contaminantes emergentes existen ciertas técnicas que no son eficientes a la hora de eliminarlos y se deben tratar de nuevo con otras técnicas para que el tratamiento sea eficiente. A continuación, se van a enumerar las técnicas más utilizadas a la hora de tratar las aguas residuales, así como sus características, usos, costes, ventajas, inconvenientes, combinación con otras técnicas, capacidad de degradación de contaminantes.

3.5.1. Métodos físico-químicos

- La tecnología de membranas es un tratamiento físico, donde la solución problema se filtra reteniendo los contaminantes en la membrana. Varias características de filtración como son el tamaño de poro, hidrofobicidad y carga superficial, determinan los contaminantes que se eliminarán.

La presión hidrostática juega un papel clave en los procesos de membrana, debido a que permite que el agua y el bajo peso molecular pasen a través de la membrana reteniendo las partículas suspendidas y los solutos de alto peso molecular. Según el tamaño de los poros y los tipos de membrana, los procesos de membrana se pueden clasificar en: Microfiltración (MF), Nanofiltración (NF), Ultrafiltración (UF) y Ósmosis inversa (RO) (*Kiran Dhangar et al., 2020*).

En comparación con las técnicas convencionales de separación de aguas residuales, las principales ventajas de las membranas cerámicas son su alta eficiencia de remoción de aceite, calidad estable del efluente, espacio reducido, operación simple, regeneración eficiente de la membrana y excelente estabilidad térmica, química y mecánica, que las convierte en un candidato líder para la eliminación eficaz de aceite y purificación de agua (*Chen et al., 2016; Sun et al., 2018; Samaei et al., 2018*).

Sin embargo, la aplicación de membranas cerámicas se ha visto severamente restringida por su alto costo, que se debe a la rareza de los materiales de partida (como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 y sus óxidos compuestos), aditivos de sinterización, y la complejidad del procedimiento de sinterización (*Fang et al., 2013; Wei et al., 2016*).

“En las dos últimas décadas, el proceso de membrana como tratamiento terciario, especialmente las técnicas de NF y RO, se ha aplicado ampliamente en el tratamiento de las aguas residuales municipales para la recuperación de efluentes de aguas residuales, lo que se atribuye a su sencillo diseño y fácil funcionamiento en comparación con los procesos de separación convencionales (Balannec et al., 2005; Bunani et al., 2013; García et al., 2013; Radjenović et al., 2008).”

Estas son algunas de las técnicas más utilizadas en cuanto a filtración se refiere, siendo la mayoría muy similares entre ellas:

- Micro/Ultrafiltración, Ventajas:

- (i) Efectivo para la eliminación de patógenos.
- (ii) Indicado principalmente para la eliminación de metales pesados.

Inconvenientes:

- (i) Debido al mayor tamaño poroso, parcialmente eficaz para la eliminación de CE.
- (ii) Alto coste operativo.

“Referencias: McArdle et al., 2011.”

“Sin embargo, la eficiencia de eliminación por UF depende del tipo de membrana y el tipo de contaminantes. Por ejemplo, UF mostró una alta eficiencia para derivados hormonales seleccionados (diclofenaco, E1, E2, EE2, ketoprofeno) y poca eficiencia para ésteres de ftalato menos polares (Zhang et al., 2011; McCloskey et al., 2010; Sutzkover-Gutman et al., 2010; Melo-Guimarães et al., 2013).”

- Nanofiltración, Ventajas:

(i) Efectivo para el tratamiento de aguas residuales y salinas.

(ii) Los pesticidas y colorantes se pueden eliminar.

Inconvenientes:

(i) Alto requerimiento de energía, ensuciamiento de la membrana y eliminación de materiales desechados.

(i) Menos eficaz en la eliminación de productos farmacéuticos.

“Referencias: Zgheib et al., 2011, Nikolaou 2013.”

Muchas veces, NF obtuvo una mayor eficiencia de eliminación que UF para algunos de los siguientes contaminantes emergentes (ketorolaco trometamina, cafeína) (*Acero et al., 2015*).

- Osmosis inversa, Ventajas:

(i) Efectivo para el tratamiento de aguas residuales y salinas.

(ii) Efectivo en la eliminación de PPCP y EDC.

Inconvenientes:

(i) Alto requerimiento de energía, ensuciamiento de la membrana y eliminación de materiales desechados.

(ii) El agua tratada puede ser de naturaleza corrosiva.

(iii) Menos eficaz en la eliminación de productos farmacéuticos.

“Referencias: McArdle et al., 2011, Zgheib et al., 2011, Nikolaou 2013.”

- Tratamiento electroquímico, Características y ventajas:

(i) Implica técnicas eficientes tales como electroflotación, electrodeposición y electrocoagulación.

(ii) Eficaz debido a la participación de mecanismos de adsorción, coagulación, reducción y oxidación en el proceso de eliminación.

(iii) No requiere la adición de productos químicos, reduciendo así la contaminación química secundaria.

(iv) Bastante ecológico debido a la producción de una menor cantidad de lodo en comparación con la coagulación.

(v) Selectividad media de contaminantes.

Inconvenientes:

- (i) Muy costoso debido al alto coste de capital inicial, el gran requerimiento de suministro de energía o los costes operativos.
- (ii) Algunos de los procesos están asociados con la generación de hidrógeno.
- (iii) Implica filtración para el tratamiento de flóculos producidos, lo que aumenta el coste.
- (iv) Requiere personal calificado.

“Referencias: Chen (2004), Al-Shannag et al. (2015), Widhiastuti et al. (2018), Zambrano y Min (2020).”

• Coagulación-floculación, Características y ventajas:

- (i) Muy eficaz en el tratamiento de sólidos en suspensión y coloides hidrófobos.
- (ii) Capaz de inactivación bacteriana.
- (iii) Características de deshidratación y sedimentación de lodos muy eficientes.

Inconvenientes:

- (i) No es eficiente para la eliminación de metales pesados del agua.
- (ii) Asociado con un alto coste operativo debido a la gran cantidad de productos químicos utilizados.
- (iii) Genera una gran cantidad de flóculos que requieren tratamientos con otras técnicas.

“Referencias: El-Samrani et al. (2008), Gautam et al. (2014), Tang et al. (2016), Teh et al. (2016).”

• Precipitación química, Características y ventajas:

- (i) Proceso económico.
- (ii) Muy simple de operar.
- (iii) Capacidad de descontaminar la mayoría de los contaminantes.

Inconvenientes:

- (i) A veces requiere la adición de otros productos químicos para mejorar la eficiencia.
- (ii) Genera grandes volúmenes de lodo de baja densidad, causando problemas de eliminación y desagüe.
- (iii) Alto coste involucrado en el mantenimiento y disposición de lodos.
- (iv) Puede necesitar emplear otras técnicas de tratamiento en el manejo de lodos.

“Referencias: [Xanthopoulos et al. \(2017\)](#), [Balladares et al. \(2018\)](#), [Vardhan et al. \(2019\)](#).”

- Flotación, Características y ventajas:

- (i) Simplicidad de proceso.
- (ii) Rendimiento de separación rápido y bueno.
- (iii) Aplicabilidad a una amplia gama de contaminantes.
- (iv) Selectividad de contaminantes.
- (v) Produce solo un pequeño volumen de lodo de alta densidad, lo que permite una fácil deshidratación.

Inconvenientes:

- (i) Asociado con costes muy altos de operación y mantenimiento.
- (ii) Requiere un alto coste de capital inicial.
- (iii) Puede ser ineficaz a ciertas concentraciones de contaminantes.

“Referencias: [Rubio et al. \(2002\)](#), [Mohammed et al. \(2013\)](#), [Kyzas y Matis \(2018\)](#).”

- Intercambio iónico, Características y ventajas:

- (i) Eliminación rápida y eficiente de contaminantes.
- (ii) Fácil regeneración y reutilización.

Inconvenientes:

- (i) La aplicación principal es para la eliminación de metales y está limitada en la eliminación de otros contaminantes.
- (ii) Los productos químicos utilizados para la regeneración de resinas producen contaminantes secundarios.
- (iii) Requiere una gran cantidad de resinas a baja concentración de contaminantes en un gran volumen de agua.
- (iv) Alto coste inicial y operativo.

“Referencias: [Shaidan et al. \(2012\)](#), [Edehali y Pehlivan \(2016\)](#), [Abbasi et al. \(2018\)](#), [Lalmi et al. \(2018\)](#), [Vardhan et al. \(2019\)](#).”

- Extracción solvente, Características y ventajas:
 - (i) Se puede aplicar en procesos a gran escala que impliquen una alta carga contaminante.
 - (ii) Operaciones fáciles de extracción y despojo.
 - (iii) Reciclabilidad del extracto.
 - (iv) Buena selectividad y eficiencia para la eliminación de ciertos contaminantes, como metales pesados y fenol.

Inconvenientes:

- (i) Se requiere un alto coste de capital.
- (ii) A veces utiliza solventes tóxicos y grandes volúmenes de extractores orgánicos.
- (iii) No económico para concentraciones de contaminantes inferiores a 0,5 g/L.

“Referencias: *Mansur (2011), Crini y Lichtfouse (2019).*”

- Degradación fotocatalítica, Características y ventajas:
 - (i) Genera subproductos menos dañinos.
 - (ii) Muy eficiente para la degradación de colorantes y contaminantes orgánicos.
 - (iii) Eliminación simultánea de contaminantes.
 - (iv) Simplicidad de proceso.

Inconvenientes:

- (i) Requiere una larga duración.
- (ii) Altos costes iniciales y operativos.
- (iii) Aplicación limitada a contaminantes no orgánicos.
- (iv) A veces requiere la combinación de otras técnicas de tratamiento.

“Referencias: *Barakat (2011), Teixeira et al. (2016), Crini y Lichtfouse (2019), Kiwaan et al. (2020), Onkani et al. (2020).*”

3.5.2. Procesos de oxidación avanzada

- “Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP) implican la generación de potentes oxidantes de radicales hidroxilos ($\text{OH}\bullet$), que actúan como un oxidante no específico que conduce a la mineralización, u oxidación parcial de varios compuestos orgánicos disueltos en agua (*Elsa López-Loveira et al., 2016.*)”

Estos radicales hidroxilos pueden ser producidos por diferentes procesos como Fenton, foto-Fenton, UVC-H₂O₂, TiO₂-fotocatálisis y otros procesos relacionados (*Malato et al. 2009; Soon y Hameed 2011*).

➤ Procesos avanzados de oxidación, Ventajas:

(i) Alta eficiencia de eliminación para una amplia gama de CE, incluidos PPCP y pesticidas.

(ii) Degrada los contaminantes en un periodo de tiempo corto.

Inconvenientes:

(i) Altos requerimientos de energía, costes operativos y de mantenimiento.

(ii) Se forman subproductos de desinfección tóxica.

(iii) Los captadores de radicales pueden interferir durante el proceso.

“Referencias: Zgheib et al., 2011, Nikolaou 2013, Comber et al., 2015, Chen et al., 2016, Daigger et al., 2011, Kasprzyk-Hordern et al., 2009, McGrane 2016, Matos et al., 2015.”

También se han aplicado para disminuir la Demanda Química de Oxígeno (DQO) en aguas con un alto contenido de materia orgánica a niveles aceptables, el consumo de los productos químicos necesarios puede ser muy alto y los resultados del tratamiento no ser eficientes. En el caso de no obtener un resultado óptimo, la combinación de AOP con tratamiento biológico puede ayudar a disminuir los costes.

“Varios estudios mostraron que las AOP son eficaces para degradar IMZ, tanto en bajas (g/L) como en altas concentraciones (mg/L) (Jiménez et al., 2015; Santiago et al., 2013).”

Una vez explicado en qué consisten los AOP y las diferentes técnicas que los constituyen, se van a definir algunas de las técnicas más utilizadas. Debido a que no siempre se realizan los mismos AOP si no que varían dependiendo del tipo de agua que tengan que tratar.

La inactivación de bacterias y la eliminación de contaminantes por TiO₂ implican diferentes mecanismos y especies reactivas, tales como radicales hidroxilos (OH•), aniones radicales de superóxido (•O⁻) y/o radicales de hidroperóxido (•OOH) y especies reactivas de fotosensibilizadores. Por lo general, la eficiencia del tratamiento del agua con TiO₂ se evalúa con respecto a diferentes contaminantes y microorganismos patógenos (*Izabel Jales Ferreira et al., 2018*).

➤ Fotocatálisis (TiO₂), Ventajas:

(i) Degrada los contaminantes orgánicos persistentes.

(ii) El uso de catalizador mejora la velocidad de reacción.

(iii) El catalizador de TiO₂ tiene bajo costo, estabilidad química y fácil recuperación.

Inconvenientes:

- (i) Grandes volúmenes de aguas residuales son difíciles de tratar.
- (ii) Las lámparas UV artificiales y la electricidad aumentan el coste total del proceso.
- (iii) Las partículas fotocatalíticas en suspensión de lodo son difíciles de separar y reutilizar.

“Referencias: [Gasperi et al., 2014.](#)”

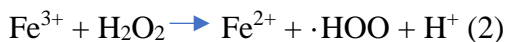
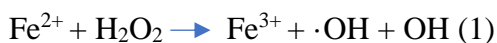
“En este sentido, se ha demostrado que el TiO_2 es capaz de dañar bacterias a niveles intracelulares y extracelulares, como *Staphylococcus aureus* resistente a la metilicina, *Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli* ([Carbajo et al., 2016](#); [Guo et al., 2013](#); [Tallo'sy et al., 2016](#)).”

También se demostró que la eliminación de IMZ en las aguas residuales agroindustriales era factible mediante fotocatalisis heterogénea con TiO_2 solo bajo ciertas condiciones porque la presencia de iones inorgánicos y bacterias en el efluente del agua puede dificultar en gran medida este proceso ([Dunja E. Santiago et al., 2017](#)).

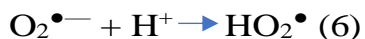
A continuación, voy a entrar en detalle en el proceso Fenton y foto-Fenton, explicando poco a poco los compuestos mayoritarios, así como sus reacciones y condiciones prioritarias, para que se entienda todo el proceso.

En la reacción de Fenton, el Fe (II) y el Peróxido de hidrógeno reaccionan para formar radicales hidroxilos (reacción 1). El Fe (III) producido en la reacción 1 puede reducirse por reacción con un exceso de H_2O_2 a Fe (II) y esto generaría más radicales (reacción 2). Sin embargo, la velocidad de reacción para la reacción 2 es muy pequeña.

En presencia de luz UV, el Fe (III) producido en la reacción 1 se foto-reduce a Fe (II) (reacciones 3 y 4), dando más radicales libres. Este es el llamado proceso de foto-Fenton.



En las reacciones basadas en Fenton, las concentraciones necesarias de Fe (II) y H_2O_2 varían como resultado de la concentración de materia orgánica a tratar. Por ejemplo, se sabe que el proceso aumenta la eficiencia con una mayor adición de H_2O_2 , pero el exceso de H_2O_2 conduce a la recombinación de radicales hidroxilos y a la descomposición de H_2O_2 para dar agua, como se muestra en las reacciones 5–8.



Por lo tanto, la concentración de reactivos de Fenton debe optimizarse en consecuencia, para maximizar la eficiencia del proceso y minimizar el consumo de reactivos.

“Referencias: [Dunia E. Santiago et al., 2017.](#)”

➤ Fenton y foto-Fenton, Ventajas:

- (i) Efectivo para degradar y mineralizar los contaminantes emergentes.
- (ii) La luz ultravioleta se puede evitar utilizando la luz solar.

Inconvenientes:

- (i) La reducción de radicales $\text{OH}\bullet$ afecta a la formación de complejos de cloro y sulfato-Fe (III) en presencia de iones de cloruro y sulfato.

“Referencias: [McArdle et al., 2011](#), [Rippy et al., 2016](#), [Yan et al., 2015.](#)”

Se ha informado que la aplicación de procesos de Fenton en la degradación de imazalil en diferentes matrices de agua y en diferentes concentraciones da resultados satisfactorios ([Dunia E. Santiago et al., 2017](#)).

- El ozono, un oxidante poderoso, es muy selectivo y prefiere atacar los compuestos que poseen grupos funcionales ricos en electrones, incluidos: los enlaces de carbono insaturados, el sistema aromático activado, el fenol, la anilina, la amina no protonada y los que contienen azufre ([De Vera et al., 2015](#); [Derco et al., 2015](#); [Hoigné y Bader, 1976](#); [Lee y von Gunten, 2016](#); [Tizaoui y Grima, 2011](#)).

Durante el proceso de ozonización de soluciones acuosas, la degradación de los contaminantes orgánicos se logra principalmente a través de reacciones con ozono molecular y reacciones con radicales hidroxilos ($\text{OH}\bullet$) ([Beltrán, 2004](#)).

