



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Química verde: eliminación de contaminantes emergentes en efluen- tes mediante biomasa lignocelulósica de bajo coste procedentes de la industria agroalimentaria.

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y PROCESOS SOS-
TENIBLES

Autor: José Antonio Martínez García

Director: José Manuel Moreno Angosto

Codirector: José Antonio Fernández López



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, a 8 de Octubre de 2019

ABSTRACT (RESUMEN) Y KEYWORDS

En esta revisión bibliográfica se valora la evidencia científica existente acerca de la utilización de biomásas lignocelulósicas que se generan en la industria agroalimentaria y que se han empleado o que muestran cierto potencial para eliminar ciertos contaminantes emergentes presentes en efluentes. El uso de materiales de desecho como adsorbentes de bajo costo es atractivo porque contribuye a bajar los costos de eliminación de desechos, lo que contribuye a la protección medioambiental. Así mismo se han enumerado las principales tecnologías para la eliminación empleadas como la nanofiltración, la osmosis inversa o los carbones activados comerciales y finalmente se han establecido recomendaciones a seguir para su empleo de acuerdo a la bibliografía consultada. Sin embargo, hay pocos problemas y desventajas en el uso de adsorbentes de bajo costo en el tratamiento del agua que se han discutido en este documento. Además, se necesita más investigación para encontrar la utilidad práctica de los adsorbentes de bajo costo a escala comercial.

In this bibliographic review, the existing scientific evidence about the use of lignocellulosic biomass that is generated in the agri-food industry and that have been used or that show certain potential for the elimination of certain emerging pollutants present in aqueous effluents is evaluated. The use of waste materials as low-cost adsorbents is attractive because of their contribution to reducing waste disposal costs, which contributes to environmental protection. Likewise, the main technologies used for elimination, such as nanofiltration, reverse osmosis or commercial activated carbons, have been listed and finally recommendations for their use have been established according to the bibliography consulted. However, there are few problems and disadvantages in the use of low cost adsorbents in water treatment that have been discussed in this document. In addition, more research is needed to find the practical utility of low-cost adsorbents on a commercial scale.

Keywords

Contaminantes emergentes, adsorción, biomásas lignocelulósicas, adsorbentes de bajo costo, carbón activado, industria agroalimentaria.

ÍNDICE

Página

1. Introducción.....	7
2. Material y métodos	8
3. Revisión bibliográfica	10
3.1. ¿Qué es un contaminante emergente?	10
3.2. Contaminantes emergentes	12
3.2.1. Biocidas	14
3.2.1.1. Plaguicidas organoclorados, organofosforados y organonitrogenados	16
3.2.2. Retardantes de llama.....	17
3.2.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos	18
3.2.4. Plastificantes.....	19
3.2.5. Surfactantes	20
3.2.6. Hormonas	21
3.2.6.1. Hormonas esteroides.....	21
3.2.6.2. Disruptores endocrinos	22
3.2.7. Productos de cuidado personal	23
3.2.8. Productos farmacéuticos.....	24
3.2.9. Nanopartículas	26
3.2.10. Drogas ilícitas	27
3.2.11. Compuestos “estilo de vida”	28
3.2.12. Productos para tratamientos de aguas.....	30
3.2.13. Otros compuestos	30
3.2.13.1. Metales pesados y organoestánicos	30
3.2.13.2. Compuestos orgánicos volátiles (cov).....	31
3.2.13.3. Alquifenoles y otros compuestos orgánicos	33
3.2.13.4. Compuestos perfluorados	34
3.2.13.5. Patógenos emergentes.....	34

3.3. Principales vías de los contaminantes emergentes hacia el medio ambiente	35
3.4. Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes	36
3.4.1. Tratamientos fisicoquímicos	37
3.4.2. Tratamiento con membranas	37
3.4.3. Oxidación y ozonización	37
3.4.4. Procesos de adsorción.....	38
3.4.5. Tratamientos biológicos	39
3.5. Biomásas lignocelulósicas.....	40
3.5.1. Introducción.....	40
3.5.2. Composición de los materiales lignocelulósicos	41
3.5.2.1. Celulosa	42
3.5.2.2. Lignina.....	42
3.5.2.3. Hemicelulosa	43
3.5.3. Pretratamiento de residuos lignocelulósicos.....	44
3.5.4. Residuos lignocelulósicos como adsorbentes.....	45
3.5.4.1. Adsorbentes de residuos de arroz y trigo	46
3.5.4.2. Adsorbentes de residuos de té y café.....	49
3.5.4.3. Adsorbentes de residuos de coco.....	50
3.5.4.4. Adsorbentes de desechos de cacahuete	51
3.5.4.5. Adsorbentes de pieles de diferentes residuos agrícolas.....	52
3.5.4.6. Adsorbentes de cáscaras de diferentes residuos agrícolas.....	54
3.5.4.7. Adsorbentes de semillas, cubierta de semillas, troncos y tallos de diferentes productos agrícolas	57
3.5.4.8. Adsorbentes desarrollados a partir de desechos agrícolas diversos	58
4. Conclusiones.....	66
5. Referencias	68

ÍNDICE DE FIGURAS	Página
Figura 1. Búsqueda en WOS por años.....	8
Figura 2. Búsqueda en WOS por temática	9
Figura 3. Diagrama de búsqueda en bases de datos	10
Figura 4. Vías para la contaminación de suelos y aguas superficiales	11
Figura 5. Tipos de contaminantes emergentes.....	13
Figura 6. Distribución de los plaguicidas en los sistemas bióticos y abióticos	14
Figura 7. Estructura de los piretroides: esfenvalerato y permetrina.....	15
Figura 8. Estructura de los HAP: criseno y benzo [a] pireno	18
Figura 9. Estructura de los plastificantes: tris (2-cloroetil) fosfato y bisfenol A	19
Figura 10. Estructura del monododecil éter de octaetilenglicol y nonilfenol.....	21
Figura 11. Estructura de las hormonas: estrona (E1) y hexestrol	21
Figura 12: Estructura de las hormonas femenina y masculina	22
Figura 13. Estructura del triclosán y propilparabeno	24
Figura 14. Estructura de ibuprofeno y paracetamol	25
Figura 15. Estructura de las nanopartículas: fullereno	27
Figura 16. Estimaciones sobre el consumo de drogas entre adultos y jóvenes (15-34 años) en España	28
Figura 17. Metabolitos de la cafeína	29
Figura 18. Estructura química del ácido perfluorooctanoico y del sulfonato de perfluorooctano	34
Figura 19. Sistemas de tratamiento biológicos.....	40
Figura 20. Estructura de biomasa lignocelulósica	41
Figura 21. Disposición de hemicelulosa, celulosa y lignina en la biomasa lignocelulósica.....	41
Figura 22. Estructura de la celulosa.....	42
Figura 23. Ejemplo de una posible estructura de la lignina.....	43
Figura24.Estructura del xilano a partir de madera dura	43

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Tabla1. Cronología sobre contaminantes emergentes	12
Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas por toxicidad	15
Tabla 3. Clasificación de los plaguicidas según su vida media.....	16
Tabla4. Usos de los plaguicidas organoclorados, organonitrogenados y fosforados	17
Tabla 5. Compuestos con capacidad de disrupción endocrina	23
Tabla 6. Compuestos farmacéuticos habituales.....	26
Tabla 7. Aplicaciones de metales pesados y compuestos organoestánicos.....	31
Tabla 8. Aplicaciones de los compuestos orgánicos volátiles.....	32
Tabla 9. Usos de alquifenoles y otros compuestos orgánicos	33
Tabla 10. Patógenos emergentes y su % de incidencia	35
Tabla 11. Relación entre eficacia y adsorbente en métodos de adsorción de CE.....	38
Tabla 12. Composición química de algunos materiales lignocelulósicos comunes.....	44
Tabla 13. Capacidades de adsorción de diferentes residuos agrícolas para la eliminación de diversos contaminantes del agua.....	61

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el mundo enfrenta un gran problema de agua de calidad debido al aumento de la población, que se espera supere los nueve mil millones, mientras que las poblaciones urbanas se duplicarán para 2050. Este problema creciente generalmente se combina con una mala gestión de las aguas residuales. Como consecuencia de este problema técnico, social y ambiental, los diferentes tipos de sustancias químicas que tienen el potencial de entrar en las aguas superficiales o en los suministros de agua subterránea se liberan diariamente en el medio ambiente. Entre estos, los contaminantes emergentes (CE) es una categoría que ha recibido especial atención en los últimos 25 años. Un contaminante emergente (CE) es un material, compuesto, especie química, elemento, y/o un fenómeno físico desconocido o no reconocido cuya presencia en el ambiente, en cualquier ser, en alimentos o en productos artificiales o naturales no tiene por qué ser nueva pero sí lo son las posibles consecuencias negativas de su existencia. Los contaminantes emergentes entran en el ambiente a través de las aguas residuales domésticas e industriales, de las plantas de tratamiento, de los residuos hospitalarios, de la actividad agrícola y ganadera y de los tanques sépticos. Existen diferentes clasificaciones de estos contaminantes debido a su uso u origen y efectos. A modo de ejemplo podemos citar pesticidas, herbicidas, tintes, productos para el cuidado personal, retardantes de llamas o productos farmacéuticos (medicamentos que incluyen hormonas, analgésicos, antibióticos, etc.) entre otros. Como resultado del desarrollo de técnicas analíticas avanzadas y mejores tecnologías de monitoreo, la concentración mínima aceptable de estos químicos está disminuyendo progresivamente. Como tal, muchos países han introducido regulaciones estrictas con respecto a la presencia de estos productos químicos en el agua, lo que obliga a las industrias a tratar los efluentes industriales de manera adecuada antes de descargarlo en los cuerpos de agua naturales que contienen agua limpia. En vista de la importancia del control de la contaminación del agua, se han desarrollado varias tecnologías, encontrándose entre ellas la utilización de biomásas lignocelulósicas.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

Se ha hecho una revisión sistemática de la documentación existente acerca de las biomásas lignocelulósicas procedentes de la industria agroalimentaria que se utilizan como adsorbentes de contaminantes en efluentes acuosos, los resultados más relevantes obtenidos y las tecnologías empleadas en la eliminación de contaminantes emergentes.

Para ello se buscó en la base de datos de Web of Science (WOS) usando las palabras clave: (((emerging contaminants OR emerging pollutants) OR emergent contaminants) OR emergent pollutants). Período de tiempo: Todos los años. Índices: ESCI, SCI-EXPANDED, CPCI-S, A&HCI, SSCI, CPCI-SSH, BKCI-S, CCR-EXPANDED, BKCI-SSH, IC. Dando un total de 11305 resultados, donde se refinaron quedando los de acceso abierto en 2052 resultados, centrándonos solo en artículos (1525) y revisiones (427) nos quedaron 1952 resultados.

Total de publicaciones

1.952 [Analizar](#)

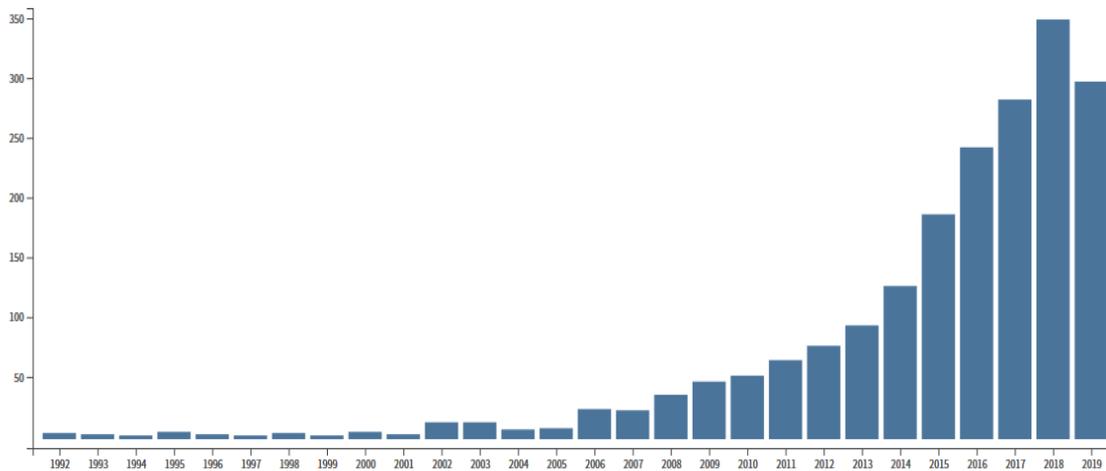


Figura 1: Búsqueda en WOS por años

Después se hizo una búsqueda por temática obteniéndose los siguientes temas principales:

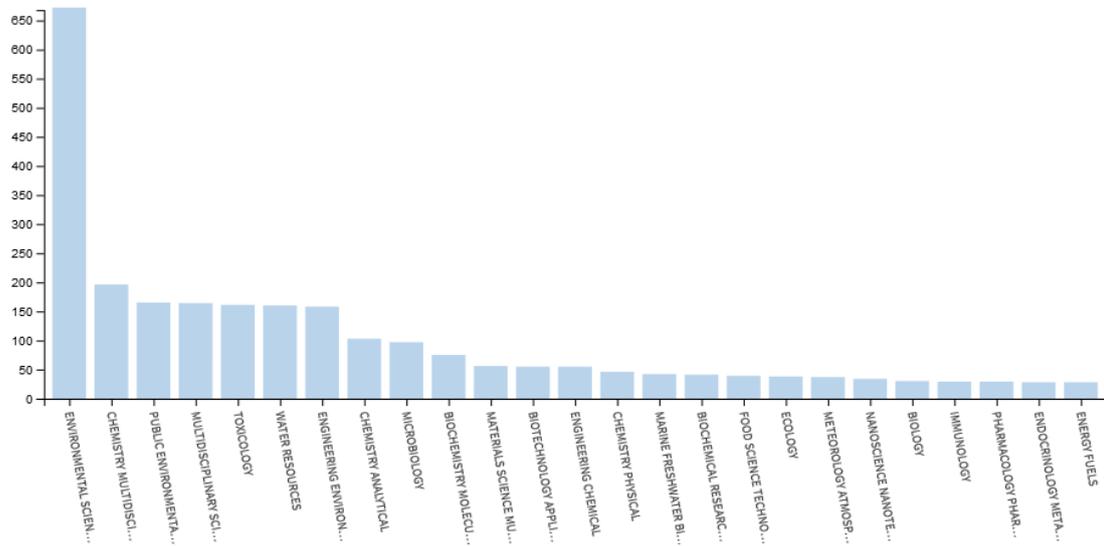


Figura 2. Búsqueda en WOS por temática.

En Wiley on line library se encontraron 36893 resultados con la búsqueda "emerging contaminants OR emerging pollutants OR emergent contaminants OR emergent pollutants" pero solo 5 en acceso abierto, por lo que fue descartado como motor de búsqueda.

Por último en Dialnet se encontraron un total de 67 resultados para “eliminar contaminantes emergentes” donde se refinó quedando 62 tesis y 3 artículos para un total de 356 resultados. Estos resultados se pueden ver en la figura siguiente.

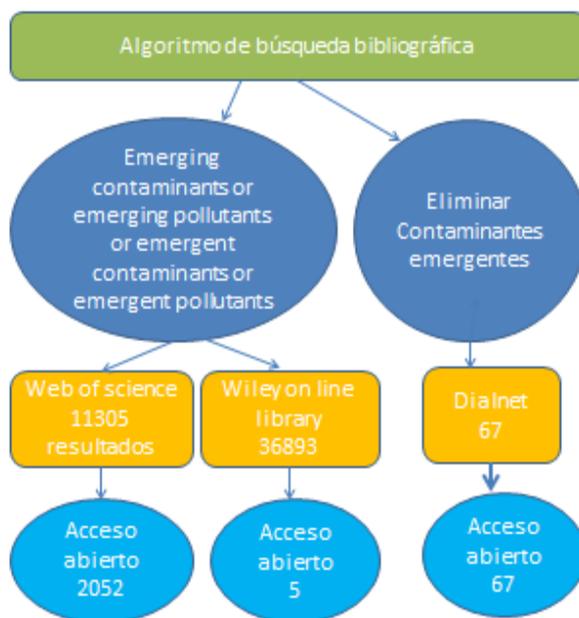


Figura 3. Diagrama de búsqueda en bases de datos.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 ¿Qué es un contaminante emergente?

Rachel Carson en su libro “Primavera Silenciosa”(1) acuñó la expresión "contaminante emergente" y demostró que el uso generalizado del DDT para eliminar mosquitos y otros insectos había llevado a la muerte y desaparición de muchas especies. El libro se publicó después de años de su utilización y algunos antes de la definitiva prohibición del DDT. Después otros científicos comenzaron a cuestionar la seguridad de algunos productos químicos, por ejemplo Theo Colborn et al.(2) en 1996 los cuales publicaron el libro "Nuestro futuro robado" donde indicaron que algunos productos químicos podrían ser disruptores endocrinos (sustancias químicas que pueden interferir en ciertas dosis con el sistema hormonal del cuerpo y producir efectos negativos en el desarrollo, inmunitarios, neurológicos y reproductivos en personas y/o el ambiente).

Los estudios en los años sesenta y setenta se centraron en contaminantes industriales y agrícolas y no tanto en drogas y medicamentos y su liberación en el medio ambiente. Ya

en 1965 algunos estudios indicaban que las hormonas esteroides no se eliminan completamente mediante el tratamiento de aguas residuales(3) y en 1977, ácido salicílico en efluentes de aguas residuales(4). A pesar de estos hallazgos, la cuestión de los esteroides y los productos farmacológicos en las aguas residuales no tuvo una atención importante hasta prácticamente el inicio del siglo XXI, cuando se relacionaron los problemas reproductivos de los peces que viven aguas abajo de las salidas de las depuradoras con la aparición de hormonas esteroides naturales y sintéticas en las aguas residuales(5), implicando posibles inconvenientes para el ambiente y las personas.

Un contaminante emergente (CE) es un material, compuesto, especie química, elemento, y/o un fenómeno físico desconocido o no reconocido cuya presencia en el ambiente, en cualquier ser, en alimentos o en productos artificiales o naturales no tiene por qué ser nueva pero sí lo son las posibles consecuencias negativas de su existencia. Los contaminantes emergentes entran en el ambiente a través de aguas residuales domésticas e industriales, de las plantas de tratamiento, de los residuos hospitalarios, de la actividad agrícola y ganadera y de los tanques sépticos.

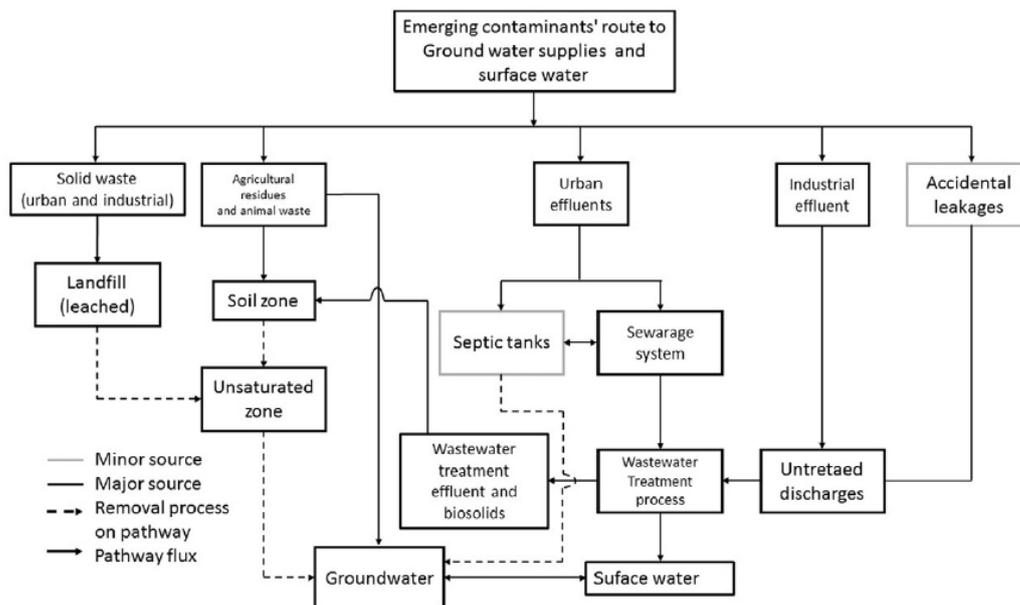


Figura 4. Vías para la contaminación de suelos y aguas superficiales. Barrios et al. (2018)

Los avances en la instrumentación como la espectrometría de masas o la cromatografía de gases o líquidos que permiten detectar estos compuestos incluso en niveles traza, podrían explicar los hallazgos recientes de contaminantes emergentes (CE) en el medio

ambiente no detectados previamente presentes en diferentes matrices que incluyen suelo, agua, alimentos, tejidos, sangre y leche materna(6-10).

Tabla 1: Cronología sobre contaminantes emergentes

Años	Contaminantes
1970-1980	Metales y compuestos organometálicos, plaguicidas, HAP.
1980-1990	Dioxanos, plaguicidas, metabolitos de los detergentes, fitosanitarios.
1990-2000	Fármacos, teflón, disruptores endocrinos, polibromo difenil éteres.
2000-2010	THM, drogas, cosméticos, fármacos.
2010-2013	Microplásticos y nuevos medicamentos.
2013-...	Patógenos ligados a la migración, disruptores endocrinos, nuevos medicamentos y fármacos, halonitrilos

3.2. Contaminantes emergentes

Los CE están apareciendo en aguas residuales, e incluso en aguas ya depuradas pese a que se encuentran en bajas concentraciones (de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). Por su gran producción y consumo continuamente se introducen en el ambiente por lo que pueden ocasionar efectos negativos sin necesidad de ser persistentes.

Los tratamientos convencionales no pueden eliminar algunos de estos contaminantes, ya que como hemos dicho se encuentran incluso en aguas depuradas y junto a la falta de criterios de calidad ambiental de las aguas superficiales ha dado lugar a una creciente preocupación por parte de organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia Europea para el Medio Ambiente (AEMA) o la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA).

La Directiva 2013/39/UE amplía la lista de Contaminantes Prioritarios a 45. Su transposición se hizo en el Real Decreto 817/2015 el cual incluye una lista propia de 16 Sustancias Preferentes. Es una lista de sustancias con un riesgo importante para las aguas debido a su especial presencia, persistencia, acumulación y toxicidad.

La publicación de la 1ª Lista de 10 sustancias de observación o candidatas a prioritarias fue en la Decisión de Ejecución 2015/495/UE. Estos compuestos son los que mejor se ajustan a la definición de contaminantes emergentes: contaminantes de los que se no se sabe su concentración, impacto en el medio acuático y presencia sobre los que hay sospechas de que pueden suponer un riesgo importante, pero sobre los que se tiene poca información y sobre los que no hay una normativa concreta.

En 2018 se publica la decisión 2018/840/UE, donde se establece una lista de 8 sustancias para su observación. La Comisión ya tiene información suficiente sobre varias de las sustancias de la decisión 2015/495/UE. En concreto el diclofenaco, 2,6-di-terc-Butil-4-metilfenol, oxadiazón y el trialato. Hoy en día la lista de sustancias observadas está compuesta entre otros por: estrona, metiocarb, metaflumizona, 17-alfa-etinilestradiol, amoxicilina, y ciprofloxacina.

Con respecto a los contaminantes emergentes regulados, se refiere a los recogidos en las NCA (RD 817/2015) que se aplican a cauces públicos y suelen contemplar concentraciones de contaminantes y al Reglamento E-PRTR que se aplica directamente a las aguas depuradas y se gestiona según los contaminantes vertidos a las EDAR: kg/año, es decir, producto de concentración del contaminante por caudal vertido al año.



Figura 5. Tipos de contaminantes emergentes

También es importante señalar que algunas CE se pueden clasificar en más de un grupo. A continuación se hace una explicación más detallada de los diferentes grupos de CE.

3.2.1. Biocidas

Un biocida se define en la legislación europea como una sustancia química destinada a destruir, desalentar, hacer inofensivo o ejercer un efecto de control sobre cualquier organismo nocivo por medios químicos o biológicos. Se usan en agricultura, áreas urbanas y en industrias. Hay un moderado conocimiento sobre la presencia y destino de estas sustancias en las aguas debido a la regulación de la cual han sido objeto. La preocupación a día de hoy se concentra en los metabolitos, que son productos de degradación de los compuestos que incluso pueden ser más dañinos para el medio ambiente que los originales de los que derivan(11-13).

