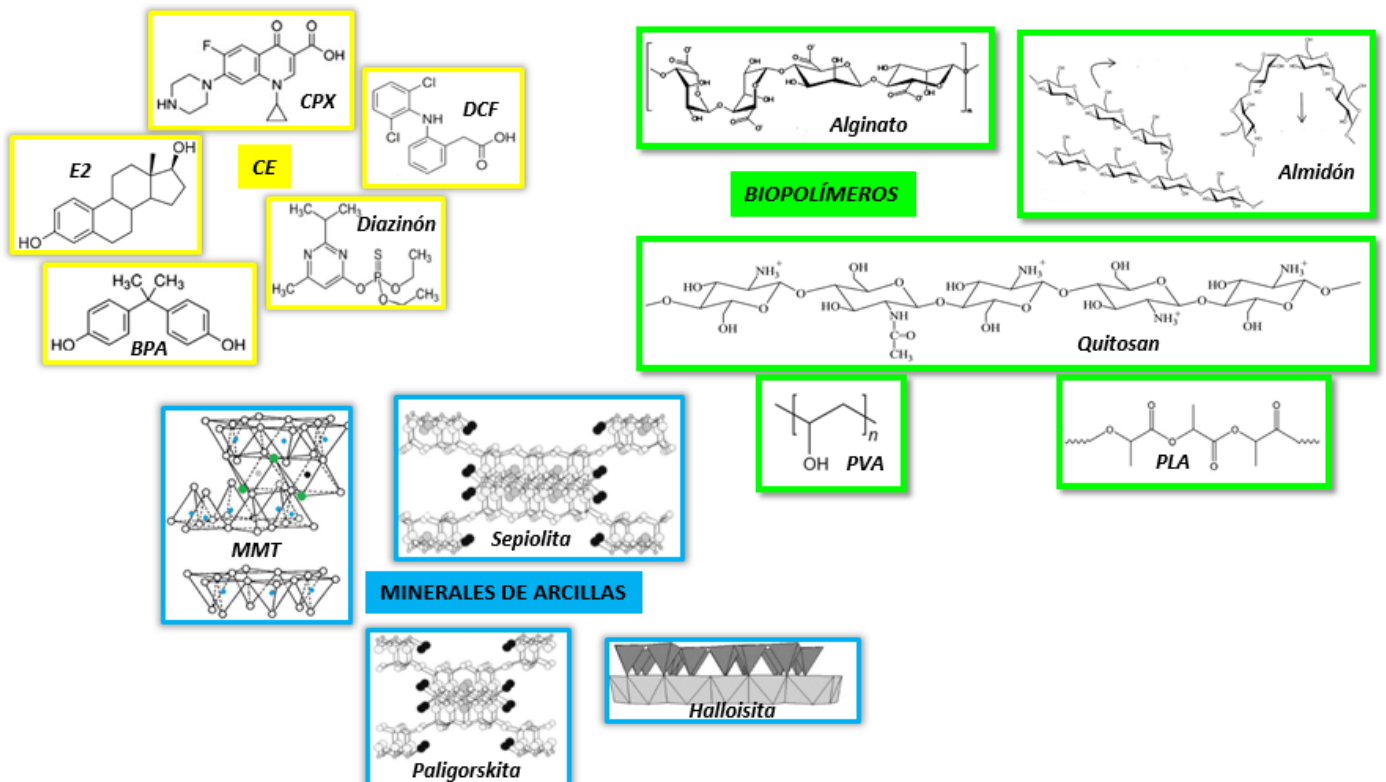




**ESTADO DEL ARTE DEL USO DE
BIONANOCOMPOSITES PARA LA ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES EMERGENTES
DE AGUAS RESIDUALES.**



BIONANOCOMPOSITES



FACULTAD DE FARMACIA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Máster en Especialización Profesional en Farmacia.

Especialidad Industria Farmacéutica.

Trabajo Fin de Máster Revisión Bibliográfica.

***ESTADO DEL ARTE DEL USO DE
BIONANOCOMPOSITES PARA LA ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES EMERGENTES
DE AGUAS RESIDUALES.***

Departamento de Química Analítica

Tutora: D^a María del Mar Orta Cuevas

Natalia Mesa Núñez

Sevilla, Septiembre 2019

ABREVIATURAS

AC: Carbón activo.

Alg: Alginato.

AN: Antantreno.

ATRP: Técnica viva de polimerización por radicales libre.

BcF: 7H – Benzo [c] fluoreno.

Bent: Bentonita.

BNC: Bionanocompuesto.

BPA: Bisfenol A.

BTA: 1H – benzotriazol.