“El radical hidroxilo, formado por la autodescomposición del ozono y las reacciones de los componentes aromáticos ricos en electrones de las materias orgánicas disueltas con el ozono, puede reaccionar de forma no selectiva con los compuestos orgánicos ([Beltrán, 2004](#); [Buffle y von Gunten, 2006](#); [Glaze et al., 1987](#); [Pocostales et al., 2010](#)).”

- Ozonización, Ventajas:

- (i) La presencia de H₂O₂ provoca una alta eliminación de los contaminantes emergentes.
- (ii) Desinfección y esterilización por algunos de los oxidantes.

Inconvenientes:

- (i) Mayores requerimientos de energía.
- (ii) Formación de subproductos oxidativos.
- (iii) Los radicales captadores pueden interferir durante el proceso.

“Referencias: [Zgheib et al., 2011](#), [Matos et al., 2015](#), [Park et al., 2015](#).”

Se informó que las reducciones de carbamazepina, diclofenaco, indometacina, sulpirida y trimetoprima fueron superiores al 95%. Mientras tanto, las degradaciones de N, N-dietil-m-toluamida (DEET) y metoprolol fueron relativamente modestas. Por el contrario, la degradación del bezafibrato apenas se logró por ozonización y se degradó solo en un 14% ([Mohamed Hussein Abdurahman et al., 2020](#)).

Del mismo modo, ([Sui et al. 2010](#)) observó una alta eficiencia de eliminación con una dosis de ozono más baja de 5 mg/L en la degradación de una amplia gama de contaminantes objetivo.

3.5.3. Métodos biológicos

El uso de un ensayo ecotoxicológico basado en hongos también puede ser útil para controlar la desintoxicación de las aguas residuales que contienen fungicidas (u otros pesticidas) en los procesos de degradación. Los enfoques biológicos para la eliminación de plaguicidas incluyen el uso de biomasa microbiana o matrices biológicamente activas ([Melissa Chan-Cheng et al., 2020](#)).

Por ello, actualmente se están utilizando cada vez más, métodos que utilizan hongos; como pueden ser, *Armillaria mellea* y *Mycena citricolor*, dos hongos bioluminiscentes naturales, en el empleo de pruebas de toxicidad, utilizando el agotamiento de la luz como un indicador de la exposición a compuestos tóxicos ([Weitz et al., 2002](#)).

Muchas son las propiedades que hacen de los hongos una excelente opción como indicadores biológicos para la detección y el seguimiento de contaminantes; exhiben una tasa de crecimiento relativamente rápida y una amplia gama de colonización de sustratos; y, por último, son fáciles de manipular ([Parry, 1998](#)).

Se ha observado que varias cepas bacterianas son eficaces en la eliminación de plaguicidas. *Pseudomonas aureofaciens*, *Pseudomonas sp.*, *Pseudomonas putida*, *Acetobacter liquefaciens*, *Sphingomonas sp.*, y *Micrococcus lylae* son algunos ejemplos de las cepas que son capaces de degradar varios herbicidas persistentes como carbofurano, fenilurea malatión, lindano y DDT (*Rathore y Nollet 2012*).

Sin embargo, ninguna de las especies mencionadas presenta la capacidad de degradación de IMZ. “*En el caso de los fungicidas, recientemente se informó que una concentración muy baja de IMZ (80 g/L) puede degradarse parcialmente por biotratamiento en un reactor de biomasa inmovilizado (Jiménez Tototzintle et al. 2015).*”

En los sistemas de tratamiento biológico el uso de hongos es una ardua tarea debido a su limitada competitividad y baja capacidad para degradar otros plaguicidas utilizados en la industria de envasado de frutas (*Perruchon et al. 2016*).

- La fitorremediación, al ser uno de los métodos más racionales desde el punto de vista medioambiental y rentable para la descontaminación y desintoxicación de ambientes contaminados con plaguicidas, es de gran interés, especialmente en forma de sistemas de humedales construidos (CWs) (*Pilon-Smits, 2005*).

- Humedales Construidos, Ventajas:

- (i) Baja demanda de energía y rentable.

- (ii) Altamente eficaz para eliminar patógenos, pesticidas, PCP y estrógenos.

Inconvenientes:

- (i) Mayor formación de sedimentos provoca problemas de atrapamiento y obstrucción de sólidos.

- (ii) Causa precipitación química y crecimiento de biopelículas.

- (iii) Depende de las estaciones y requiere gran área y tiempo.

“Referencias: *Chen et al., 2015.*”

“Estudios anteriores mostraron que las plantas de humedales desempeñan un papel importante en la eliminación de nutrientes (*Brix et al., 2002*), contaminantes orgánicos persistentes, productos farmacéuticos (*Carvalho et al., 2014*) y contaminantes orgánicos de la industria química (*Lv et al., 2013*).”

“Hasta ahora, sólo se sabe que el macrofito acuático (*Elodea nuttallii*) contribuye significativamente a la mitigación del imazalil (de 3 a 89% de eliminación) a un nivel de concentración que ronde los 93 mg/L (*Stang et al., 2013*), mientras que *Typha latifolia*, *Leersia oryzoides*, *Sparganium americanum* (*Moore et al., 2013*) y *E. nuttallii* (*Elsaesser et al., 2013*) pueden promover significativamente la eliminación de tebuconazol en CWs.”

Sin embargo, estos estudios sólo informan de eficiencias de eliminación, pero ningún estudio ha investigado la capacidad de las plantas de humedales emergentes para la toma y translocación de imazalil y tebuconazol (*Yang Zhang et al., 2016*).

Los procesos de fitorremediación y biorremediación son muy similares y se diferencian principalmente, en el uso de sistemas biológicos (microorganismos) aparte de plantas de humedales como en el caso de la fitorremediación.

- Biorremediación, Características y ventajas:

- (i) Proceso de bajo costo, utilizando sistemas biológicos (principalmente microorganismos) para la eliminación de contaminantes.

- (ii) Muy eficaz en el uso de fitorremediación y técnicas de biorremediación asistida por microbios.

- (iii) Simplicidad de proceso.

Inconvenientes:

- (i) Podría crear una contaminación microbiana desfavorable en el sistema de agua tratada.

- (ii) A veces requiere la combinación de otras técnicas de tratamiento para ser eficiente.

- (iii) Podría estar restringido para la aplicación industrial, debido a la baja generación de biomasa y al consumo de tiempo.

“Referencias: Head (1998), Ali et al. (2013b), Sarwar et al. (2017), Vardhan et al. (2019).”

Para la implementación exitosa de una estrategia de biorremediación, se requiere un estudio preliminar de las condiciones locales para identificar los contaminantes orgánicos presentes en el área afectada y la factibilidad del tratamiento elegido para biodegradarlos (*Kensa, 2011*).

“La clave para combinar adecuadamente el producto químico con la biooxidación es encontrar la concentración química adecuada y el tiempo de tratamiento químico necesario para obtener un efluente que contenga sustancias lo suficientemente biodegradables como para ser eliminadas principalmente durante la biorremediación. El tiempo óptimo está relacionado con la biodegradabilidad y toxicidad de los subproductos generados durante la oxidación química (Elsa López-Loveira et al., 2016).”

Los largos tiempos de tratamiento consumen grandes proporciones de H₂O₂ generando subproductos altamente oxidados; estos compuestos oxidados poseen un bajo rendimiento para la formación de biomasa, un hecho que puede conducir a la necesidad de introducir una fuente de carbono adicional en el sistema para apoyar el crecimiento de los microorganismos (*Elsa López-Loveira et al., 2016*).

- Lodo activado, Ventajas:

- (i) Menos capital y costes operativos comparados con tratamientos químicos.
- (ii) Tratamiento respetuoso con el medio ambiente.

Inconvenientes:

- (i) Menos eficaz para eliminar betabloqueantes y productos farmacéuticos.
- (ii) No apto cuando la carga de DQO es mayor (N4000 mg/L).

“Referencias: McArdle et al., 2011, Zgheib et al., 2011, Comber et al., 2015, Chen et al., 2016.”

- Filtros de goteo (Reactor de biofilm), Ventajas:

- (i) Baja demanda de energía y rentable.
- (ii) Tratamiento respetuoso con el medio ambiente.

Inconvenientes:

- (i) Menos rendimiento que el proceso de lodo activado.
- (ii) Necesita adaptaciones para eliminar grandes variedades de contaminantes emergentes.

“Referencias: Daigger y Boltz 2011, Kasprzyk-Hordern et al., 2009.”

- Carbón activado biológico, Ventajas:

- (i) Efectivo para la eliminación de varios contaminantes emergentes de aguas residuales.
- (ii) Elimina los subproductos desechados por ozonización o desinfección.
- (iii) No genera productos tóxicos.

Inconvenientes:

- (i) Alto coste operativo y de mantenimiento.
- (ii) Genera grandes cantidades de lodos que causan problemas de eliminación.
- (iii) Difícil de regenerar.
- (iv) El alto coste de procesamiento de lodos se agrega al coste total del proceso.

“Referencias: Zgheib et al., 2011, McGrane 2016, Matos et al., 2015, Gromaire et al., 2015.”

Las propiedades adsorptivas de los adsorbentes de carbono modificados estructuralmente y composítivamente para la eliminación de productos farmacéuticos del agua han surgido recientemente con el objetivo de ampliar las perspectivas de estos materiales.

Entre todos, ha habido un gran interés en la modificación de carbón activado (CA), biocarbón (BC) e hidrocarbón (HC) con óxidos metálicos ferromagnéticos (*Érika Sousa et al., 2020*).

- En este contexto, en los últimos diez años, se ha propuesto la magnetización de CA, BC y HC como solución adecuada para superar uno de los principales inconvenientes de los adsorbentes de carbono en polvo, es decir, su difícil recuperación y separación del agua tratada después de su uso (*Érika Sousa et al., 2020*).

Por lo tanto, las etapas de filtración o centrifugación, que se utilizan normalmente para la separación de adsorbentes no magnéticos, representan un aumento de los costos generales del tratamiento y son ineficientes en aislar el adsorbente de la muestra (formación de turbidez), por tanto, se evitan (*Yegane Badi et al., 2018*).

La separación de los adsorbentes magnéticos se puede lograr mediante la aplicación de un campo (*Yegane Badi et al., 2018*), lo que permite un fácil aislamiento, lavado y redispersión (*Mohan et al., 2014*).

- Separación magnética, Características y ventajas:

(i) Muy eficiente para la descontaminación de contaminantes magnéticos.

(ii) Altamente selectivo para contaminantes magnéticos en presencia de contaminantes no magnéticos.

(iii) Fácil de operar.

Inconvenientes:

(i) Muy limitado, ya que solo se aplica a contaminantes metálicos magnéticos.

(ii) Requiere la creación de un gran campo magnético para la atracción de contaminantes.

(iii) A veces se combina con otras técnicas de tratamiento, para ser eficiente.

“Referencias: *Ambashta y Sillanpaa (2010), Horst et al. (2016), Ko et al. (2017)*.”

“A pesar de las ventajas que ofrecen los materiales de carbono magnético (MCM), el coste total es ligeramente mayor que el de sus carbonáculos no magnéticos precursores (*Han et al., 2015*) y también su capacidad de unión hacia las sustancias farmacéuticas (u otros contaminantes) es generalmente menor (*Baghdadi et al., 2016; Lompe et al., 2018; Reguyal y Sarmah, 2018a; Wan et al., 2014*).”

- Estanques/Reactores de Algas, Ventajas:

(i) La biomasa recuperada se puede usar para fertilizar.

(ii) Suministra efluentes de alta calidad con un riesgo de toxicidad aguda insignificante debido a los contaminantes emergentes.

Inconvenientes:

(i) Menos efectivo en estaciones frías.

(ii) Menos eficaz para la degradación de EDC.

“Referencias: [Gao et al., 2015.](#)”

- Biorreactor microbiano, Ventajas:

(i) Alta eficiencia de eliminación de contaminantes emergentes y biocalcitrantes.

(ii) Menos huella de carbono.

Inconvenientes:

(i) Mayores requerimientos de energía y ensuciamiento de la membrana.

(ii) Rugosidad de la membrana y necesidad de un alto coste de aireación.

(iii) Menos eficaz en la eliminación de productos farmacéuticos.

“Referencias: [McArdle et al., 2011](#), [Zgheib et al., 2011](#), [Macci et al., 2015.](#)”

3.5.4. Ultrasonidos y su combinación con otras técnicas

- El ultrasonido es una tecnología prometedora que puede destruir o convertir contaminantes emergentes ([T. Zhang et al., 2020](#); [T. Leong et al., 2011](#)).

Muchos estudios demostraron que cuando se usa junto con la ozonización, el ultrasonido podría mejorar y acelerar el proceso de ozonización ([Mohamed Hussein Abdurahman et al., 2020](#)).

Una configuración experimental típica para el proceso híbrido es la que se muestra en la siguiente imagen:

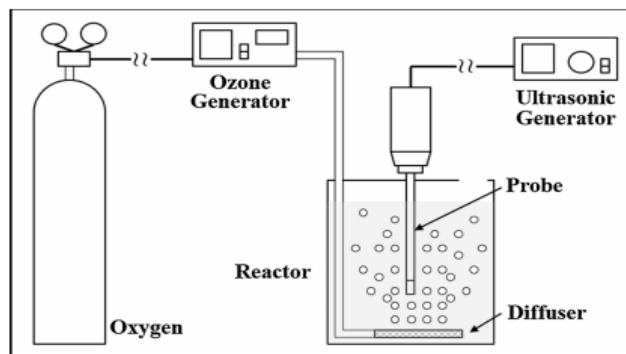


Fig. 6: Posibles vías de reacción para un sistema híbrido de ultrasonido-ozono (Mohamed Hussein Abdurahman et al., 2020).

Generalmente, consta de un solo recipiente de reacción que contiene las aguas residuales a tratar. Los ultrasonidos son generalmente suministrados por un transductor conectado a un procesador ultrasónico mientras que el burbujeo directo de ozono es posible por medio de un generador de ozono (Mohamed Hussein Abdurahman et al., 2020).

Se ha aplicado con éxito para la degradación de compuestos recalcitrantes como hormonas y derivados de hormonas, compuestos fenólicos, xenobióticos, organoclorados, pesticidas, tintes sintéticos (T. Lesko et al., 2006).

Cuando se produce cavitación acústica en solución acuosa, conduce a la formación de burbujas colapsantes. Este colapso cavitacional provoca la creación de puntos calientes en el agua con temperaturas extremadamente altas (> 4000 K) y presiones (> 500 bar) que pueden conducir a la disociación de las moléculas de agua para producir radicales libres ($H\cdot$ y $OH\cdot$) (Mohamed Hussein Abdurahman et al., 2020).

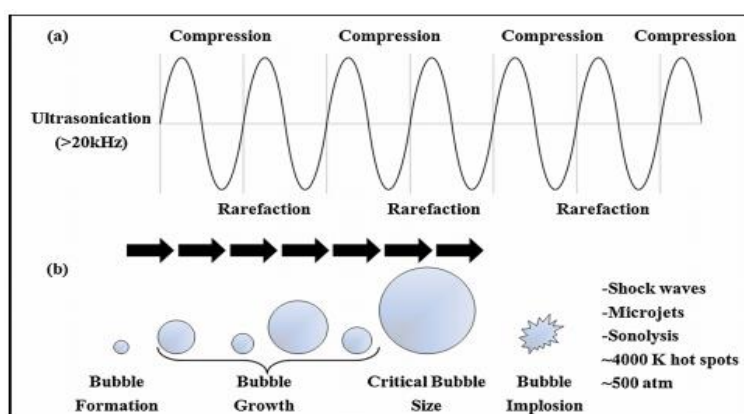


Fig. 7: a) Formación de burbujas de cavitación durante ciclos alternos de compresión y enrarecimiento de ondas ultrasónicas. (b) Colapso asimétrico de burbujas posterior una vez que el tamaño crítico de estas se excede (Mohamed Hussein Abdurahman et al., 2020).

“Las principales ventajas del ultrasonido en comparación con otras tecnologías son la simplicidad operativa, no se necesitan productos químicos, alta penetrabilidad en el agua, tiempo de contacto corto, alta eficiencia y sin contaminantes secundarios (B.G. Pollet et al., 2010; A.J. Barik et al., 2018).”

“Varios estudios también demostraron que la combinación de ozonización con irradiación ultrasónica fue eficaz para eliminar sustratos orgánicos recalcitrantes de efluentes de agua/aguas residuales como m-nitrotolueno (Z. He et al., 2009), pentaclorofenol (Z. Xiong et al., 2019), tetraciclina (Y. Wang et al., 2011), 1,4-dioxano (M. Dietrich et al., 2017), bioxalato (C.D. Vecitis et al., 2017), tintes textiles (Z. He et al., 2007/2008, S. Song et al., 2007, P. Thanekar et al., 2018), ácido clorfibrico, compuestos fenólicos, nonilfenol, estrógeno sintético y carbamazepina (H. Zhou et al., 2015) con más del 80% de eliminación.”