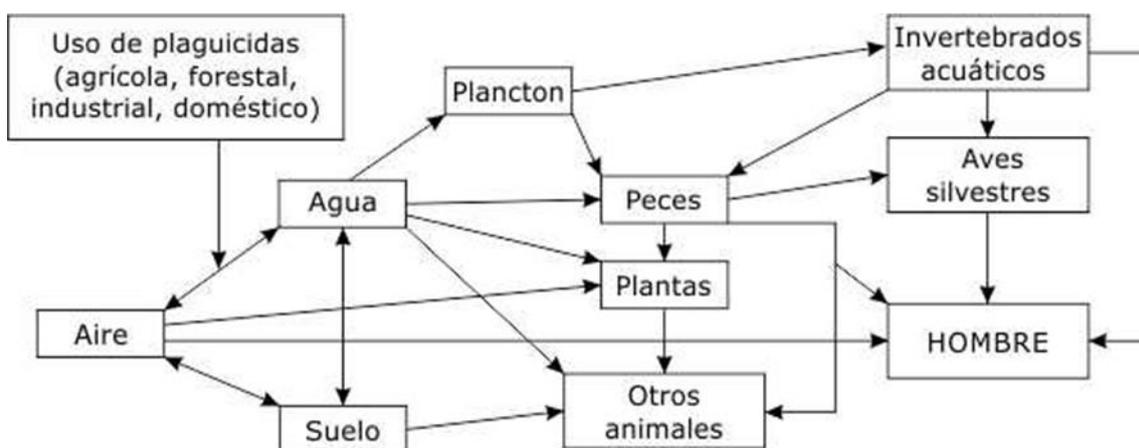


Figura 6. Distribución de los plaguicidas en los sistemas bióticos y abióticos. Fuente(14)

Los insecticidas, desinfectantes, conservantes, avicidas, molusquicidas, piscicidas, algicidas, raticidas y acaricidas son los principales tipos de biocidas. El 85% de la producción mundial se usa en la agricultura y un 10% de la producción se dedica al control de enfermedades como la malaria. Como tienen diferentes estructuras químicas se organizan en familias como por ejemplo organoclorados, organofosforados, etc.(15).

El herbicida más usado es actualmente el glifosato. El amino metilfosfónico (AMPA) se produce por la degradación microbiana y se ha comprobado que es malo para la salud.

Su análisis es complicado porque tanto el glifosato como su metabolito son muy solubles en agua(16).

Tras la prohibición de compuestos organoclorados y organofosforados, se desarrollaron nuevas familias de insecticidas (piretroides y neonicotinoides) y debido a su toxicidad potencial para los organismos están atrayendo el interés de los toxicólogos(17). Recientemente, la EPA ha agregado algunos piretroides, como la permetrina (Fig. 7), en la Lista de Candidatos a los Contaminantes (CCL) (18).

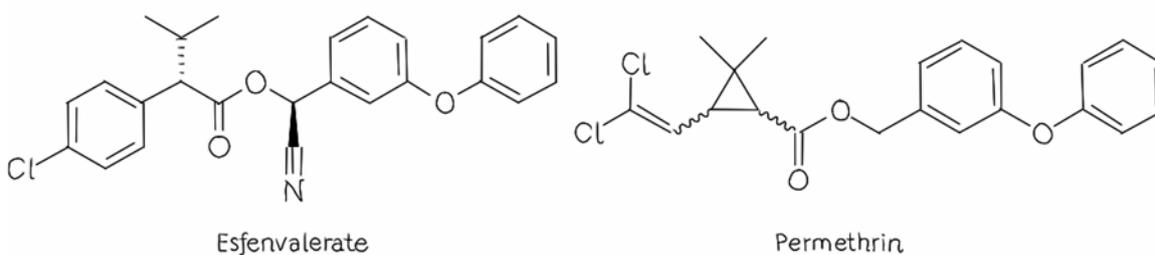


Figura 7. Estructura de los piretroides: esfenvalerato y permetrina. Fuente: Google

En 1978 la OMS establece una clasificación de plaguicidas bajo el criterio de peligrosidad o grado de toxicidad aguda(19) definiéndose ésta como la cualidad de una sustancia para producir, en un período corto de tiempo, un daño a la salud tras una o varias exposiciones (Tabla 2).

Tabla 2. Clasificación de los plaguicidas por toxicidad (15)

Clase	Toxicidad	Ejemplos
IA	Extremadamente peligrosos	Dieldrín ,Paratión,
IB	Altamente peligrosos	Eldrín, Diclorvos,
II	Moderadamente peligrosos	Clordano, DDT
III	Ligeramente peligrosos	Malatión

También podemos hacer una clasificación según la vida media.

Tabla 3. Clasificación de los plaguicidas según su vida media(15)

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persiste	De días a 12 semanas	Malation, diametrín
Moderadamente persistente	De 1 mes a 18 meses	Paratión, lannate
Persistente	De varios meses a 20 años	DDT, dieldrín
Permanente	Indefinidamente	Productos a partir de plomo, arsénico, mercurio

Los alimentos y en menor medida el agua y el aire contaminados son las principales fuentes de exposición en la población. También afectan al hombre los productos industriales que contienen o son plaguicidas en sí mismos por lo que toda la población está expuesta a estos compuestos(20).

Algunos plaguicidas son especialmente importantes por el daño que hacen a la salud y por su uso cotidiano en multitud de productos:

3.2.1.1. Plaguicidas organoclorados, organofosforados y organonitrogenados

La detección de plaguicidas en saneamientos suele ser habitual aunque en concentraciones muy bajas (< 0,005 mg/L) (Tabla 4). En saneamientos españoles, las concentraciones más altas son de pentaclorofenol y beta-HCH (0,07 µg/L en ambos) midiéndose por encima de 0,015 µg/L simazina, endosulfán-2 y alfa- HCH. También se detectan concentraciones de pentaclorofenol, endosulfán-2, atrazina, alfa-HCH y delta-HCH superiores a 0,050 µg/L, así como de heptacloro (> 1,00 µg/L), clorpirifós y beta-HCH (0,070 µg/L) y por encima de 15 µg/L en diurón, en dosulfán-1, atrazina, clorfenvinfos, endosulfán-2, alacloro, DDE e isoproturón.

Tabla 4. Usos de los plaguicidas organoclorados, organonitrogenados y fosforados.

Plaguicidas organoclorados		
Endosulfán	Insecticida, acaricida	Autorizado uso fitosanitario
Hexaclorobenceno	Fungicida, fuegos artificiales y municion, aditivo en goma sintética, aditivo en protectores de madera	No autorizado ni en uso fitosanitario ni en salud pública; subproducto de incineración de basuras urbanas; precursor del pentaclorofenol
Hexacloro-ciclohexano (lindano)	Insecticida, acaricida	No autorizado ni en uso fitosanitario ni en salud pública; subproducto incenaración basuras urbanas
Pentaclorobenceno	Fluido dieléctrico; fungicida; piroretardante	
Pentaclorofenol	Biocida; protección madera	No autorizado ni en uso fitosanitario ni en salud pública
Trifluralina	Herbicida	Autorizado su uso fitosanitario
Plaguicidas organonitrogenados		
Acloro	Herbicida	
Atrazina	Herbicida	
Simazina	Herbicida	Autorizado su uso fitosanitario
Diurón	Herbicida	
Isoproturón	Herbicida	
Plaguicidas fosforados		
Clorfenvinfós	Herbicida	No autorizado uso fitosanitario ni salud pública
Clorpirifos	Herbicida	Autorizado uso fitosanitario y salud pública

3.2.2. Retardantes de llama

Los retardantes de llama son productos que pueden retrasar o prevenir la combustión en una serie de productos que deben cumplir con las normas de seguridad contra incendios. Al no ser eliminados totalmente en las plantas de depuración, son parte de los compuestos contaminantes principales.

Se clasifican en 4 categorías: compuestos orgánicos halogenados, basados en fósforo, basados en nitrógeno y otros compuestos inorgánicos, donde los compuestos bromados son los más usados debido a su efectividad y menor costo. Los éteres de difenilo polibromados (PBDE) se utilizan en la industria electrónica, principalmente en circuitos impresos, conectores y cables, pero también se utilizan en alfombras, pinturas y aparatos domésticos de cocina(21,22). Por su persistencia, bioacumulación y toxicidad potencial, tanto en animales como en humanos preocupa su uso(23).

En zonas de reciclaje de residuos electrónicos se observan concentraciones elevadas(24). El principal problema que suponen son sus efectos para la salud, como disruptor endocrino o incluso cáncer.(23-25).

3.2.3. Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) comprenden un gran grupo de compuestos, con dos o más anillos de benceno fusionados (Fig. 8), distribuidos en el ambiente. Se producen por la combustión incompleta de materiales orgánicos durante procesos naturales o antropogénicos(26). Los HAP son compuestos resistentes a la degradación y poseen propiedades tóxicas, algunos son mutagénicos, carcinogénicos y teratogénicos y se han incluido en la lista de contaminantes prioritarios de la UE(27).

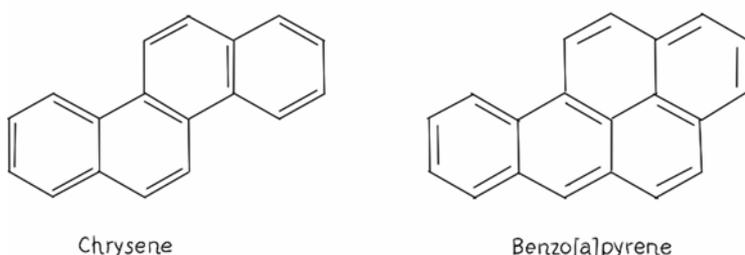


Figura 8. Estructura de los HAP: criseno y benzo [a] pireno. Google.

Los HAP se detectaron en aguas residuales urbanas en gran medida debido a las emisiones del tráfico y por la combustión de fuel o gasóleos en calderas. De todas maneras los niveles de estas sustancias son muy bajos, no superando el total de HAP los 0,010 $\mu\text{g/L}$. Por especies concretas, de los HAP clásicos, indenopireno, benzo(k)fluoranteno y benzopireno podían alcanzar los 0,005 $\mu\text{g/L}$ mientras el resto apenas pasaban de 0,001 $\mu\text{g/L}$ o no eran detectables. El antraceno y el naftaleno no superan los 0,005 $\mu\text{g/L}$ en los saneamientos.

3.2.4. Plastificantes

Los productos plásticos son un quebradero de cabeza en cuanto a su persistencia en el ambiente. Contienen una gran variedad de aditivos, incluidos los plastificantes que les brindan flexibilidad y durabilidad para cumplir múltiples propósitos, desde la industria automotriz hasta productos médicos y de productos básicos(28).

Se ha alertado de que algunos plastificantes son tóxicos y pueden mostrar propiedades de alteración endocrina(29). A día de hoy encontramos plastificantes (Fig. 9) como los basados en ftalatos y adipatos, trimelitatos y organofosforados, entre otros, para aumentar la flexibilidad, la transparencia, la durabilidad y la longevidad de los plásticos.

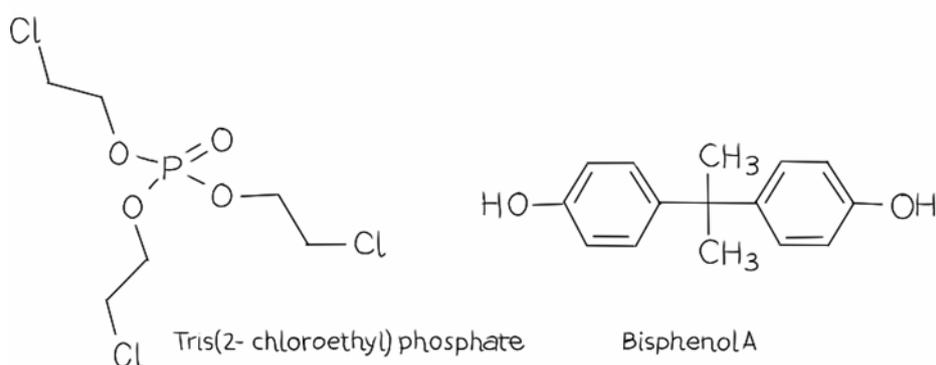


Figura 9. Estructura de los plastificantes: tris (2-cloroetil) fosfato y bisfenol A. Google.

Los microplásticos, restos de plásticos finamente divididos, es un problema creciente a escala, especialmente en ambientes marinos. Se aplican a restos inferiores a 5 mm y se trata de partículas primarias o secundarias como desintegración de elementos plásticos más grandes. Se han encontrado incluso en profundidades abisales. Sus principales usos se dan en productos de cuidado personal como pasta dentífrica, cremas corporales y exfoliantes habiendo sustituido a los elementos naturales como semillas, piedra pómez o arcillas. También se encuentran en ropa sintética, Así mismo, los pellets plásticos de pocos mm de diámetro se emplean en tintas de impresión, sprays, molduras de inyección y abrasivos. Por último la fragmentación de plásticos genera nuevos microplásticos. En estos casos las fuentes más comunes de microplásticos son la acuicultura, pesca, y cruceros y plataformas petrolíferas por un lado, y por otro la agricultura y horticultura y aguas residuales.

Una vez en el océano, los microplásticos son comidos por filtradores (ostras y mejillones) dificultando su digestión. En el caso de las ballenas provocan problemas estomacales. Los plásticos también contienen aditivos para mejorar sus prestaciones y son capaces de absorber contaminantes orgánicos del tipo de pesticidas y PCB, que son disruptores endocrinos.

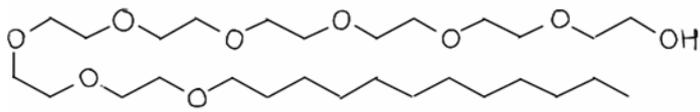
Por todo lo dicho, la UE pretende alcanzar el buen estado de las aguas marinas desde el punto de vista ecológico en 2020, reduciendo la basura marina en un 30%. Además, existen programas de la ONU (PNUMA) para combatir la contaminación por microplásticos, programas europeos para mitigar el impacto de las microfibras procedentes del lavado doméstico de ropa, y un proyecto alemán para estudiar los microplásticos en aguas residuales urbanas.

3.2.5. *Surfactantes*

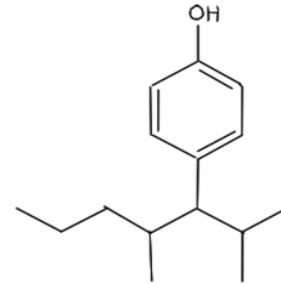
Los surfactantes se utilizan para disminuir la tensión superficial contienen grupos hidrófobos e hidrófilos(30) (Fig. 10). Jabones, líquidos para lavar platos, detergentes para la ropa y champús son los usos más comunes de los compuestos surfactantes. Es a través de la descarga de las EDAR como se introducen principalmente en el medio ambiente debido a su alto uso en áreas industriales y urbanas.

Debido a la gran aplicación que tienen en la industria textil, papelera, agrícola, de aceites, combustibles, metales y de plásticos(31) se ha estudiado la concentración de estos contaminantes en aguas superficiales como ríos o aguas costeras(32-34).

Los surfactantes aniónicos representan el 55% los no iónicos representan un poco menos del 40% del total. Se ha demostrado que los productos de degradación son más tóxicos que los agentes que los originan, siendo capaces de imitar a los estrógenos(35).



Octaethylene glycol monododecyl ether

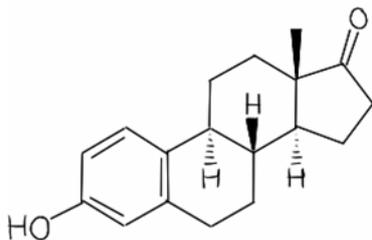


Nonylphenol

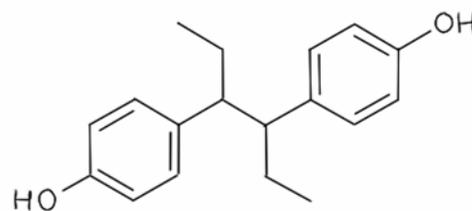
Figura 10. Estructura del monododecil éter de octaetilenglicol y nonilfenol

3.2.6. Hormonas

Las hormonas (Fig. 11) son compuestos naturales y sintéticos y pueden tener un impacto poderoso en la salud humana y animal. En 1994 se informó por primera vez de que la presencia de estos químicos en las aguas causó el hermafroditismo de los peces debido a sus propiedades de alteración endocrina(5). El uso de la terapia hormonal en humanos y ganadería se ha incrementado en los últimos tiempos por lo que se espera la presencia de estos compuestos en aguas residuales y en el medio ambiente ya que además los compuestos estrogénicos se producen naturalmente.



Estrone (E1)



Hexestrol

Figura 11. Estructura de las hormonas: estrona (E1) y hexestrol.

3.2.6.1. Hormonas esteroides

Un lípido que puede actuar como una hormona es una hormona esteroide. Constan de tres anillos con 6 moléculas de carbono, uno con 5 C y un anillo único, una estructura característica del colesterol. Las hormonas esteroideas se producen en el sistema endocrino ya sea por glándulas o por órganos, afectando a diferentes procesos del cuerpo.

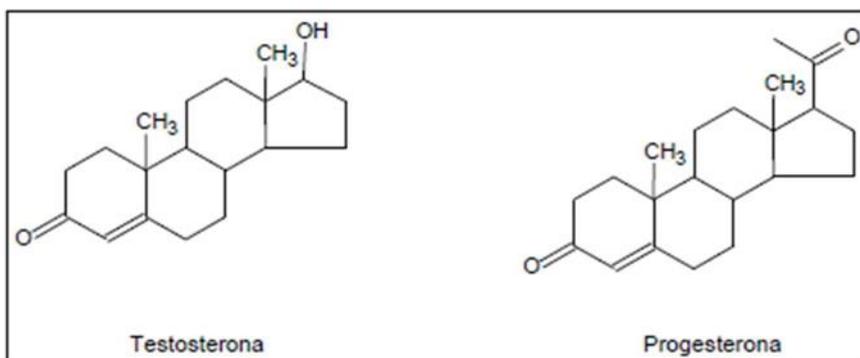


Figura 12: Estructura de las hormonas femenina y masculina. Google.

Los estrógenos, andrógenos y corticoides son los principales tipos de hormonas esteroideas naturales. Además de encontrarse de manera natural debido a que el ser humano las contiene, existen hormonas sintéticas muy usadas como las píldoras anticonceptivas(36).

Se encuentran en el agua porque se producen naturalmente en los testículos, la corteza adrenal, ovarios y placenta. Los testículos se encargan de secretar testosterona, los ovarios producen los estrógenos y la placenta que produce estradiol, progesterona y estriol (37,38).

Los andrógenos y los estrógenos se introducen al medio ambiente a través de las depuradoras, donde no son eliminados completamente(39), y funcionan como disruptores endocrinos(40).

3.2.6.2. Disruptores endocrinos

El sistema endocrino regula mediante las hormonas actividades vitales como el desarrollo embrionario y fetal, la reproducción o el metabolismo. Las hormonas en dosis muy bajas (ppb o ng/L) y una pequeña alteración de la dosis pueden causar graves daños. Dicho esto, los disruptores endocrinos son compuestos exógenos que causan daños en la

salud de las personas y animales haciendo cambios en el funcionamiento de su sistema endocrino.

La UE ha elaborado una lista de 680 sustancias que se conoce o se cree que puedan ser disruptores endocrinos. Además la UE catalogó como disruptores endocrinos comprobados a las siguientes sustancias: estireno, hexaclorobenceno, nonil y octilfenoles, ftalatos, Bisfenol-A, PCB, PBB, dioxinas, furanos TBT, 3,4-di-cloranilina, 4-nitrotolueno y resorcinol.

Tabla 5. Compuestos con capacidad de disrupción endocrina.

Sustancias químicas	Sectores
Plaguicidas y herbicidas	Química, agricultura, fumigación
Nonil y octil-fenoles	Detergentes y agricultura
Bisfenol-A	Química, plásticos, construcción y metal
Dioxinas y furanos	Química, papel, residuos y metal
Disolventes, triclorobenceno, percloroetileno	Química, metal, textil y limpieza
Estirenos, octacloroestireno	Química y plásticos
Ftalatos (BBP, DBP, DEHP)	Cosméticos, plásticos y textil
PBB (polibromuros de bifenilo)	Cableado y construcción
PCB	Eléctrico, metal y residuos
PBDE (polibromodifeniléter) y otros retardantes de llama	Armamento, química
Tributilestaño	Química y naval
Resorcinol	Colorantes

3.2.7. *Productos de cuidado personal*

Los productos para el cuidado personal (PCP) son compuestos que se pueden encontrar en productos de consumo comercializados para su uso en el cuerpo humano. Están presentes en cosméticos, productos para la piel, dentales y cabello, protección solar, jabones, antibacterianos, fragancias y repelentes de insectos (Fig. 13). Como no se recetan como productos farmacéuticos, pueden utilizarse en exceso y pueden introducirse directamente en el medio ambiente a través del uso regular, como ducharse,

rociarse o desecharse. Por lo tanto, debido al alto uso y la liberación continua, se pueden clasificar como pseudo-persistentes(41).

Estos productos llegan al medio ambiente mediante su liberación en las aguas superficiales o en el aire, afectando a los especímenes acuáticos y las personas a partir de determinadas cantidades. Además, también se pueden introducir por descargas de aguas contaminadas(32). Se detectan frecuentemente estos compuestos en las aguas superficiales por la eliminación imperfecta de alguna sustancia en las EDAR en aguas residuales no tratadas al medio(42-47).

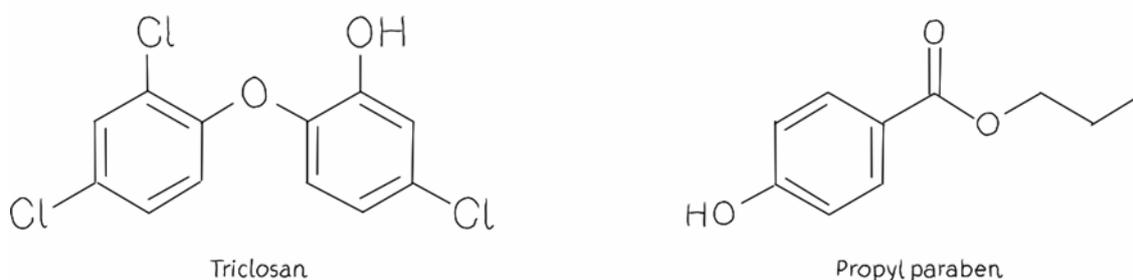


Figura 13. Estructura del triclosán y propilparabeno.

3.2.8. Productos farmacéuticos

Se trata de aquella sustancia que puede ser natural, sintética o mezcla de ambas cuyo fin es eliminar o minimizar una enfermedad o sus síntomas. Como resultado del uso humano o veterinario, las descargas industriales y la eliminación inadecuada los productos farmacéuticos y sus metabolitos pueden ingresar al medio ambiente. Se pueden clasificar (Fig. 14) por su uso terapéutico: analgésicos, antibióticos o antimicrobianos, anticonvulsivos, antidiabéticos, antihistamínicos, antidepresivos, bloqueadores beta, citostáticos, reguladores de lípidos y estimulantes. Los restos de los mismos llegan al medio en cantidades pequeñas aunque los restos de medicamentos sin usar deberían llevar una gestión diferenciada. Han sido detectados en cuerpos de agua en todo el mundo(42,48-50).