CBZ: Carbamazepina.

CE: Contaminantes emergentes.

CEC: Capacidad de intercambio catiónico.

CS: Quitosán.

CPX: Ciprofloxacino.

DBDFE: Decabromodifeniletano.

DCF: Diclofenaco.

DDD: Diclorodifenildicloroetano.

DDE: Diclorodifenildicloroetileno.

DDT: Diclorodifeniltricloroetano.

DeP: Dibenzo [a, e] pireno.

DiP: Dibenzo [a, i] pireno.

DhP: Dibenzo [a, h] pireno.

DIP: Dibenzo [a, l] pireno.

DOM: Materia orgánica disuelta.

DPP: Fosfato de difenilo.

DS: Grado de sustitución.

E1: Estrona.

E2: 17 – β – estradiol sintético.

EE2: 17 – α – etinilestradiol.

E3: Estriol.

EDC: Disruptor endocrino.

EHDPC: Fosfato de difenilo 2 – etilhexilo.

EPA EEUU: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

IBU: Ibuprofeno.

ILs: Líquidos iónicos.

GAC: Carbón activo granular.

Gel: Gelatina.

HBCD: Hexabromociclododecano.

HOBT: 1 – hidroxibenzotriazol.

HTDA: Hexadeciltrimetilamonio.

IMP: 2 – isopropil – 6 – metil – 4 – pirimidinol.

KET: Ketoprofeno.

LDH: Hidróxidos de doble capa.

MMT: Montmorillonita.

MCPA: Ácido 2 – metil – 4 – clorofenoxiacético.

NC: Nanocomposite.

NC_s: Nanocomposites.

ODA: Octadecilamonio.

ODTMA: Octadeciltrimetilamonio.

OMS: Organización Mundial de la Salud.

PBDES: Polibromodifenil éter.

PCB: Bifenilos policlorados.

PCL: Poli (β – caprolactona).

PCP: Productos para el Cuidado Personal.

PG: Propilenglicol.

PLA: Ácido poli láctico.

PLSN: Tipos de silicatos en capas poliméricas.

POM: Polioxometalatos.

PQ: Dicloruro de paraquat.

PVA: Alcohol poli vinílico.

PVPcoS: Polivinilpiridina – coestireno.

QPVPcoS: Polivinilpiridina – coestireno cuaternizado.

SDS: Dodecilsulfato sódico.

SOPs: Contaminantes orgánicos específicos.

ST: Almidón.

TA: Tanshinone II.

TBBPA: Tetrabromobisfenol A.

TC: Tetraciclina.

TCPP: Tris (2-cloroisopropil) fosfato.

TDBP – TAZTO: Tris (2,3-dibromopropil) isociamurato.

TECP: Tris (2-cloroetil) fosfato.

THMS: Trihalometanos.

TMA: Trimetilamina.

TMC: Trimetil CS.

TPP: Fosfato de trifenilo.

TTA: 5 – metil – 1H – benzotriazol.

TTBT – TAZ: 2,4,6-tris (2,4,6-tribromofenoxi) – 1,3,5-triazina.

RESUMEN

Los potenciales efectos negativos causados por contaminantes emergentes a concentraciones en el rango entre $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ generan gran preocupación por el medio ambiente y la salud de los seres vivos. Esta contaminación se atribuye a productos como productos farmacéuticos y del cuidado personal, pesticidas, entre otros, debido a su elevada frecuencia en cuanto al uso.

Hasta el momento para revertir los efectos adversos se han utilizado técnicas como filtración, adsorción con carbón activo, coagulación o cloración, pero generan desventajas en relación a la eliminación parcial del contaminante, producción de subproductos o modificación de las propiedades organolépticas del agua.

Todo ello a promovido que diversas investigaciones centren sus estudios en el desarrollo de moléculas capaces de adsorber dichos contaminantes y que puedan ser eliminados de aguas residuales. Los bionanocomposites son sustancias de tamaño nanométrico cuya composición presenta una parte inorgánica, que generalmente es un mineral de arcilla, y una parte orgánica de origen natural (biopolímero). Son sustancias biodegradables y biocompatibles con el medio ambiente.

Conocer el estado del arte del uso de bionanocomposites en la descontaminación por contaminantes emergentes, permitirá ampliar la información sobre los resultados que se han ido obteniendo a lo largo de las últimas décadas. Para ello se ha realizado una selectiva búsqueda bibliográfica en dos bases de datos donde se establecieron parámetros de inclusión y exclusión.

Los resultados del estudio muestran que modificaciones en biopolímeros y/o minerales de arcillas potencian notablemente las características intrínsecas de los bionanocomposites permitiendo mayor afinidad por los contaminantes emergentes y así su eliminación total en aguas residuales.