- Una investigación previa sobre la aplicación simultánea de los tres métodos (ultrasonido, adsorción y filtración por membrana) en un proceso híbrido llamado USAMe® resultó en una excelente eliminación de CE del agua residual sintética (Secondes et al., 2014).

Esto requirió un estudio adicional, donde se investiga la aplicación de este innovador proceso híbrido USAMe®, como un tratamiento posterior del proceso biológico en una UWWTP. Una consideración importante en esta integración es el problema provocado por la presencia de la materia orgánica natural (NOM) (Vincenzo Naddeo et al., 2020).

Esta NOM obstruye los poros de la membrana y aumenta la presión transmembrana (TMP), que no solo requiere una limpieza más frecuente, sino que también desafía la integridad del material de la membrana (A.W. Zularisam et al., 2011).

En la adsorción, la NOM compite con los contaminantes objetivo por los sitios de adsorción, lo que reduce la capacidad de adsorción de los contaminantes objetivo y requiere mayores dosis para lograr una adsorción efectiva. Además, la NOM aumenta la concentración total de contaminantes en las aguas residuales que deben degradarse a través de una sonicación más intensa y una mayor duración de la reacción, lo que aumentará la necesidad de energía (Vincenzo Naddeo et al., 2020).

3.6. Proceso de bioadsorción y mecanismos implicados

En este apartado se va a hablar tanto de adsorción como de bioadsorción debido a que son términos muy similares, y cuya diferencia fundamental se basa principalmente en el uso de biomateriales, por parte de la bioadsorción.

La bioadsorción se considera un proceso económico, simple y respetuoso con el medio ambiente que se ha estudiado como una alternativa a la hidrometalurgia para la preconcentración, o como una separación de metales de alta demanda y alto valor de minerales y soluciones de desechos (Ellen Cristine Giese., 2020).

A continuación, se van a plantear una serie de características, ventajas e inconvenientes de los procesos citados anteriormente. Para realizar una comparativa acorde de los procesos, y así darse cuenta de sus similitudes y diferencias.

- Adsorción, Características y ventajas:

(i) Descontaminación altamente eficiente de una amplia variedad de contaminantes, sobre todo en la eliminación de CE en comparación con otras técnicas de tratamiento.

(ii) Alta capacidad de absorción y rápida cinética de eliminación.

(iii) Selectividad del contaminante.

(iv) Implica varios mecanismos de eliminación que tienen lugar simultáneamente en el proceso.

(v) Simplicidad de aplicación.

(vi) Regeneración y reutilización eficientes, los materiales de desecho pueden usarse como adsorbentes.

(vii) Técnica relativamente económica.

Inconvenientes:

(i) La eficiencia depende del tipo de adsorbente utilizado, la presencia de materia orgánica o partículas suspendidas afecta el rendimiento de los adsorbentes.

(ii) Puede ser necesaria una activación química o física para mejorar la capacidad de adsorción.

(iii) La regeneración y la reutilización dependen de la naturaleza del adsorbente y pueden ser costosas, problemas de eliminación para la fase concentrada (sólida) de contaminantes.

(iv) Utiliza principalmente carbón activado para el tratamiento de aguas comerciales, lo cual es costoso.

(v) El adsorbente puede no ser biodegradable.

“Referencias: [Gautam et al. \(2014\)](#), [Vardhan et al. \(2019\)](#), [Crini y Lichtfouse \(2019\)](#), [Yazidi et al. \(2019\)](#), [Rios et al. \(2020\)](#).”

- Bioadsorción, Características y ventajas:

- (i) Todas las ventajas de la adsorción mencionadas anteriormente.
- (ii) Los biomateriales están fácilmente disponibles y tienen un costo muy bajo.
- (iii) Biodegradable.
- (iv) Contribuye al reciclaje de residuos.
- (v) Buen potencial para aplicación comercial.

Inconvenientes:

- (i) Podría requerir una modificación física o química para mejorar la capacidad de adsorción.
- (ii) Puede ser necesario el reemplazo, la regeneración o la incineración para reutilizar o eliminar el adsorbente contaminado.

“Referencias: Adeniyi e Ighalo (2019), Bashir et al. (2019), de Freitas et al. (2019), Beni y Esmaili (2020), Ezekoye et al. (2020).”

Actualmente, la bioadsorción sigue siendo exclusiva para la eliminación de metales pesados o tintes textiles de las aguas residuales industriales; sin embargo, el enfoque progresivo de desarrollar un proceso de bioadsorción eficiente y selectivo a un costo económico viable ha extendido la recuperación y separación de REE (Elementos de tierras raras) (Gupta et al. 2019).

En segundo lugar, voy a hablar de la técnica de adsorción como tal en la actualidad, así como sus usos prioritarios ante otras técnicas, eficiencias frente a CE, sus bajos costes y la utilización de adsorbentes más prácticos.

Entre los diversos métodos, la adsorción es la más prometedora debido a su alta eficiencia, operación sencilla y bajo consumo. La condición previa para la aplicación práctica de la tecnología de adsorción es encontrar un material de adsorción adecuado (Zhaokun Wang et al., 2018).

“Siendo el carbón activado el adsorbente más ampliamente utilizado para la descontaminación de las aguas, lo que puede atribuirse a su resistencia química, gran volumen de poros y gran área superficial (Zhou et al. 2017a; Kuroki et al.2019; Saleem et al.2019; Ani et al.2020).”

El tratamiento simultáneo de contaminantes farmacéuticos y metálicos coexistentes presenta un desafío considerable debido a sus diferentes características y comportamiento de adsorción (Liu et al., 2018a).

Sin embargo, la complejidad estructural de los productos farmacéuticos, la formación de subproductos tóxicos y el alto costo operativo son los principales inconvenientes de estos métodos (Suriyanon et al., 2015).

3.6.1. Problemática de los residuos y su valorización

Por último, voy a abordar dos temas que hasta ahora no he profundizado mucho en ellos, siendo el primero, la importancia en la revaloración o recuperación de bioadsorbentes, membranas de ósmosis, sustancias no metálicas, etc. Y el segundo, es la problemática de la eliminación o distribución de los residuos tipo lodos de depuradora, retentados de almazaras, desechos electrónicos.

La recuperación de WPCB se concentra principalmente en la parte metálica porque es el principal impulsor de la economía del reciclaje, pero se presta poca atención a la parte no metálica (*Lu y Xu, 2016*).

Actualmente, la mayoría de estos residuos se consideran subproductos con potencial de revalorización dentro de un concepto de economía circular (*Lieder y Rashid, 2016*).

En un caso de residuos no reciclables, la prioridad es la valorización energética, si es posible. La forma adecuada de energía podrían ser las partes no reciclables de los residuos sólidos urbanos (RSU) con potencial recuperación de energía, lo que puede conducir a ahorros considerables de emisiones (*Jaroslav Pluskal et al., 2020*).

Algunos estudios han propuesto tecnologías para recuperar los no metales de WPCB. La pirólisis, el tratamiento de fluidos supercríticos, el método mecanofísico y el método químico se adoptan para tratar con polvos no metálicos, pero más investigaciones se centran en la eliminación estabilizada (*Ruijun Qiu et al., 2020*).

Se propuso un proceso combinado basado en el tratamiento de desbromación para la recuperación de valor agregado de polvo no metálico de WPCB. El proceso incluyó procesos de trituración, separación electrostática de alto voltaje, molienda de bolas y tratamiento térmico a baja temperatura. El polvo no metálico después de la desbromación tiene mayor valor agregado y mayores ventajas en el proceso de reciclaje posterior (*Ruijun Qiu et al., 2020*).

No se ha prestado suficiente atención al reciclaje de valor agregado y al desarrollo sostenible de componentes no metálicos (*Wang y Xu, 2014*).

Sin embargo, la revalorización de OMW a través de tratamientos rentables es una tarea difícil debido a la manipulación compleja y las características particulares de estos desechos peligrosos. En este contexto, la biorremediación es una alternativa prometedora para la valorización de OMWs para obtener un material ambientalmente seguro con potencial como enmienda del suelo (*J.A. Sáez et al., 2020*).

En consecuencia, el compostaje ha demostrado ser una forma viable de estabilizar el OMW con requisitos técnicos mínimos, obteniendo un producto humificado de valor agregado (*Tortosa et al., 2012; Martínez-Gallardo et al., 2019*).

Las cenizas volantes de carbón son un sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MeO}$ (Me representa elementos metálicos como Na, K, Ca, Mg y Fe), lo que lo convierte en un posible sustituto de la alúmina de grado industrial para la preparación de membranas cerámicas (*Liu et al., 2016a*).

Además, los lodos de depuradora son un subproducto del proceso de tratamiento de aguas residuales municipales y se consideran un tipo de residuo orgánico con un alto contenido de materia orgánica (hasta un 70% en peso en peso seco) (Navas et al., 1998).

La pérdida significativa de peso durante la combustión de los lodos de aguas residuales hace que este residuo sólido sea un candidato para ser un agente formador de poros de bajo costo (Ziyi Wang et al., 2020).

Se fabricó una membrana de cenizas volantes de carbón, γ -Al₂O₃ y CaCO₃ (CAC) a partir de cenizas volantes de carbón y productos químicos puros, y se preparó una membrana de cenizas volantes de carbón, γ -Al₂O₃ y lodos de depuradora (CAS) sustituyendo CaCO₃ con lodos de depuradora como agente formador de poros (Ziyi Wang et al., 2020).

3.7. Biomásas empleadas en la actualidad

Como consecuencia de la ineficiente eliminación de contaminantes y el alto costo que conllevan algunas técnicas de eliminación, se están buscando materiales que aporten una buena eliminación/adsorción de CE y que se puedan obtener directamente de la naturaleza, debido a que su coste es prácticamente nulo.

A continuación, se van a enumerar una serie de materiales bioadsorbentes, que se han estado utilizando en la actualidad, nombrando sus ventajas, inconvenientes, interacciones, modificaciones:

- Montmorillonita (Mt) es una arcilla smectita que se comporta como un buen adsorbente hacia especies catiónicas (Rytwo et al.1995; Gürses et al. 2004; Parolo et al. 2008; Mazloomi y Jalali 2017).

Presenta una alta superficie específica debido a su tamaño coloidal, carga superficial negativa permanente debido a sustituciones isomórficas estructurales, y una alta capacidad de intercambio catiónico, que permite el intercambio de cationes inorgánicos intercalares-naturales con especies catiónicas disueltas (Martina Gamba et al., 2018).

“Su absorción por Mt crudo se produjo a través de la reacción de intercambio catiónico entre la forma catiónica de los fungicidas y cationes lámina intercalar inorgánicos, debido al carácter básico de los formadores (Gamba et al.2015, 2017a, 2017b; Lombardi et al. 2003, 2006; Roca Jalil et al. 2014).”

Sin embargo, una manera de mejorar la eficacia de la eliminación de TBZ del agua por la arcilla se encontró en el intercambio de Mt por Cu²⁺, que actuó como sitio de adsorción de TBZ específico y de alta afinidad en la arcilla, ya que la forma neutra del fungicida se coordinó con el centro metálico a través de los átomos de nitrógeno imidazólico y tiazólico (Gamba et al.2017b).

- Varias nanopartículas magnéticas, por ejemplo, Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 y NiMn_2O_4 se han aplicado para decorar el adsorbente para la separación magnética. Entre las nanopartículas magnéticas usadas, Fe_3O_4 es el más popular debido a su proceso sintético relativamente barato y simple, así como baja toxicidad para la salud humana y el medio ambiente (*Zhaokun Wang et al., 2018*).
- El grafeno, es un nanomaterial bidimensional, compuesto por un marco de capas de anillos de carbono de seis miembros, que ha atraído enormes atenciones en muchos campos atribuidos a su singular óptica, eléctrica, mecánica y estructurales desde su descubrimiento en 2004 (*Zhaokun Wang et al., 2018*).

Posee una excelente capacidad de adsorción debido a la alta superficie específica teórica que tiene ($2.630 \text{ m}^2/\text{g}$) y un gran sistema deslocalizado π -electrón que puede formar una fuerte interacción de apilamiento π - π - con el anillo de benceno, y se ha utilizado con éxito como adsorbente para la extracción de antibióticos, ésteres de ftalatos, insecticidas neonicotinoides e iones de metales pesados de varias matrices (*Zhaokun Wang et al., 2018*).

- Varios adsorbentes naturales y sintéticos como alternativas viables, como estructuras orgánicas metálicas (*Song y Jung 2017; Yang et al. 2019*), nanotubos de carbono (*Sarkar et al.2018; Mashkoor et al.2020*), materiales inorgánicos (*Zhou et al.2015; Umeh et al.2019*), materiales a base de quitosano (*Kyzas y Bikiaris 2015; Vakili et al.2019*), materiales poliméricos (*de Sá et al.2017; Karoyo et al.2018*).

Estos materiales, aunque eficientes, requieren principalmente una mejora química costosa, procedimientos sintéticos complejos y costosos, generan contaminación secundaria, tienen un alto costo de regeneración/reutilización y no son biodegradables. Visto críticamente, puede que ni siquiera sean eficientes para aplicaciones comerciales a gran escala debido a estas limitaciones (*Kovo G. Akpomie et al., 2020*).

- La bioadsorción con materiales de biomasa residual es la más preferida debido a su bajo costo, simplicidad, biodegradabilidad y respeto al medio ambiente (*Ali et al.2011, 2019c, d, e; Ashraf et al.2014; Nodeh et al.2016; Chukwuemeka-okorie et al.2018; Carvalho et al.2018; Al – Shaalan et al.2019; Crini et al.2019a, b*).

“Se han probado biosorbentes eficientes, como desechos de yuca, cáscara de arroz, cáscara de plátano, cáscara de papa, mazorca de maíz, hoja de maíz, biomasa microbiana, vaina de cacao, cáscara de nuez, bagazo de caña de azúcar, cáscara de naranja, residuos de palma de aceite, cáscara de coco, fibra de yute, solo por mencionar algunos (Gautam et al.2014; Anastopoulos et al.2019; Beni y Esmaeili 2020; Singh et al.2020).”

El desecho de cáscara de plátano es de particular interés entre todos estos biosorbentes, ya que se cultiva ampliamente en diferentes países y se consume en todo el mundo (el segundo cultivo de fruta más grande del mundo), por lo que el desecho de cáscara es un producto fácilmente disponible, infrutilizado, muy eficiente biosorbente y se puede aprovechar fácilmente para su aplicación comercial (Padam et al. 2014; Khawas et al. 2018).

“Cada vez más, la cáscara de plátano se ha utilizado ampliamente como un desecho eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas por metales pesados (Annadurai et al. 2002a, b; Salim et al. 2015; Vilardi et al. 2018), elementos radiactivos (Oyewo et al. 2016), petróleo crudo (Aliyu et al. 2015; Alaa El-Din et al. 2018), productos farmacéuticos (Silva et al. 2013; De – Sousa et al. 2019), tintes (de Carvalho et al. 2015; Mondal y Kar 2018; Stavrinou et al. 2018), fluoruro (Bhaumik y Mondal 2016; Mondal 2017), compuestos fenólicos (Achak et al. 2009) y aflatoxinas (Shar et al. 2016).”

- El biocarbón, es un material carbonoso altamente poroso, a menudo se prepara mediante la pirólisis de materiales lignocelulósicos (desechos agrícolas) o materias primas de carbohidratos puros (glucosa y xilosa) en condiciones típicas de oxígeno limitado sin usar ninguna activación (Binh y Kajitvichyanukul, 2018; Ocampo-Perez et al., 2019).

“El biocarbón puede clasificarse en grupos de acuerdo con sus diferencias morfológicas significativas, por ejemplo, el biocarbón no esférico (derivado de residuos de lignocelulosa) y biocarbón esférico (derivado de carbohidratos puros) (Jain et al., 2016; Sevilla y Fuertes, 2009; Yu et al. Al., 2012).”

Aunque la porosidad del biocarbón depende en gran medida de las materias primas y las condiciones de pirólisis, algunos estudios previos han demostrado que los dos tipos de biocarbón a menudo exhiben un área superficial específica grande (500-900 m²/g) y alta porosidad (75-86%) (Boakye et al., 2019; Tran et al., 2018).

La porosidad es un parámetro extremadamente importante cuando el proceso de adsorción del contaminante aromático en los adsorbentes porosos implica principalmente un mecanismo de llenado de poros (Parker et al., 2012).

“Además, el biocarbón exhibe comúnmente una estructura de anillo aromático en su naturaleza, por lo que se espera que retenga efectivamente varios contaminantes aromáticos en solución a través del apilamiento π - π - (Tran et al., 2017a; Villaescusa et al., 2011; Peng et al., 2016).”