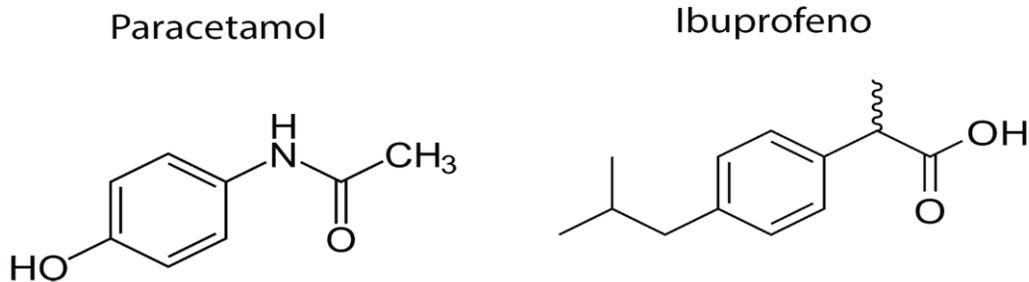


Figura 14. Estructura de paracetamol e ibuprofeno. Google.

El abuso de fármacos es el motivo de su presencia en el ambiente. Así, en España se consumen entre 2 y 6 ppb de ibuprofeno por habitante y día (más de 46 millones de recetas/año). Esto significa que somos el país de la UE con un acceso más fácil a los medicamentos y fármacos, con lo cual su incorporación al medio será proporcional, debiendo llevarnos a un uso más racional de los medicamentos. Además, del orden del 48% de los antibióticos usados en España lo son en usos veterinarios, mientras que entre España, Italia, Francia y Alemania se consumen 700 T/año de antibióticos. También se han detectado trazas de ansiolíticos en el Tajo, ibuprofeno en ríos de Galicia y antibióticos en ríos catalanes.

A escala mundial, destacan los siguientes productos farmacéuticos:

- Analgésicos, como el diclofenaco(52), el acetaminofén(53), o el ibuprofeno(54) e incluso los metabolitos de este último, que han sido encontrados en aguas residuales de diferentes orígenes(55).
- Antihipertensivos. Se usan habitualmente porque la hipertensión arterial es la enfermedad cardiovascular más habitual en el mundo. Entre de ellos podemos citar los antagonistas del calcio o los betabloqueadores(56), entre otros.
- Antibióticos, como las tetraciclinas(57), los aminoglicósidos(58), los betalactámicos, etc. cuyo uso ha aumentado su consumo y producción, ocasionando vertidos en las masas de agua donde se están produciendo resistencia microbiana.

Tabla 6. Compuestos farmacéuticos habituales.

Clase	Genérico/marcas
Antiflogísticos	Aspirina, ibuprofeno, paracetamol
Antibióticos	Amoxicilina, sulfamethoxazol
Antidiabéticos	Metilformina, Troglitzaona
Antiepilépticos	Carbamazepina, Valproato
Beta-bloqueantes	Atenolol, Metoprolol
Antihistamínicos	Rentidina, cimetidina, prometazina, desloratadina
Antagonistas del calcio	Diltiazem, verapamil
Psicotróficos	Bupropión, Setralina
Relajantes musculares	Carisprodol, ciclobenzaprina
Diuréticos	Furosemida, Hydroclorothiazida
Descongestionantes	Pseudoefedrina

No hay normativa ambiental con respecto a los productos farmacéuticos. Además hay negociaciones con la Agencia Española del Medicamento para hacer obligatoria la receta a fin de limitar consumos, y reducir los riesgos derivados para el medio.

No obstante, apenas existen estudios de la toxicidad ambiental derivada de estas pequeñas cantidades, con lo cual la aplicación de niveles paramétricos y sustancias concretas a incluir en la legislación se hace sumamente difícil sin llevar a cabo estudios más exhaustivos.

3.2.9. Nanopartículas

La definición dada por la Comisión Europea de nanopartícula (NP) establece que un nanomaterial es un material natural, incidental o manufacturado que contiene partículas, en un estado no unido o como un agregado o como un aglomerado y donde, para el 50% o más de las partículas en la distribución de tamaño, una o más dimensiones tienen un tamaño entre 1 nm-100nm(59).

Las nanopartículas se utilizan en áreas como electrónica, biomédica, farmacéutica, cosmética, energía y en aplicaciones catalíticas y de materiales(60) (ver Fig. 15). Debido a su alto uso, se espera que las nanopartículas contaminen el medio ambiente(61).

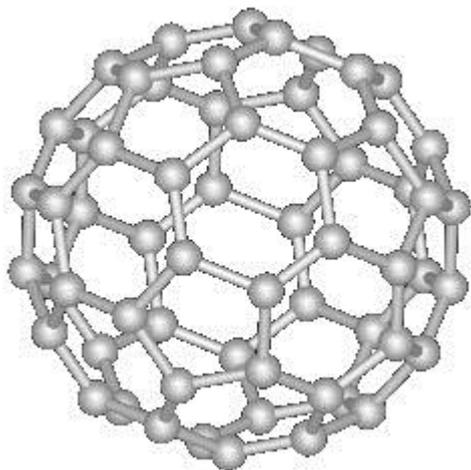


Figura 15. Estructura de las nanopartículas: fullereno. Google

3.2.10. Drogas ilícitas

Según la OMS una droga es cualquier sustancia psicoactiva que al entrar en un ser vivo, puede modificar su cognición, estado de ánimo, percepción, funciones motoras o conducta. Según la ONU, se denominan drogas ilícitas aquellas que no están bajo un control internacional, es decir, se producen, consumen o trafican fuera de un marco legal. Destacan entre ellas la anfetamina, la cocaína, la benzoilecgonina, la heroína, etc.

Los tratamientos de las EDAR no son capaces de eliminar estos compuestos. Los estudios desarrollados para detectar drogas en aguas son aún escasos(62). Estas sustancias pasan a las aguas residuales por la saliva, la excreción o el sudor tras el consumo de drogas o por su eliminación de los laboratorios de drogas(63). Es necesario usar oxidación avanzada, osmosis u otros por la dificultad de eliminación de las drogas y de sus metabolitos mediante tratamientos convencionales fisicoquímicos y biológicos pero no se suelen incluir debido a sus altos costos, liberando por tanto las sustancias en cuestión a las aguas(64,65).

Los efectos sobre las personas y animales sobre todo en poblaciones vulnerables aunque las concentraciones se encuentran en el rango de nanogramos por litro(66, 67) pero la detección de estos compuestos puede generar alarma sin fundamento en la población, ya que su repercusión mediática es muy importante, y a veces no se procede a evaluar qué significan ambiental y toxicológicamente los niveles detectados.

La aparición de trazas de drogas en todo el mundo es un problema ligado a los hábitos de los ciudadanos, y el control en el consumo de sustancias ilegales ha de potenciarse necesariamente para limitar esta cuestión, para la que tampoco se tiene una base de datos contrastada a la hora de pensar en imponer controles y niveles paramétricos exigibles en aguas libres.

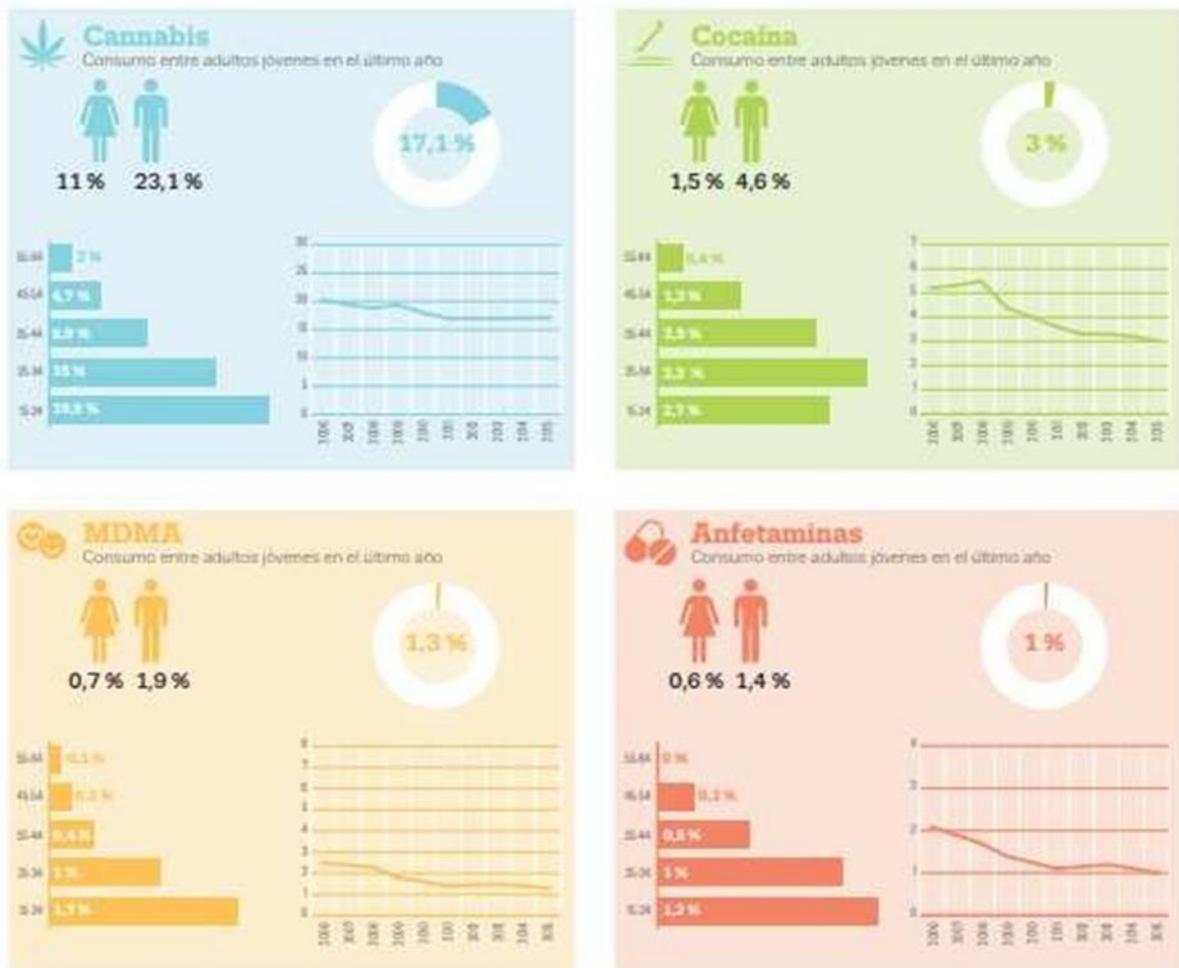


Figura 16. Estimaciones sobre el consumo de drogas entre adultos y jóvenes (15-34 años) en España. (Observatorio Europeo de las Drogas y las Toxicomanías, 2017)

3.2.11. Compuestos “estilo de vida”

Los compuestos estilo de vida se pueden definir como aquellos que se consumen para satisfacer aspiraciones u objetivos sin relación con la salud en el estilo estricto como son la cafeína, la nicotina y edulcorantes artificiales (acesulfame, sacarina, ciclamato, sucralosa)

Estudios realizados en España determinan porcentajes relativamente altos de cafeína y nicotina en acuíferos, entorno al 80% y 70% respectivamente. Se han encontrado concentraciones que oscilan entre 0,1 y 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de cafeína en aguas residuales de hospitales. También se detectan metabolitos de la cafeína en medios acuosos, como la teobromina y la teofilina en un porcentaje de un 50% para ambos, y paraxantina (componentes ligados al consumo de té) cuya concentración es considerablemente menor en niveles del orden de pocos ng/L . Se ha informado sobre detección de niveles traza de edulcorantes como sacarina, ciclamato y sucralosa en aguas urbanas.

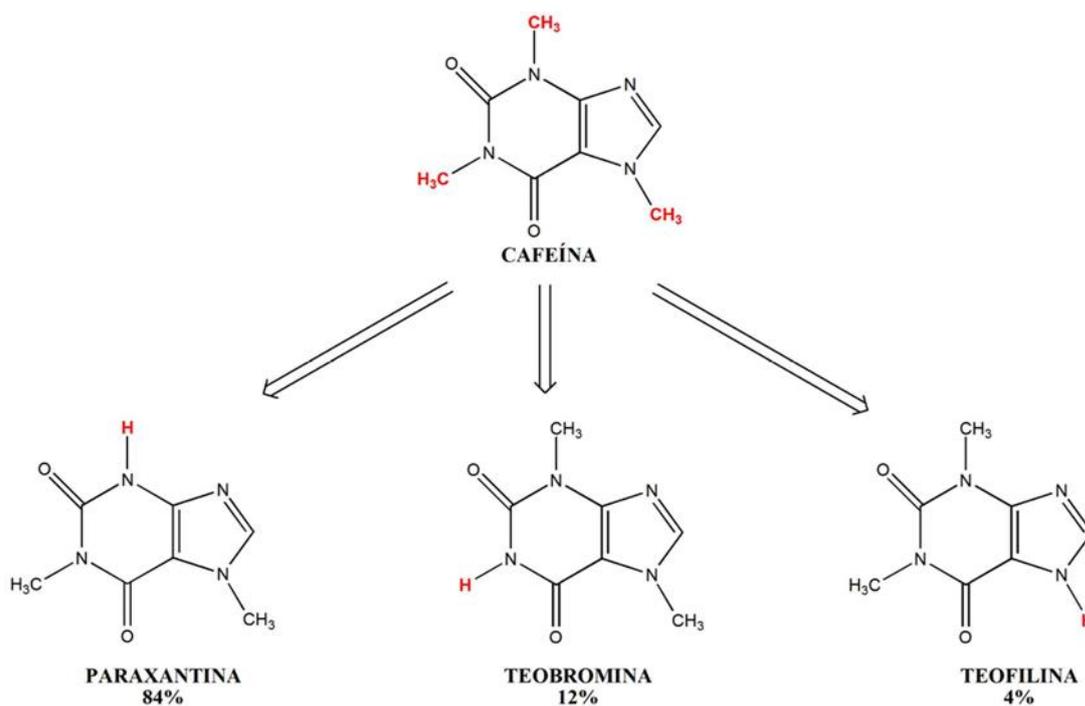


Figura 17. Metabolitos de la cafeína. Google.

Las principales vías de entrada de la cafeína en el medio acuático son el consumo en el hogar, el uso hospitalario y el uso agrario, ya sea por excreción tras la ingesta en alimentos, bebidas y medicamentos, por eliminación directa derivada del consumo o por

disolución de la cafeína en las aguas de riego de los cultivos. Además, también pueden introducirse en el medio mediante descargas de aguas residuales e incluso de las ya tratadas en el caso de que este contaminante no pueda ser eliminado en las EDAR (68).

Pese a encontrarse en concentraciones de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, la producción mundial de cafeína, que se encuentra entre 10.000 y 15.000 toneladas al año, y el elevado consumo de esta han dado lugar a que la cafeína se considere un trazador de la contaminación doméstica, siendo uno de los contaminantes más importantes del agua(69-71).

3.2.12. Productos para tratamientos de aguas.

Hay una discusión en torno a los desinfectantes comparados con el riesgo para la salud después del tratamiento porque aunque se minimiza la posibilidad de infecciones, podría ser un riesgo para la salud, debido a los residuos de desinfectantes y sus subproductos (DSP)(72-75). Entre los desinfectantes más usados está el cloro(76,77).

Hay estudios sugieren que hay una relación entre los DSP y mayor riesgo de bajo peso al nacer(78,79), tubo neural cardiovascular(80) y aborto espontáneo(81). Se deberían realizar estudios para cada subproducto porque la epidemiología es muy variada.

3.2.13. Otros compuestos.

3.2.13.1. Metales pesados y organoestánicos.

La Tabla 7 recoge los usos y otras características de metales pesados y compuestos orgánicos de estaño (butilestaños, en general). En relación a metales y organometálicos, suelen ser compuestos solubles en agua y, de ellos, níquel y plomo acceden al saneamiento tanto por vía industrial y doméstica.

En general en España el cadmio no se suele detectar habitualmente, mientras que el cobre y el zinc suelen ser mayoritarios: en torno a 0,100-0,200 mg/L para el cobre y en torno a 0,200-0,400 mg/L para el zinc. El níquel, el plomo y el cromo aparecen en valores de 0,020-0,040 mg/L, mientras que el mercurio y el arsénico no pasan de 0,010 mg/L en las aguas residuales urbanas.

Los compuestos organoestánicos más habituales son el mono-, di- y tributilestaño, con niveles que pueden superar incluso los 0,300 µg/L. La detección de fenilestaños es mínima (< 0,005 µg/L).

Tabla 7. Aplicaciones de metales pesados y compuestos organoestánicos.

Grupo	Sustancias	Aplicaciones	Observaciones
Metales	Arsénico	Preservante de la madera, semiconductores y láseres, industria metalúrgica, pigmento y pirotecnia, fabricación vidrios, plaguicidas (muy en desuso)	
	Cadmio	Baterías, soldaduras, tratamientos de superficie especiales, aleaciones, componentes electrónicos, pigmentos	Aparece en detergentes, productos petróleo refinados y fertilizantes
	Cobre	Instalaciones de agua, instalaciones eléctricas industria automoción, monedas, cerámica, algicida, explotaciones porcinas	
	Cromo	Fabricación de aceros, colorantes y pinturas, preservación maderas, síntesis de amoníaco, fabricación materiales refractarios y cerámicos, y láseres, cintas magnéticas, análisis de aguas (DQO)	
	Mercurio	Termómetros, lámparas, catalizadores, aleaciones, amalgamas, explosivos, aplicaciones médicas, interruptores	Puede movilizarse de forma natural desde sus yacimientos
	Niquel	Aleaciones, tratamientos de superficie, pigmentos, baterías, joyería, catalizadores	
	Plomo	Baterías, tuberías, fundente en vidrios, pigmentos, aleaciones, soldaduras, fabricación de ácido sulfúrico, aditivo en gasolinas, munición, pinturas, insecticidas	
	Zinc	Baterías, industria automoción, joyería, pinturas industriales	
Compuestos de butilestaño tributilestaños	Anti-incrustante en embarcaciones, moquetas y pavimentos de PVC, calderas, intercambiadores de calor, estabilizadores de plásticos (PVC), acaricida, bactericida y fungida		

3.2.13.2. Compuestos orgánicos volátiles (cov)

La Tabla 8 ofrece información a este respecto. Como pauta de comportamiento general suelen ser muy volátiles y algunos de ellos con incidencia en la capa de ozono (tetracloruro de carbono). Suelen estar vinculados al uso doméstico al estar en presentes en pegamentos y colas, disolventes y desengrasantes usados en las casas.

De todos los compuestos investigados, cloroformo y diclorometano fueron los más detectados en las aguas urbanas españolas, superando 1 µg/L el primero y los 10 µg/L el segundo en algún caso. Por su parte, dicloroetano, naftaleno, etilbenceno, tetracloruro de carbono, hexaclorobutadieno, y los tres triclorobencenos no aparecieron en concentraciones cuantificables de forma habitual. Finalmente, benceno, tetracloroetileno y tolueno superaron los 0,100 µg/L, mientras xilenos, tolueno y tricloroetileno superaban los 0,500 µg/L en aguas residuales urbanas.

Tabla 8. Aplicaciones de los compuestos orgánicos volátiles.

Compuestos orgánicos volátiles (COV)	
Benceno	Disolvente apolar usado en industria; precursor de otros compuestos
Etilbenceno	En productos naturales, carbón y petróleo; fabricación de tinturas, insecticidas, pinturas y estiereno
Triclorobencenos	Producción de herbicidas, dieléctricos, PCB, agentes esengrasantes y lubricantes. Existen en petróleos; muy poco solubles en agua
Tolueno	Antidetonante para combustibles; fabricación detergentes; disolvente; TNT
Xilenos	Disolventes; fabricación ftalatos y otros plásticos; pegamentos y colas
Cloroformo	Precursor de otros compuestos; fabricación de colorantes, productos farmacéuticos y pesticidas; disolvente apolar; anestésico.
1,2-dicloroetano	Fabricación de PVC; disolvente apolar; aditivo en gasolina con plomo
Diclorometano	Limpieza y desengrase de metales; decapado industrial de pintura; fabricación de productos farmacéuticos; industria de proceso químico; procesado textil; procesos de revestimiento industriales
Tetracloro de carbono	Refrigerante y desengrasante; plaguicida y fungicida; pinturas; extinción incendios
Tricloro y tetracloroetileno	Disolventes y limpiezas textiles y metálicas; fabricación adhesivos; quitamanchas

Hexaclorobutadieno	Fabricación de materiales de caucho; disolvente apolar; fabricación de lubricante; como fluido intercambiador de calor; como fluido dieléctrico
--------------------	---

3.2.13.3. Alquifenoles y otros compuestos orgánicos

La información relativa a este tipo de compuestos se presenta en la Tabla 9. La presencia en el agua de los alquilfenoles sobre todo se debe a la degradación de otros compuestos, como los polietoxilatos usados en detergentes, así como a su presencia en retardantes de llama, cosméticos y plastificantes.

El contenido medio del total de nonilfenoles en los saneamientos españoles suele superar los 3 µg/L mientras que el total de octilfenoles se sitúa en la décima parte, unos 0,3 µg/L.

Respecto al resto de compuestos orgánicos recogidos en la Tabla 9, no suelen detectarse en los saneamientos a excepción del di(2-etilhexil)ftalato, que puede superar los 5 µg/L, por su uso tuberías de PVC, ropa y cosméticos.

Tabla 9. Usos de alquilfenoles y otros compuestos orgánicos.

Alquilfenoles	
Nonilfenoles Etoxilatos de nonilfenol	Detergentes industriales; acabado de tejidos y cuero; pinturas al agua; subproducto de la descomposición del nonoxinol-9 utilizado en espermicidas y en higiene personal; aditivo en pesticidas
Octilfenoles Etoxilatos de octilfenol	
Otros compuestos orgánicos	
C ₁₀₋₁₃ Cloroalcanos	Pirorretardante, refrigerante; componente en aceite de corte para mecanizado de metales; aditivo en cauchos, pinturas y selladores; se utilizó como sustituto de PCBs
Di(-etilhexil) ftalato (DEHP)	Flexibilizantes de PVC; aditivo en cremas, perfumes, suelos, muebles, ropa, juguetes, etc.
Difeniléteres bromados	Pirorretardante en tejidos, plásticos, espumas, componentes eléctricos y electrónicos

3.2.13.4. Compuestos perfluorados

Su estructura se caracteriza por tener átomos de flúor sustituyendo los átomos de hidrógeno, por lo que el enlace F-C confiere a la molécula una mayor tensoactividad, oleofobicidad e hidrofobicidad. Tienen aplicaciones en la química, la electrónica y la medicina(82). Los PFC son extremadamente persistentes en el ambiente ya que resisten hidrólisis, fotólisis y procesos metabólicos(83).

Entre los compuestos perfluorados más investigados se encuentran el sulfonato de perfluorooctano o PFOS y el ácido perfluorooctanoico o PFOA.

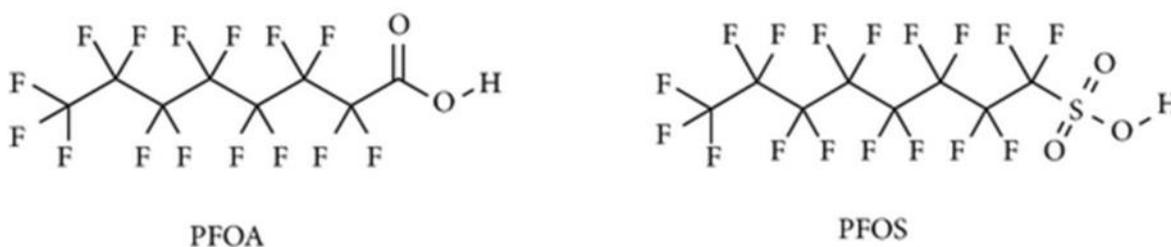


Figura 18. Estructura química del ácido perfluorooctanoico y del sulfonato de perfluorooctano.

Lo PFOS se ha usado como lubricantes, detergentes, productos farmacéuticos, insecticidas, refrigerante, etc. Por otro lado, el PFOA ha sido utilizado para la fabricación de fluoropolímeros y fluoroelastómeros en coches, ropa y recipientes para la alimentación.

3.2.13.5. Patógenos emergentes

Desde finales del siglo XX se ha ido constatado la aparición y actuación de nuevos patógenos. Comienza a preocupar mucho en la comunidad científica hechos como la creciente resistencia a los antibióticos de algunas bacterias.