PALABRAS CLAVES

Bionanocomposite. Adsorción. Aguas residuales. Contaminantes emergentes.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 ANTECEDENTES	11
1.2 SITUACIÓN ACTUAL	11
1.3 BIONANOCOMPOSITES (BNC)	13
1.3.1 Biopolímeros	13
1.3.2 Nanotecnología	15
1.3.3 Minerales Arcillosos	16
2. OBJETIVOS	19
3. METODOLOGÍA	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	27
4.2 MINERALES DE ARCILLAS	31
4.3 MODIFICACIONES	37
4.3.1 Modificación de la carga negativa por la adición de Surfactantes	39
4.3.2 Modificación del espacio basal	40
4.3.2.1 <i>Uso de cadenas de alquilamonio</i>	40
4.3.2.2 <i>Grado de sustitución en el biopolímero</i>	40
4.3.2.3 <i>Disposición de la cadena del surfactante</i>	42
4.3.3 Modificaciones con biopolímeros	43
4.3.4 Modificación de condiciones externas	45
4.4 ELIMINACIÓN DE CE	46
4.4.1 <i>Eliminación de Pesticidas</i>	46
4.4.2 <i>Eliminación de Productos Farmacéuticos</i>	50
4.4.3 <i>Eliminación de Contaminantes Orgánicos</i>	55
4.4.4 <i>Eliminación de Bisfenol A</i>	57
4.5 MODIFICACIONES DE BNC CON FINALIDADES DISTINTAS A LA REMEDIACIÓN AMBIENTAL Y ELIMINACIÓN DE CE	58
5. CONCLUSIONES	61
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

7. ANEXOS	77
7.1 ANEXO 1: CLASIFICACIÓN CONTAMINANTES EMERGENTES	79
7.2 ANEXO 2: TÉCNICA DE GRANULACIÓN EN MINERAL DE ARCILLA	89
7.3 ANEXO 3: TABLA PROPORCIONADA POR ALCÂNTARA Y DARDER (2018)	91
7.4 ANEXO 4: DIFERENTES MOLÉCULAS DE BIFENILOS POLICLORADOS SEGÚN NÚMERO Y POSICIÓN DEL CLORO E HIDRÓGENO	93
7.5 ANEXO 5: ESTRUCTURAS	95

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

La calidad del agua debe mejorarse y preservarse para proteger la salud de los seres vivos y mantener los diferentes ecosistemas terrestres y acuáticos. El agua, saneamiento del agua e higiene para la salud y su progreso, son terminologías de gran relevancia y por ello a lo largo de los últimos años se han ido recogiendo en documentos oficiales. Un ejemplo de ello es el “Documento Final de la Cumbre Mundial sobre el desarrollo sostenible, Johannesburgo” (2002) (Organización Mundial de la Salud, 2014).

La Organización Mundial de la Salud (OMS), legisla cómo debe ser el correcto tratamiento de las aguas, así como describe los diferentes contaminantes que podemos encontrar en ellas y sus límites aceptables. En el año 2011, la OMS redactó las “Guías para la calidad del agua de consumo humano” y recientemente ha publicado la cuarta edición (Organización Mundial de la Salud, 2017). El objetivo principal de dichas guías es garantizar la calidad del agua potable ya que está ligada a la salud pública. Lo destacable de la última versión es que incluye la primera adenda consistente en ampliar la información, conceptos y enfoques que se detallaron en las ediciones anteriores (Organización Mundial de la Salud, 2018a).

1.2 SITUACIÓN ACTUAL

A nivel mundial la contaminación de agua genera grandes y graves problemas en la salud. Lozano – Morales et al., (2018) reportaron datos interesantes respecto a unos contaminantes presentes en las aguas (Barnes et al., 2008; Kleywegt et al., 2011; Sun et al., 2015) a concentraciones entre los rangos de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ denominados contaminantes emergentes (CE), sobre los cuales actualmente no existe un marco legislativo que regule dichas sustancias porque anteriormente no se han considerado una fuente de riesgo para las aguas, así como el efecto que puede ocasionar en los seres vivos.

Los CE son considerados peligrosos por su resistencia a la degradación química, fotolítica y biológica.