- El carbón activado es una forma amorfa de carbono que tiene poros internos y una gran superficie, obtenida a partir de materiales ricos en contenido de carbono seguidos de carbonización y activación a una alta temperatura en un ambiente inerte (Garba et al. 2016).

Es ampliamente utilizado como un adsorbente eficaz para contaminantes orgánicos, así como inorgánicos de medios acuosos y gaseosos. Debido a la creciente preocupación por la contaminación ambiental, se hace mucho hincapié en su uso como medio de control de la contaminación debido a su eficiencia en la eliminación de contaminantes (*Khuram Shahzad Ahmad et al., 2018*).

Tiene la capacidad para adsorber concentraciones relativamente pequeñas de orgánicos solubles, contaminantes y compuestos inorgánicos como el nitrógeno, sulfuros y metales pesados (*Khuram Shahzad Ahmad et al., 2018*).

“Aunque el carbón activado (CA) se ha aplicado comúnmente a tratamientos de aguas y aguas residuales, los altos costos de producción (resultantes del alto consumo de energía y que requieren una mayor activación física o química) han impedido su aplicación generalizada en contextos a gran escala (Jain et al., 2016; Tran et al., 2017a; Radovic et al., 2001).”

Recientemente, (*Tran et al. 2019*) desarrollaron CA esférica derivada de la glucosa a través de diferentes procedimientos, procesos de activación química de dos y tres etapas utilizando el agente activador K_2CO_3 . Esto significa que el costo de producción de las CA esféricas y no esféricas siempre es mayor que el de los biocarbones esféricos y no esféricos (*Hai Nguyen Tran et al., 2020*).

3.8. Fungicida estudiado: Imazalil

A continuación, voy a dar datos relevantes sobre el fungicida IMZ; como pueden ser sus usos, aplicaciones, parámetros característicos, concentraciones en las que se encuentra, a modo de introducción para más tardes tocar conceptos más concretos, de estudios realizados sobre él.

El IMZ es ampliamente utilizado como pesticida para controlar los hongos en diversos cultivos, frutas y verduras (*SANCO, 2013; USEPA, 2002*).

Se aplica en varias etapas durante el procesamiento de la fruta y, por consiguiente, se generan grandes volúmenes de aguas residuales que contienen mezclas de fungicidas y otros productos químicos (*Jiménez et al. 2015*).

Por lo general, el IMZ, también conocido como (Chloramizole, Fungaflor, Freshgard y Nuzone) se comercializa en forma de emulsiones acuosas que contienen el compuesto activo y coadyuvantes. $C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$ (IMZ), pertenece a la familia del imidazol; es moderadamente soluble en agua y persistente en los suelos (*Elsa López-Loveira et al., 2016*).

Herbicide	Molecular Formula	Molecular weight	Water solubility	pK _a
Imazalil	$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$	297.2 g/mol	130 mg.L ⁻¹ at 25 °C	6.53

Fig. 8: Propiedades fisicoquímicas del herbicida IMZ.

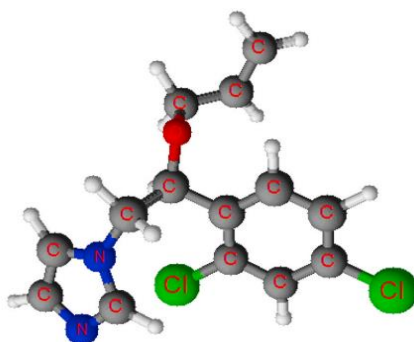


Fig. 9: Estructura molecular del IMZ.

El IMZ se utiliza como fungicida postcosecha para evitar la pudrición de la corona del plátano. Además, se agrega una cantidad considerable de sulfato de aluminio al proceso para flocular las partículas de suciedad eliminadas de la fruta y, por lo tanto, retrasar la renovación del agua de lavado. El hidróxido de calcio también se agrega para aumentar el pH del agua y evitar la corrosión de la maquinaria de lavado (*J. Araña et al., 2014*).

En 2006 encontraron que las bajas concentraciones (1 mg/L) de IMZ dañaban la composición de las comunidades de macroinvertebrados (*Campo et al., 2013*).

El IMZ es altamente persistente tiene una vida media de 120 días en el suelo (*USEPA, 2002*), moderadamente soluble en agua 1400 mg/L, pudiendo contaminar los recursos hídricos a través de la escorrentía.

En este sentido, la concentración de fungicida que se encuentra en las aguas residuales que contienen IMZ puede variar significativamente dependiendo del proceso de envasado de fruta industrial y la cantidad de fruta procesada. Por lo tanto, la concentración de IMZ que se encuentra en las aguas residuales de una misma instalación de envasado de frutas puede variar de un día para otro (*Dunia E. Santiago et al., 2017*).

El IMZ sólo se elimina parcialmente en las plantas de tratamiento de aguas residuales (*Campo et al. 2013*). Como consecuencia, es importante utilizar métodos de tratamiento eficaces para la eliminación de estos agroquímicos de las aguas residuales antes de su descarga en cuerpos de agua (*Elsa López-Loveira et al., 2016*).

El IMZ se clasifica como «probablemente cancerígeno en humanos», según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), y se ha relacionado con la toxicidad embrionaria y las malformaciones y la alteración de lo endocrino, así como con la neurotoxicidad y la genotoxicidad en ratones y otros modelos experimentales (*Hazime et al., 2012; Jin et al., 2016*).

Se van a concretar diversos datos de estudios realizados anteriormente que pueden ser de mucha utilidad para saber cómo tratar al imazalil. Debido a que se expondrán conceptos tales como, la cinética que sigue el IMZ, la influencia de los componentes más abundantes en las aguas residuales en la degradación de IMZ, la demostración de que la degradación es la vía de eliminación de IMZ más importante y los principales intermedios presentes en la degradación.

3.8.1. Eficiencia de eliminación de IMZ en fitorremediación

Los resultados que se obtuvieron al realizar la técnica de fitorremediación a cuatro especies de plantas de humedales emergentes, para comprobar la eficiencia en la eliminación de imazalil, son los siguientes:

- IMZ se degradó rápidamente durante los primeros 10 días de incubación en todos los sistemas plantados, después de estos días la tasa de degradación disminuyó. Las eficiencias finales de remoción de IMZ obtenidas en los sistemas plantados fueron 53%, 96%, 46% y 67% para Typha, Phragmites, Iris y Juncus, respectivamente (Tao Lv et al., 2016).

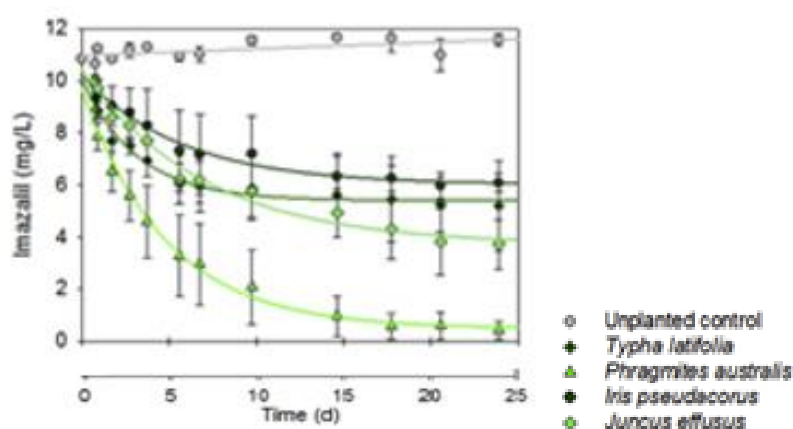


Fig. 10: Cambio en la concentración de IMZ en las soluciones hidropónicas de las cuatro especies de plantas de humedales y un control no plantado durante un período de 24 días.

Se muestran las líneas ajustadas que emplean un modelo de cinética de primer orden y las barras de error que indican la desviación estándar.

La eliminación de IMZ en solución puede describirse adecuadamente utilizando un modelo de cinética de primer orden. Las vidas medias estimadas fueron 5.1, 2.8, 7.7 y 7.0 días para Typha, Phragmites, Iris y Juncus, respectivamente (Tao Lv et al., 2016).

Para IMZ, las fracciones enantioméricas fueron significativamente menores tanto en las hojas como en las raíces de Typha y Juncus, así como en las hojas de Phragmites y raíces de Iris. Phragmites eliminó la mayor parte de IMZ (96%) de la solución. Por lo tanto, el presente estudio confirma el potencial del uso de tecnología de fitorremediación para tratar el agua contaminada con IMZ (Tao Lv et al., 2016).

La selectividad enantiomérica aparentemente no fue una sonda apropiada para medir la degradación microbiana y la absorción de las plantas durante todo el experimento. Las tendencias observadas para la acumulación de IMZ por las plantas de los humedales muestran que la absorción y la translocación dependen no solo de la naturaleza hidrófoba de los compuestos, sino también de las características de las especies vegetales, como el contenido de lípidos del tejido vegetal y la estructura de sus raíces (Tao Lv et al., 2016).

La acumulación de IMZ en todos los tejidos vegetales fue relativamente baja, oscilando entre el 2,8 y el 14,4%. Al final del experimento, la masa de IMZ fue mayor en los tejidos de la planta *Juncus* (406 mg), seguido de *Iris* (316 mg), *Typha* (240 mg) y *Phragmites* (173 mg). Sin embargo, la eficiencia de eliminación no se correlacionó con la masa de IMZ en los tejidos de la planta (Tao Lv et al., 2016).

Además, una gran fracción de los pesticidas desapareció de la solución hidropónica (14-90%), lo que indica que la degradación/metabolismo es la vía de eliminación más importante (Tao Lv et al., 2016).

3.8.2. Influencia de diversos compuestos en la degradación de IMZ

Para el estudio de la influencia de los componentes más abundantes en las aguas residuales en la degradación del IMZ, dichos investigadores contactaron con una empresa española para que les dejaran analizar sus aguas de cultivo de banano.

El productor de banano que proporcionó las aguas residuales para este estudio procesaba 10.000 toneladas/año de banano y generaba 63 m³/semana de aguas residuales que contenían IMZ. Se tomó 50 mg/L de IMZ como concentración de trabajo.

A partir del análisis de muestras, se observa que, en la mayoría de las muestras los valores de DQO/DBO₅ > 10, lo que indica que el agua residual contiene principalmente materia no biodegradable. En cuanto a la toxicidad se puede afirmar que la toxicidad se debe principalmente a la presencia de IMZ en las muestras de agua (Dunja E. Santiago et al., 2017).

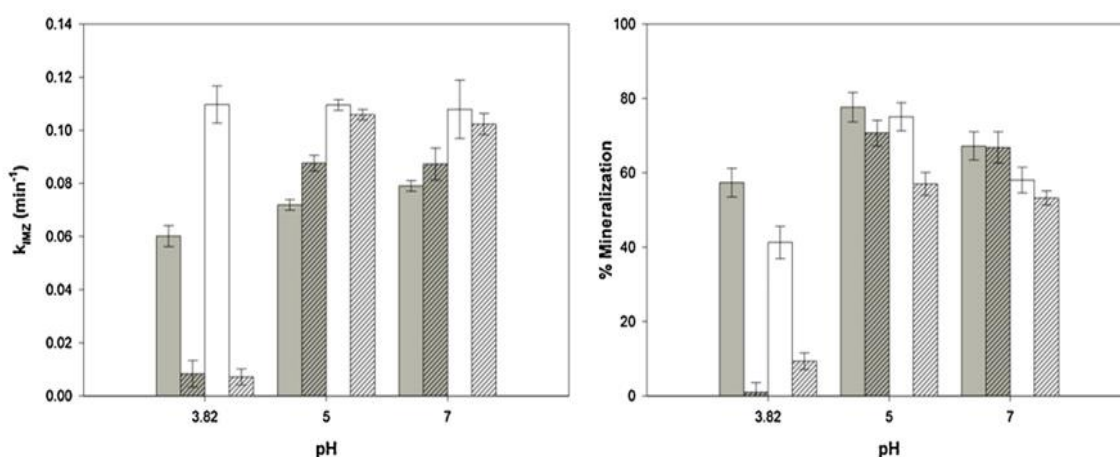


Fig. 11: Tasa de degradación a la izquierda y Porcentaje de mineralización a la derecha después de 120 min de irradiación para 50 g/L de IMZ en agua desionizada y aguas residuales sintéticas, a diferentes valores de pH y una carga de 1 g/L para los fotocatalizadores Evonik P25 y EST-1023t.

Si se quiere interpretar el gráfico anterior, se debe conocer una leyenda de lo que representa cada color, Evonik P25 en agua desionizada (■) y en aguas residuales sintéticas (▨), Est-1023t en agua desionizada (□) y en aguas residuales sintéticas (▩).

Para determinar en qué medida cada uno de los parámetros del agua sintética es responsable de la inhibición de la degradación y mineralización del IMZ, se estudió individualmente la influencia en el proceso fotocatalítico de los componentes más abundantes del agua real (Dunia E. Santiago et al., 2014).

La eliminación de 50 mg/L de IMZ se realizó en primer lugar a diferentes pH en presencia de 300 mg/L de Cloruro (como NaCl), Sulfato (como Na₂SO₄) o Bicarbonato (como NaHCO₃) con el fin de determinar el efecto individual de cada uno de ellos (Dunia E. Santiago et al., 2014).

A continuación, se van a exponer las conclusiones que se obtuvieron al realizar los pertinentes análisis al agua sintética desarrollada.

Los resultados mostraron que un aumento en las concentraciones de aniones por encima de 300 mg/L no tiene un efecto negativo adicional significativo sobre el proceso de mineralización (Dunia E. Santiago et al., 2014).

Puede verse en la Fig. 12 que los aniones Cloruro tienen un efecto negativo sobre la mineralización a pH 3 y 5. La inhibición de la mineralización es más marcada en el valor de pH más bajo (Dunia E. Santiago et al., 2014).

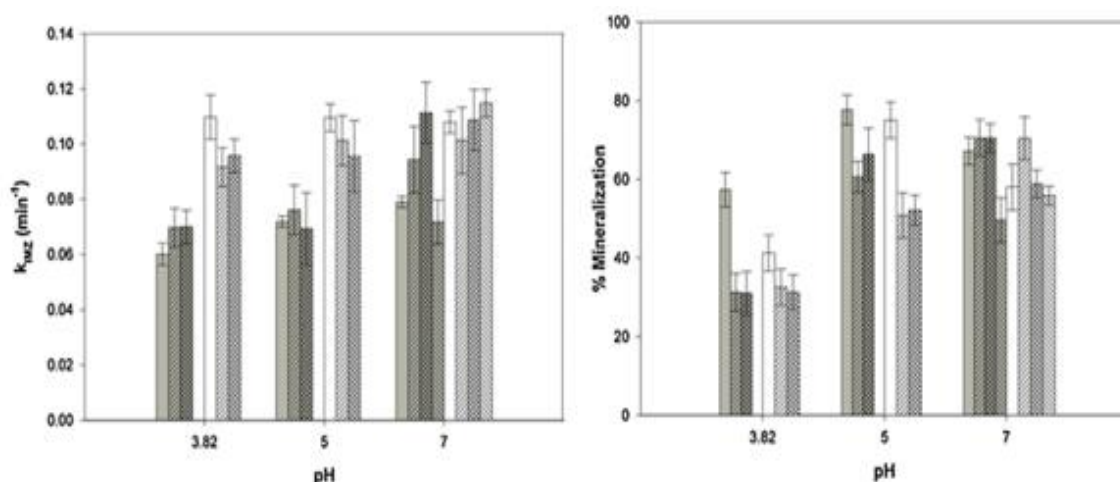


Fig. 12: Tasa de degradación a la izquierda y Porcentaje de mineralización a la derecha después de 120 min de irradiación para 50 g/L de IMZ a distintos valores de pH para diferentes matrices de agua y fotocatalizadores.

Si se quiere interpretar el gráfico anterior, se debe conocer una leyenda de lo que representa cada color, Evonik P25 en agua desionizada (■), Cl⁻ (▨), SO₄²⁻ (▩), HCO₃⁻ (▧), Est-1023t en agua desionizada (□), Cl⁻ (▨), SO₄²⁻ (▩), HCO₃⁻ (▧).

Cabe señalar que la adsorción de IMZ en condiciones ácidas fue insignificante tanto en agua desionizada como en agua que contiene cloruro.

Se ha demostrado que la presencia de iones Cloruro en el sistema fotocatalítico ralentiza la aparición de los principales intermedios de IMZ m/z 257 y m/z 331 (*Dunia E. Santiago et al., 2014*).

Los iones Cloruro se liberarían durante la degradación de IMZ debido a una sustitución aromática nucleofílica radical. Además, la oxidación completa de IMZ conduciría a la liberación de átomos de nitrógeno (como Amonio, Nitrito y finalmente Nitrato) (*Dunia E. Santiago et al., 2017*).