Los patógenos emergentes son organismos que han aumentado su incidencia en los seres vivos o han llegado a lugares donde no había conocimiento de ellos. La OMS señala 175 agentes de 96 géneros como patógenos emergentes. La Tabla 10 presenta una síntesis

sis de los principales patógenos emergentes divididos por su tipología: virus y bacterias son los más numerosos, mientras los helmintos son los menos.

Tabla 10. Patógenos emergentes y su % de incidencia.

Bacterias (30%)	Protozoos (11%)	Hongos (9%)	Helmintos(6%)
Legionella, Mycobacterium avium, Helicobacter py- lori, Campylobacter jejuni, Aeromonas hi- drophilia, Escherichia coli,	Ciclospora caye- tanensis Microsporidia Acanthamoeba Balantidium coli Naegleria fowleri Toxoplasma Cryptosporidium Entamoeba his- tolytica Giardia Isospora belli	Malassezia Cándida Cryptococcus Aspergillus Fusarium mar- neffeii Paecilomyces Penicillium Trichosporon	Fasciola spp. Dracaculus medinen- sis

Este, sin duda, es otro reto más en los saneamientos y EDAR y que se hará más sostenible en los próximos años con los importantes flujos migratorios a que está sometida la Unión Europea.

3.3. Principales vías de los contaminantes emergentes hacia el medio ambiente.

Las principales vías de los CE hacia el medio ambiente son:

- 1) Uso de CE por parte de humanos y mascotas en áreas urbanas y sistemas de alcantarillado.
- 2) Liberación de residuos hospitalarios a sistemas de alcantarillado.
- 3) Lixiviación de fosas sépticas.
- 4) Riego con efluentes tratados de las EDAR.
- 5) Enmienda del suelo con biosólidos de las EDAR.
- 6) Liberación de la agricultura: deriva, escorrentía y lixiviación.

- 7) Liberación directa a aguas abiertas mediante lavado, baño y natación.
- 8) Descarga de residuos industriales.
- 9) Eliminación a vertederos a través de desechos domésticos, desechos médicos y otros desechos peligrosos.

El mejor escenario posible es que el agua contaminada llegue a una EDAR, pero desafortunadamente, en la actualidad, la mayoría de las EC no están completamente degradadas durante los procesos de depuración(88-91). Finalmente, la eliminación inadecuada de estos compuestos es otra fuente que no se puede descuidar(92). No obstante, las fuentes de entrada son bien conocidas, pero el destino y el comportamiento de estos contaminantes emergentes en el medio ambiente(93-95) y su posible introducción en la cadena alimentaria (captación de la planta) (96,97) necesitan estudios adicionales.

3.4. Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales no son suficientemente eficaces, incluso se han detectado sustancias persistentes después de aplicar tratamientos terciarios(98) por lo que es importante evaluar otras tecnologías, entre otras las biomasa lignocelulósicas, de las que luego hablaremos más extensamente.

Por otra parte los productos farmacéuticos y disruptores endocrinos tienen una gran variedad de propiedades y su eliminación es muy variable(99).

El tratamiento de las aguas residuales en las EDARs convencionales puede constar de varias etapas, sin necesidad de incluirlas todas. Los métodos considerados en ellas se basan fundamentalmente en procesos físico-químicos y procesos biológicos, de modo que sólo son capaces de eliminar parámetros como DBO5, DQO o nutrientes pero no eliminan bien CE(100,101).

Los tratamientos considerados para la eliminación de CEs se describen sucintamente a continuación.

3.4.1. Tratamientos fisicoquímicos

Este tipo de tratamientos se basan en la separación de componentes de la mezcla debido a las diferentes propiedades físicas o químicas de estos. La coagulación y la floculación son procesos tradicionales de tratamientos de aguas dentro de los tratamientos fisicoquímicos pero estos incapaces de eliminar compuestos disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y PCP, por sí solos(99).

Tras la realización de estudios de eliminación de CE mediante coagulación/floculación, se observó que el porcentaje de eliminación se encontraba por debajo del 30% para un gran número de compuestos(102).

3.4.2. Tratamiento con membranas

Las tecnologías de membrana como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa e incluso electrodiálisis también se usan para eliminar contaminantes emergentes.

La tecnología de biorreactores con membrana (MRB) es la más eficiente para el tratamiento de aguas residuales(103). Aunque este tratamiento tiene varias aplicaciones estudiadas todavía no se ha estudiado los CE en profundidad(103-106).

La ósmosis inversa es más efectiva que la nanofiltración porque puede tener una eliminación casi total de contaminantes pero su gran gasto energético la hace poco viable en la práctica. En la electrodiálisis se aplica una corriente atravesando una membrana para separar compuestos del agua, facilitando así el transporte de iones a través de los poros de la membrana.

3.4.3. Oxidación y ozonización.

La oxidación con cloro u ozono es un mecanismo de eliminación prometedor(99). Estos procesos permiten la total o parcial eliminación de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales, reducen la toxicidad y son capaces de destruir microorganismos. Mediante la utilización de estos métodos se hace posible una

reducción de DQO, toxicidad y COT, ya que las especies que intervienen presentan una elevada reactividad.

El ozono se usa en el tratamiento de agua potable por su potencial de oxidación, consiguiendo una mayor biodegradabilidad y la reducción en la formación de subproductos de desinfección(106).

Por otro lado, se pueden eliminar CE mediante oxidación con ultravioleta. Aunque la eficacia de este método es baja, se puede mejorar considerablemente al combinarla con procesos como la ozonización(107). El ozono reacciona con compuestos orgánicos insaturados o con anillos aromáticos o heteroátomos(108,109). Entre los procesos de oxidación avanzada tenemos la cavitación, la oxidación fotocatalítica(la más usada) y Fenton(110-112).

3.4.4. Procesos de adsorción

Una de las técnicas más utilizadas para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas es la adsorción, por lo que se ha estudiado su aplicación con contaminantes emergentes. Los procesos de adsorción requieren altas cantidades de absorbente si usan carbón activado para adsorber contaminantes orgánicos polares. La eficacia de adsorción depende del adsorbente usado, como la morfología, el área superficial y la química superficial(113,114).

Tabla 11. Relación entre eficacia y adsorbente en métodos de adsorción de CE. (102).

Sustancias	Adsorbente	Rendimiento (%)
Imidazol	Carbón activado	90
Sulfonamidas	Carbón activado	90
Amoxicilina	Carbón activado	95
	Bentonita	88
Ofloxacino	Nanotubos de carbono	>80

Estradiol	Carbón activado	≈100
Estrona		
Estriol		
Etinilestradiol mestranol		
Triclosán	Carbón activado granular	60
	Caolinita	32.3
	Montmorillonita	10.5

La adsorción puede ser de dos tipos dependiendo del tipo de atracción entre las moléculas del adsorbente y las del adsorbato: adsorción química o quimisorción y adsorción física. La temperatura, la concentración de la especie y la naturaleza química del sólido influyen considerablemente en el proceso.

Cabe destacar la importancia de las condiciones operativas de las plantas de tratamiento, ya que, en el caso de no operar en condiciones adecuadas para la eliminación de estos contaminantes, serían necesarios tratamientos terciarios como la adsorción.

3.4.5. Tratamientos biológicos

Los tratamientos biológicos se basan en degradar la materia orgánica mediante sistemas aerobios y anaerobios(115). Los procesos como los fangos activados y los filtros de goteo convierten compuestos orgánicos en biomasa que luego se separa sedimentación, aunque las hormonas o los esteroides no son degradados con tratamientos biológicos(116), los cuales solo eliminan bien los CE polares(99).

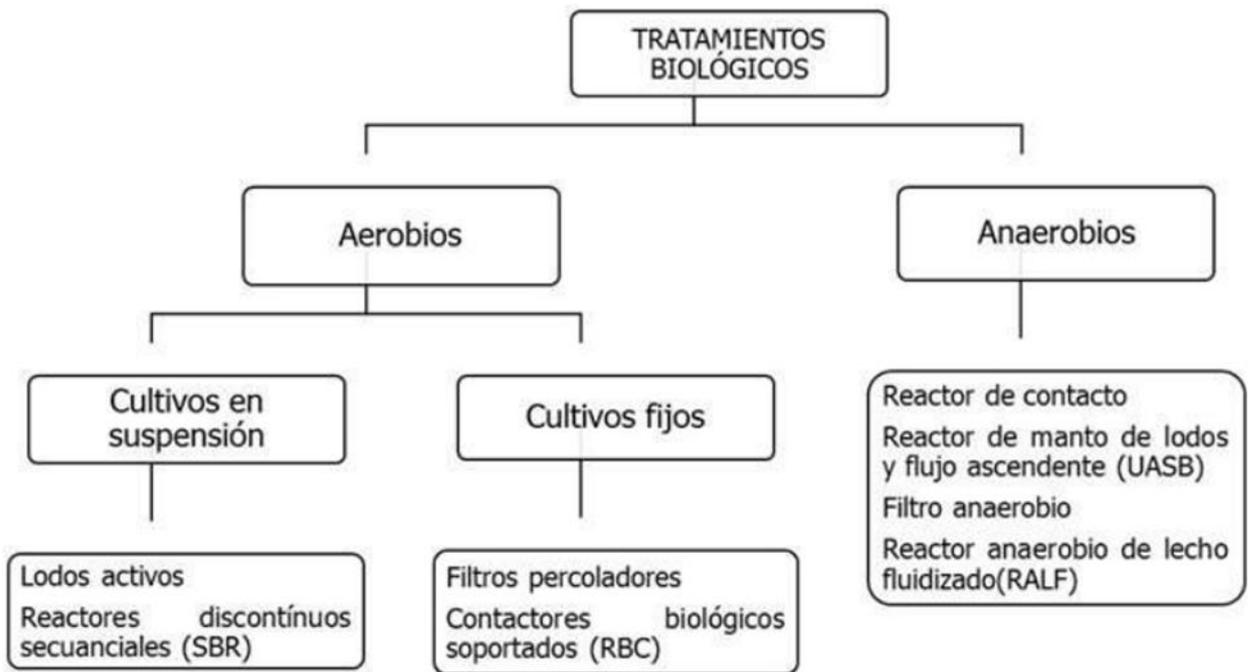


Figura 19. Sistemas de tratamiento biológicos. (117)

3.5. Biomosas lignocelulósicas.

3.5.1. Introducción

La biomasa es una materia prima renovable susceptible de ser transformada. Las plantas transforman el CO₂ y el H₂O en metabolitos primarios y secundarios por la fotosíntesis. Los metabolitos primarios son hidratos de carbono (almidón, celulosa, hemicelulosa, etc.) y lignina, conocidos como lignocelulósicos. Los metabolitos secundarios son gomas, ceras, caucho, resinas, etc.

La biomasa lignocelulósica tiene una producción de más de 40 mil millones de toneladas anuales de materia seca(118), pero sólo una mínima parte puede ser usada en términos prácticos. Dentro de la biomasa lignocelulósica se incluyen el arroz, trigo, maíz, bagazo de caña de azúcar, cáscaras de frutos secos, etc.

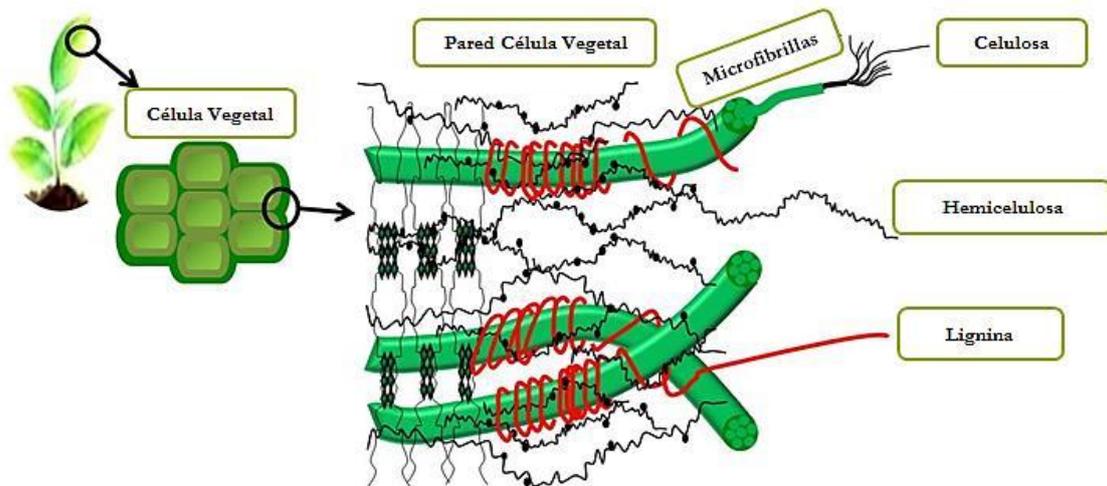


Figura 20. Estructura de biomasa lignocelulósica. (119)

3.5.2. Composición de los materiales lignocelulósicos

Se considera residuo a todo material generado por la actividad humana que no tiene valor económico. Los residuos agrícolas son muy heterogéneos lo que repercute en su utilización. Los residuos agrícolas procedentes de cultivos herbáceos, los restos de la industria agroalimentaria y los procedentes de cultivos leñosos son los más representativos(120-122).

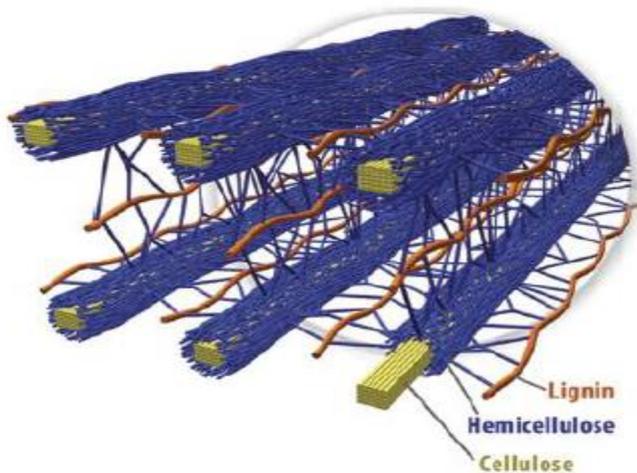


Figura 21. Disposición de hemicelulosa, celulosa y lignina en la biomasa lignocelulósica. (123)

3.5.2.1. Celulosa

La celulosa es un homopolisacárido con fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, como se muestra en la Figura 22. Es el compuesto orgánico más habitual en el planeta. Las plantas están formadas por término medio por un tercio de celulosa(124-126). La celulosa se constituye por 2 moléculas de glucosa unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals(127).

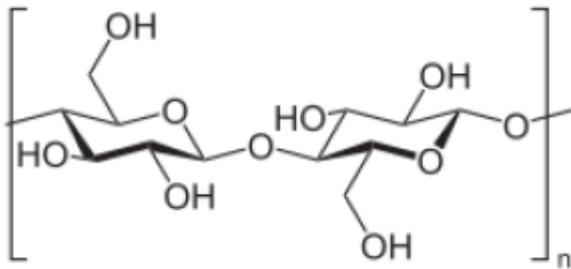


Figura 22. Estructura de la celulosa. (127)

3.5.2.2. Lignina

La lignina junto con la celulosa y la hemicelulosa forman la materia lignocelulósica. La lignina es un polifenol, hidrófobo y ramificado. Los enlaces covalentes entre la lignina y la celulosa y la hemicelulosa aumentan la adhesión entre las fibras de lignina y celulosa (128). La lignina es el segundo compuesto orgánico más habitual, solo superado por la celulosa(129). La lignina presenta 3 radicales que forman monolignoles(131).

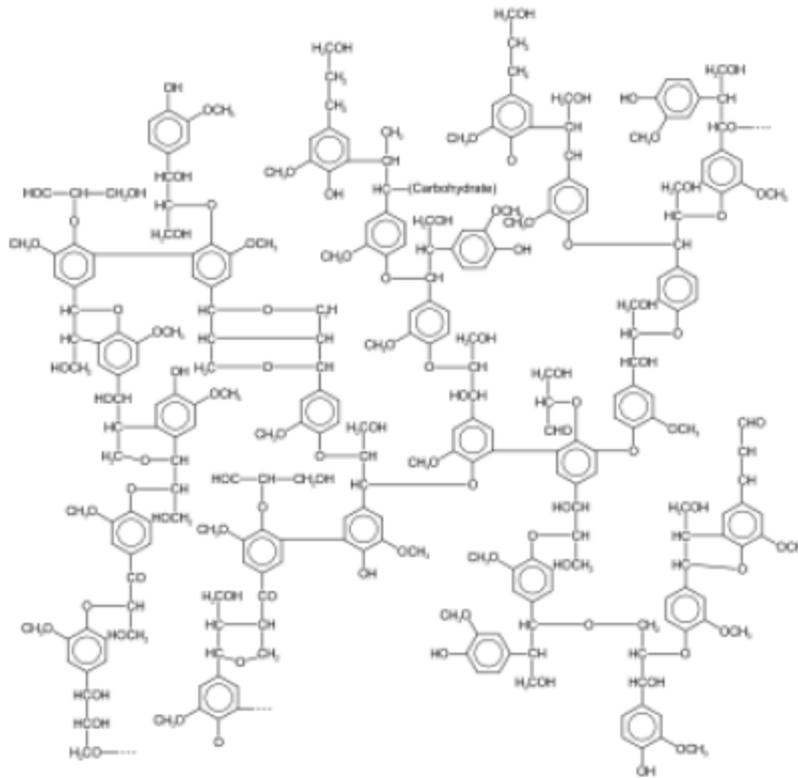


Figura 23. Ejemplo de una posible estructura de la lignina. (130)

3.5.2.3. Hemicelulosa

La hemicelulosa son polisacáridos que normalmente juntan con la celulosa en las paredes celulares(133). Las hemicelulosas constituyen entre el 20 y el 30% del material lignocelulósico. Tienen una composición heterogénea constituida por distintos azúcares(134) como la xilosa (la más habitual en plantas leñosas), glucosa o galactosa(135).

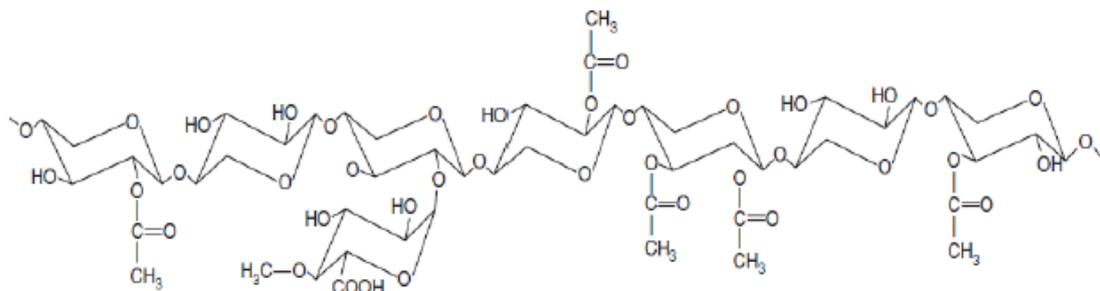


Figura 25. Estructura del xilano a partir de madera dura (O-acetil-4-metil glucuronoxilano). (134)

3.5.3. Pretratamiento de residuos lignocelulósicos

Según las condiciones climáticas y del terreno donde se hayan generado cambian las propiedades de los residuos lignocelulósicos. En la Tabla 12 se muestran los porcentajes de contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina de algunos residuos agrícolas.

Tabla 12. Composición química de algunos materiales lignocelulósicos comunes(136).

Tipo	Celulosa	Lignina	Hemicelulosa	ceniza	Sílice
Paja de arroz	25–35	10–15	20–30	15–20	9–15
Paja de trigo	30–35	16–21	26–32	4.5–9	3–7
Paja de cebada	30–35	14–15	24–29	5–7	3–6
Bagazo de caña de azúcar	32–44	19–24	25–35	1.5–5	<4
Bambú	26–43	21–31	15–26	1.7–5	<1
Hierba	30–40	10–25	35–50	5–15	–
Elote	35–45	5–15	35–45	1–2	<1
Hojas	15–25	5–10	70–80	<1	–
Desperdicio de algodón	80–95	–	5–20	<1	–
Madera dura	40–55	20–25	25–40	<1	–
Madera blanda	40–50	25–35	25–35	<1	–
Hueso de oliva	30–35	20–25	20–30	<1	5–9
Cáscara de nuez	25–35	30–40	25–30	–	–

Los carbones activados se usan en distintas aplicaciones como: adsorción de colorantes eliminación de metales pesados, purificación de agua entre otras. A partir de los trabajos analizados podemos decir que las biomásas son útiles para la síntesis de carbón activado y que el mecanismo de activación es la etapa principal.

El carbón activado (CA) se caracteriza por que tiene un área de superficie interna, porosidad altamente desarrollada, estabilidad química(137) y varios grupos funcionales que contienen oxígeno en su estructura(138). Se ha utilizado ampliamente como adsorbente(139) en catálisis o como soporte de catalizador(140), y purificación y procesos de separación(141).

El coste del carbón activado restringe su uso por lo que hay cierto interés en la búsqueda de diversas alternativas para bajar los costes de producción. Los productos usados en la síntesis de carbón activado deben tener un elevado contenido de carbono y bajos contenidos de compuestos inorgánicos condiciones que cumplen los residuos agroindustriales(142-144).

Métodos de síntesis de carbón activado con materiales lignocelulósicos.

Básicamente hay 2 métodos para la síntesis de carbón activado con materiales lignocelulósicos: activación física y química.

La activación física implica la carbonización del material, seguido de tratamiento térmico (activación) de 800°C a 1100°C con gases que aseguren una atmosfera ligeramente reactiva(145,146).

La activación química implica la impregnación del precursor con deshidratantes, seguido de un tratamiento térmico entre 400°C y 900°C. Algunos agentes químicos ampliamente utilizados son: cloruro de zinc (ZnCl), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido fosfórico (H₃PO₄). Siendo la activación química con H₃PO₄ el agente más utilizado para la síntesis de carbonos activados que conduce a propiedades texturales deseadas(147,148).

Algunas ventajas de la activación química sobre la física son: tiempo de activación más corto, mejor rendimiento, menor temperatura de pirolisis y tiempo de activación más reducido(149-152).

3.5.4. Residuos lignocelulósicos como adsorbentes

En esta revisión, se compiló una extensa lista de adsorbentes de bajo coste (preparados mediante el empleo de distintos tipos de materiales de desecho) a partir de una vasta literatura y se presentan sus capacidades de adsorción para diversos contaminantes acuáticos disponibles en la literatura. Es evidente a partir de la encuesta bibliográfica que varios adsorbentes de bajo costo han mostrado un buen potencial para la eliminación de diversos contaminantes acuáticos. Sin embargo, hay pocos problemas y desventajas en el uso de adsorbentes de bajo costo en el tratamiento del agua que se han discutido en este documento. Además, se necesita más investigación para encontrar la utilidad práctica de los adsorbentes de bajo costo a escala comercial.

La preparación de adsorbentes de bajo coste a partir de materiales de desecho tiene varias ventajas, principalmente de naturaleza económica y ambiental. Se ha preparado una amplia gama de adsorbentes de bajo coste a partir de diferentes materiales de desecho que utilizan desechos agrícolas, industriales y municipales. Aunque hasta ahora se han publicado muchos artículos de revisión(153-161) que discuten la importancia de los adsorbentes de bajo costo en el control de la contaminación de las aguas, muchos de ellos generalmente son específicos de adsorbato (metales, colorantes, fenoles, etc.) o específicos de adsorbentes. Sin embargo, uno de los objetivos de la presente revisión es compilar y presentar el potencial de adsorción (capacidades de adsorción) de varios adsorbentes de bajo costo desarrollados a partir de desechos agroindustriales para diferentes contaminantes en medio acuoso.

Los residuos agrícolas están siendo estudiados como adsorbentes de bajo coste los últimos años. Algunos de ellos incluyen cáscaras y / o huesos de frutas como nueces(162-164), cacahuetes(165), desechos de aceitunas(166), cerezas(167) y albaricoques(168), almendras(169); y desechos de producción de cereales como el arroz(170) y el maíz(171), así como la médula de coco(172) y el bagazo de caña de azúcar(173).

3.5.4.1. Adsorbentes de residuos de arroz y trigo.

Arroz.