Los procesos para tratar las aguas contaminadas por CE como productos farmacéuticos , hormonas, productos para el cuidado personal (PCP), pesticidas, retardantes de llamas, bisfenol A (BPA), entre otros, se centran en la eliminación de los mismos mediante técnicas de cloración, ozonización, aireación, adsorción con carbón activo (AC) (Organización Mundial de la Salud, 2018b), con arcillas (Alba et al., 2009; Alba et al., 2011; Celis et al., 2012; Undabeytia et al., 2014; Zhu et al., 2017; Martín et al., 2018; Orta et al., 2018; Topcu et al., 2018), filtración, coagulación, iodo activado, procesos de oxidación avanzada, osmosis inversa y biorremediación (Anastopoulos et al., 2018; Martín et al., 2018; Organización Mundial de la Salud, 2018b; Orta et al., 2018).

Aunque la utilización de dichos procedimientos consigue total o parcialmente la eliminación de ciertos contaminantes, se pueden encontrar algunos inconvenientes como:

- *Cloración*: elevadas dosis de cloro pueden producir problemas de sabor; además, en presencia de materia orgánica, pueden reaccionar con ella y dar lugar a productos como los Trihalometanos (THMS) y otros subproductos halogenados (Organización Mundial de la Salud, 2018b).
- *Ozonización*: formación de nitrosaminas y haluros de cianógeno (Undabeytia et al. 2014).
- *Aireación*: solamente presenta eficacia frente a compuestos orgánicos volátiles (Organización Mundial de la Salud, 2018b).
- *Coagulación*: inefectividad para sustancias químicas orgánicas (excepto: compuestos orgánicos con baja solubilidad, ciertos metales pesados y plaguicidas organoclorados) (Organización Mundial de la Salud, 2018b).
- *Adsorción con AC*: disminución de su capacidad de adsorción tras la recuperación del AC (Organización Mundial de la Salud, 2018b).

Por todo esto, uno de los procedimientos que se está utilizando en la actualidad y se considera relevante es la adsorción en materiales como las arcillas , debido a la multitud de beneficios que presenta, como son su eficacia, alta selectividad, asequibilidad, simplicidad, facilidad de reutilización del adsorbente, etc. (Park et al., 2011; Martins et al., 2017; Orta et al., 2018).

Aunque el objetivo de este trabajo se centra en los CE no son los únicos contaminantes que preocupan, hay otros que igualmente siguen generando investigaciones para hallar métodos

que puedan eliminarlos, tales como colorantes (Lee and Tiwari, 2012; Zhou et al., 2018); fenoles (Lee and Tiwari, 2012); metales de transición: cobre (Pereira et al., 2013); metaloides: arsénico (Pandey and Mishra, 2011; Farshi Azhar et al., 2014; Koriche et al., 2014), cadmio (Padilla-Ortega et al., 2016), mercurio (Noh and Komarneni, 2011); no metales: nitrógeno y fósforo (Abukhadra and Mostafa, 2019); incluyendo otros contaminantes como benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (Gurunathan et al., 2015; Pazos et al., 2017).

1.3 BIONANOCOMPOSITES (BNC)

Recientemente se están considerados unos materiales denominados bionanocomposites (BNC) que aportan grandes avances para el tratamiento de las aguas (Alcântara et al., 2016). Se define el término composite como aquel que está integrado por dos partes: una parte inorgánica (pudiendo ser un mineral de arcilla) y otra orgánica. Cuando estas partículas tienen un tamaño nano se conocen como nanocomposites (NCs). El término BNC hace referencia a un NCs en el cual la parte orgánica es una sustancia de origen natural (Padilla-Ortega et al., 2016; Journal et al., 2017; Alcântara and Darder, 2018; Prasad, 2019). La obtención de estos materiales es posible gracias a una colaboración multidisciplinar entre ciencias como biología, ciencia de los materiales, química, ingeniería y nanotecnología (Prasad, 2019). Las ventajas que aportan los BNC son el ser biodegradables, biocompatibles, su permeabilidad, su estabilidad térmica, etc. (Prasad, 2019). Otra terminología empleada para los BNC son composites verdes (Zafar et al., 2016), “Biohybrids” (Ruiz-Hitzky et al., 2013; Journal et al., 2017).

El interés en la búsqueda de soluciones mediante el uso de BNC para la eliminación de CE ha ido en aumento a lo largo de los últimos años (Liu et al., 2019; Starling et al., 2019).

1.3.1 Biopolímeros

Los polímeros utilizados a finales del Siglo XX son a base de combustibles fósiles pero debido a su mala biodegradabilidad generan problemas en la eliminación de los contaminantes (Ojijo and Sinha Ray, 2013; Swain et al., 2018). Su uso va en aumento y entre los inconvenientes, se destaca la disminución de accesibilidad (Farshi Azhar et al., 2014; Swain et al., 2018) y el grave problema ambiental (Farshi Azhar et al., 2014). Por ello las soluciones que se buscan, a través de las investigaciones que se están llevando a cabo, están focalizadas en sustituir estos tipos

de polímeros por moléculas naturales que presentan caracteres biodegradables, (Alcântara and Darder, 2018; Swain et al., 2018).