Obteniéndose intermedios que contienen Nitrógeno, como las aminas, las cuales están presentes en la solución después de 120 min y, por lo tanto, estos subproductos no se oxidan fácilmente con el foto-Fenton (*Dunia E. Santiago et al., 2017*).

“En la Fig. 12 se ve que los iones Sulfato conducen a una inhibición en la mineralización de IMZ a pH ácido, posiblemente debido a la adsorción de los iones en los fotocatalizadores y la eliminación de huecos y OH• (P.S. Yap et al., 2011, N. Kashif et al., 2009, S. Ahmed et al., 2011, W. Xhang et al., 2005).”

Cuando se usa Evonik P25 como fotocatalizador, la constante de tasa de degradación aparente aumenta ligeramente cuando se agrega sulfato. Esto puede deberse a que, aunque el radical aniónico sulfato es menos reactivo que •OH, puede oxidar moléculas orgánicas (*Dunia E. Santiago et al., 2014*).

Además, estos resultados concuerdan con un estudio reciente de (*R. Hazime et al., 2014*), en el que los autores confirman que la apertura del anillo de imidazol es la principal vía de degradación del imazalil en presencia de $K_2S_2O_8$ a través de la transferencia de electrones inducida por radicales sulfato.

Se puede apreciar en la Fig. 12 que el ión Bicarbonato produce un efecto negativo sobre la constante de velocidad de degradación aparente del IMZ y su mineralización cuando se usa el fotocatalizador Evonik P25. Este efecto no se observa cuando se usa EST-1023t, probablemente debido a la mayor capacidad del fotocatalizador fabricado en laboratorio para producir radicales OH• (*L.M. Pastrana-Martínez et al., 2012*).

Esto se atribuye a la modificación de la superficie que producen los iones de bicarbonato en el fotocatalizador: un aumento en la hidrofobicidad de la superficie aumentó la adsorción de IMZ a pH 7 (*Dunia E. Santiago et al., 2014*).

3.8.2.1. Principales vías de degradación de IMZ

Se ha informado que el IMZ (m/z 297) sigue tres vías de degradación.

- El primero implica el ataque de hidroxilo (o alguna otra especie oxidante) sobre el éter para obtener un producto con m/z 257 (R. Hazime et al., 2012, D.E. Santiago et al., 2013, A.K. Genena et al., 2009).
- Las otras dos vías implican la hidroxilación de IMZ antes del ataque sobre el éter mediante la formación de un producto con m/z 331, que se transforma rápidamente en m/z 313 y principalmente en m/z 345 (D.E. Santiago et al., 2013), como se puede apreciar en la Fig. 13.

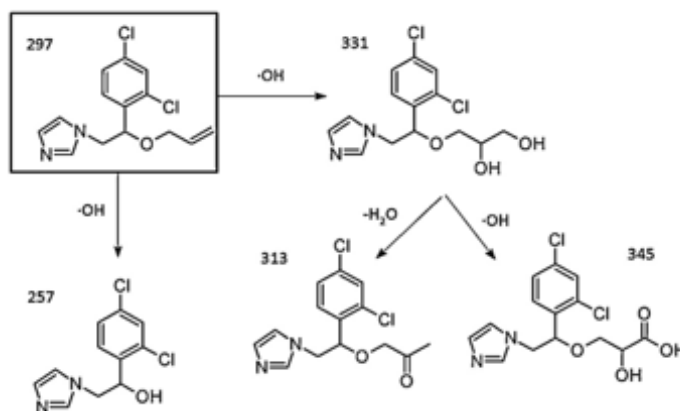


Fig. 13: Principales fotoproductos de IMZ. Vía de degradación.

3.8.3. Mecanismo de adsorción de IMZ en suelos tropicales

Se evaluó la evolución de adsorción del herbicida IMZ utilizando diferentes suelos tropicales en función del tiempo de contacto utilizando una cantidad constante de suelo (25 g/L), concentración de herbicida (10^{-5} mol/L) y temperatura (20 °C) (Najat Qisse et al., 2020).

La cantidad de absorción de IMZ aumentó significativamente con el aumento en el tiempo de contacto de 0 a 10 horas. El tiempo de equilibrio es diferente según el suelo (Najat Qisse et al., 2020). Los datos obtenidos demostraron que la remoción de IMZ de soluciones acuosas para diferentes suelos tropicales fue un proceso cinético de tres pasos:

- El primer paso corresponde a la transferencia de las moléculas de herbicida de la solución a la superficie externa del suelo.

- La segunda etapa es relativamente rápida, este paso corresponde a la adsorción del herbicida en los sitios más accesibles, probablemente ubicados en las superficies exteriores de las partículas del suelo.
- En la tercera etapa, la adsorción de IMZ continúa, pero de manera más lenta. Esta limitación de la tasa de adsorción durante la tercera etapa se debe a la difusión molecular del herbicida a sitios menos accesibles como microporos del suelo, espacios interfoliados en arcillas y dentro de materia orgánica.

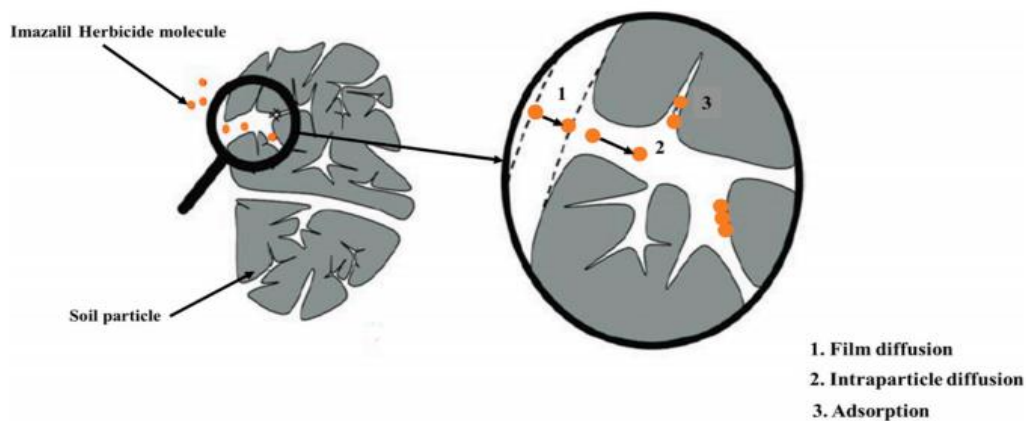


Fig. 14: Mecanismo propuesto para la adsorción de IMZ utilizando suelos.

La absorción máxima de herbicida puede deberse a la alta capacidad de intercambio catiónico, el alto contenido de materia orgánica y carbono orgánico en el suelo (Singh y Cameotra, 2013).

Estos hallazgos mostraron que la adsorción de herbicida usando diferentes suelos siguió un modelo de pseudo-segundo orden, lo que indica que el mecanismo de adsorción de herbicida usando diferentes suelos tropicales está descrito por el proceso de Quimisorción (Saufi et al., 2020).

Los datos cinéticos de adsorción se evaluaron mediante el modelo de difusión intrapartícula para examinar el mecanismo de adsorción y el paso limitante de la velocidad entre adsorbato y adsorbentes (Najat Qisse et al., 2020).

Los resultados que se obtuvieron muestran que el modelo de pseudo-segundo orden no es el único paso de adsorción, y que el mecanismo de adsorción está controlado por el modelo de difusión intrapartícula en combinación con el modelo de pseudo-segundo orden.

IV. Conclusiones

Una vez que se ha hecho una amplia revisión bibliográfica, estoy en condiciones de sacar o llegar a las siguientes conclusiones:

- Se ha observado que la legislación de contaminantes emergentes (CE) está en constante evolución, esto se debe principalmente al rápido desarrollo de la sociedad en la que vivimos. Por ello, en los últimos años existen una variedad de lista de sustancias prioritarias, que se van actualizando, eliminando o añadiendo nuevos contaminantes a raíz de su investigación, para ver cómo afectan al ecosistema en el que son vertidos.
- Las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas (UWWTP) no son capaces de eliminar los CE que les llegan a diario, debido a que en un principio no fueron diseñadas para su eliminación, ya que no se tenía constancia de dichas sustancias. Al no eliminarlas se vierten a las aguas superficiales o efluentes acuosos, contaminando el ecosistema afectando a la vida. Por ello, se deben diseñar técnicas eficientes en la eliminación de CE, para que no sean capaces de atravesar dicha barrera.
- En la actualidad existen una cantidad ingente de métodos de eliminación convencionales y emergentes, por ello, no creo que el objetivo primordial sea obtener un método ideal que sea capaz de eliminar todos los contaminantes a coste cero. Sino más bien disponer de esta variedad de métodos, para dependiendo de la situación en la que se encuentren las UWWTP, puedan solventar los problemas de tratamiento de los CE más tóxicos y perjudiciales.
- Se ha podido observar como la técnica de Bioadsorción, es la vía que se debe seguir en cuanto a la eliminación de los nuevos CE. Esta afirmación se respalda en estas tres ventajas: bajo coste, alta eficiencia de eliminación y su capacidad de reutilización, debido a esto, instigó a que se siga investigando en esta técnica y se consiga su implantación en la mayoría de tratamientos de descontaminación de aguas.
- Se ha observado que existen una gran variedad de bioadsorbentes y está demostrado que la mayoría de ellos tienen buenas propiedades de eliminación frente diversos CE, pero sus usos como tal no están muy extendidos. Esto es debido a los grandes volúmenes de agua que se deben tratar a diario, ya que estos bioadsorbentes son eficaces bajo ciertas condiciones, pero su eficacia no está demostrada a gran escala, sin mencionar que cada uno de estos bioadsorbentes es más propenso a eliminar ciertos contaminantes dejando pasar los menos afines.

V. Bibliografía

“Abbasi P, McKeivitt B, Dreisinger DB (2018) The kinetics of nickel recovery from ferrous containing solutions using an Iminodiacetic acid ion exchange resin. *Hydrometallurgy* 175:333–339.”

“Acero, J.L., Benitez, F.J., Real, F.J., Rodriguez, E., 2015. Elimination of selected emerging contaminants by the combination of membrane filtration and chemical oxidation processes. *Water Air Soil Pollut.* 226 (5), 139.”

“Acero, J.L., Benitez, F.J., Real, F.J., Teva, F., 2016. Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes. *Chem. Eng. J.* 289, 48–58.”

“Achak M, Hafdi A, Quazzani N, Sayadi S, Mandi L (2009) Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 166:117–125.”

“Adeniyi AG, Ighalo JO (2019) Biosorption of pollutants by plant leaves: An empirical review. *J Environ Chem Eng* 7(3):103100.”

“Ahmad, K. S., Rashid, N., Tazaiyen, S., & Zakria, M. (2014). Sorption-desorption characteristics of Benzimidazole based fungicide 2-(4-fluorophenyl)-1H-benzimidazole on physicochemical properties of selected Pakistani soils. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 6, 1189–1195.”

“Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., 2015. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. *Sci. Total Environ.* 532, 112–126.”

“Alaa El-Din GA, Amer AA, Malsh G, Hussein M (2018) Study on the use of banana peel for oil spill removal. *Alexand Eng J* 57:2061–2068.”

“Ali I, Alharbi OM, Al-othman ZA, Al-mohaimed AM, Alwarthan A (2019e) Modeling of fenuron pesticide adsorption on CNTs for mechanistic insight and removal in water. *Environ Res* 170:389–397.”

“Ali I, Alharbi OM, Allothman ZA, Alwarthan A, Al-Mohaimed AM (2019c) Preparation of a carboxymethylcellulose-iron composite for uptake of atorvastatin in water. *Inter J Biol Macromol* 132:244–253.”

“Ali I, Alharbi OM, Tkachev A, Galunin E, Burakov A, Grachev VA (2018a) Water treatment by new-generation graphene materials: hope for bright future. *Environ Sci Pollut Res* 25(8):7315–7329.”

“Ali I, Asim M, Khan TA (2013b) Arsenite removal from water by electro-coagulation on zinc-zinc and copper-copper electrodes. *Inter J Environ Sci Technol* 10(2):377–384.”

“Ali I, Burakov AE, Melezhik AV, Babkin AV, Burakova IV, Neskomornaya EA, Galunin EV, Tkachev AG, Kuznetsov DV (2019d) Removal of copper (II) and zinc (II) ions in water on a newly synthesized polyhydroquinone/graphene nanocomposite material: kinetics, thermodynamics and mechanism. *ChemistrySelect* 4(43):12708–12718.”

“Ali I, Khan TA, Hussain I (2011) Treatment and remediation methods for arsenic removal from the ground water. *Inter J Environ Eng* 3(1):48–71.”

“Aliyu UM, El-Nafaty UA, Muhammad IM (2015) Oil removal from crude oil polluted water using banana peel as sorbent in a packed column. *J Nat Sci Res* 5(2):157–162.”

“Al-Shaalan NH, Ali I, Alothman ZA, Al-Wahaibi LH, Alabdulmonem H (2019) High performance removal and simulation studies of diuron pesticide in water on MWCNTs. *J Mol Liq* 289:111039.”

“Al-Shannag M, Al-Qodah Z, Bani-Melhem K, Qtaishat MR, Alkasrawi M (2015) Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance. *Chem Eng J* 260:749–756.”

“Ambashta RD, Sillanpää M (2010) Water purification using magnetic assistance: a review. *J Hazard Mater* 180(1–3):38–49.”

“Anastopoulos I, Pashalidis I, Hosseini-Bandegharai A, Giannakoudakis DA, Robalds A, Usman M, Escudero LB, Zhou Y, Colmenares JC, Nunez-Delgado A, Lima EC (2019) Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions. *J Mol Liq* 295:111684.”

“Ani JU, Akpomie KG, Okoro UC, Aneke LE, Onukwuli OD, Ujam OT (2020) Potentials of activated carbon produced from biomass materials for sequestration of dyes, heavy metals and crude oil components from aqueous environment. *Appl Water Sci* 10:69.”

“Annadurai G, Juang R, Lee D (2002b) Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solution. *J Hazard Mater B*92:263–274.”

“Annadurai G, Juang RS, Lee DJ (2002a) Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *Water Sci Technol* 47(1):185–190.”

“Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J. C., & García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(4), 247–260.”

“Ashraf MA, Yusof I, Yusof I, Alias Y (2014) Removal of acid yellow 17 dye from aqueous solution using ecofriendly biosorbent. *Desalin Water Treat* 51:4530–4545.”

“Azañs, A., Mendret, J., Petit, E., Brosillon, S., 2016. Influence of volumetric reduction factor during ozonation of nanofiltration concentrates for wastewater reuse. *Chemosphere* 165, 497–506.”

“Babić, S., Malev, O., Pflieger, M., Lebedev, A.T., Mazur, D.M., Kužić, A., Trebše, P., 2019. Toxicity evaluation of olive oil mill wastewater and its polar fraction using multiple whole-organism bioassays. *Sci. Total Environ.* 686, 903–914.”

“Bagastyo, A.Y., Radjenovic, J., Mu, Y., Rozendal, R.A., Batstone, D.J., Rabaey, K., 2011. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal oxide (MMO) titanium coated electrodes. *Water Res.* 45, 4951–4959.”

“Baghdadi, M., Ghaffari, E., Aminzadeh, B., 2016. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: adsorption and sedimentation kinetic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 3309–3321.”

“Balannec, B., Vourch, M., Rabiller-Baudry, M., Chaufer, B., 2005. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. *Sep. Purif. Technol.* 42, 195–200.”

“Balladares E, Jerez O, Parada F, Baltierra L, Hernández C, Araneda E, Parra V (2018) Neutralization and co-precipitation of heavy metals by lime addition to efluent from acid plant in a copper smelter. *Miner Eng* 122:122–129.”

“Barakat MA (2011) New trends in removing heavy metals from Industrial wastewater. *Arab J Chem* 4(4):361–377.”

“Barbosa, M.O., Moreira, N.F.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Res.* 94, 257-279.”

“Barik, P.R. Gogate, Hybrid treatment strategies for 2,4,6-trichlorophenol degradation based on combination of hydrodynamic cavitation and AOPs, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 383–394.”

“Bashir A, Malik LA, Ahad S, Manzoor T, Bhat MA, Dar GN, Pandith AH (2019) Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environ Chem Lett* 17(2):729–754.”

“Beni AA, Esmaeili A (2020) Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review. *Environ Technol Innovat* 17:100503.”

“Bhaumik R, Mondal NK (2016) Optimizing adsorption of fluoride from water by modified banana peel dust using response surface modelling approach. *Appl Water Sci* 6:115–135.”

“Binh, Q.A., Kajitvichyanukul, P., 2018. Adsorption mechanism of dichlorvos onto coconut fibre biochar: the significant dependence of H-bonding and the pore-filling mechanism. *Water Sci. Technol.* 79, 866–876.”