El arroz es uno de los principales cultivos en el planeta. La producción mundial de arroz ha aumentado constantemente de unos 200 millones de toneladas de arroz con cáscara en 1960 a más de 600 millones de toneladas en la actualidad. En consecuencia, la indus-

tria arrocera produce varios subproductos como la cascarilla de arroz, la ceniza de cascarilla y el salvado de arroz.

Nasir et al.(174) analizaron la eliminación de arsénico del agua de las cáscaras de arroz. La adsorción máxima fue con 0.01 mol / L de HNO₃, HCl, H₂SO₄ o HClO₄ con 1.0 g de adsorbente para 5.97x10⁻³ mol/L de arsénico en 5 min. La isoterma de Freundlich estaba un rango de concentración de 8,69x10⁻⁵ a 1,73x10⁻³ mol / L de arsénico ($1/n = 0,83$ y $K = 4,43$ mmol / g). Se descubrió que la absorción de arsénico aumenta al subir la temperatura.

El comportamiento de adsorción de cáscaras de arroz para iones de antimonio de soluciones acuosas se estudió en función del electrolito apropiado, el tiempo de equilibrio, los iones de hidrógeno, la cantidad de adsorbente, la concentración de adsorbato, el efecto de diversos iones y la temperatura(175). La adsorción cuantitativa de antimonio se consiguió con un tiempo de contacto de 10 min. La adsorción máxima fue en presencia de HNO₃ 0,01 M y que era endotérmica. También se estudiaron la eliminación de Hg (II), Pb (II) y Cd (II) usando como adsorbente cáscara de arroz(176-178). Utilizaron algunas modificaciones químicas simples y de bajo costo que resultaron en una subida de la capacidad de adsorción de la cáscara de arroz crudo (RRH) de 8.58 a 11.12, 20.24, 16.18 mg / g y el tiempo de equilibrio se redujo de 10 h de RRH a 2, 4 y 1 h para cascarilla de arroz tratada con epiclohidrina (ERH), cascarilla de arroz tratada con NaOH (NRH), cascarilla de arroz tratada con bicarbonato de sodio (NCRH), respectivamente. Se puede decir que la cáscara de arroz es eficiente para la supresión de metales pesados.

La ceniza de cascarilla también se ha usado como adsorbente para eliminar el ion plomo (II) de una solución acuosa(179). La velocidad y la adsorción de equilibrio aumentan al aumentar la concentración inicial de plomo, el pH o la temperatura. El salvado de arroz tratado con ácido (H₃PO₄) se usó como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de níquel donde la capacidad de adsorción máxima fue de 102 mg / g a pH 6 para la eliminación de níquel(180).

La cáscara de arroz y la ceniza de cáscara de arroz también se usan para eliminar tintes y fenoles del agua. El potencial de la cáscara de arroz para la eliminación de dos colorantes, safranina y azul de metileno tiene una capacidad de adsorción de 838 y 312 mg / g, respectivamente(181). También se han estudiado la eliminación de colorantes ácidos, a saber: violeta ácido 54, 17y 49, azul ácido 15, y rojo ácido 119 usando ceniza de cáscara de arroz. Se descubrió que la capacidad de adsorción varía de 99,4 a 155 mg / g, por lo que la ceniza de cáscara de arroz es un buen adsorbente para eliminar colorantes. La ceniza de arroz como adsorbente también se probó para la eliminación del colorante

índigo carmín(182) con una capacidad de adsorción en el rango de 29.3-65.9 mg / g a diferentes temperaturas (293-323 K).

También para la eliminación de fenol se ha investigado el potencial de la cascarilla de arroz y la ceniza de cascarilla de arroz(183). La ceniza es más efectiva que la cáscara de arroz para la eliminación de fenol y puede usarse como un adsorbente eficiente para la eliminación de fenoles. La cáscara de arroz tratada térmicamente (RHT) se usó como adsorbente para la eliminación de 2,4-diclorofenol de la solución acuosa(184). La adsorción máxima (98+/- 1.2%) se logró para RHT de $6.1 \cdot 10^{-5}$ mol / dm³ de solución de adsorbato usando 0.1 g de cáscara de arroz durante 10 minutos de agitación a pH 6 y 303 K, que era comparable al carbón activado comercial (96.6+/-1.2%), pero significativamente más alto que la cáscara de arroz tratada químicamente (65+/- 1.6%) y la cáscara de arroz no tratada (41+/- 2.3%).

El salvado de arroz también fue probado para la eliminación de benceno y compuestos organoclorados(185). Se descubrió que el diclorometano se eliminó con una eficiencia de promedio del 70% después de 1 hora cuando se añadió salvado de arroz a las muestras de agua que contenían 0,006–100 mg / L de diclorometano. También se examinó la eliminación de 22 pesticidas diferentes con salvado de arroz(186). Las eficiencias de eliminación variaron del 22,2% al 98,8% en su estudio donde los plaguicidas con alta lipofilia se eliminaron más fácilmente.

Trigo

El trigo es un alimento básico importante que generalmente se usa para hacer harina. Es el tercer cereal más producido tras el maíz y el arroz. La industria del trigo produce algunos subproductos como salvado de trigo, cáscara de trigo, etc., que se han examinado como adsorbentes.

El salvado de trigo se ha usado para la eliminación de cadmio (II) donde la eliminación máxima fue del 87,15% con una concentración inicial de Cd (II) de 12,5 mg / L a 20 ° C y pH 8,6 (187). La adsorción de Pb (II) se estudió entre el rango de pH de 1.85–7.01 con un rango de concentración inicial de Pb (II) de 0–1000 mg / L. La absorción más baja de Pb (II) se observó a pH 2.0, mientras que se encontró un aumento significativo en la adsorción de Pb (II) en un rango de pH de 4-7. Las capacidades máximas de adsorción de 69.0, 80.7 y 87.0 mg / g de Pb (II) en salvado de trigo a 20, 40 y 60 ° C, respectivamente(188).

La cáscara de trigo activada también se ha encontrado eficiente como un adsorbente para la adsorción del colorante Reactofix Navy Blue 2 GFN y Reactofix golden yellow 3 RFN de una solución acuosa y se encontró eficiente para la eliminación de los tintes (189,190). Las capacidades del salvado de trigo para la adsorción de los colorantes azul reactivo 19 (RB19), el rojo reactivo 195 (RR 195) y el amarillo reactivo 145 (RY 145) fueron 117.6, 119.1 y 196.1 mg / g a 60 ° C, respectivamente(191).

3.5.4.2. Adsorbentes de residuos de té y café.

Té

El té es la bebida más habitual del mundo en términos de consumo, y la producción de té fue de 3.2 millones de toneladas anuales en 2015 en todo el mundo.

Se han utilizado hojas de té de desecho para eliminar plomo, hierro, zinc y níquel del agua. El orden de adsorción del metal fue: Pb > Fe > Zn > Ni de 5 a 100 mg / L de solución de metal(192). También se observó la absorción de metal de 48 y 65 mg / g para Cu y Pb, respectivamente(193). Además se investigó el potencial de los desechos de las hojas de té para la eliminación de Cr (VI) y la eficiencia de eliminación disminuyó bruscamente del 95% al 10% cuando el pH del sistema aumentó de 2 a 5 (194). Se realizaron estudios para evaluar la idoneidad de los desechos de la fábrica de té como adsorbente de bajo costo para la eliminación de zinc y la capacidad de adsorción máxima se calculó en 8,9 mg / g para Zn (II) (195).

Además de los iones metálicos, las hojas de té se utilizan para la eliminación de colorantes catiónicos. Se informó la capacidad (300.05 mg / g) de este adsorbente para la eliminación del colorante azul de metileno a 30 ° C (196,197). Además de estos, varios otros investigadores también investigaron el potencial del desperdicio de té como adsorbente para la eliminación de diferentes contaminantes del agua(198, 199).

Café

El café es otra de las bebidas más populares a nivel mundial. Se produjeron 7 millones de toneladas métricas anuales en 2010 en todo el mundo. Los desechos de la industria del café han sido explorados como adsorbentes para el tratamiento del agua, por ejemplo el comportamiento de adsorción de metales pesados en granos de café tostado. Los resultados evidenciaron que el porcentaje de adsorción de metales fue superior al 90% (200).

El residuo de café se ha utilizado para la adsorción de Pb (II) a partir de soluciones diluidas. La absorción máxima en el adsorbente a 25 ° C fue de 63 mg / g a pH 5.8, concentración inicial de Pb (II) de 10 mg / L, velocidad de agitación de 200 rpm y fuerza iónica de 0.005M (201). Además de estos, varios otros investigadores también investigaron el potencial del desperdicio de café como adsorbente para la eliminación de diferentes contaminantes(202-205).

3.5.4.3. Adsorbentes de residuos de coco.

Los cocoteros se cultivan en más de 80 países. Los desechos de coco como la médula de coco, los desechos del racimo de coco, la cáscara de coco, las flores masculinas del cocotero, etc., han sido ampliamente explorados como adsorbentes para eliminar varios contaminantes del agua. Los residuos de médula se utilizaron para la eliminación adsorbente de Pb (II) con una capacidad de adsorción de 263 mg / g para la eliminación de Pb (II), que aumentó con el aumento del pH de 2 a 4 y permaneció constante hasta un pH de 10 (206). La médula también se investigó como adsorbente para la adsorción de Co (II), Cr (III) y Ni (II). Se encontró que la capacidad de adsorción máxima era 12.82, 11.56 y 15.95 mg / g respectivamente. Se encontraron valores óptimos de pH para la adsorción máxima de iones metálicos de 4.3 para cobalto, 3.3 para cromo y 5.3 para níquel(207).

Se analizó la médula de coco como adsorbente para la adsorción de rodamina B y colorantes violetas ácidos. Se informaron 2,56 y 8,06 mg / g del adsorbente para rodamina B y violeta ácido, respectivamente(208). La médula también se examinó para la eliminación del tinte rojo congo y se informó una capacidad de adsorción de 6,72 mg / g (209).

Se evaluó la adsorción de 2,4,6-triclorofenol (TCP) en carbón activado a base de cáscara de coco preparado en condiciones optimizadas. Se descubrió que la capacidad de adsorción aumentaba con la subida de la concentración inicial y el tiempo de agitación, mientras que el pH ácido era más favorable para la adsorción. La capacidad máxima de adsorción es de 716.10 mg / g se observó a 30 ° C (210).

La harina de copra de coco, un producto de desecho de la producción de aceite de coco, se investigó como adsorbente para la eliminación de cadmio. La capacidad de adsorción se calculó en 4,99 mg / ga 299 K (211). Además de estos, varios otros investigadores investigaron el potencial de los desechos de coco como adsorbentes para la eliminación de diferentes contaminantes(212-214).

3.5.4.4. Adsorbentes de desechos de cacahuete

El cacahuete o maní tuvo una producción mundial de más de 30 millones de toneladas métricas en 2015. India y China son los mayores productores mundiales. La cáscara de cacahuete se ha utilizado ampliamente como adsorbentes para la eliminación de diversos contaminantes del agua.

La eliminación de los iones de cadmio y plomo de las aguas por las cáscaras de cacahuete modificadas por EDTA (% N = 12.05) se examinó mediante estudios de adsorción de equilibrio a 29 ° C. Se descubrió que la capacidad de unión a iones metálicos de la cáscara modificada con EDTA era de 0,36 y 0,19 mmol / g para los iones Cd (II) y Pb (II), respectivamente a pH 6,8 (215). La cáscara de cacahuete también se usó como un adsorbente para la remoción de iones Hg (II), Cu (II), Ni (II), y Zn (II) (216,217).

La cáscara de cacahuete impregnada con plata y sin tratar se sometió a prueba para la eliminación del cromo (VI). Aproximadamente, el 97% se eliminó a pH 3 en 5 h. Se descubrió que los adsorbentes modificados químicamente con un agente oxidante demostraron una mejor eliminación del cromo (VI) en comparación con los adsorbentes no tratados en términos de su tasa de adsorción. Se concluyó que el carbón de cáscara de cacahuete oxidado con tratamiento de plata tiene una mayor capacidad de adsorción de cromo (VI) (218). El carbón activo preparado a partir de cáscara de cacahuete (PAC) se usó para la eliminación de Pb^{2+} de la solución(219). También se investigaron los impactos de las capacidades de adsorción de Pb^{2+} en los carbonos modificados con ácido oxidados con HNO_3 . Un estudio comparativo con carbón activado granular comercial (GAC) mostró que el PAC era 10.3 veces más eficiente en comparación con el GAC.

Se han estudiado el uso de cáscaras de cacahuete para eliminar cobre y plomo. En los estudios se logró el equilibrio tras 200 minutos de tiempo de contacto logrando una eliminación del 78% y 58% para cobre y plomo, respectivamente(220,221).

La cáscara de cacahuete se utilizó como adsorbente mediante activación química con ZnCl_2 en condiciones optimizadas y su caracterización comparativa se realizó con carbón activado en polvo (CPAC) comercialmente disponible por sus propiedades de adsorción, químicas y físicas. El carbón activado en polvo a base de cáscara de cacahuete (GSPAC) tenía una mayor área superficial, números de yodo y azul de metileno en comparación con el CPAC. Ambos carbonos se usaron para la eliminación del colorante verde de malaquita. La dosis de adsorbente (0.1–1 g / L), el tiempo de contacto (5–120 min) y las concentraciones de adsorbato (100–200 mg / L) se examinaron para la eliminación del colorante. Los resultados experimentales indican que a una dosis de 0.5 g / L y una concentración inicial de 100 mg / L, GSPAC mostró una eliminación del colorante del 94.5% en 30 minutos de tiempo de equilibrio, mientras que el CPAC eliminó el 96% del colorante en 15 minutos(222).

También se investigó la adsorción de rojo neutro (NR) sobre la cáscara de cacahuete. Se descubrió que la capacidad de adsorción de la cáscara de cacahuete para la eliminación de NR era de 37,5 mg / g a 295 K (223). Además de estas investigaciones se estudió el potencial de los desechos de cacahuete para la eliminación de diferentes contaminantes del agua(224-226).

3.5.4.5. Adsorbentes de pieles de diferentes residuos agrícolas.

Naranja

La piel es la capa protectora externa de una fruta o verdura, que actualmente recibe una gran atención como adsorbente en el tratamiento del agua. Se han usado cáscaras de diferentes frutas como naranja, plátano, sandía, yuca, mango, etc. como adsorbentes para eliminar diferentes contaminantes del agua. Se examinó la cáscara de naranja para la eliminación el Ni (II) de las aguas residuales de galvanoplastia. El proceso fue endotérmico con una adsorción máxima de 96% a 50 °C para una concentración inicial de 50 mg / L a pH 6 (227). También se ha estudiado el comportamiento de Co (II), Ni (II), Zn (II) y Cd (II) Las capacidades máximas de adsorción de la cáscara de naranja modificada químicamente por diferentes tratamientos estuvieron en el rango de 1.13–1.28 mol / kg para los iones metálicos estudiados(228).

Se estudió la efectividad de la cáscara de naranja en la adsorción del colorante ácido violeta 17. La capacidad de adsorción fue de 19.88 mg / g a un pH inicial de 6.3. La

desorción máxima (60%) del tinte en medio acuoso a pH 10.0 (229). También se vio la eliminación de colorantes rojo congo, naranja procion y rodamina B. Se encontró que el pH ácido es favorable para la adsorción de tres colorantes(230). En cuanto al Direct Red 23 y Direct Red 80 se encontró que la capacidad de adsorción era 10.72 y 21.05 mg / g para los dos colorantes estudiados a pH inicial 2 (231).

Plátano

Se estudió la cáscara de plátano como adsorbente para la eliminación de Cd (II). Se informó una capacidad de adsorción de 35,52 mg / g para Cd (II) (232). En cuanto al Cr (VI) se obtuvo un valor de 131.56 mg / g (233). También han investigado la cáscara de plátano como adsorbente para eliminar sustancias fenólicas de las aguas residuales de las almazaras. La cáscara de plátano mostró una alta capacidad de adsorción para compuestos fenólicos (689 mg / g), exhibiendo que la cáscara de plátano podría emplearse como un adsorbente prometedor para la adsorción de compuestos fenólicos(234). Con base en la capacidad de adsorción, se concluyó que las cáscaras de plátano eran más efectivas que las cáscaras de naranja para la eliminación de tintes(235).

Sandía

Se han estudiado pieles de sandía tratadas térmicamente (TWMP) para la eliminación del pesticida de metil paratión (MP) del agua. La adsorción máxima (99+/-1%) se logró para $(0.38-3.80) \times 10^{-4}$ mol / dm³ de solución MP, usando 0.1 g de adsorbente en 20 mL de solución durante 60 minutos de tiempo de agitación a pH 6 (236).

Yuca

Los carbonos activados preparados a partir de la piel de yuca (un desecho agrícola de la industria de procesamiento de alimentos) han sido investigados por su eficacia en la eliminación de tintes e iones metálicos de soluciones acuosas (237).

Pomelo

Se descubrió que la eliminación de cadmio (II) con la piel de pomelo aumenta significativamente al aumentar el pH de la solución de 1 a 5. A pH 5, la eliminación de cadmio alcanzó un valor máximo. La capacidad máxima de adsorción es de 21.83 mg / g. La adsorción fue relativamente rápida (20 minutos) y la cinética de adsorción siguió el modelo de pseudo-segundo orden(238).

Mango

El residuo de la piel de mango (MPW) se evaluó como un adsorbente para la eliminación de Cd^{2+} y Pb^{2+} donde se descubrió que la capacidad máxima de adsorción era 68.92 y 99.05 mg/g, respectivamente. La cinética fue rápida, alcanzando el equilibrio en 60 min. La cinética y los equilibrios de adsorción siguieron los modelos de isoterma de adsorción de pseudo-segundo orden y de Langmuir. La modificación química de MPW para el bloqueo de los grupos carboxilo e hidroxilo mostró que el 72,46% y el 76,26% de eliminación de Cd^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente, se logró debido a la participación del grupo carboxílico, mientras que el 26,64% y el 23,74% se debieron al grupo hidroxilo. Los experimentos de regeneración mostraron que el MPW podría reutilizarse durante cinco ciclos sin pérdida significativa en su capacidad de adsorción inicial(239). También estudiaron el potencial de la cáscara de mango para la eliminación de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} de soluciones metálicas constituidas y aguas residuales genuinas de la industria de galvanoplastia(240).

Además de los citados se han explorado otras fuentes como adsorbentes para la eliminación de contaminantes(241-247).

3.5.4.6. Adsorbentes de cáscaras de diferentes residuos agrícolas.

Bael.

La cáscara de fruta de Bael se usó para preparar carbón activado y se usó como un adsorbente eficiente de bajo coste para la eliminación de Cr (VI). La eliminación máxima se encontró a pH 2.0 en un tiempo de equilibrio de 240 min. La capacidad de adsorción de Langmuir fue de 17.27 mg / g (248).

Castaño

La cáscara de castaño pretratada con formaldehído ácido fue como adsorbente y se investigó la influencia de la concentración inicial de cationes, temperatura y pH para optimizar la eliminación de Pb^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . La adsorción máxima se obtuvo con 8.5 mg / g para iones Pb^{2+} y el orden de afinidad catiónica fue $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (249). En cuanto a la adsorción de Cu (II) se encontró que la capacidad de adsorción fue de 12.56 mg / g a 293 K (250).

Nuez de Brasil

Las cáscaras de nuez de Brasil se exploraron como adsorbentes para la adsorción del azul de metileno y colorantes índigo carmín. La absorción máxima fue de 7.81 mg / g para azul de metileno y 1.09 mg / g para carmín índigo, a temperatura ambiente(251).

Cáscara de pino brasileño

Los adsorbentes carbonosos activados (CA-PW) y no activados (C-PW) se prepararon a partir de la cáscara de pino brasileño (*Araucaria angustifolia*) y se probaron como adsorbentes para la eliminación del tinte Procion Red MX 3B (PR-3B) a partir de efluentes acuosos. Se estudiaron los efectos del tiempo de agitación, la dosis de adsorbente y el pH sobre la capacidad de adsorción. La absorción de PR-3B fue favorable a pH de 2.0-3.5 para C-PW y 2.5-7.0 para CA-PW. El tiempo de contacto necesario para obtener el equilibrio usando C-PW y CA-PW como adsorbentes fue de 6 y 4 h a 298 K, respectivamente(252).

Cáscara de manzana de madera (Feronia acidissima)

La adsorción de dos colorantes básicos, azul de metileno y violeta cristal sobre cáscara de manzana de madera (WAS) se investigó y mostró una mejor capacidad de adsorción para el violeta cristal (130 mg / g) que el azul de metileno (95,2 mg / g). La adsorción de colorantes en WAS procede de acuerdo con un modelo de pseudo-segundo orden(253).

Cáscaras de avellana y almendra

El potencial de las cáscaras de avellana (HNS) y almendra (AS) para eliminar Pb^{2+} . Se han investigado las influencias de la concentración inicial de iones Pb^{2+} (0.1–1.0 mM), pH (2.2–9), tiempo de contacto (10 min–4 horas) y cantidad de adsorbente (0.1–1.0 g). Las capacidades de adsorción de equilibrio de HNS y AS fueron 28,18 y 8,08 mg / g, respectivamente, después del tiempo de equilibrio de 2 h. (254).

Nuez

Las cáscaras de nuez se usaron para la producción de carbón activado en polvo mediante el método de activación química usando $ZnCl_2$ como agente activador para la eliminación de Hg (II) del agua. [198] Informaron una capacidad de adsorción de 151.5 mg / g para Hg (II) por adsorbente preparado(255).

Hueso de albaricoque

El hueso de albaricoque se seleccionó de los desechos sólidos agrícolas para preparar un adsorbente efectivo y de bajo costo para la separación del oro de las aguas residuales. Los resultados mostraron que bajo las condiciones óptimas de operación, más del 98% del oro se adsorbió en carbón activado después de solo 3 h (256).

Cáscara de coco

Babel y Kurniawan(257) investigaron la viabilidad del carbón de cáscara de coco (CSC) y el carbón activado comercial (CAC) para la eliminación de Cr (VI). Las modificaciones superficiales de CSC y CAC con quitosano y / o agentes oxidantes, como el ácido sulfúrico y el ácido nítrico, respectivamente, también se llevaron a cabo para mejorar la eficiencia de eliminación. Se informó que tanto CSC como CAC, que se oxidaron con ácido nítrico, mostraron mayores capacidades de adsorción de Cr (VI) (CSC: 10.9, CAC: 15.5 mg / g) que las oxidadas con ácido sulfúrico (CSC: 4, CAC: 9 mg / g) y CSC no tratado recubierto con quitosano (CSCCC: 3,65 mg / g). Además de estos, los depósitos de diferentes desechos agrícolas también se han explorado como adsorbentes para la eliminación de diversos contaminantes(258-260).

3.5.4.7. Adsorbentes de semillas, cubierta de semillas, troncos y tallos de diferentes productos agrícolas.

Papaya

La viabilidad de las semillas de papaya (PS) ha sido investigado para estudiar los efectos del tiempo de contacto, la concentración inicial (50–360 mg / L), el pH (3–10) y la dosis de adsorbente (0,05–1,00 g) en la eliminación del azul de metileno (MB) a 30 °C. Los datos se ajustaban bien al modelo de Langmuir con una capacidad de adsorción máxima de 555,55 mg / g. La cinética de pseudo-segundo orden se ajustaba bien a la adsorción de MB por PS con buena correlación(261).

Tamarindo, guayaba, mango y palma

Las semillas de tamarindo se usaron como adsorbentes para eliminar el Cr (VI) de las aguas. Las semillas de tamarindo se activaron mediante tratamiento con ácido sulfúrico concentrado (98%, p / p) a 150 ° C. Se encontró que la adsorción de Cr (VI) era máxima a un pH inicial bajo en el rango de 1-3. La capacidad máxima de adsorción de 29,7 mg / g se observó a un pH de equilibrio que varía de 1,12 a 1,46. Las semillas de tamarindo activadas regeneradas mostraron más del 95% de eliminación de Cr (VI) de la obtenida usando las semillas de tamarindo activado frescas. Se propuso una solución factible para la eliminación de los contaminantes (soluciones ácidas y básicas) que contienen altas concentraciones de Cr (VI) obtenidas durante el proceso de regeneración (desorción) (262). Las semillas de guayaba y mango también se han utilizado como adsorbentes para eliminar tintes y fenoles en soluciones acuosas(263-265).