La concienciación por preservar el medio ambiente ha generado inquietudes respecto al desarrollo de soluciones eficientes y de elevado interés (Farshi Azhar et al., 2014) en cuanto a polímeros biodegradables (Ojijo and Sinha Ray, 2013).

Los biopolímeros se pueden categorizar en (Farshi Azhar et al., 2014):

- a. *Polímeros sintéticos.*
- b. *Producidos por microorganismos.*
- c. *Procedentes de recursos naturales.*

Los polímeros naturales (Figura 1) son más atractivos ya que son renovables, ecológicos, abundantes, rentables (Swain et al., 2018), además de su disponibilidad, biodegradabilidad inherente y ausencia de toxicidad (Farshi Azhar et al., 2014):

- **Ácido poli láctico (PLA)** (Gurunathan et al., 2015).
- **Alcohol poli vinílico (PVA)** (Mallakpour and Dinari, 2014).
- **Alginato (Alg)** (Alcântara et al., 2014; Farshi Azhar et al., 2014).
- **Almidón (St)** (Farshi Azhar et al., 2014; Gurunathan et al., 2015; Zhou et al., 2018) .
- **Celulosa** (Sharma and Komarneni, 2009; Abbasian et al., 2017).
- **Enzimas** (Sharma and Komarneni, 2009).
- **Gelatina (Gel)** (Farshi Azhar et al., 2014).
- **Péptidos y proteínas** (Sharma and Komarneni, 2009): Zeína (Ruiz-Hitzky et al., 2013).
- **Quitosan (CS)** (Farshi Azhar et al., 2014; Padilla-Ortega et al. 2016).

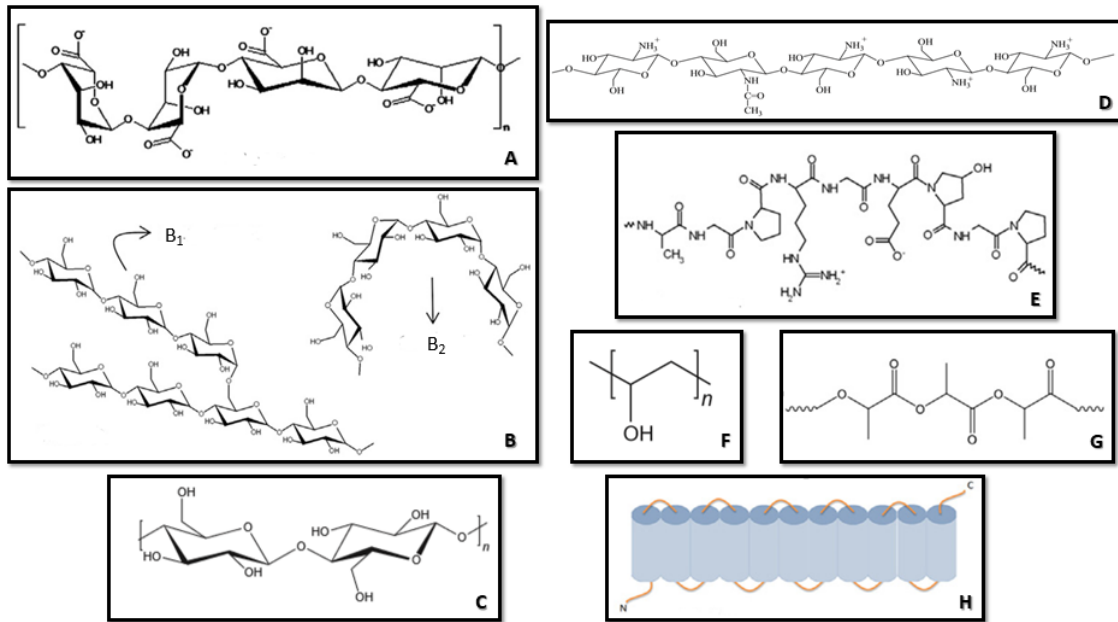


Figura 1. Estructuras químicas de una serie de biopolímeros: **A) Alginato** (Alcántara et al., 2014); **B) Almidón** (Ruiz-Hitzky et al., 2013), **B₁) Amilopectina** y **B₂) Amilosa**; **C) Celulosa** (Galimberti et al., 2013); **D) Quitosán** (Celis et al., 2012); **E) Gelatina** (Ruiz-Hitzky et al., 2013); **F) Alcohol poli vinílico** (Galimberti et al., 2013); **G) Ácido poli láctico** (Ruiz-Hitzky et al., 2013); **H) Zeína** (Ruiz-Hitzky et al., 2013).