“Boakye, P., Tran, H.N., Lee, D.S., Woo, S.H., 2019. Effect of water washing pretreatment on property and adsorption capacity of macroalgae-derived biochar. *J. Environ. Manage.* 233, 165–174.”

“Brix, H., Dyhr Jensen, K., Lorenzen, B., 2002. Root-zone acidity and nitrogen source affects *Typha latifolia* L. growth and uptake kinetics of ammonium and nitrate. *J. Exp. Bot.* 53 (379), 2441-2450.”

“Buffle, M.-O., von Gunten, U., 2006. Phenols and Amine induced HO• generation during the initial phase of natural water ozonation. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3057–3063.”

“Bunani, S., Yörükoğlu, E., Sert, G., Yüksel, Ü., Yüksel, M., Kabay, N., 2013. Application of nanofiltration for reuse of municipal wastewater and quality analysis of product water. *Desalination* 315, 33–36.”

“C.D. Vecitis, T. Lesko, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, Sonolytic decomposition of aqueous bioxalate in the presence of ozone, *J. Phys. Chem. A* 114 (14) (2010) 4968–4980.”

“Campo, J., Masiá, A., Blasco, C., Pico, Y., 2013. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. *J. Hazard. Mater.* 263, 146-157.”

- “Carbajo, J., Jimenez, M., Miralles, S., Malato, S., Faraldos, M., Bahamonde, A., 2016. Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: influence of type of pollutants and water matrices. *Chem. Eng. J.* 291, 64-73.”
- “Carvalho LB, Chagas PMB, Pinto LMA (2018) *Caesalpinia ferrea* fruits as a biosorbent for the removal of methylene blue dye from an aqueous medium. *Water Air Soil Pollut* 229(9):297.”
- “Carvalho, P.N., Basto, M.C.P., Almeida, C.M.R., Brix, H., 2014. A review of plant-pharmaceutical interactions: from uptake and effects in crop plants to phytoremediation in constructed wetlands. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (20), 11729-11763.”
- “Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep Purif Technol* 38(1):11-41.”
- “Chen, M., Zhu, L., Dong, Y., Li, L., Liu, J., 2016. Waste-to-resource strategy to fabricate highly porous whisker-structured mullite ceramic membrane for simulated oil-in-water emulsion wastewater treatment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016), 2098-2106.”
- “Chen, R.H., Li, F.P., Zhang, H.P., Jiang, Y., Mao, L.C., Wu, L.L., Chen, L., 2016. Comparative analysis of water quality and toxicity assessment methods for urban highway runoff. *Sci. Total Environ.* 553, 519-523.”
- “Chukwuemeka-Okorie HO, Ekemezie PN, Akpomie KG, Olikagu CS (2018) Calcined concob-kaolinite combo as new sorbent for sequestration of toxic metal ions from polluted aqua media and desorption. *Frontiers Chem* 6:1-13.”
- “Comber, S., Gardner, M., Jones, V., Ellor, B., 2015. Source apportionment of trace contaminants in urban sewer catchments. *Environ. Technol.* 36 (5), 573-587.”
- “Comstock, S.E.H., Boyer, T.H., Graf, K.C., 2011. Treatment of nanofiltration and reverse osmosis concentrates: comparison of precipitative softening, coagulation, and anion exchange. *Water Res.* 45, 4855-4865.”
- “Crini G, Lichtfouse E (2019) Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett* 17(1):145-155.”
- “Crini G, Lichtfouse E, Wilson LD, Morin-Crini N (2019b) Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environ Chem Lett* 17(1):195-213.”
- “Crini G, Torri G, Lichtfouse E, Kyzas GZ, Wilson LD, Morin-Crini N (2019a) Dye removal by biosorption using cross-linked chitosan-based hydrogels. *Environ Chem Lett* 17:1-22.”
- “Daigger, Glen T., Boltz, Joshua P., 2011. Trickling filter and trickling filter-suspended growth process design and operation: a state-of-the-art review. *Water Environ. Res.* 83 (5), 388-404.”
- “Darbre, P.D., Harvey, P.W., 2008. Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks. *J. Appl. Toxicol.* 28 (5), 561-578.”
- “Dawodu FA, Onuh CU, Akpomie KG, Unuabonah EI (2019) Synthesis of silver nanoparticle from *Vigna unguiculata* stem as adsorbent for malachite green in a batch system. *SN Appl Sci* 1:346.”

“de Freitas GR, da Silva MGC, Vieira MGA (2019) Biosorption technology for removal of toxic metals: a review of commercial biosorbents and patents. *Environ Sci Pollut Res* 26:19097–19118.”

“de Sá A, Abreu AS, Moura I, Machado AV (2017) Polymeric materials for metal sorption from hydric resources. In: *Water purification*, Academic Press, Amsterdam, pp 289–322.”

“De Sousa PAR, Furtado LT, Neto JLL, de Oliveira FM, Siqueira JGM, Silva LF, Coelho LM (2019) Evaluation of the adsorption capacity of banana peel in the removal of emerging contaminants present in aqueous media—study based on factorial design. *Brazil J Anal Chem* 6(22):14–28.”

“De Vera, G.A., Stalter, D., Gernjak, W., Weinberg, H.S., Keller, J., Farré, M.J., 2015. Towards reducing DBP formation potential of drinking water by favouring direct ozone over hydroxyl radical reactions during ozonation. *Water Res.* 87, 49–58.”

“De-Carvalho HP, Huang J, Zhao M, Liu G, Dong L, Liu X (2015) Improvement of methylene blue removal by electrocoagulation/banana peel adsorption coupling in a batch system. *Alexand Eng J* 54:777–786.”

“Decision 2015/495/EU, 2015.”

“Decision, 2018. Commission implementing decision (EU) 2018/840 of 5 June 2018 establishing a watch list of substances for union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to directive 2008/105/EC of the European parliament and of the council and repealing commission implementing decision (EU) 2015/495 off. *J. Eur. Commun.* L141, 9-12.”

“Derco, J., Dudáš, J., Valičková, M., Šimovičová, K., Kecskés, J., 2015. Removal of micropollutants by ozone based processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 94,78–84.”

“Dialynas, E., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2008. Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater. *Water Res.* 42, 4603–4608.”

“Directive 2013/39/EU, 2013.”

“Directive, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union.* L226, 1-17.”

“Dunia E. Santiago, J. Arana, O. González-Díaz, M.E. Alemán-Dominguez, Andrea C. Acosta-Dacal, C. Fernandez-Rodríguez, J. Pérez-Pena y José M. Dona-Rodríguez. (2014). Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil. *Applied Catalysis B: Environmental* 156–157, 284–292.”

“Dunia E. Santiago, M.R. Espino-Estévez, Gabriel V. González, J. Arana, O. González-Díaz y J.M. Dona-Rodríguez. (2015). Photocatalytic treatment of water containing imazalil using an immobilized TiO₂ photoreactor. *Applied Catalysis A: General*, 498, 1–9.”

“Dunia E. Santiago, O. González-Díaz, J. Araña, E. Pulido Meliána, J. Pérez-Peña, J.M. Doña-Rodríguez. (2017). Factorial experimental design of imazalil-containing wastewater to be treated by Fenton-based processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353, 240–250.”

- “Edebali S, Pehlivan E (2016) Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions. *Powder Technol* 301:520–525.”
- “EEA, 2018a. European Environment Agency. European Waters. Assessment of Status and Pressures 2018. EEA Report N° 7/2018.”
- “El Samrani AG, Lartiges BS, Villiéras F (2008) Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization. *Water Res* 42(4–5):951–960.”
- “Ellen Cristine Giese. (2020). Biosorption as green technology for the recovery and separation of rare earth elements. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 36:52.”
- “El-Nahhal, Y., Abadsa, M., & Affifi, S. (2013). Adsorption of diuron and linuron in Gaza soils. *Journal of Analytical Chemistry*, 4, 94–99.”
- “Elsa López-Loveira, Federico Ariganello, María Sara Medina, Daniela Centrón, Roberto Candal y Gustavo Curutche. (2016). Degradation alternatives for a commercial fungicide in water: biological, photo-Fenton, and coupled biological photo-Fenton processes. *Environ Sci Pollut Res*, 24, 25634–25644.”
- “Elsaesser, D., Stang, C., Bakanov, N., Schulz, R., 2013. The Landau stream mesocosm facility: pesticide mitigation in vegetated flow-through streams. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 90 (6), 640-645.”
- “Engler R (2012) The complex interaction between marine debris and toxic chemicals in the ocean. *Environ Sci Technol* 46:12302–12315.”
- “Eriksson, E., Baun, A., Mikkelsen, P. S., Ledin, A. (2007). Risk assessment of xenobiotics in stormwater discharged to Harrestrup Å, Denmark. *Desalination*, 215(1–3), 187–197.”
- “Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* 149 (3),631–642.”
- “Fang, J., Qin, G., Wei, W., Zhao, X., Jiang, L., 2013. Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion. *Desalination* 311, 113–126.”
- “Federico Isaza-Pérez, Margarita Ramírez-Carmona, Leidy Rendón-Castrillón y Carlos Ocampo-López. (2020). Potential of residual fungal biomass: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27:13019–13031.”
- “Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 1, 1–11.”
- “Gamba M, Flores FM, Madejova J, Torres Sánchez RM (2015) Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: an approach for agricultural wastewater treatment. *Ind Eng Chem Res* 54: 1529–1538.”
- “Gamba M, Kovář P, Pospíšil M, Torres Sánchez RM (2017a) Insight into thiabendazole interaction with montmorillonite and organically modified montmorillonites. *Appl Clay Sci* 137:59–68.”

“Gamba M, Olivelli M, Lázaro-Martínez JM, Gaddi G, Curutchet G, Torres Sánchez RM (2017b) Thiabendazole adsorption on montmorillonite, octadecyltrimethylammonium and Acremonium sp.-loaded products and their copper complexes. *Chem Eng J* 320:11–21.”

“Gao, P., He, S., Huang, S., Li, K., Liu, Z., Xue, G., Sun, W., 2015. Impacts of coexisting antibiotics, antibacterial residues, and heavy metals on the occurrence of erythromycin resistance genes in urban wastewater. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 99 (9), 3971–3980.”

“Garba, A., Basri, H., Nasri, N. S., & Isma’il, R. (2016). Synthesis and characterization of porous carbon from biomass using KOH and K₂CO₃ chemical activation. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 3, 1613–1617.”

“Garcia, N., Moreno, J., Cartmell, E., Rodriguez-Roda, I., Judd, S., 2013. The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. *Environ. Technol.* 34, 3183–3189.”

“Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Demare, D., Kessoo, M.D.K., Saad, M., 2014. Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (8), 5267–5281.”

“Gautam RK, Mudhoo A, Lofrano G, Chattopadhyaya MC (2014) Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *J Environ Chem Eng* 2(1):239–259.”

“Giacomazzi, S., & Cochet, N. (2004). Environmental impact of diuron transformation: a review. *Chemosphere*, 56, 1021–1032.”

“Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335–352.”

“Green, P. G., & Young, T. M. (2006). Loading of the herbicide diuron into the California water system. *Environmental Engineering Science*, 23, 545–551.”

“Gromaire, M.C., Van de Voorde, A., Lorgeoux, C., Chebbo, G., 2015. Benzalkonium runoff from roofs treated with biocide products—in situ pilot-scale study. *Water Res.* 81, 279–287.”

“Guo, M.T., Yuan, Q Bin, Yang, J., 2013. Microbial selectivity of UV treatment on antibiotic-resistant heterotrophic bacteria in secondary effluents of a municipal wastewater treatment plant. *Water Res.* 47, 6388–6394.”

“Gupta NK, Gupta A, Ramteke P, Sahoo H, Sengupta A (2019) Biosorption—a green method for the preconcentration of rare earth elements (REE) from waste solutions: a review. *J Mol Liq* 274:148–164.”

“Gürses A, Karaca S, Doğar Ç, Bayrak R, Açıkyıldız M, Yalçın M (2004) Determination of adsorptive properties of clay/water system methylene blue sorption. *J Colloid Interface Sci* 269:310–314.”

“H. Zhou, J. Liu, H. Xia, Q. Zhang, T. Ying, T. Hu, Removal and reduction of selected organic micro-pollutants in effluent sewage by the ozone-based oxidation processes, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 245–254.”

“Hadi, P., Ning, C., Ouyang, W., Xu, M., Lin, C.S.K., McKay, G., 2015. Toward environmentally-benign utilization of nonmetallic fraction of waste printed circuit boards as modifier and precursor. *Waste Manag.* 35, 236-246.”

“Hai Nguyen Tran, Fatma Tomul, Nguyen Thi Hoang Ha, Dong Thanh Nguyen, Eder C. Lima, Giang Truong Le, Chang-Tang Chang, Vhahangwele Masindi y Seung Han Woo. (2020). Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism. *Journal of Hazardous Materials* ,394 , 122255.”

“Han, Z., Sani, B., Mroziak, W., Obst, M., Beckingham, B., Karapanagioti, H.K., Werner, D., 2015. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. *Water Res.* 70, 394–403.”

“Hazime, R., Ferronato, C., Fine, L., Salvador, A., Jaber, F., Chovelon, J.M., 2012. Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 126, 90-99.”

“He, L. Lin, S. Song, M. Xia, L. Xu, H. Ying, J. Chen, Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: performance optimization and degradation mechanism, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2 (2008) 376–381.”

“He, R. Zhu, X. Xu, S. Song, J. Chen, M. Xia, Ozonation combined with sonolysis for degradation and detoxification of m-nitrotoluene in aqueous solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (12) (2009) 5578–5583.”

“He, S. Song, M. Xia, J. Qiu, H. Ying, B. Lü, Y. Jiang, J. Chen, Mineralization of C.I. Reactive Yellow 84 in aqueous solution by sonolytic ozonation, *Chemosphere* 69 (2) (2007) 191–199.”

“Head IM (1998) Bioremediation: towards a credible technology. *Microbiology* 144(3):599–608.”

“Hoigné, J., Bader, H., 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res.* 10, 377–386.”

“Horst MF, Alvarez M, Lassalle VL (2016) Removal of heavy metals from wastewater using magnetic nanocomposites: analysis of the experimental conditions. *Sep Sci Technol* 51(3):550–563.”

“Huang JH, Zeng GM, Zhou CF, Li X, Shi LJ, He SB (2010) Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar-enhanced ultrafiltration. *J Hazard Mater* 183(1–3):287–293.”

“Huang, M., Wang, X., Wang, B., Jia, S., Ye, L., Li, Z., Hang, J., 2019. Projections of long-term human multimedia exposure to metal(loid)s and the health risks derived from atmospheric deposition: a case study in the Pearl River Delta region, South China. *Environ. Int.* 132, 105051.”

“Hui Deng. (2020). A review on the application of ozonation to NF/RO concentrate for municipal wastewater reclamation. *Journal of Hazardous Materials* ,391 , 122071.”

“Hurwitz, G., Hoek, E.M.V., Liu, K., Fan, L., Roddick, F.A., 2014. Photo-assisted electrochemical treatment of municipal wastewater reverse osmosis concentrate. *Chem. Eng. J.* 249, 180–188.”

“ISO, 2006a. EN ISO 14040:2006. Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework.”

“ISO, 2006b. EN ISO 14044:2006. Environmental Management e Life Cycle Assessment e Requirements and Guidelines.”

“J.A. Sáez, M.D. Pérez-Murcia, A. Vico, M.R. Martínez-Gallardo, F.J. Andreu-Rodríguez, M.J. López, M.A. Bustamante, J.C. Sanchez-Hernandez, J. Moreno y R. Moral. (2020). Olive mill wastewater evaporation ponds long term stored: Integrated assessment of in situ bioremediation strategies based on composting and vermicomposting. *Journal of Hazardous Materials*, 402, 123481.”

“Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M.P., 2016. Hydrothermal conversion of bio- mass waste to activated carbon with high porosity: a review. *Chem. Eng. J.* 283, 789–805.”

“Jaroslav Pluskal, Radovan Somplak, Vlastimír Nevrlý, Veronika Smejkalova y Martin Pavlas. (2020). Strategic decisions leading to sustainable waste management: Separation, sorting and recycling possibilities. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123359.”

“Jiang, B., Lin, Y., Carl Mbog, J., 2018. Biochar derived from swine manure digestate and applied on the removals of heavy metals and antibiotics. *Bioresour. Technol.* 270, 603–611.”

“Jiménez M, Ignacio Maldonado M, Rodríguez EM, Hernández-Ramírez A, Saggiaro E, Carra I, Sanchez Perez JA (2015) Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species. *J Chem Technol Biotechnol* 90: 49–157.”

“Jiménez-Tototzintle M, Oller I, Hernández-Ramírez A, Malato S, Maldonado MI (2015) Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis. *Chem Eng J* 273:205–213.”