Rengaraj et al.(266) evaluaron el potencial del recubrimiento de semillas de palma para la adsorción de o-cresol y se observó una capacidad de adsorción de 19,58 mg / g con difusión de película como paso limitante de la cinética durante el proceso.

Piña y uva

Los residuos de tronco de piña, un residuo agrícola, se investigaron como adsorbentes de bajo coste para la eliminación del azul de metileno. La capacidad de adsorción es de 119.05 mg / g (267).

Los residuos de tallos de uva, generados en el proceso de producción de vino, se han utilizado como adsorbentes para eliminar iones de cobre y níquel. La absorción máxima es de 1.59×10^{-4} mol de cobre y 1.81×10^{-4} mol de níquel por gramo de adsorbente (268).

Flor solar (Helianthus annuus)

Se usaron tallos de flor solar como adsorbentes para eliminar dos tintes básicos (azul de metileno y rojo básico 9) y otros dos tintes directos (rojo congo y azul directo 71) de soluciones acuosas (269). Se encontró que la adsorción máxima de dos colorantes básicos en los tallos de los rayos solares fue de 205 y 317 mg / g para el azul de metileno y el rojo básico 9, respectivamente y una adsorción relativamente más baja para dos colorantes directos en los tallos de las flores solares.

La eliminación de iones metálicos como cobre, cadmio, zinc e iones de cromo de soluciones acuosas también se ha estudiado utilizando tallos de flor solar como adsorbentes. La adsorción máxima de cuatro metales pesados fue 30 mg / g (Cu^{2+}), 31 mg / g (Zn^{2+}), 43 mg / g (Cd^{2+}) y 24 mg / g (Cr^{3+}) (270). También se evaluó la eliminación de Cr (VI) en diferentes condiciones de proceso. Se prepararon dos adsorbentes: un adsorbente hirviéndolo y el segundo tratándolo con formaldehído. Se descubrió que la eliminación del cromo dependía de las características fisicoquímicas del adsorbente, la concentración de adsorbato y otros parámetros de proceso estudiados. La máxima eliminación de metal se observó a pH 2.0. Las eficiencias del adsorbente de tallo de flor solar hervido y el adsorbente de tallo de flor solar tratado con formaldehído para la eliminación de Cr (VI) fueron 81.7% y 76.5%, respectivamente para soluciones diluidas a dosis de adsorbente de 4.0 g / L (271).

3.5.4.8. Adsorbentes desarrollados a partir de desechos agrícolas diversos.

Además de los diversos subproductos agrícolas mencionados anteriormente, también se han investigado diferentes desechos agrícolas diversos como adsorbentes de bajo costo. Algunos de los más importantes se han resumido brevemente aquí.

Almendra

Hasar (272) utilizó la cáscara de almendra como un adsorbente potencial para la eliminación de iones Ni (II). Las muestras de cáscara de almendra se carbonizaron a diferentes temperaturas que van desde 300 a 1000 ° C bajo atmósfera de nitrógeno en un horno durante 1 h. El adsorbente obtenido mediante este procedimiento se denomina "Carbón activado I modificado, MAC-I". En la segunda serie experimental, una parte del material en polvo se activó químicamente lavando H₂SO₄ al 10% (en peso 1: 1) durante 6 h. Luego, este material fue carbonatado a diferentes temperaturas bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 h. El adsorbente obtenido por la segunda serie se denomina "Carbón activado II modificado, MAC-II". Este estudio demostró que MAC-II funcionó mejor para la eliminación de Ni (II).

Bagazo de uva

Se ha investigado el uso del bagazo de uva como adsorbente para eliminar Cd (II) y Pb (II). Se halló que su capacidad de adsorción era 0.774 y 0.428 mmol / g para Cd (II) y Pb (II), respectivamente(273).

Maíz y palma

Se estudió utilizando mazorcas de maíz y racimos de frutas de palma la adsorción de hierro y manganeso. Las capacidades de adsorción para el hierro estuvieron en el rango de 57-80% y para el manganeso en el rango de 50-79% para concentraciones iniciales entre 1 y 10 mg / L. En el caso de que ambos iones metálicos estén presentes en una mezcla, la eliminación de hierro de la mezcla estuvo en el rango del 54-79% y para el manganeso en el rango del 54-76% (274).

El potencial de adsorción del carbón activado térmicamente desarrollado mediante la mazorca de maíz para la eliminación de 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) de soluciones acuosas ha sido investigada (275). La capacidad de adsorción máxima se informó como 17,94 mg / g para un tamaño de partícula de 250-500 µm. El carbón de mazorca de maíz modificado químicamente se preparó por pirólisis a 300°C y 400 °C por 35 min y se probó para eliminar tres iones metálicos. Se descubrió que la eficacia para eliminar los iones metálicos de la solución era Zn > Ni > Cd. La eficacia de eliminación de los iones metálicos dependía de la concentración de iones metálicos y la temperatura de carbonización(276). Además de estos, varios otros investigadores también examinaron el po-

tencial del maíz y la mazorca de maíz para la eliminación de contaminantes acuáticos(277, 278).

Remolacha azucarera y caña de azúcar

La pulpa de remolacha azucarera secada se utilizó como adsorbente para eliminar el cobre (II). Las conclusiones fueron que para una concentración inicial de cobre (II) de 250 mg / L, la pulpa seca de remolacha azucarera exhibió la mayor capacidad de absorción de 28.5 mg / g a 25 ° C y a un valor de pH inicial de 4.0 (279).

El bagazo de la caña de azúcar se usó para eliminar cadmio y zinc. Se descubrió que la adsorción de iones Cd (II) y Zn (II) aumentaba con el aumento de la temperatura y el pH de la solución. La capacidad de adsorción para Cd (II) y Zn (II) fue de 38.03 y 31.11 mg / g (280). La médula de bagazo, un residuo de la industria de la caña de azúcar ha sido estudiado sin ningún tratamiento previo, para la eliminación de dos colorantes básicos y dos colorantes ácidos de soluciones acuosas. Se observó una alta capacidad de adsorción para la adsorción de colorantes básicos (158 mg / g para azul básico 69 y 177 mg / g para rojo básico 22), mientras que se observó menor capacidad de 23 y 22 mg / g para rojo ácido 114 y azul ácido 25, respectivamente(281).

Cebada

Se ha investigado la eliminación de Cu^{2+} y Pb^{2+} de soluciones acuosas utilizando la paja de cebada (BS), donde se tuvieron en cuenta las influencias de la concentración inicial de Cu^{2+} y Pb^{2+} (0.1–1 mM), pH (2-9), tiempo de contacto (10–240 min) y cantidad de adsorbente (0.1–1.0 g). Se descubrió que la adsorción dependía del pH en todos los casos y mostraban una adsorción máxima a pH 6,0. La capacidad de adsorción de equilibrio de BS para Cu^{2+} y Pb^{2+} después de 2 h fueron 4,64 y 23,20 mg / g, respectivamente(282).

Mijo

Se exploró el potencial de la cáscara de mijo perla (PMHC) como adsorbente. La capacidad de adsorción fue de 82,37 mg / g de este adsorbente para azul de metileno a pH 6,0. Además se informó que la adsorción del azul de metileno en PMHC era un proceso

de quimisorción y que el ácido fórmico podría usarse para eliminar el colorante adsorbido(283).

Otros materiales de desecho agrícolas también han sido investigados por diferentes investigadores para probar su potencial de adsorción para diferentes contaminantes acuáticos(284-304). En la Tabla 13 se resume una comparación de varios adsorbentes de bajo costo derivados de diferentes desechos agrícolas para eliminar distintos tipos de contaminantes acuáticos.

Tabla 13. Capacidades de adsorción de diferentes residuos agrícolas para eliminar diversos contaminantes del agua.

No.	Adsorbente	Adsorbato	Capacidad de Adsorción	Referencia
1	Cáscara de arroz crudo	Cd(II)	8.58 mg/g	178
2	Cáscara de arroz tratada con epiclorhidrina	Cd(II)	11.12 mg/g	178
3	Cáscara de arroz tratada con NaOH	Cd(II)	20.24 mg/g	178
4	Cáscara de arroz tratada con NaHCO ₃	Cd(II)	16.18 mg/g	178
5	Salvado de arroz tratado con H ₃ PO ₄	Ni(II)	102 mg/g	180
6	Cascarilla de arroz	Safranina	838 mg/g	181
7	Cascarilla de arroz	Azul de metileno	312 mg/g	181
8	Ceniza de cascarilla de arroz	Violeta ácida 54, violeta ácida 17, azul ácido 15, violeta ácido 49 y rojo ácido 119	99.4–155 mg/g	289
9	Ceniza de cascarilla de arroz	Azul de metileno	690 mg/g	290
10	Ceniza de cascarilla de arroz	Índigo Carmín	29.3–65.9 mg/g	182
11	Carbón de cáscara de arroz	Cr(VI)	45.6 mg/g	291
12	Cáscara de arroz	Azul básico 9	19.83 mg/g	292

13	Cascarilla de arroz	Amarillo ácido 36	86.9 mg/g	293
14	Carbón activado de cáscara de arroz con ácido sulfúrico y cloruro de zinc	Cristal violeta	64.87 y 61.57 mg/g	294
15	Cascarilla de arroz	p-clorofenol	14.24 mg/g	295
16	Cascarilla de arroz	p-nitrofenol	15.31 mg/g	295
17	Salvado de trigo	Pb(II)	68–88mg/g	188
18	Salvado de trigo	Azul reactivo 19, rojo reactivo 195 y amarillo reactivo 145	117.6–195.9mg/g	191
19	Residuo de té	Cu(II) y Pb(II)	47–66mg/g	193
20	Residuo de té turco	Cu(II) y Cd(II)	6.65–8.64 mg/g (Cu); 2.59–11.29 mg/g (Cd)	296
21	Residuos de la fábrica de té	Zn(II)	8.9 mg/g	195
22	Hojas de té	Azul de metileno	300.05 mg/g	196
23	Residuo de té	Azul de metileno	86.16 mg/g	197
24	Café licuado	Cu(II) y Cd(II)	2.1 mg/g	200
25	Residuos de café	Pb(II)	62 mg/g	201
26	Residuos de médula de coco	Pb(II)	264 mg/g	206
27	Residuos de médula de coco	Co(II), Cr(III) y Ni(II)	12.82, 11.56 y 15.95 mg/g	207
28	Residuos de médula de coco	Rodamina B y violeta ácida	2.56 y 8.06 mg/g	208
29	Residuos de médula de coco	Rojo Congo	6.72 mg/g	209
30	Residuos de médula de coco	Azul de metileno	70.92 mg/g	297
31	Carbón activado de coco	2,4,6-triclorofenol	716.10 mg/g	210
32	Carbón activado de cáscara de coco	Azul de metileno	434.78 mg/g	298
33	Fibras de coco	Cd(II)	0.2–5 mmol/g	299

	funcionalizadas			
34	Harina de coco	Cd(II)	5 mg/g	211
35	Flor masculina de coco tratada con H ₂ SO ₄ y H ₃ PO ₄	Violeta cristal	60.42–85.84 mg/g	212
36	Cáscara de cacahuete modificada con EDTA	Cd(II) y Pb(II)	0.36 mmol/g Cd; 0.19 mmol/g Pb	215
37	Cáscara de cacahuete	Cu(II) y Pb(II)	0.21 mmol/g Cu; 0.18 mmol/g Pb	220
38	Cáscara de cacahuete	Cu(II)	21.25 mg/g	221
39	Cáscara de cacahuete	Rojo neutro	37.5 mg/g	223
40	Piel de naranja	Ni(II)	158 mg/g	227
41	Piel de naranja	Violeta ácida 17	19.88 mg/g	229
42	Piel de naranja	Rojo directo 23 y Rojo directo 80	10.72 and 21.05 mg/g	231
43	Cáscara de plátano	Cd(II)	35.52 mg/g	232
44	Cáscara de plátano	Cr(VI)	131.56 mg/g	233
45	Cáscara de plátano	Compuestos fenólicos	689 mg/g	234
46	Cáscara de plátano	Naranja de metilo	17.2 mg/g	235
47	Cáscara de plátano	Azul de metileno	15.9 mg/g	235
48	Cáscara de plátano	Rodamina B	13.2 mg/g	235
49	Cáscara de plátano	Rojo Congo	11.2 mg/g	235
50	Cáscara de plátano	Violeta de metilo	7.9 mg/g	235
51	Cáscara de plátano	Amido negro 10B	7.9 mg/g	235
52	Piel de naranja	Naranja de metilo	15.8 mg/g	235
53	Piel de naranja	Azul de metileno	13.9 mg/g	235
54	Piel de naranja	Rodamina B	9.1 mg/g	235
55	Piel de naranja	Rojo Congo	7.9 mg/g	235
56	Piel de naranja	Violeta de metilo	6.1 mg/g	235

57	Piel de naranja	Amido negro 10B	3.8 mg/g	235
58	Piel de pomelo	Cd(II)	21.83 mg/g	238
59	Piel de mango	Cd(II) y Pb(II)	68.92 mg/g Cd; 99.05 mg/g Pb	239
60	Piel de mango	Cu(II)	46.09 mg/g	240
61	Piel de mango	Ni(II)	39.75 mg/g	240
62	Piel de mango	Zn(II)	28.21 mg/g	240
63	Cáscara de ajo	Azul de metileno	82.64–142.86 mg/g	241
64	Residuos de cáscara de fruta de carbono	Verde malaquita	166.37 mg/g	300
65	Cáscara de fruta Bael	Cr(VI)	16.02 mg/g	248
66	Cáscara de castaño	Cu(II)	12.6 mg/g	250
67	Cáscara de nuez de Brasil	Azul de metileno,	7.81 mg/g	251
68	Cáscara de nuez de Brasil	Caramina índigo	1.09 mg/g	251
69	Cáscara de manzana de madera	Azul de metileno	95.2 mg/g	253
70	Cáscara de manzana de madera	Violeta cristal	130 mg/g	253
71	Cáscara de avellana/ Cáscara de almendra	Pb(II)	28.18 mg/g; 8.08 mg/g	254
72	Cáscaras de nuez modificadas con ZnCl ₂	Hg(II)	151.5 mg/g	255
73	Cáscara de avellana	Azul básico 9	8.82 mg/g	259
74	Semilla de papaya	Azul de metileno	555.55 mg/g	261
75	Semilla de tamarindo	Cr(VI)	29.7 mg/g	262
76	Cubierta de semilla de palma	o-Cresol	19.58 mg/g	266
77	Cubierta de semillas de caucho	Azul básico 3	227.27 mg/g	301
78	Residuos de tallo de piña	Azul de metileno	119.05 mg/g	267
79	Tallos de flores solares	Azul de metileno y	205 y 317 mg/g	269

		rojo básico 9		
80	Tallos de flores solares	Cobre, cadmio, zinc, y cromo	29.3 mg/g (Cu ²⁺), 30.73 mg/g (Zn ²⁺), 41.88 mg/g (Cd ²⁺), 24.99 mg/g (Cr ³⁺)	270
81	Bagazo de uva	Cd(II) y Pb(II)	0.774 mmol/g Cd; 0.428 mmol/g Pb	273
82	Cáscara de grano negro	Pb, Cd, Zn, Cu y Ni	20–50 mg/g	302
83	Pulpa de remolacha azucarera	Cu(II)	28.4 mg/g	279
84	Bagazo de caña de azúcar	Cd(II) y Zn(II)	38.03 mg/g Cd; 31.11 mg/g Zn	280
85	Residuo de bagazo de caña de azúcar	Azul básico 69 y rojo básico 22	158 y 177 mg/g	281
86	Residuo de bagazo de caña de azúcar	Rojo ácido 114 y azul ácido 25	23 y 22 mg/g	281
87	Paja de cebada	Cu(II) y Pb(II)	4.7 mg/g Cu; 23.1 mg/g Pb	282
88	Casco de algodón de seda	Azul reactivo MR	12.9 mg/g	303
89	Cáscara de mijo perla	Azul de metileno	82.37 mg/g	283
90	Tallo de algodón/ Casco de algodón	Negro remazol B	35.7 mg/g; 50.9 mg/g	304
91	Mazorca de maíz	2,4-diclorofenol	17.94 mg/g	275
92	Huesos	Azul básico 9	17.3 mg/g	284
93	Residuo de palma	2,4-diclorofenol	19.16 mg/g	285
94	Mazorca de maíz	Tintes básicos (azul astrazon, rojo maxilon)	160 y 94.5 mg/g	286
95	Mazorca de maíz	Tintes ácidos (azul telon y rojo erinoyl)	47.7 y 41.4 mg/g	286
96	Madera de pino	Azul ácido 264	1176 mg/g	288
97	Madera de pino	Azul básico 69	1119 mg/g	288

98	Madera de pino	Azul básico 9	556 mg/g	288
----	----------------	---------------	----------	-----

4. Conclusiones.

Esta revisión se ha intentado centrar en los desarrollos relacionados con la eliminación de contaminantes emergentes en efluentes por adsorbentes de bajo costo que utilizan desechos agroindustriales. Es importante señalar aquí que las capacidades máximas de adsorción informadas en este documento proporcionan una idea de la efectividad del adsorbente para cada tipo de contaminante, y depende principalmente de las condiciones experimentales. El uso de carbonos activados comercialmente conduce a un aumento en el costo del tratamiento y, por lo tanto, los investigadores se están centrando en el uso de adsorbentes celulósicos factibles de bajo coste para la adsorción de metales. Los residuos celulósicos son adsorbentes prometedores para los tratamientos de aguas residuales, debido a su abundancia y renovabilidad. La mayoría de estos desechos celulósicos son ricos en celulosa, hemicelulosas y contenido de lignina que se adhieren a los contaminantes tóxicos en la superficie. El uso de residuos lignocelulósicos como adsorbentes de bajo coste para eliminar múltiples contaminantes del agua presenta muchas características tentadoras, sobre todo por su aportación para la reducción de los costes de eliminación de desechos, contribuyendo así a la protección del medio ambiente. Si bien la cantidad de datos bibliográficos disponibles sobre el uso de adsorbentes de bajo costo en el tratamiento de aguas y aguas residuales está aumentando a un ritmo tremendo, todavía hay varias lagunas que deben llenarse. Algunos de los temas importantes se pueden resumir a continuación:

- (1) La selección e identificación de un adsorbente apropiado de bajo costo es una de las cuestiones clave para lograr la máxima remoción / adsorción de un tipo específico de contaminante dependiendo de las características del adsorbente-adsorbato.

- (2) Deben optimizarse las condiciones para la producción de adsorbentes de bajo costo después de la modificación de la superficie para una mayor absorción de contaminantes.

- (3) El factor de costo no debe ser ignorado. El bajo costo de producción con una mayor eficiencia de eliminación de adsorbentes haría que el proceso fuera económico y eficiente.

(4) Se debe desarrollar una metodología adecuada para preparar carbón activado a partir de biomasa lignocelulósica. Los sistemas deben ser lo suficientemente eficientes para eliminar algunos compuestos orgánicos de gran peso molecular, como herbicidas, pesticidas, tensioactivos e insecticidas de los efluentes residuales.

(5) El desarrollo de una técnica de regeneración efectiva debe priorizarse en futuras investigaciones para reducir los gastos del tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, apenas se han hecho investigaciones sobre la regeneración de los carbonos activados. Desde esta perspectiva, la investigación adicional se debe realizar para desarrollar de forma efectiva procedimientos de regeneración.

(6) Debe evaluarse el potencial de los adsorbentes de bajo costo bajo contaminantes de múltiples componentes. Esto tendría un gran efecto para el uso comercial de adsorbentes de bajo costo a los sistemas industriales.

(7) Hay pocos datos disponibles para la adsorción competitiva de contaminantes (adsorción de iones metálicos en presencia de fenoles, colorantes y otros contaminantes y viceversa). Por lo tanto, se debe realizar más investigación en esta dirección.

(8) Después de consultar cientos de documentos sobre técnicas de tratamiento de agua a base de biomasa, el uso extensivo de tintes como fuente de contaminación se está volviendo recurrente (también válido para otras tecnologías) y debe señalarse por varias razones. Primero, tenemos que ser francos, los tintes no representan un riesgo grave para la salud o una amenaza para el medio ambiente en comparación con metales pesados radiactivos, compuestos organoclorados y disruptores endocrinos, por nombrar algunos. Sin embargo, según las publicaciones científicas que se supone que hacen eco de la orientación principal de la comunidad científica hacia un tema específico durante un período específico de tiempo estamos gastando (no queremos usar el término perder) demasiado tiempo y esfuerzo en una amenaza de baja a media (como máximo), cuando los contaminantes gravemente amenazadores se liberan de manera insegura en el medio ambiente, contaminando las aguas superficiales y subterráneas, junto con sedimentos y suelos. No es subestimar el tema de la contaminación por colorantes, es solo una observación deducida al escribir esta revisión y creemos que vale la pena compartirla para reajustar nuestros esfuerzos de investigación comunes para eliminar contaminantes emergentes más dañinos.

(9) Según la literatura revisada, los nuevos adsorbentes de bajo costo representan una tecnología verde prometedora. Potencialmente, se pueden aplicar en el tratamiento de aguas residuales a gran escala. Sin embargo, la mayoría de los estudios publicados en la literatura se referían a experimentos en el laboratorio. Además, casi todos los estudios se centraron en soluciones sintéticas y solo unos pocos estudios utilizaron aguas residuales reales.

(10) La efectividad del tratamiento depende no solo de las propiedades del adsorbente y el adsorbato, sino también de varias condiciones ambientales y variables usadas en el proceso de adsorción como el pH, fuerza iónica, temperatura, existencia de compuestos orgánicos o inorgánicos competidores en solución, concentración inicial de adsorbato / adsorbente, tiempo de contacto y velocidad de rotación, tamaño de partícula del adsorbente, etc.

(11) Por último, pero no menos importante, la eliminación ambientalmente segura de los adsorbentes cargados de contaminantes es otro tema importante de preocupación que no debe pasarse por alto.

Si es posible desarrollar dichos adsorbentes que tengan todas las características mencionadas anteriormente, entonces estos adsorbentes pueden ofrecer ventajas significativas sobre los costosos carbones activados comercialmente disponibles actualmente y, además, contribuyen a una estrategia general de minimización de desechos.

5. Referencias.

1. Carson, R., 1962, Silent Spring. Boston: Houghton Mifflin.
2. Colborn, T., D. Dumanoski; and J. P. Myers 1996 Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence, and Survival? A Scientific Detective Story. New York: Dutton.
3. Stumm-Zollinger, E., and G. M. Fair, 1965, Biodegradation of steroid hormones: Journal - Water Pollution Control Federation, v. 37, p. 1506-10.
4. Hignite, C., and D. L. Azarnoff, 1977, Drugs and drug metabolites as environmental contaminants - chlorophenoxyisobutyrate and salicylic-acid in sewage water effluent: Life Sciences, v. 20, p. 337-341.