Esto provoca una continua tarea en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos de mayores rendimientos, desafiando a las actuales investigaciones (Ojijo and Sinha Ray, 2013). Es así como la nanotecnología se ha introducido en este campo durante la última década (Ojijo and Sinha Ray, 2013).

1.3.2 Nanotecnología

Se define nanotecnología como “Diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica” (Mendoza, G, 2007; Journal et al., 2017).

A nivel mundial, la economía se verá incrementada en el 2020 por la nanotecnología, generando aproximadamente tres billones de dólares, lo que contribuirá además a la aparición de seis millones de puestos de trabajos en diferentes ámbitos de la producción (Youssef and El-Sayed, 2018).

Los antecedentes de los materiales a escala nano estaban basados en una fase inorgánica dispersa dentro de una fase polimérica, obteniéndose como resultado una mejora en las propiedades térmicas y mecánicas respecto a los polímeros originales (Alcántara and Darder, 2018); así como de las físicas y químicas (estabilidad y conductividad) (Sharma and Komarneni, 2009; Zafar et al., 2016). En décadas pasadas, procesos como la remediación de aguas subterráneas, eliminación de tintes o procesos de filtración tenían a la nanotecnología muy presente (Chávez Lizárraga, 2018). Debido a ello es utilizada en el desarrollo de nuevos métodos para el tratamiento de las aguas residuales (Chávez Lizárraga, 2018).

1.3.3 Minerales de arcillas

Para la eliminación de los contaminantes, un adsorbente muy utilizado ha sido el AC (Azzam et al., 2016) gracias a su microporosidad. Esto le otorga muy buenas capacidades de adsorción (Nevskaia and Guerrero-Ruiz, 2001; Yu et al., 2008; Djilani et al., 2012; Rigobello et al., 2013); lo que ocurre es que el AC tiene precios elevados por el simple hecho del porcentaje relativamente bajo que puede utilizarse (Sharma and Wankat, 2010). Además su recuperación mediante procesos térmicos, pero no llegan a ser tan eficientes en comparación al inicio (Azzam et al., 2016; Martín et al., 2018). También otro de los inconvenientes que presenta está relacionado con la toxicidad que produce (Ruiz-Hitzky et al., 2013).

Se han encontrado sustancias alternativas que no muestran a priori los problemas encontrados en los otros materiales como es el caso de AC. La elección del compuesto que va a ser utilizado como adsorbente es muy relevante por dos principales motivos (Chen et al., 2018):

- ✓ Capacidad de absorción.
- ✓ Costes durante el proceso de adsorción.

Se denomina arcilla a “clase de materiales generalmente compuestos por silicatos en capas o minerales de arcilla con trazas de óxidos metálicos y materia orgánica” (Kotal and Bhowmick, 2015). Presentan propiedades diferentes de hierro, magnesio, metales alcalinos como el sodio y otros cationes (Kotal and Bhowmick, 2015), siendo una composición química heterogénea (Martínez and Carbajal, 2012).

Los minerales arcillosos tienen grandes áreas de superficie (Farshi Azhar et al., 2014), elevada capacidad de intercambio catiónico (CEC) (Padilla-Ortega et al., 2016) y propiedades de hinchamiento (Lagaly, 2001; Zadaka et al., 2007; Sánchez-Martín et al., 2008; Alba et al., 2009; Lingya et al., 2016; Martín et al., 2018; Orta et al., 2018); todo ello es debido a su composición química. Estas tres propiedades han suscitado a que existan líneas de investigación en base a ello (Orta et al., 2018). Además, cabe destacar otras ventajas que trae consigo la utilización de este tipo de minerales, un ejemplo claro es la ausencia de toxicidad (Ruiz-Hitzky et al., 2013); también, la adaptabilidad, el bajo coste de obtención y su biocompatibilidad y biodegradabilidad (Ruiz-Hitzky et al., 2013).

En el presente estudio se ha relacionado a los minerales arcillosos como componente clave para el tratamiento de las aguas (Ruiz-Hitzky et al., 2013; Kotal and Bhowmick, 2015; Alcântara and Darder, 2018), pero tienen otras aplicaciones:

- ✓ *Campo de la Salud* (Ruiz-Hitzky et al., 2013; Alcântara and Darder, 2018; Luo et al., 2019)
- ✓ *Campo de industria e ingeniería* (Kotal and Bhowmick, 2015).
- ✓ *Dispositivos de detección* (Alcântara and Darder, 2018): su finalidad es la detección en electrodos selectivos de iones, así como sensores electroquímicos.