“Jin, C., Zeng, Z., Fu, Z., Jin, Y., 2016. Oral imazalil exposure induces gut microbiota dysbiosis and colonic inflammation in mice. *Chemosphere* 160, 349-358.”

“Joana F.J.R. Pesqueira, M. Fernando R. Pereira y Adrian M.T. Silva. (2020). Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review. *Journal of Cleaner Production*, 261, 121078.”

“Jonathan C. Espíndola y Vítor J.P. Vilar. (2020). Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review. *Chemical Engineering Journal*, 394, 124865.”

“Joo, S.H., Tansel, B., 2015. Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: a review. *J. Environ. Manage.* 150, 322–335.”

“Joshua O. Ighalo y Adewale George Adeniyi. (2020). Mitigation of Diclofenac Pollution in Aqueous Media by Adsorption. *ChemBioEng Rev*, 7, No. 2, 50–64.”

“Jurado, A., Vazquez-Sune, E., Carrera, J., Lopez de Alda, M., Pujades, E., Barcelo, D., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci. Total Environ.* 440, 82-94.”

“Kappel, C., Yasadi, K., Temmink, H., Metz, S.J., Kemperman, A.J.B., Nijmeijer, K., Zwijnenburg, A., Witkamp, G.-J., Rijnaarts, H.H.M., 2013. Electrochemical phosphate recovery from nanofiltration concentrates. *Sep. Purif. Technol.* 120, 437–444.”

“Karoyo AH, Yang J, Wilson LD (2018) Cyclodextrin-based polymer-supported bacterium for the adsorption and in-situ biodegradation of phenolic compounds. *Front chemistry* 6:403.”

“Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43 (2),363–380.”

“Kavvadias, V., Elaiopoulos, K., Theocharopoulos, S., Soupios, P., 2017. Fate of potential contaminants due to disposal of olive mill wastewaters in unprotected evaporation ponds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 98 (3), 323–330.”

“Kensa, V.M., 2011. Bioremediation- an overview. *J. Ind. Pollut. Control* 27 (2), 161–168.
Khan, M. A., & Brown, C. D. (2016). Influence of commercial formulation on leaching of four pesticides through soil. *Science of the Total Environment*, 573, 1573–1579.”

“Khawas P, Das AJ, Deka SC (2018) Banana peels and their prospects for industrial utilization, food processing by product and their utilization, 1st ed., Wiley, New York, pp 195–197.”

“Khuram Shahzad Ahmad. (2018). Exploring the potential of Juglans regia-derived activated carbon for the removal of adsorbed fungicide Ethaboxam from soils. *Environ Monit Assess*, 190: 737.”

“Kiran Dhangar y Manish Kumar. (2020). Tricks and tracks in removal of emerging contaminants from the wastewater through hybrid treatment systems: A review. *Science of the Total Environment* 738, 140320.”

“Kiwaan HA, Atwee TM, Azab EA, El-Bindary AA (2020) Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide. *J Mol Struct* 1200:127115.”

“Ko S, Kim ES, Park S, Daigle H, Milner TE, Huh C, Bennetzen MV, Geremia GA (2017) Amine functionalized magnetic nanoparticles for removal of oil droplets from produced water and accelerated magnetic separation. *J Nanoparticle Res* 19(4):132.”

“Komnitas, K., Modis, K., Doula, M., Kavvadias, V., Sideri, D., Zaharali, D., 2016. Geostatistical estimation of risk for soil and water in the vicinity of olive mill wastewater disposal sites. *Desalin. Water Treat.* 57 (7), 2982–2995.”

“Kovo G. Akpomie y Jeanet Conradie. (2020). Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18:1085–1112.”

“Kumar, M., Badruzzaman, M., Adham, S., Oppenheimer, J., 2007. Beneficial phosphate recovery from reverse osmosis (RO) concentrate of an integrated membrane system using polymeric ligand exchanger (PLE). *Water Res.* 41, 2211–2219.”

“Kuroki A, Hiroto M, Urushihara Y, Horikawa T, Sotowa KI, Avila JRA (2019) Adsorption mechanism of metal ions on activated carbon. *Adsorption* 25(6):1251–1258.”

“Kyzas GZ, Bikiaris DN (2015) Recent modifications of chitosan for adsorption applications: a critical and systematic review. *Marine Drugs* 13(1):312–337.”

“Kyzas GZ, Matis KA (2018) Flotation in water and wastewater treatment. *Processes* 6(8):116.

Lalmi A, Bouhidel KE, Sahraoui B, el Houda AC (2018) Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Ca(NO₃)₂ for elution. *Hydrometallurgy* 178:287–293.”

“Lee, Y., von Gunten, U., 2016. Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2,421–442.”

“Leong, M. Ashokkumar, S. Kentish, The fundamentals of power ultrasound-a review, *Acoust. Aust.* 39 (2) (2011) 54–63.”

“Lieder, M., Rashid, A., 2016. Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry. *J. Clean. Prod.* 115, 36–51.”

“Liu, J., Dong, Y., Dong, X., Hampshire, S., Zhu, L., Zhu, Z., Li, L., 2016a. Feasible recycling of industrial waste coal fly ash for preparation of anorthite-cordierite based porous ceramic membrane supports with addition of dolomite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 36, 1059–1071.”

“Liu, X., Liu, M., Zhang, L., 2018. Co-adsorption and sequential adsorption of the co-existence four heavy metal ions and three fluoroquinolones on the functionalized ferromagnetic 3D NiFe₂O₄ porous hollow microsphere. *J. Colloid Interface Sci.* 511,135–144.”

“Lombardi B, Baschini M, Torres Sánchez RM (2003) Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Appl Clay Sci* 24:43–50.”

“Lombardi BM, Torres Sánchez RM, Eloy P, Genet M (2006) Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Appl Clay Sci* 33:59–65.”

“Lompe, K.M., Vo Duy, S., Peldszus, S., Sauvé, S., Barbeau, B., 2018. Removal of micropollutants by fresh and colonized magnetic powdered activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 360, 349–355.”

“Lu, Y., Xu, Z., 2016. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: a review for current status and perspective. *Resour. Conserv. Recycl.* 113, 28-39.”

“Luciana S. Rocha, Diogo Pereira, Érika Sousa, Marta Otero, Valdemar I. Esteves y Vânia Calisto. (2020). Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. *Science of the Total Environment*, 718, 137272.”

“Lv, T., Wu, S., Hong, H., Chen, L., Dong, R., 2013. Dynamics of nitrobenzene degradation and interactions with nitrogen transformations in laboratory-scale constructed wetlands. *Bioresour. Technol.* 133, 529-536.”

“M. Dietrich, G. Andaluri, R.C. Smith, R. Suri, Combined ozone and ultrasound for the removal of 1,4-dioxane from drinking water, *Ozone Sci. Eng.* 39 (4) (2017) 244–254.”

“Macci, C., Peruzzi, E., Doni, S., Iannelli, R., Masciandaro, G., 2015. Ornamental plants for micropollutant removal in wetland systems. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (4), 2406–2415.”

“Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal Today* 147(1):1–59.”

“Maldonado-Torres, S., Gurung, R., Rijal, H., Chan, A., Acharya, S., Rogelj, S., Piyasena, M., Rubasinghege, G., 2018. Fate, transformation, and toxicological impacts of pharmaceutical and personal care products in surface waters. *Environ. Health Insights* 12, 117863021879583.”

“Mansur MB (2011) Solvent extraction for metal and water recovery from industrial wastes and effluents. *Rem* 64(1):51–55.”

“Margarita Jimenez-Tototzintle, Izabel Jales Ferreira, Sheila da Silva Duque, Paulo Rubens Guimaraes Barrocas y Enrico Mendes Saggiaro. (2018). Removal of contaminants of emerging concern (CECs) and antibiotic resistant bacteria in urban wastewater using UVA/TiO₂/H₂O photocatalysis. *Chemosphere*, 210, 449-457.”

“Martina Gamba, Juan M. Lázaro-Martínez, Melisa S. Olivelli, Florencia Yarza, Daniel Vega, Gustavo Curutchet y Rosa M. Torres Sánchez. (2018). Kinetic and equilibrium adsorption of two post harvest fungicides onto copper-exchanged montmorillonite: synergic and antagonistic effects of both fungicides’ presence. *Environ Sci Pollut Res*, 26, 2421–2434.”

“Martínez-Gallardo, M.R., López, M.J., Jurado, M.M., Suárez-Estrella, F., López-González, J.A., Sáez, J.A., Moral, R., Moreno, J., 2019. Bioremediation of Olive Mill Wastewater sediments in evaporation ponds through in situ composting assisted by bioaugmentation. *Sci. Total Environ.* 703, 135537.”

“Matos, C., Bento, R., Bentes, I., 2015. Urban land-cover, urbanization type and implications for storm water quality: Vila Real as a case study. *J Hydrogeol Hydrol Eng* 4 (2. of, 7),2.”

“Mazloomi F, Jalali M (2017) Adsorption of ammonium from simulated wastewater by montmorillonite nanoclay and natural vermiculite: experimental study and simulation. *Environ Monit Assess* 189:415.”

“McArdle, P., Gleeson, J., Hammond, T., Heslop, E., Holden, R., Kuczera, G., 2011. Centralised urban stormwater harvesting for potable reuse. *Water Sci. Technol.* 63 (1), 16–24.”

“McCloskey, B.D., Park, H.B., Ju, H., Rowe, B.W., Miller, D.J., Chun, B.J., Kin, K., Freeman, B.D., 2010. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes. *Polymer* 51 (15), 3472–3485.”

“McGrane, S.J., 2016. Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review. *Hydrol. Sci. J.* 61 (13), 2295–2311.”

“Melissa Chan-Cheng, Juan Carlos Cambronero-Heinrichs, Mario Masís-Mora y Carlos E. Rodríguez-Rodríguez. (2020). Ecotoxicological test based on inhibition of fungal laccase activity: Application to agrochemicals and the monitoring of pesticide degradation processes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 195, 110419.”

“Melo-Guimarães, A., Torner-Morales, F.J., Durán-Álvarez, J.C., Jiménez-Cisneros, B.E., 2013. Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. *Water Sci. Technol.* 67 (4), 877–885.”

“Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Llorca, M., Sánchez Pérez, J.A., Malato, S., 2017. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: acute and chronic toxicity assessment. *J. Hazard. Mater.* 323, 442–451.”

“Mohamed Hussein Abdurahman y Ahmad Zuhairi Abdullah. (2020). Mechanism and reaction kinetic of hybrid ozonation-ultrasonication treatment for intensified degradation of emerging organic contaminants in water: A critical review. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 154, 108047.”

“Mohammed AA, Ebrahim SE, Alwared AI (2013) Flotation and sorptive–fotation methods for removal of lead ions from wastewater using SDS as surfactant and barley husk as biosorbent. *J Chem* 2013:413948.”

“Mohan, D., Kumar, H., Sarswat, A., Alexandre-Franco, M., Pittman, C.U., 2014. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis biochars. *Chem. Eng. J.* 236, 513–528.”

“Mondal NK (2017) Natural banana (*Musa acuminata*) peel: an unconventional adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution through batch study. *Water Conserv Sci Eng* 1:223–232.”

“Mondal NK, Kar S (2018) Potentiality of banana peel for removal of congo red dye from aqueous solution: isotherm, kinetics and thermodynamics studies. *Appl Water Sci* 8:157.”

“Moore, M.T., Tyler, H.L., Locke, M.A., 2013. Aqueous pesticide mitigation efficiency of *Typha latifolia* (L.), *Leersia oryzoides* (L.) Sw., and *Sparganium americanum* Nutt. *Chemosphere* 92 (10), 1307-1313.”

“Najat Qisse, Marouane EL Alouani, Laila EL Azzouzi, Imane EL Fadil, Hamid Saufi, Mohammed Alaoui EL Belghiti, Abdallah Zrineh y Mohammed EL Azzouzi. (2020). Adsorption of Imazalil herbicide onto Moroccan agricultural soils: Kinetic and isotherm adsorption studies. *Groundwater for Sustainable Development*, 11, 100468.”

“Navas, A., Bermúdez, F., Machin, J., 1998. Influence of sewage sludge application on physical and chemical properties of Gypsisols. *Geoderma* 87, 123–135.”

“Nikolaou, A., 2013. Pharmaceuticals and related compounds as emerging pollutants in water: analytical aspects. *Global NEST Journal* 15 (1), 1–12.”

“Nodeh HR, Ibrahim WAW, Ali I, Sanagi MM (2016) Development of magnetic graphene oxide adsorbent for the removal and preconcentration of As (III) and As (V) species from environmental water samples. *Environ Sci Pollut Res* 23(10):9759–9773.”

“Nunes, B., Antunes, S.C., Santos, J., Martins, L., Castro, B.B., 2014. Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: a headache to environmental regulators? *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 107, 178–185.”

“Nunes, B., Nunes, J., Soares, A.M.V.M., Figueira, E., Freitas, R., 2017. Toxicological effects of paracetamol on the clam *Ruditapes philippinarum*: exposure vs recovery. *Aquat. Toxicol.* 192, 198–206.”

“Ocampo-Perez, R., Padilla-Ortega, E., Medellin-Castillo, N.A., Coronado-Oyarvide, P., Aguilar-Madera, C.G., Segovia-Sandoval, S.J., Flores-Ramírez, R., Parra-Marfil, A., 2019. Synthesis of biochar from chili seeds and its application to remove ibuprofen from water. Equilibrium and 3D modeling. *Sci. Total Environ.* 655, 1397–1408.”

- “Onkani SP, Diagboya PN, Mutunzi FM, Klink MJ, Olu-owolabi BJ, Pakade V (2020) Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO₂, ZnO and ZnS photocatalyst. *J Environ Manage* 260:110145.”
- “Oyewo OA, Onyango MS, Wolkersdorfer C (2016) Application of banana peel nanosorbent for the removal of radioactive minerals from real mine water. *J Environ Radioact* 164:369–376.”
- “Padam BS, Tin HS, Chye FY, Abdullah MI (2014) Banana by-products: an under-utilized renewable food biomass with great potential. *J Food Sci Technol* 51(12): 3527–3545.”
- “Park, C.G., Jo, E.Y., Park, S.M., Jeon, H.W., Ko, K.B., 2015. Degradation of bisphenol A by UV/ H₂O₂ oxidation in aqueous solution containing nitrate and alkalinity. *Desalin. Water Treat.* 54 (4–5), 1022–1028.”
- “Parker, H.L., Hunt, A.J., Budarin, V.L., Shuttleworth, P.S., Miller, K.L., Clark, J.H., 2012. The importance of being porous: polysaccharide-derived mesoporous materials for use in dye adsorption. *RSC Adv.* 2, 8992–8997.”
- “Parolo ME, Savini MC, Vallés JM, Baschini MT, Avena MJ (2008) Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Appl Clay Sci* 40:179–186.”
- “Parry, J.M., 1998. Use of tests in yeasts and fungi in the detection and evaluation of carcinogens. *IARC Sci. Publ.* 146, 471–485.”
- “Peng, B., Chen, L., Que, C., Yang, K., Deng, F., Deng, X., Shi, G., Xu, G., Wu, M., 2016. Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by π - π interactions. *Sci. Rep.* 6, 31920.”
- “Pérez, G., Fernández-Alba, A.R., Urriaga, A.M., Ortiz, I., 2010. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. *Water Res.* 44, 2763–2772.”
- “Pérez-González, A., Urriaga, A.M., Ibáñez, R., Ortiz, I., 2012. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Res.* 46, 267–283.”
- “Perruchon C, Patsioura V, Vasileiadis S, Karpouzas DG (2016) Isolation and characterisation of a *Sphingomonas* strain able to degrade the fungicide ortho-phenylphenol. *Pest Manag Sci* 72(1):113–124.”
- “Pilon-Smits, E., 2005. Phytoremediation. *Annu. Rev. Plant Biol.* 56, 15-39.”
- “Pocostales, J.P., Sein, M.M., Knolle, W., von Sonntag, C., Schmidt, T.C., 2010. Degradation of ozone-refractory organic phosphates in wastewater by ozone and Ozone/Hydrogen peroxide (Peroxone): the role of ozone consumption by dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8248–8253.”
- “Pollet, The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (21) (2010) 11986–12004.”
- Radjenovic, J., Bagastyo, A., Rozendal, R.A., Mu, Y., Keller, J., Rabaey, K., 2011. Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO₂/IrO₂-coated titanium anodes. *Water Res.* 45, 1579–1586.”

“Radjenović, J., Petrović, M., Ventura, F., Barceló, D., 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Res.* 42, 3601–3610.”

“Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chem. Phys. Carbon* 227–406.”

“Reguyal, F., Sarmah, A.K., 2018a. Site energy distribution analysis and influence of Fe₃O₄ nanoparticles on sulfamethoxazole sorption in aqueous solution by magnetic pine sawdust biochar. *Environ. Pollut.* 233, 510–519.”