5. Purdom, C. E., P. A. Hardiman, V. V. J. Bye, N. C. Eno, C. R. Tyler, and J. P. Sumpter, 1994, Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works: *Chemistry and Ecology*, v. 8, p. 275-285.
6. Bao, L. J., Y. L. Wei, Y. Yao, Q. Q. Ruan, and E. Y. Zeng, 2015, Global trends of research on emerging contaminants in the environment and humans: a literature assimilation: *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 1635-1643.
7. Chefetz, B., T. Mualem, and J. Ben-Ari, 2008, Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater: *Chemosphere*, v. 73, p. 1335- 1343.
8. Corcellas, C., M. Luisa Feo, J. Paulo Torres, O. Malm, W. Ocampo-Duque, E. Eljarrat, and D. Barceló, 2012, Pyrethroids in human breast milk: Occurrence and nursing daily intake estimation: *Environment International*, v. 47, p. 17-22.
9. Goldstein, M., M. Shenker, and B. Chefetz, 2014, Insights into the Uptake Processes of Wastewater-Borne Pharmaceuticals by Vegetables: *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 5593-5600.
10. Wingfors, H., M. Hansson, O. Papke, S. Bergek, C. A. Nilsson, and P. Haglund, 2005, Sorbent-assisted liquid-liquid extraction (Chem-Elut) of polychlorinated biphenyls, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the lipid fraction of human blood plasma: *Chemosphere*, v. 58, p. 311-320.
11. Geerdink, R.B.; Niessen, W.M.A. y Brinkman, U.A.T. Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography. En: *Journal of Chromatography A*. 2002.Vol. 27, p. 65-93
12. Sinclair, C. J. y Boxall, A. B. Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products. En: *Environmental Science and Technology*. 2003.Vol. 37. p. 4617-4625.
13. Kolpin, Dana; Barbash, Jack y Gilliom, Robert. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment Program. En: *Environmental Science and Technology*. 1998.Vol. 32, p. 558-566
14. Cremllyn, R. (1990). *Plaguicidas Modernos y su Acción Bioquímica*. Limusa, 356 pag. México.
15. Gil M. J., Soto A. M., Usma J.I. y Gutiérrez O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción más limpia*, 7; 52-73.
16. Kolpin, D. W.; et al. Contribuciones urbanas de glifosato y AMPA a sustancias degradadas corrientes en los Estados Unidos. En: *Sci Total de Medio Ambiente*. 2006.Vol.354, p. 191-197

17. Henry, M., M. Beguin, F. Requier, O. Rollin, J. F. Odoux, P. Aupinel, J. Aptel, S. Tchamitchian, and A. Decourtye, 2012, A Common Pesticide Decreases Foraging Success and Survival in Honey Bees: *Science*, v. 336, p. 348-350.
18. (<http://www.epa.gov/ccl/chemical-contaminants-ccl-4>)
19. Organización Mundial de la Salud (OMS) - Organización Panamericana de la Salud (OPS). Plaguicidas y salud en las Américas. Washington: OMS/OPS, División Salud y Ambiente, 1993
20. Hill, R.H.; et al. Determination of pesticide metabolites in human urine using an isotope dilution technique and tandem mass spectrometry. En: *J Anal Toxicol*. 1995.Vol. 19, p. 323- 329.
21. Reemtsma, Thorsten, et al. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. En: *Environ Sci Technol*. 2006.Vol. 40, p. 5451–8.
22. Rahman, Frank; et al. Polybrominated diphenylether (PBDE) flame retardants. En: *Sci Total Environ* 2001.Vol. 275, p.1-17.
23. Birnbaum, L. S., and D. F. Staskal, 2004, Brominated flame retardants: Cause for concern?: *Environmental Health Perspectives*, v. 112, p. 9-17.
24. Wu, Jiangping; et al. A review of polybrominated diphenyl ethers and alternative brominated flame retardants in wildlife from China: Levels, trends, and bioaccumulation characteristics. En: *Journal of Environmental Sciences*. 2012.Vol. 24, N° 2, p. 183–194.
25. Barrera, Juan; Castro, José y Gavilán, Arturo. Los retardantes de flama polibromados ¿nuevas sustancias de prioridad ambiental?. México D.F. Instituto nacional de ecología. Periférico 5000, Col. Insurgentes Cuicuilco, C.P. 04530, Delegación Coyoacán, 2007.
26. Pérez, R. A., B. Albero, J. L. Tadeo, M. V. Fraile, and C. Sánchez-Brunete, 2014a, Determination of PAHs in soil leachates by magnetic solid-phase extraction using nanoparticles and gas chromatography-tandem mass spectrometry: *Analytical Methods*, v. 6, p. 1941-1950.
27. Guzzella, L., G. Poma, A. De Paolis, C. Roscioli, and G. Viviano, 2011, Organic persistent toxic substances in soils, waters and sediments along an altitudinal gradient at Mt. Sagarmatha, Himalayas, Nepal: *Environmental Pollution*, v. 159, p. 2552-2564.
28. Cadogan, D. F., and C. J. Howick, 2010, Plasticizers: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH.
29. Reemtsma, T., J. B. Quintana, R. Rodil, M. Garcia-Lopez, and I. Rodriguez, 2008, Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate: *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, v. 27, p. 727-737.

30. Rosen, M. J., and J. T. Kunjappu, 2012, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons.
31. Becerril, José. Contaminantes Emergentes en el Agua. En: *Revista Digital Universitaria*. 2009.Vol. 10. N° 8. p. 1-7
32. Farré, Marinella; et al. Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. En: *Journal of chromatography A*. 2012.Vol. 1259. p. 86– 99
33. Sanderson, H.; et al. Occurrence and weight-of-evidence risk assessment of alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, and linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in river water and sediments. En: *Sci Total Environ*. 2006.Vol. 368. p. 695–712.
34. García, M.T.; et al. Biodegradability and toxicity of sulphonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments. En: *Water Research*.2009.Vol. 43. p. 295-302
35. Scott, Matthew y Jones, Malcolm. The biodegradation of surfactants in the environment. En: *Biochimica et Biophysica Acta*. 2000. vol. 1508. p. 235-251.
36. Vulliet, E. y Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159; 2929-2934.
37. Gómez, Gregorio. Bases farmacológicas de la conducta. [En línea]. Copyright, 2011. <http://www.biopsicologia.net/nivel-3-participacion-plastica-y-funcional/7.-hormonas-esteroides.html>
38. Jurado, Ana; et al. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. En: *Science of the Total Environment*. 2012.Vol. 440. p. 82–94
39. Kim, S. D.; et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. En: *Water Res*. 2007.Vol. 41. p. 1013-1021
40. Writer, Jeffrey; et al. Anthropogenic tracers, endocrine disrupting chemicals, and endocrine disruption in Minnesota lakes. En: *Science of the Total Environment*. 2010. Vol. 409. p. 100–111
41. Barceló, D., and M. Petrovic, 2007, *Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment: Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, p. 1141-1142.
42. Kolpin, D.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E.M.; Zaugg, S. D.; Barber, L.B. y Buxton, H.T. (2002). *Pharmaceuticals, Hormones, and other Organic Wastewater*

Contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 36; 1202-1211

43. Van Stempvoort, D. R.; et al. Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *En: J Hydrol.* 2011.Vol. 401. N° 1-2, p. 126-133.

44. Jeon H-K, Chung, Y. & Ryu, J-C. Simultaneous determination of benzophenone-type UVfilters in water and soil by gas chromatography–mass spectrometry. *En: J Chromatogr A.* 2006.Vol. 1131, p. 192–202.

45. Henríquez, D. Presencia de contaminantes emergentes en aguas y su impacto en el ecosistema. Estudio de caso: productos farmacéuticos en la cuenca del río Biobío, región del Biobío, Chile. Tesis, Santiago de Chile. 2010

46. Lindström, A.; et al. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *En: Environmental science & technology.* 2002.Vol. 36. N° 1. p. 2322-2329

47. Heberer, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *En: Journal of Hydrology.* 2002.Vol. 266, N° 3-4. p. 175-189

48. Díaz-Cruz, M. S., and D. Barceló, 2008, Trace organic chemicals contamination in ground water recharge: *Chemosphere*, v. 72, p. 333-342.

49. Karnjanapiboonwong, A., J. G. Suski, A. A. Shah, Q. S. Cai, A. N. Morse, and T. A. Anderson, 2011, Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site: *Water Air and Soil Pollution*, v. 216, p. 257-273.

50. BIO Intelligence Service (2013). Study on the environmental risks of medicinal products, Final Report prepared for Executive Agency for Health and Consumers.

51. Quesada, I.; Jáuregui, U. J.; Wilhelm A. M. y Delmas H. (2009). Contaminación de las aguas con productos farmacéuticos. Estrategias para enfrentar la problemática. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 40; 173-179.

52. Richardson, Susan. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *En: Anal. Chem.* 2009. Vol. 81, N° 12. p. 4645-4677

53. Gómez, M. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *En: Journal of Chromatography. A.* 2006.Vol. 1114, N° 2. p. 224-233

54. Buser, H.; Poiger, T. y Müller, M. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. *En: Environ. Sci. Technol.* 1999.Vol. 33, N° 15. p. 2529-2535

55. Jiménez, Claudio. Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. En: Rev. Lasallista Investig. 2011.Vol. 8. N° 2, p. 143-153
56. Ternes,T. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. En: Water research. 1998.Vol. 32, N° 11. p. 3245-3260
57. Dang, H.; et al. Molecular determination of oxytetracycline-resistant bacteria and their resistance genes from mariculture environments of China. En: Journal of applied microbiology. 2007.Vol. 103, N° 6. p. 2580-2592
58. Shakil, S.; et al. Aminoglycosides versus bacteria-a description of the action, resistance mechanism, and nosocomial battleground. En: Journal of biomedical science. 2008. Vol. 15, N° 1. p. 5-14
59. European Commission Recommendation, of 18 October 2011, on the definition of nanomaterial (2011/696/EU), Official Journal of the European Union, L275/38, 2011
60. Guzman, K. A. D., M. R. Taylor, and J. F. Banfield, 2006, Environmental risks of nanotechnology: National nanotechnology initiative funding, 2000-2004: Environmental Science & Technology, v. 40, p. 1401-1407.
61. Benn, T. M., and P. Westerhoff, 2008, Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics: Environmental Science & Technology, v. 42, p. 4133-4139.
62. Petrovic, M; González, S. y Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. Trends in Analytical Chemistry, 22; 685-696.
63. González-Mariño, Iria; et al. Screening and selective quantification of illicit drugs in wastewater by mixed mode solid phase extraction and quadrupole time-of-flight liquid chromatography mass spectrometry. En: Anal Chem. 2012.Vol. 84. p.1708-17.
64. Pedrouzo, Marta; et al. Drugs of abuse and their metabolites in waste and surface waters by liquid chromatography tandem mass spectrometry. En: J Sep Sci. 2011. Vol.34. p.1091-101
65. Valcárcel, Y. et al. Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus river basin: heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. En: Environ Int. 2012. Vol. 41. p.35-43
66. Gerrity, Daniel;Trenholmb, Rebecca y Snyder, Shane. Temporal variability of pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and the effects of a major sporting event. En: Water Research. 2011.Vol. 45. p. 5399-5411
67. Valcárcel, Y.; Martínez, F.; González-Alonso, S.; Segura, Y.; Catalá, M; Molina, R.; Montero- Rubio, JC.; Mastroianni, N; López de Alda, M.; Postigo, C. y Barcelo, D. (2012). Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus river basin:

heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. *Environ Int.*, 41; 35–43.

68. Gil-Antuñano, P.; Iglesias-Gutiérrez, E., y Úbeda Martín, N. (2008). Efecto de la cafeína en el rendimiento deportivo. *Medicina Clínica*, 131; 751–755.

69. Delgado, S. Evaluación de tecnologías potenciales de reducción de la contaminación de las aguas de canarias (tecnología). Proyecto Universidad de La laguna, 2011

70. Godfrey, E.; Woessner, W. y Benotti, M. Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, Western Montana. En: *Ground Water*. 2007. Vol. 45, p. 263–271

71. Rabiet, Marion; et al. Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment. En: *Environmental Science and Technology*. 2006. Vol. 40, p. 5282-5288

72. Who. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Geneva: World Health Organization, 1990.

73. Colman, Joan; et al. Identification of developmentally toxic drinking water disinfection byproducts and evaluation of data relevant to mode of action. En: *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2011. Vol. 254, p. 100–126

74. Sadiq, Rehan y Rodríguez, Manuel J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. En: *Science of the Total Environment*. 2004. Vol. 321, p. 21–46.

75. Hebert, Armelle; et al. Innovative method for prioritizing emerging disinfection by-products (DBPs) in drinking water on the basis of their potential impact on public health. En: *Water Research*. 2010. Vol. 44. p. 3147-3165.

76. Nikolaou, A.D. ; et al. Factors effecting the formation of organic by-products during water chlorination: a bench-scale study. En: *Water Air Soil Pollut*. 2004. Vol. 159. p. 357–371.

77. Richardson, Susan. Disinfection by products and other emerging contaminants in drinking water. En: *Trends Anal. Chem*. 2003. Vol. 22. N° 10, p. 666–884.

78. Lewis, C.; et al. Estimated effects of disinfection byproducts on preterm birth in a population served by a single water utility. En: *Environ. Health Perspect*. 2007. Vol. 115. N° 2, p. 290–295.

79. Waller, K.; et al. Influence of exposure assessment methods on risk estimates in an epidemiologic study of total trihalomethanes exposure and spontaneous abortion. En: *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*. 2001. Vol. 11. p. 522-531.

80. Dodds, L.; et al. Trihalomethanes in public water supplies and risk of stillbirth. En: *Epidemiology*. 2004. vol. 15. N° 2, p. 179–186.
81. Toledano, M. B.; et al. Relation of trihalomethane concentrations in public water supplies to stillbirth and birth weight in three water regions in England. En: *Environ. Health Perspect.* 2005. Vol. 113. N° 2, p. 225–232.
82. Matsuo Y. (2007). Synthesis structure and properties of intercalation compounds containing perfluoroalkyl groups. *J Fluorine Chem.*, 128; 336-43.
83. Das, K. P.; Wood, C. R.; Lin, M. T.; Starkov, A. A.; Lau, C.; Wallace, K. B.; Corton, J. C. y Abbott, B.D. (2017). Perfluoroalkyl acids-induced liver steatosis: Effects on genes controlling lipid homeostasis. *Toxicol.* 378; 37-52.
84. Gert-Jan de Maagd, P., Ten hulscher, D., Van den Heuvel, H., Opperhuizen, A, and Sijm, D, 1998, Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: Aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry`s Law constants: *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.17, p. 251-257.
85. Aznar, R., C. Sánchez-Brunete, B. Albero, J. A. Rodriguez, and J. L. Tadeo, 2014a, Occurrence and analysis of selected pharmaceutical compounds in soil from Spanish agricultural fields: *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 4772-4782.
86. Aznar R, Albero B, Sánchez-Brunete C, Miguel E, Martín-Girela I, Tadeo JL. Simultaneous determination of multiclass emerging contaminants in aquatic plants by ultrasound-assisted matrix solid-phase dispersion and GC-MS. 2016. *Environ Sci Pollut* vol. 9. pp. 7911-7920
87. Bhandari, A., R. Surampalli, C. Adams, P. Champagne, S. Ong, R. Tyagi, and T. Zhang, 2009, Contaminants of emerging environmental concern, *American Society of Civil Engineers*.
88. Al Aukidy, M., P. Verlicchi, A. Jelic, M. Petrovic, and D. Barceló, 2012, Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy: *Science of the Total Environment*, v. 438, p. 15-25.
89. Gros, M., M. Petrovic, A. Ginebreda, and D. Barceló, 2010, Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes: *Environment International*, v. 36, p. 15-26
90. Guerra, P., M. Kim, A. Shah, M. Alaeae, and S. A. Smyth, 2014, Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes: *Science of the Total Environment*, v. 473, p. 235-243.
91. Stamatis, N. K., and I. K. Konstantinou, 2013, Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage

treatment plant in Western Greece: *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes*, v. 48, p. 800-813.

92. Yu, Y., and L. S. Wu, 2012, Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry: *Talanta*, v. 89, p. 258-263.

93. Guzman, K. A. D., M. R. Taylor, and J. F. Banfield, 2006, Environmental risks of nanotechnology: National nanotechnology initiative funding, 2000-2004: *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 1401-1407.

94. Kohler, H. R., and R. Triebskorn, 2013, Wildlife Ecotoxicology of Pesticides: Can We Track Effects to the Population Level and Beyond?: *Science*, v. 341, p. 759-765.

95. Lindberg, R. H., K. Bjorklund, P. Rendahl, M. I. Johansson, M. Tysklind, and B. A. V. Andersson, 2007, Environmental risk assessment of antibiotics in the Swedish environment with emphasis on sewage treatment plants: *Water Research*, v. 41, p. 613-619.

96. Goldstein, M., M. Shenker, and B. Chefetz, 2014, Insights into the Uptake Processes of Wastewater-Borne Pharmaceuticals by Vegetables: *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 5593-5600.

97. Wu, X., F. Ernst, J. L. Conkle, and J. Gan, 2013, Comparative uptake and translocation of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by common vegetables: *Environment International*, v. 60, p. 15-22.

98. Teijon, Gloria; et al. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/ CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility. En: *Science of The Total Environment*. 2004. Vol. 408, N° 17, p. 3584-3595.

99. Bolong, N.; et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. En: *Desalination*. 2009. Vol. 239. p. 229-246

100. Prados, G. Tratamiento de aguas para la eliminación de Antibióticos, Nitroimidazoles mediante adsorción sobre carbón activado y tecnologías avanzadas de oxidación. 2010. Tesis, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, España.

101. Ratola, N.; Cincinelli, A.; Alves, A. y Katsoyiannis, A.. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review.. En: *J. Hazard. Mater*, 2012. 239- 240; p.1-18.

102. Patiño, Y.; Díaz, E. y Ordóñez, S. Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. En: *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2014. Vol: 5; p. 1-20.

103. Petrović, Mira; González, Susana & Barceló, Damià. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. En: Trends in Analytical Chemistry. 2003.Vol. 22, N° 10, p.685-696.
104. Tambosi, Jose Luis; et al. Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. En: Desalination. 2010.Vol. 261, p. 148-156
105. Acero, Juan. Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. En: Chemical Engineering Journal. 2010.Vol. 163, p. 264-272
106. Broséus, R.; Vincent, S.; Aboufadi, K.; Daneshva, A.; Sauvé, S.; Barbeau, B. y Prévost, M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. 2009. Water Res., Vol. 43; p.4707-4717.
107. Rivas, F.J.; Beltrán, F.J. y Encinas, A. Removal of emergent contaminants: Integrations of ozone and photocatalysis. 2012. En: J. Environ. Manag., Vol:100; p.10-15.
108. Acero, Juan; et al. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. En: Chemical Engineering Journal. 2012.Vol. 210, p.1-8
109. Rosal, Roberto; et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. En:Water Research. 2010.Vol. 44, N° 2, p. 578-588
110. Rodríguez-Prieto, L.; et al. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. En: Journal of Hazardous Materials. 2012.Vol. 211-212. p. 131-137
111. Gogate, Parag & Pandit, Aniruddha. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. En:Advances in Environmental Research. 2004.Vol. 8. p. 501–551
112. Ternes, T. A.; et al. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?. En:Water Research. 2003.Vol.37, N° 8, p. 1976-1982
113. Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Ferro-García, M.A.; Prados-Joya, G. y Ocampo-Pérez, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. 2013. En: Chemosphere, Vol.93; p. 1268-1287.
114. Rossner, Alfred; Snyder, Shane y Knappe, Detlef. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. En:Water Research. 2009.Vol. 43, p. 3787-3796.

115. Homem, V. y Santos, L. Degradation and removal of antibiotics from aqueous matrices– A review.2011. En: J. Environ. Manag., vol.92; p.2304-2347.
116. Johnson, Andrew & Sumpter, John. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludgetreatment works. En: Enviroment Science Technology. 2001.Vol. 35, N° 24, p. 4697-4703
117. Fernández-Alba, A.R., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S. & Sanz J.M. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales, 2006. Cap. 2, pp 30-43. Madrid.
118. Galbe, M., and Zacchi, G. A review of the production of ethanol from softwood. Applied microbiology and biotechnology. 2002 . Vol 59, p 618-628.
119. Tomme, P., Driver, D. P., Amandoron, E. A., Miller, R. C., Jr., Antony, R., Warren, J., and Kilburn, D. G. Comparison of a fungal (family I) and bacterial (family II) cellulose-binding domain. J.Bacter. 1995. vol. 177, pp. 4356-4363
120. Jayaraman, K. Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation. Composites Science and technology 2003. Vol 63, p367-374
121. Araujo, J., Waldman, W., and De Paoli, M. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. Polymer Degradation and Stability 2008. Vol 93, p1770-1775.
122. Mohan, D., Pittman, C. U., and Steele, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. 2006. Energy & Fuels 20, p.848-889.
123. Brandt A., Gräsvik J., Hallettaand J. Welton T., Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. GreenChem., 2013. vol. 15, pp. 550-584
- 124 Araújo, J.R., Waldman, W.R., De Paoli, M.A.. Thermal properties of high densitypolyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. 2008. Polym.Degrad. Stab. Vol.93, pp.1770–1775.
125. Béguin, P., and Aubert, J. The biological degradation of cellulose. 1994. FEMS microbiology reviews 13, 25.
126. Ovando-Chacón, S., and Waliszewski, K. Preparativos de celulasas comerciales y aplicaciones en procesos extractivos. 2005. Universidad y ciencia 21, 113-122.
127. Pecoraro, É., Manzani, D., Messaddeq, Y., and Ribeiro, S. J. Bacterial cellulose from glucanacetobacter xylinus: preparation, properties and applications. 2008. Monomers, polymers and composites from renewable resources, 369.
128. John, M. J., and Thomas, S. Biofibres and biocomposites. 2008. Carbohydrate polymers vol71, p. 343-364.

129. Sun, R. Paper: "Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose," 2010. Elsevier.
130. Gellerstedt, G., and Henriksson, G. Paper: "Lignins: major sources, structure and properties," 2008. Elsevier.
131. Sifontes, M. C., and Domine, M. E. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. 2013. Avances en Ciencias e Ingeniería vol. 4, p.15-46.
132. Vázquez, G., González, J., Freire, S., and Antorrena, G. Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins. 1997. Bioresource Technology vol. 60, p.191-198.
133. Rogalinski, T., Ingram, T., and Brunner, G. Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. 2008. The Journal of Supercritical Fluids vol.47, p.54-63.
134. Spiridon, I., and Popa, V. I. Hemicelluloses: major sources, properties and applications. 2008. Monomers, polymers and composites from renewable resources vol.1, p289.
135. Yang, B., and Wyman, C. E. Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. 2008. Bioresource technology vol.99, p.5756-5762.
136. Abdolali A., Guo W.S., Ngo H.H., Chen S.S., Nguyen N.C., Tung K.. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. 2014. Bioresource Technology vol.160 p. 57–66
137. Sahu J. N., Acharya J., Meikap B.C., "Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response Surface methodology," .2010 Bioresour. Technol, vol. 101, pp. 1974–1982.
138. Yang J., Qiu K., "Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues" .2011 Chem. Eng. J, vol 167, pp. 148–154.
139. Pereira R.G., Veloso C.M., Da Silva N.M., De Sousa L.F., Bonomo R.C.F., et al, "Preparation of activated carbons from cocoa shell and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption," Fuel Process Technol.,vol 126, pp. 476–486.
140. Giraldo L., Moreno-Piraján J.C., "Lipase supported on mesoporous materials as a catalyst in the synthesis of biodiesel from Persea americana mill oil," 2012. J. Mol. Catal. B Enzym, vol 77, pp.32–38.

141. Hu Q., Lu Y., Meisner G.P., "Preparation of Nanoporous carbon particles and their cryogenic hydrogen storage capacities," 2008. *J. Phys. Chem*, vol C 112, pp. 1516–1523.
142. Martínez de Yuso A., Rubio B., Izquierdo M.T., "Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons," , 2014. *Fuel Process Technol*, vol 119, pp. 74–80.
143. Kadirvelu K., Namasivayam C., "Activated carbon from coconut coir pith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution," 2003. *Adv. Environ. Res*, vol 7, pp. 471– 478.
144. Prahas D., Kartika Y., Indraswati N., Ismadji S., "Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface chemistry characterization," 2008. *Chem. Eng. J.*, vol 140, pp. 32–42.
145. Horikawa T., Kitakaze Y., Sekida T., Hayashi J.I., Katoh M., "Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo," 2010. *Bioresour. Technol*, vol 101, pp. 3964–3969.
146. Budinova T., Ekinici E., Yardim F., Grimm A., Björnbohm E., Minkova V., "Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation", 2016. *Fuel Process. Technol.* Vol 87, pp. 899–905.
147. Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P., Preparation of activated carbón from lignin by chemical activation, 2010. *Carbon N. Y*, vol 38, pp. 1873–1878.
148. Do D.D., "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation," 1999. *Carbon N. Y*, vol 34, pp. 471–479.
149. Horikawa T., Kitakaze Y., Sekida T., Hayashi J.I., Katoh M., "Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo," 2010. *Bioresour. Technol*, vol 101, pp. 3964–3969.
150. Tay T., Ucar S., Karagöz S., "Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass" 2009. *J. Hazard. Mater*, vol 165, pp, 481–485.
151. Lillo-Rodenas M.A., Carzrola-Ameros D., Linares- Solano A., Chemical reactions between carbons and NaOH and KOH – an insight into chemical activation mechanisms," 2003. *Carbon*, vol 41, pp. 265–267.
152. Stavropoulos G.G., Zabaniotou A.A., Production and characterization of activated carbons from olive seed waste residue, *Micropor. 2005. Mesopor. Mater*, vol 82, pp. 79–85.
153. Pollard S.J.T., Fowler G.D., Sollars C.J., Perry R., Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, 1992. *Sci. Total Environ.* Vol. 116 pp. 31–52.

154. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, 1999. *Water Res.* Vol. 33 pp.2469–2479.
155. Shukla A., Zhang Y.-H., Dubey P., Margrave J.L., Shukla S.S., The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, 2002. *J. Hazard. Mater.* Vol. 95. pp. 137–152.
156. Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, 2005. *Process Biochem.* Vol. 40. pp. 997–1026.
157. Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, 2006. *Bioresour. Technol.* Vol. 97 pp. 1061–1085.
158. Miguel G.S., Lambert S.D., Graham N., A practical review of the performance of organic and inorganic adsorbents for the treatment of contaminated waters, 2006. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol. 81 pp. 1685–1696.
159. Ahmaruzzaman M., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, 2008. *Adv. Colloid Interface Sci.* vol.143. pp. 48–67.
160. Sud D., Mahajan G., Kaur M.P., Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—a review, 2008. *Bioresour. Technol.* Vol. 99 pp. 6017–6027.
161. Demirbas A., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.167 pp.1–9.
162. Nguyen C., Ahmadpour A., Do D.D., Effects of gasifying agents on the characterization of nut shell-derived activated carbon, 1995. *Adsorpt. Sci. Technol.* Vol.12 pp.247–258.
163. Ahmadpour A., Do D.D., The preparation of active carbons from macadamia nutshell by chemical activation, 1997. *Carbon* vol.35 pp.1723–1732.
164. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M., Phosphoric acid activation of nutshells for metal and organic remediation: process optimization, 1998. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol.72 pp.255–263.
165. Wafwoyo W., Seo C.W., Marshall W.E., Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals, 1999. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol.74 pp.1117–1121.
166. Nyazi K., Yaacoubi A., Bac A., et al. Preparation and characterization of new adsorbent materials from the olive wastes, 2005. *J. Phys. IV France* vol.123 pp.121–124.
167. Lessier M.C., Shull J.C., Miller D.J., Activated carbon from cherry stones, 1994. *Carbon* vol.30 pp.1493–1498.

168. Soleimani M., Kaghazchi T., Activated hard shell of apricot stones: a promising adsorbent in gold recovery, 2008. *Chin. J. Chem. Eng.* Vol.16 p.112–118.
169. Christopher T., Wayne M.E., Copper ion removal by almond shell carbons and commercial carbons: batch and column studies, 2002. *Sep. Sci. Technol.* Vol.37 pp. 2369–2383
170. Khalil L.B., Adsorption characteristics of activated carbon obtained from rice husks by treatment with phosphoric acid, 1996. *Adsorpt. Sci. Technol.* Vol.13 pp.317–325.
171. Tsai W.T., Chang C.Y., Wang S.Y., Chang C.F., Chien S.F., Sun H.F., Utilization of agricultural waste corn cob for the preparation of carbon adsorbent, 2001. *J. Environ. Sci. Health* vol.36 pp.677–686.
172. Namasivayam C., Sangeetha D., Recycling of agricultural solid waste, coir pith: removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, 2006. *J. Hazard. Mater.* Vol.135 pp.449–452.
173. Girgis B.S., Khalil L.B., Tawfik T.A.M., Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids, 1994. *J. Chem. Technol. Biotech- nol.* Vol.61 pp.87–92.
174. Nasir K., Shujaat A., Aqidat T., Jamil A., Immobilization of arsenic on rice husk, 1998. *Adsorpt. Sci. Technol.* Vol.16 p. 655–666.
175. Khalid N., Ahmad S., Toheed A., Ahmed J., Potential of rice husks for antimony removal, 2000. *Appl. Radiat. Isot.* Vol.52 p.31–38.
176. Khalid N., Ahmad S., Toheed A., Ahmed J., Removal of mercury from aqueous solutions by adsorption to rice husks, 1999. *Sep. Sci. Technol.* Vol.34 p.3139–3153.
177. Khalid N., Ahmad S., Toheed A., Ahmed J., Removal of lead from aqueous solutions using rice husk, 1998. *Sep. Sci. Technol.* Vol.33 p.2349–2362.
178. Kumar U., Bandyopadhyay M., Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, 2006. *Bioresour. Technol.* vol. 97 pp.104–109.
179. Wang L.H., Lin C.I., Adsorption of lead (II) ion from aqueous solution using rice hull ash, 2008. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.47 pp.4891–4897.
180. Zafar M.N., Nadeem R., Hanif M.A., Biosorption of nickel from protonated rice bran, 2007. *J. Hazard. Mater.* Vol.143 pp.478–485.
181. McKay G., Porter J.F., Prasad G.R., The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials, 1999. *Water Air Soil Pollut.* Vol.114 p.423–438.

182. Lakshmi U.R., Srivastava V.C., Mall I.D., Lataye D.H., Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye, 2009. *J. Environ. Manag.* Vol. 90 pp. 710–720.
183. Mahvi A.H., Maleki A., Eslami A., Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems, 2004. *Am. J. Appl. Sci.* vol.1 p. 321–326.
184. Akhtar M., Bhanger M.I., Iqbal S., Hasany S.M., Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic investigations, 2006. *J. Hazard. Mater.* Vol.128 pp. 44–52.
185. Adachi A., Ikeda C., Takagi S., Fukao N., et al. Efficiency of rice bran for removal of organochlorine compounds and benzene from industrial wastewater, 2001. *J. Agric. Food Chem.* Vol.49 pp.1309–1314.
186. Adachi A., Takagi S., Okano T., Studies on removal efficiency of rice bran for pesticides, 2001. *J. Health Sci.* vol.47 pp. 94–98.
187. Singh K.K., Singh A.K., Hasan S.H., Low cost bio-sorbent ‘wheat bran’ for the removal of cadmium from wastewater: kinetic and equilibrium studies, 2006. *Bioresour. Technol.* Vol.97 pp. 994–1001.
188. Bulut Y., Baysal Z., Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran, 2006. *J. Environ. Manag.* Vol.78 pp.107–113.
189. Gupta V.K., Jain R., Varshney S., Saini V.K., Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption techniques, 2007. *J. Colloid Interface Sci.* vol.307 pp.326–332.
190. Gupta V.K., Jain R., Varshney S., Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk—an agricultural waste, 2007. *J. Hazard. Mater.* Vol. 142 pp.443–448.
191. Fatma C., Dursun O., Ahmet O., Ayla O., Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, 2007. *J. Hazard. Mater.* Vol.146 pp.408–416.
192. Ahluwalia S.S., Goya D. I, Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution, 2005. *Eng. Life Sci.* vol.5 pp.158–162.
193. Amarasinghe B.M., Williams R.A., Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, 2007. *Chem. Eng. J.* vol.132 p.299–309.
194. Mozumder M.S.I., Khan M.M.R., Islam M.A., Kinetics and mechanism of Cr(VI) adsorption onto tea-leaves waste, 2008 *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* Vol.3 pp.452–458.
195. Wasewar K.L., Atif M., Prasad B., Mishra I.M., Batch adsorption of zinc on tea factory waste, 2009. *Desalination* vol.244 pp.66–71.

196. Hameed B.H., Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.161 pp.753–759.
197. Uddin M.T., Islam M.A., Mahmud S., Rukanuzzaman M., Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 164 pp. 53–60.
198. Eroğlu H., Yapıcı S., Nuhuğlu Ç., Varoğlu E., An environmentally friendly process; adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.163 pp.607–617.
199. Murugesan G.S., Sathishkumar M., Swaminathan K., Arsenic removal from groundwater by pretreated waste tea fungal biomass, 2006. *Bioresour. Technol.* Vol. 97 pp. 483–487.
200. Minamisawa M., Nakajima S., Minamisawa H., et al. Removal of copper (II) and cadmium(II) from water using roasted coffee beans, in: Eric Lichtfouse, Jan Schwarzbauer, Didier Robert (Eds.), 2005. *Environmental Chemistry Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*, Springer, Berlin Heidelberg, pp. 259–265.
201. Boudrahem F., Aissani-Benissad F., Aït-Amar H., Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride, 2009. *J. Environ. Manag.* Vol.90 pp. 3031–3039.
202. Utomo H.D., Hunter K.A., Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents, 2006. *Environ. Technol.* Vol.27 pp.25–32.
203. Mahramanlioglu M., Bicer I.O., Misirli T., Kilislioglu A., Removal of uranium by the adsorbents produced from coffee residues, 2007. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* Vol.273 pp.621–624.
204. Kawahara Y., Yamamoto K., Wakisaka H., et al. Carbonaceous adsorbents produced from coffee lees, 2009. *J. Mater. Sci.* vol.44 pp.1137–1139.
205. Oliveira L.C.A., Pereira E., Guimaraes I.R., et al. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol. 165 pp. 87–94.
206. Kadirvelu K., Namasivayam C., Agricultural by-product as metal adsorbent: Sorption of lead(II) from aqueous solution onto coirpith carbon, 2000. *Environ. Technol.* Vol.21 pp.1091–1097.
207. Parab H., Joshi S., Shenoy N., et al., Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith, 2006. *Process Biochem.* Vol.41 pp.609–615.

208. Namasivayam C., Radhika R., Suba S., Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: coir pith, 2001. *Waste Manage.* Vol.21 pp.381–387.
209. Namasivayam C., Kavitha D., Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, 2002. *Dyes Pigments* vol.54 pp.47–58.
210. Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L., Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, 2008. *Chem. Eng. J.* vol.144 p.235–244.
211. Ho Y.-S., Ofomaja A.E., Biosorption thermodynamics of cadmium on coconut copra meal as biosorbent, 2006 *Biochem. Eng. J.* vol.30 pp.117–123.
212. Senthilkumaar S., Kalaamani P., Subburaam C.V., Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree, 2006. *J. Hazard. Mater.* Vol. B136 pp. 800–808.
213. Suryavanshi U.S., Shukla S.R., Adsorption of Ga(III) on oxidized coir, 2009. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.48 pp. 870–876.
214. Sharma Y.C., Upadhyay S.N., Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir, 2009. *Energy Fuels* vol. 23 pp.2983–2988.
215. Okieimen F.E., Okundia E.U., Ogbeifun D.E., Sorption of cadmium and lead ions on modified groundnut (*Arachis hypogea*) husks, 1991. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol.51 pp.97–103.
216. Namasivayam C., Periasamy K., Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury(II) removal from aqueous solutions, 1993. *Water Res.* Vol.27 pp.1663–1668.
217. Chamarthy S., Seo C.W., Marshall W.E., Adsorption of selected toxic metals by modified peanut shells, 2001. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol.76 pp.593– 597.
218. Dubey S.P., Gopal K., Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study, 2007 *J. Hazard. Mater.* Vol.145 pp.465–470.
219. Xu T., Liu X., Peanut shell activated carbon: characterization, surface modification and adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution, 2008 *Chin. J. Chem. Eng.* Vol.16 pp.401–406.
220. Oliveira F.D., Paula J.H., Freitas O.M., Figueiredo S.A., Copper and lead removal by peanut hulls: equilibrium and kinetic studies, 2009. *Desalination* vol.248 pp.931–940.
221. Zhu C.S., Wang L.P., Chen W.B., Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.168 pp.739– 746.

222. Malik R., Ramteke D.S., Wate S.R., Adsorption of malachite green on ground- nut shell waste based powdered activated carbon, 2007. *Waste Manag.* Vol.27 pp.1129–1138.
223. Han R., Han P., Cai Z., et al., Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk, 2008. *J. Environ. Sci.* vol.20 pp.1035–1041.
224. Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A., Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls, 2005. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.44 pp. 1942–1949.
225. Wilson K., Yang H., Seo C.W., Marshall W.E., Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells, 2006. *Bioresour. Technol.* Vol.97 pp.2266–2270.
226. Lochananon W., Chatsiriwech D., Effect of phosphoric acid concentration on properties of peanut shell adsorbents, 2008. *J. Ind. Eng. Chem.* Vol.14 pp.84– 88.
227. Ajmal M., Rao R.A.K., Ahmad R., Ahmad J., Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater, 2000. *J. Hazard. Mater.* Vol.79 pp.117–131.
228. Li X., Tang Y., Cao X., Lu D., Lu F., Shao W., Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids Surf.*, 2008. A: Physicochem. Eng. Aspects vol.317 pp.512–521.
229. Sivaraj R., Namasivayam C., Kadirvelu K., Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, 2001. *Waste Manag.* Vol. 21 pp.105–110.
230. Namasivayam C., Muniasamy N., Gayatri K., et al., Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel, 1996. *Bioresour. Technol.* Vol.57 pp.37–43.
231. Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M., Tabrizi N.S., Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, 2005. *J. Colloid Interface Sci.* vol. 288 pp. 371–376.
232. Memon J.R., Memon S.Q., Bhangar M.I., et al., Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal, 2008 *Colloids Surf., B: Biointerfaces* vol.66 pp.260–265.
233. Memon J.R., Memon S.Q., Bhangar M.I., et al., Banana peel: a green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater, 2009. *Colloids Surf., B: Biointerfaces* vol.70 pp.232–237.
234. Achak M., Hafidi A., Ouazzani N., Sayadi S., Mandi L., Low cost biosorbent banana peel for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic

and equilibrium studies, 2008. *J. Hazard. Mater.*, in press, doi:10.1016/j.jhazmat.11.036.

235. Annadurai G., Juang R.-S., Lee D.-J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, 2002. *J. Hazard. Mater.* Vol.92 pp.262–274.

236. Memon G.Z., Bhangar M.I., Akhtar M., et al., Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent, 2008. *J. Hazard. Mater.* Vol.138 pp. 616–621.

237. Rajeshwarisivaraj S., Sivakumar P., Senthilkumar V., Carbon from Cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 80 (2001) 233– 235.

238. Saikaew W., Kaewsarn P., Saikaew W., Pomelo Peel: agricultural waste for biosorption of cadmium ions from aqueous solutions, 2009. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* Vol.56 pp.287–291.

239. Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I., FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.164 pp.161–171.

240. Iqbal M., Saeed A., Characterization of adsorptive capacity and investigation of mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ adsorption on mango peel waste from constituted metal solution and genuine electroplating effluent, 2009. *Sep. Sci. Technol.* Vol.44 p. 3770–3791.

241. Hameed B.H., Ahmad A.A., Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol. 164 p.870–875.

242. Hameed B.H., Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.162 pp.344–350.

243. Amin N.K., Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.165 pp.52–62.

244. Hameed B.H., El-Khaiary M.I., Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels, 2008. *J. Hazard. Mater.* Vol.154 pp.639–648.

245. Pavan F.A., Lima I.S., Lima É.C., Airoidi C., Gushikem Y., Use of Ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, 2006. *J. Hazard. Mater.* Vol.137 pp.527–533.

246. Aman T., Kazi A.A., Sabri M.U., Bano Q., Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent, 2008. *Colloids Surf., B: Biointerfaces* vol.63 pp.116–121.
247. Pavan F.A., Mazzocato A.C., Gushikem Y., Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent, 2008. *Bioresour. Technol.* Vol. 99 pp.3162–3165.
248. Anandkumar J., Mandal B., Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.168 pp.633–640.
249. Vázquez G., Calvo M., Freire M.S., González-Alvarez J., Antorrena G., Chestnut shell as heavy metal adsorbent: optimization study of lead, copper and zinc cations removal, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol 172 pp.1402–1414.
250. Yao Z.Y., Qi J.H., Wang L.H., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell, *J. Hazard. Mater.*, in press, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.027.
251. Brito S., Andrade H.M., Soares L.F., Azevedo R.P., Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, in press, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.020.
252. Calvete T., Lima E.C., Cardoso N.F., et al., Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, 2009. *Chem. Eng. J.* vol.155 pp.627–636.
253. Jain S., Jayaram R.V., Removal of basic dyes from aqueous solution by low- cost adsorbent: wood apple shell (*Feronia acidissima*), *Desalination*, in press, doi:10.1016/j.desal.2009.04.005.
254. Pehlivan E., Altun T., Cetin S., Bhangar M.I., Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.167 pp.1203–2128.
255. Zabihi M., Ahmadpour A., Haghghi A. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell, *J. Hazard. Mater.*, in press, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.108.
256. Soleimani M., Kaghazchi T., Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones—an agricultural waste, 2008. *Bioresour. Technol.* Vol.99 pp.5374–5383.
257. Babel S., Kurniawan T.A., Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, 2004. *Chemosphere* vol.54 pp.951–967.

258. Oladoja N.A., Aboluwoye C.O., Oladimeji Y.B., et al. Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation, 2008. *Desalination* vol. 227 pp.190–203.
259. Aygün A., Yenisoy-Karakas S., Duman I., Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, 2003. *Microporous Mesoporous Mater.* Vol.66 pp.189–195.
260. Chandra T.C., Mirna M.M., Sudaryanto Y., Ismadji S., Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics, 2007. *Chem. Eng. J.* vol. 127 pp.121–129.
261. Hameed B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.162 p.939–944.
262. Gupta S., Babu B.V., Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and regeneration studies, 2009. *J. Environ. Manag.* Vol.90 pp.3013–3022.
263. Elizalde-González M.P., Hernández-Montoya V., Guava seed as an adsorbent and as a precursor of carbon for the adsorption of acid dyes, 2009. *Bioresour. Technol.* Vol.100 pp.2111–2117.
264. Dávila-Jiménez M.M., Elizalde-González M.P., Hernández-Montoya V., Performance of mango seed adsorbents in the adsorption of anthraquinone and azo acid dyes in single and binary aqueous solutions, 2009. *Bioresour. Technol.* Vol.100 pp.6199–6206.
265. Bhatnagar A., Minocha A.K., Kumar E., Sillanpää M., Jeon B.H., Removal of phenolic pollutants from water utilizing *Mangifera indica* (Mango) seed waste and cement fixation, 2009. *Sep. Sci. Technol.* Vol.44 pp.3150–3169.
266. Rengaraj S., Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V., Adsorption kinetics of o-cresol on activated carbon from palm seed coat, 2000. *Ind. J. Chem. Technol.* Vol. 7 pp.127–131.
267. Hameed B.H., Krishni R.R., Sata S.A., A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.162 pp.305–311.
268. Villaescusa I., Fiol N., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J., Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, 2004. *Water Res.* Vol. 38 pp.992–1002.
269. Sun G., Xu X., Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, 1997. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 36 pp.808–812.

270. Sun G., Shi W., Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater, 1998. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.37 pp.1324–1328.
271. Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K., Chromium(VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.162 pp.365–372.
272. Hasar H., Adsorption of Ni(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk, 2003. *J. Hazard. Mater.* Vol.97 pp.49–57.
273. Farinella N.V., Matos G.D., Lehmann E.L., Arruda M.A.Z., Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment, 2004. *J. Hazard. Mater.* Vol.154 pp.1007–1012.
274. Nassar M.M., Ewida K.T., Ebrahiem E.E., Magdy Y.H., Mheaedi M.H., Adsorption of iron and manganese ions using low-cost materials as adsorbents, (2004) *Adsorpt. Sci. Technol.* Vol.22 pp.25–37.
275. Sathishkumar M., Binupriya A.R., Kavitha D., et al., Adsorption potential of maize cob carbon for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling, 2009. *Chem. Eng. J.* vol.147 pp.265–271.
276. Akporhonor E.E., Egwaikhide P.A., Removal of selected metal ions from aqueous solution by adsorption onto chemically modified maize cobs, 2007. *Sci. Res. Essay* vol. 2 pp.132–134.
277. Tsai W.T., Chang C.Y., Wang S.Y., et al. Utilization of agricultural waste corn cob for the preparation of carbon adsorbent, 2001. *J. Environ. Sci. Health Part* vol.B36 pp.677–686.
278. Preethi S., Sivasamy A., Sivanesan S., et al. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon, 2006. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.45 pp.7627–7632.
279. Aksu Z., Işoğlu I.A., Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, 2005. *Process Biochem.* 40 3031–3044.
280. Mohan D., Singh K.P., Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, 2002. *Water Res.* Vol.36 pp.2304–2318.
281. McKay G., El Geundi M., Nassar M.M., Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith, 1987 *Water Res.* Vol.21 pp.1513–1520.
282. Pehlivan E., Altun T., Parlayici S., Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.164 pp.982–986.

283. Inbaraj B.S., Selvarani K., Sulochana N., Evaluation of a carbonaceous sorbent prepared from pearl millet husk for its removal of basic dyes, 2002. *J. Sci. Ind. Res.* vol 61 pp.971–978.
284. Banat F., Al-Asheh S., Al-Makhadmeh L., Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, 2003. *Process Biochem.* Vol.39 pp.193–202.
285. Sathishkumar M., Binupriya A.R., Kavitha D., Yun S.E., Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2,4-dichlorophenol by palm pith carbon, 2007. *Bioresour. Technol.* Vol.98 pp.866–873.
286. El-Geundi M.S., Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, 1991. *Water Res.* Vol.25 pp.271–273.
287. Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L., Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption, 2002. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect* vol.201 pp.191–199.
288. Tseng R.L., Wu F.C., Juang R.S., Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, 2003. *Carbon* vol.41 pp.487–495.
289. Kaur S., Prasad N., Adsorption of dyes on rice husk ash, 2001. *Indian J. Chem., Sect A* vol. 40 pp.388–391.
290. Chandrasekhar S., Pramada P.N., Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature, 2006. *Adsorption* vol.12 pp27–43.
291. Srinivasan K., Balasubramanian N., Ramakhrisna T.V., Studies on chromium removal by rice husk carbon, 1988. *Indian J. Environ. Health.* Vol.30 pp.376–387.
292. Kannan N., Sundaram M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, 2001. *Dyes Pigments* vol. 51 pp.25–40.
- 293 Malik P.K., Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36, 2003. *Dyes Pigments* vol. 56 pp.239–249.
294. Mohanty K., Naidu J.T., Meikap B.C., Biswas M.N., Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk, 2006. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 45 pp.5165–5171.
295. Ahmaruzzaman M., Sharma D.K., Adsorption of phenols from wastewater, 2005. *J. Colloid Interface Sci.* vol. pp.14–24.
296. Çay S., Uyanık A., Özaşık A., Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, 2004. *Sep. Purif. Technol.* Vol.38 pp.273–280.

297. Hameed B.H, Mahmoud D.K., Ahmad A.L., Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste, 2008. *J. Hazard. Mater.* Vol.158 pp.65–72.
298. Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H., Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, 2008. *J. Hazard. Mater.* Vol.154 pp.337–346.
299. Sousa D.A., Oliveira E., Nogueira C., Espósito B.P., Development of a heavy metal sorption system through the P S functionalization, of coconut (*Cocos nucifera*) fibers, 2010. *Bioresour. Technol.* Vol.101 pp.138–143.
300. Inbaraj B.S., Sulochana N., Basic dye adsorption on a low cost carbonaceous sorbent—kinetic and equilibrium studies, 2002. *Indian J. Chem. Technol.* Vol.9 pp.201–208.
301. Hameed B.H., Daud F.B.M., Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat, 2008. *Chem. Eng. J.* vol.139 pp.48–55.
302. Saeed A., Iqbal M., Akhtar W., Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), 2005. *J. Hazard. Mater.* Vol.117 pp.65–73.
303. Thangamani K.S., Sathishkumar M., Sameena Y., et al., Utilization of modified silk cotton hull waste as an adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution, 2007. *Bioresour. Technol.* Vol.98 pp.1265–1269.
304. Tunç Ö., Tanaci H., Aksu Z., Potential use of cotton plant wastes for the removal of Remazol Black B reactive dye, 2009. *J. Hazard. Mater.* Vol.163 pp.187– 198.