Gática y Vidal (2017) detallaron las utilidades más frecuentes de estos materiales para preservar el medio ambiente (Tabla 1).

Tabla 1. Aplicaciones de los minerales de arcillas para la eliminación de los contaminantes.

(Gatica and Vidal, 2010)

APLICACIONES	CONTAMINANTES
<i>Control de cationes de metales pesados y cationes simples</i>	<i>Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Mg²⁺, etc.</i>
<i>Control de cationes orgánicos y biológicos</i>	<i>Pesticidas, residuos de proteínas del procesamiento de alimentos, etc.</i>
<i>Control de compuestos orgánicos no iónicos</i>	<i>Aceites, grasas, etc.</i>
<i>Control de aniones</i>	<i>Fosfatos, yoduros, nitratos, cromatos, etc.</i>
<i>Control de turbidez y productos químicos de tratamiento residual</i>	<i>Materia orgánica natural, surfactantes, poli electrolitos, etc.</i>
<i>Reducir lixiviación, fotodegradación y volatilización</i>	<i>Portadores de pesticidas</i>
<i>Revestimiento por encapsulación</i>	<i>Residuos</i>

El reto al que se enfrentan los investigadores es sustituir los materiales habituales por otros cuya estabilidad tanto funcional como estructural sean comparable en el intervalo de almacenamiento, uso y lo más importante su biodegradabilidad (Gurunathan et al., 2015).

Las características y propiedades que son atribuidas a las arcillas suscitan a una amplia investigación para remediaciones más efectivas y respetuosas con el medio ambiente centrándose la presente investigación en la utilización de las mismas para el tratamiento de las aguas residuales (Ruiz-Hitzky et al., 2013).

Los BNC están proyectados hacia el futuro tanto por la conciencia social como ambiental. Esto no solo es por parte de los fabricantes sino también por la de los consumidores. Para todo ello se deben detallar nuevos procesos y aplicaciones así como el desarrollo de las tecnologías para que su implantación sea eficiente y eficaz (Gurunathan et al., 2015) en la eliminación de los CE.

2. OBJETIVO

Realizar una revisión bibliográfica sobre el estado actual de los avances científicos en la eliminación de CE mediante el uso de BNC, teniendo como finalidad la remediación ambiental y preservación de la salud humana, animal y vegetal.

3. METODOLOGÍA

Para la revisión bibliográfica, del presente estudio, se utilizaron dos grandes bases de datos: *Scopus* y *Science Direct*. En ambas el objetivo se focalizaba en los bionanocomposites para el tratamiento de las aguas y eliminación de CE. Mucha de la información que se hace referencia en esta investigación no solamente se ha obtenido de las dos bases de datos nombradas con anterioridad sino que también fueron buscadas en páginas oficiales como por ejemplo en la OMS.

El periodo en el cuál se estuvo llevando a cabo la búsqueda de la bibliografía comprende dos etapas: la primera va desde marzo hasta mayo del 2019 y el segundo se realiza desde junio hasta septiembre del mismo año.

Durante la búsqueda de los artículos referenciados se han utilizado palabras específicas y relacionadas con el tema a tratar; éstas, siempre fueron escritas en inglés. En ocasiones se usó la conjunción “y” para especificar aún más. Cabe destacar que el idioma predominante en todos los artículos seleccionados es el inglés.

BÚSQUEDA EN SCOPUS

En esta base de datos se llevó a cabo una búsqueda mucho más estricta, permitiendo que se acotara el número de artículos ajustados a las condiciones establecidas; para ello se tuvo en cuenta:

- Campos de búsqueda
- Tipo de documento
- Rango de fechas

Sobre el aspecto de “tipo de documento” solamente son modificados en 3 de las 17 búsquedas totales. A continuación se detallan cuál o cuáles fueron las palabras y las limitaciones que se usó (Tabla 2, Tabla 3).

Tabla 2. Búsqueda de artículos en la base de datos “Scopus” desde Marzo a Mayo del 2019.