“Rios AG, Matos LC, Manrique YA, Loureiro JM, Mendes A, Ferreira AF (2020) Adsorption of anionic and cationic dyes into shaped MCM-41. *Adsorption* 26(1):75–88.”

“Rippy, M.A., Weiden, L.M., Cooper, W.J., Deletic, A., Grant, S.B., 2016. Microlayer enrichment in natural treatment systems: linking the surface microlayer to urban water quality. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 3 (2), 269–281.”

“Roca Jalil ME, Baschini M, Rodríguez-Castellón E, Infantes-Molina A, Sapag K (2014) Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazole removal by aluminum pillared clays. *Appl Clay Sci* 87:245–253.”

“Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chem. Eng. J.* 323, 361–380.”

“Ruan, J., Zheng, J., Hu, J., Zhang, J., 2015. A novel designed bioreactor for recovering precious metals from waste printed circuit boards. *Sci. Rep.* 5, 13481.”

“Rubio J, Souza ML, Smith RW (2002) Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner Eng* 15(3):139–155.”

“Ruijun Qiu, Mi Lin, Baojia Qin, Zhenming Xu y Jujun Ruan. (2020). Environmental-friendly recovery of non-metallic resources from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Cleaner Production* ,279 , 123738.”

“Rytwo G, Nir S, Margulies L (1995) Interactions of monovalent organic cations with montmorillonite: adsorption studies and model calculations. *Soil Sci Soc Am J* 59:554–564.”

“Saleem J, Shahid UB, Hijab M, Mackey H, McKay G (2019) Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Convers Biorefn* 9:775–802. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>.”

“Salim RM, Chowdhury AJK, Rayathulhan R, Yunus K, Sarkar MZI (2015) Biosorption of Pb and Cu from aqueous solution using banana peel powder. *Desalina Water Treat* 57(1):303–314.”

“Samaei, S.M., Gato-Trinidad, S., Altaee, A., 2018. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – a review. *Sep. Purif. Technol.* 200, 198–220.”

“SANCO, 2013. Document No. SANCO/12571/2013. EU Pesticide Database, 01, January, 2014.”

“Santiago DE, Doña-Rodríguez JM, Araña J, Fernández-Rodríguez C, González-Díaz O, Pérez-Peña J, Silva AM (2013) Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: comparison between commercial and lab-made photocatalysts. *Appl Catal B Environ* 138:391–400.”

“Sarkar B, Mandal S, Tsang YF, Kumar P, Kim KH, Ok YS (2018) Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: a critical review. *Sci Total Environ* 612:561–581.”

“Sarwar N, Imran M, Shaheen MR, Ishaque W, Kamran MA, Matloob A, Hussain S (2017) Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives. *Chemosphere* 171:710–721.”

“Secondes, V. Naddeo, V. Belgiorno, F. Ballesteros Jr., Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation, *J. Hazard. Mater.* 264 (2014) 342–349.”

“Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* 47, 2281–2289.”

“Shaidan NH, Eldemerdash U, Awad S (2012) Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using fixed-bed ion exchange column technique. *J Taiwan Inst Chem Eng* 43(1):40–45.”

“Shar ZH, Fletcher MT, Sumbal GA, Sherazi STH, Giles C, Bhangar MI, Nizamani SH (2016) Banana peel: an effective biosorbent for aflatoxins. *Food Additiv Contamin: Part A* 33(5):849–860.”

“Silkina, A., Brazes, A., Vouve, F., Le Tilly, V., Douzenel, P., Mouget, J. L., & Bourgougnon, N. (2009). Antifouling activity of macroalgal extracts on *Fragilaria pinnata* (Bacillariophyceae): a comparison with diuron. *Aquatic Toxicology*, 94, 245–254.”

“Silva CR, Gomes TF, Andrade GCRM, Monteiro SH, Dias ACR, Zagatto EAG, Tornisielo VL (2013) Banana peel as an adsorbent for removing atrazine and ametryne from waters. *J Agric Food Chem* 61:2358–2368.”

“Singh S, Kumar V, Datta S, Dhanjal DS, Sharma K, Samuel J, Singh J (2020) Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Sci Total Environ* 709:135895.”

“Song JY, Jhung SH (2017) Adsorption of pharmaceuticals and personal care products over metal-organic frameworks functionalized with hydroxyl groups: quantitative analyses of H-bonding in adsorption. *Chem Eng J* 322:366–374.”

“Song, H. Ying, Z. He, J. Chen, Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis, *Chemosphere* 66 (9) (2007) 1782–1788.”

“Soon AN, Hameed BH (2011) Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination* 269(1):1–16.”

“Sørensen, S. R., Bending, G. D., Jacobsen, C. S., Walker, A., & Anmand, J. (2003). Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS Microbiology Ecology*, 45, 1–11.”

“Stang, C., Elsaesser, D., Bundschuh, M., Ternes, T.A., Schulz, R., 2013. Mitigation of biocide and fungicide concentrations in flow-through vegetated stream mesocosms. *J. Environ. Qual.* 42 (6), 1889-1895.”

“Stavrinou A, Aggelopoulos CA, Tsakiroglou CD (2018) Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *J Environ Chem Eng* 6:6958–6970.”

“Suhogusoff, A.V., Hirata, R., Ferrari, L.C.K.M., 2013. Water quality and risk assessment of dug wells: a case study for a poor community in the city of Sao Paulo, Brazil. *Environ. Earth Sci.* 68, 899-910.”

“Sui, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Q. Fan, Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China, *Water Res.* 44 (2) (2010) 417–426.”

“Sun, S., Yao, H., Fu, W., Hua, L., Zhang, G., Zhang, W., 2018. Reactive photo-Fenton ceramic membranes: synthesis, characterization and antifouling performance. *Water Res.* 144, 690–698.”

“Suriyanon, N., Permrungruang, J., Kaosaiphun, J., Wongrueng, A., Ngamcharussrivichai, C., Punyapalakul, P., 2015. Selective adsorption mechanisms of antilipidemic and non-steroidal anti-inflammatory drug residues on functionalized silica-based porous materials in a mixed solute. *Chemosphere* 136, 222–231.”

“Sutzkover-Gutman, I., Hasson, D., Semiat, R., 2010. Humic substances fouling in ultrafiltration processes. *Desalination* 261 (3), 218–231.”

“T. Lesko, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon, *Water Sci. Technol.* 6 (3) (2006) 71–78.”

“Tallosy, S.P., Janov ak, L., Nagy, E., De ak, A., Juh asz, A., Csap o, E., Buz as, N., Dek any, I., 2016. Adhesion and inactivation of Gram-negative and Gram-positive bacteria on photoreactive TiO₂/polymer and Ag-TiO₂/polymer nanohybrid films. *Appl.Surf. Sci.* 371, 139-150.”

“Tang X, Zheng H, Teng H, Sun Y, Guo J, Xie W, Yang Q, Chen W (2016) Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review. *Desalin Water Treat* 57(4):1733–1748.”

“Tao Lv, Yang Zhang, Monica E. Casas, Pedro N. Carvalho, Carlos A. Arias, Kai Bester y Hans Brix. (2016). Phytoremediation of imazalil and tebuconazole by four emergent wetland plant species in hydroponic medium. *Chemosphere*, 148, 459-466.”

“Teh CY, Budiman PM, Shak KPY, Wu TY (2016) Recent advancement of coagulation–foculation and its application in wastewater treatment. *Ind Eng Chem Res* 55(16):4363–4389.”

“Teixeira S, Gurke R, Eckert H, Kühn K, Fauler J, Cuniberti G (2016) Photocatalytic degradation of pharmaceuticals present in conventional treated wastewater by nanoparticle suspensions. *J Environ Chem Eng* 4(1):287–292.”

“Thanekar, M. Panda, P.R. Gogate, Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes, *Ultrason. Sonochem.* 40 (2018) 567–576.”

- “Tijani, J.O., Fatoba, O.O., Petrik, L.F., 2013. A review of pharmaceuticals and endocrinedisrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. *Water Air Soil Pollut.* 224 (11), 1770.”
- “Tisler, T., Krel, A., Gerzelj, U., Erjavec, B., Dolenc, M.S., Pintar, A., 2016. Hazard identification and risk characterization of bisphenols A, F and AF to aquatic organisms. *Environ. Pollut.* 212, 472-479.”
- “Tizaoui, C., Grima, N., 2011. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azodye in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 173, 463–473.”
- “Tortosa, G., Albuquerque, J.A., Ait-Baddi, G., Cegarra, J., 2012. The production of commercial organic amendments and fertilisers by composting of two-phase olive mill waste (“alperujo”). *J. Clean. Prod.* 26, 48–55.”
- “Tran, H.N., Lee, C.-K., Nguyen, T.V., Chao, H.-P., 2018. Saccharide-derived microporous spherical biochar prepared from hydrothermal carbonization and different pyrolysis temperatures: synthesis, characterization, and application in water treatment. *Environ. Technol.* 39, 2747–2760.”
- “Tran, H.N., Wen, Y.-C., Wang, Y.-F., You, S.-J., 2019. Highly efficient removal of hazardous aromatic pollutants by micro-nano spherical carbons synthesized from different chemical activation methods: a comparison study. *Environ. Technol.* 40, 1376–1391.”
- “Tran, H.N., You, S.-J., Chao, H.-P., 2017a. Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. *J. Environ. Manage.* 188, 322–336.”
- “USEPA, 2002. (U.S. Environmental Protection Agency) Imazalil: the Revised HED Toxicology Chapter for the Reregistration Eligibility Decision Document (RED). PC Code 111901, Case 816389. HED Document No. 0050434. U.S. EPA, Office of Pesticide Programs, Washington DC, 20460, January 31,2002.”
- “Vakili M, Deng S, Cagnetta G, Wang W, Meng P, Liu D, Yu G (2019) Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption: a review. *Sep Purif Technol* 224:373–387.”
- “Vardhan KH, Kumar PS, Panda RC (2019) A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives. *J Mol Liq* 290:111197.”
- “Vilardi G, Palma LD, Verdone N (2018) Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: equilibrium modeling by non-linear models. *Chin J Chem Eng* 26:455–464.”
- “Villaescusa, I., Fiol, N., Poch, J., Bianchi, A., Bazzicalupi, C., 2011. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: the contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. *Desalination* 270, 135–142.”
- “Vincenzo Naddeo, Mona Freda N. Secondes, Laura Borea, Shadi W. Hasan, Florencio Ballesteros Jr. y Vincenzo Belgiorno. (2020). Removal of contaminants of emerging concern from real wastewater by an innovative hybrid membrane process- UltraSound, Adsorption, and Membrane ultrafiltration (USAMe®). *Ultrasonics - Sonochemistry*, 68, 105237.”

- “Wan, J., Deng, H.P., Shi, J., Zhou, L., Su, T., 2014. Synthesized magnetic manganese ferrite nanoparticles on activated carbon for sulfamethoxazole removal. *Clean - Soil, Air, Water* 42, 1199–1207.”
- “Wang, R., Xu, Z., 2014. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review. *Waste Manag.* 34 (8), 1455-1469.”
- “Wei, Z., Hou, J., Zhu, Z., 2016. High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports. *J. Alloys Compd.* 683, 474–480.”
- “Weitz, H.J., Campbell, C.D., Killham, K., 2002. Development of a novel, bioluminescence-based, fungal bioassay for toxicity testing. *Environ. Microbiol.* 4, 422–429.”
- “Wenqing Jiang, Xiaochu Chen, Fengmao Liu y Canping Pan. (2019). *J. Agric. Food Chem.*, 67, 2307–2312.”
- “Westerhoff, P., Moon, H., Minakata, D., Crittenden, J., 2009. Oxidation of organics in retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities. *Water Res., AOPs for Effluent Treatment* 43, 3992–3998.”
- “Widhiastuti F, Lin JY, Shih YJ, Huang YH (2018) Electrocoagulation of boron by electrochemically co-precipitated spinel ferrites. *Chem Eng J* 350:893–901.”
- “Xanthopoulos P, Agatzini–Leonardou S, Oustadakis P, Tsakiridis PE (2017) Zinc recovery from purified electric arc furnace dust leach liquors by chemical precipitation. *J Environ Chem Eng* 5(4):3550– 3559.”
- “Xiong, H. Zhang, W. Zhang, B. Lai, G. Yao, Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: a review, *Chem. Eng. J.* 359 (2019) 13–31.”
- “Xu S, Niu X, Hou Z, Gao C, Lu J, Pang Y, Li T (2020) A multifunctional gelatine–quaternary ammonium copolymer: an efficient material for reducing dye emission in leather tanning process by superior anionic dye adsorption. *J Hazard Mater* 383:121142.”
- “Y. Wang, H. Zhang, L. Chen, Ultrasound enhanced catalytic ozonation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor, *Catal. Today* 175 (1) (2011) 283–292.”
- “Yan, C., Nie, M., Yang, Y., Zhou, J., Liu, M., Baalousha, M., Lead, J.R., 2015. Effect of colloids on the occurrence, distribution and photolysis of emerging organic contaminants in wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 299, 241–248.”
- “Yang ZH, Cao J, Chen YP, Li X, Xiong WP, Zhou YY, Zhou CY, Xu R, Zhang YR (2019) Mn-doped zirconium metal–organic framework as an effective adsorbent for removal of tetracycline and Cr(VI) from aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater* 277:277–285.”
- “Yanghui Deng, Changsheng Guo, Heng Zhang, Xingxing Yin, Like Chen, Daishe Wu y Jian Xu. (2020). Occurrence and removal of illicit drugs in different wastewater treatment plants with different treatment techniques. *Environ Sci Eur*, 32:28.”
- “Yasui, K., 2010. Fundamentals of acoustic cavitation and sonochemistry. *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*. Springer, Dordrecht, pp. 1–29.”
- “Yazidi A, Sellaoui L, Dotto GL, Bonilla–Petriciolet A, Fröhlich AC, Lamine AB (2019) Monolayer and multilayer adsorption of pharmaceuticals on activated carbon: application of advanced statistical physics models. *J Mol Liq* 283:276–286.”

“Yegane Badi, M., Azari, A., Pasalari, H., Esrafil, A., Farzadkia, M., 2018. Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. *J. Mol. Liq.* 261, 146–154.”

“Yu, L., Falco, C., Weber, J., White, R.J., Howe, J.Y., Titirici, M.-M., 2012. Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: a thorough characterization study. *Langmuir* 28, 12373–12383.”

“Zambrano J, Min B (2020) Electrochemical treatment of leachate containing highly concentrated phenol and ammonia using a Pt/ Ti anode at different current densities. *Environ Technol Innovat* 18:100632.”

“Zgheib, S., Moilleron, R., Saad, M., Chebbo, G., 2011. Partition of pollution between dissolved and particulate phases: what about emerging substances in urban stormwater catchments? *Water Res.* 45 (2), 913–925.”

“Zhang, L., Song, X., Liu, X., Yang, L., Pan, F., Lv, J., 2011. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.* 178, 26–33.”

“Zhang, Y. Liu, S. Zhong, L. Zhang, AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: efficiency, influencing factors and environmental impacts, *Chemosphere* 246 (2020) 125726.”

“Zhang, Z., Liu, H., Wu, L., Lan, H., Qu, J., 2015. Preparation of amino-Fe(III) functionalized mesoporous silica for synergistic adsorption of tetracycline and copper. *Chemosphere* 138, 625–632.”

“Zhaokun Wang, Junyuan Zhang, Baichun Hu, Jia Yu, Jian Wang y Xingjie Guo. (2019). Graphene/Fe₃O₄ nanocomposite for effective removal of ten triazole fungicides from water solution: Tebuconazole as an example for investigation of the adsorption mechanism by experimental and molecular docking study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95, 635–642.”

“Zhou N, Chen H, Xi J, Yao D, Zhou Z, Tian Y, Lu X (2017a) Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresour Technol* 232:204–210.”

“Zhou Q, Duan Y, Zhu C, Zhang J, She M, Wei H, Hong Y (2015) Adsorption equilibrium, kinetics and mechanism studies of mercury on coal-fired fly ash. *Korean J Chem Eng* 32(7):1405–1413.”

“Zhou, M., Tan, Q., Wang, Q., Jiao, Y., Oturan, N., Oturan, M.A., 2012. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 215–216, 287–293.”

“Zhou, T., Lim, T.-T., Chin, S.-S., Fane, A.G., 2011. Treatment of organics in reverse osmosis concentrate from a municipal wastewater reclamation plant: feasibility test of advanced oxidation processes with/without pretreatment. *Chem. Eng. J.* 166, 932–939.”

“Ziyi Wang, Zhe Xu, Dong Qiu, Yaozhu Chu y Yuanyuan Tang. (2020). Beneficial utilization of Al/Si/O-rich solid wastes for environment-oriented ceramic membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123427.”