Palabras <i>(“search”)</i>	Campos de búsqueda <i>(“all fields”)</i>	Limitación <i>(“limit”)</i>		Total De artículos	Artículos seleccionados	Artículos utilizados en la revisión bibliográfica
		Tipo de documento <i>(“Document type”)</i>	Rango de fechas <i>(“Date range”)</i>			
<i>Bionanocomposites</i>	Título del artículo (TA), resumen (R), palabras claves (PC)	Revisión	Todas	46	4	4
<i>Bionanocomposites</i>	TA	Revisión	Todas	25	1	1
<i>Clays, wáter, composites</i>	TA, R, CL	Revisión	Todas	61	2	2
<i>Synthetic high charge swelling micas</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	15	2	2
<i>María del Mar Orta</i>	Autora	Todos	Todas	22	6	6
<i>Solution intercalation, bionanocomposites</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	36	9	7
<i>Nanoclays, basal space</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	4	1	1
<i>Nanocellulose, bentonite</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	9	1	1
<i>Synthetic micas, sewage water</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	2	1	0
<i>Tomas Undabeytia</i>	Autor	Todos	Todas	65	2	1

Tabla 3. Búsqueda de artículos en la base de datos “Scopus” desde Junio a Septiembre del 2019.

<u>Palabras</u> (“search”)	<u>Campos de búsqueda</u> (“all fields”)	<u>Limitación</u> (“limit”)		<u>Total de artículos</u>	<u>Artículos seleccionados</u>	<u>Artículos utilizados en la revision bibliográfica</u>
		<u>Tipo de documento</u> (“Document type”)	<u>Rango de fechas</u> (“Date range”)			
<i>Emerging contaminants, clays</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	83	2	2
<i>Pesticides, clays, biopolymers</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	7	4	4
<i>Emerging contaminants, water</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	3720	8	8
<i>Bisphenol A, clays</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	316	2	1
<i>Endocrine – disrupting Compounds, water</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	2372	2	1
<i>Flame retards, clays, contaminants</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	5	2	1
<i>Surfactants, clays, biopolymers</i>	TA, R, CL	Todos	Todas	32	2	1

BÚSQUEDA EN SCIENCE DIRECT

La búsqueda en esta base de datos se realizó de forma diferente como se puede apreciar en la tabla 4 y tabla 5 que se adjuntan a continuación. Para ello solamente se tenía como único requisito que las palabras que se escribían en la búsqueda debían de aparecer como palabras

claves (“keywords”) del artículo, siendo este un método de exclusión para el resto de los documentos que no las contuvieran.

La búsqueda en *Scopus* fue mucho más exhausta que la realizada en *Science Direct* ya que se acotaba mucho más los artículos seleccionados.

Tabla 4. Búsqueda de artículos en la base de datos “Science Direct” desde Marzo a Mayo del 2019.

<u>Palabras (“search”)</u>	<u>Artículos seleccionados</u>	<u>Artículos utilizados en la revisión bibliográfica</u>
<i>Nanoclays, bionanocomposites</i>	2	1
<i>Nanoclays, wáter treatment</i>	5	1
<i>Synthetic high-charge; clays; bionanocomposites</i>	4	2
<i>Synthesis micas</i>	2	1

Tabla 5. Búsqueda de artículos en la base de datos “Science Direct” desde Junio a Septiembre del 2019.

<u>Palabras (“search”)</u>	<u>Artículos seleccionados</u>	<u>Artículos utilizados en la revisión bibliográfica</u>
<i>Polychlorinated biphenyls, clays, biopolymers</i>	1	1
<i>Endocrine disruptors, biopolymers, clays</i>	8	8
<i>Personal care products, biopolymers, clays</i>	3	3
<i>Statin, clays, biopolimers</i>	1	1

Es destacable, que mucha de las referencias bibliográficas que han sido utilizadas en la presente investigación han sido halladas mediante la lectura de los anteriores artículos; siendo un total de 94 artículos.

No solamente los artículos anteriores fueron los utilizados para la redacción de esta revisión bibliográfica, la búsqueda abarcó un total de *268 artículos científicos*. Ese número se compone de, de los cuales se seleccionaron 171. Ese número se compone de:

- **Periodo de Marzo a Mayo del 2019**
 - *Artículos buscados en las bases de datos: 30 artículos* han sido utilizados de los 42 encontrados.
 - *Referencias bibliográficas de artículos: 16 artículos* de los 61 seleccionados.

- **Periodo de Junio a Septiembre del 2019**
 - *Artículos buscados en las bases de datos: 31 artículos* han sido utilizados de los 35 encontrados.
 - *Referencias bibliográficas de artículos: 78 artículos* de los 114 seleccionados.
 - *Referencias bibliográficas para la tabla de CE: 16 artículos* de los 16 buscados.

Los artículos que han sido excluidos en el presente estudio es debido a que su contenido no se ajusta con el objetivo establecido, algunos de los motivos han sido:

- No hacen uso de bionanocomposites sino nanocomposites.
- No utilizan: minerales de arcillas o biopolímeros
- No se centran en el estudio del tratamiento de las aguas.
- No averiguan las concentraciones de los CE en las aguas residuales, sino que hacen de referencias a la situación geográfica de los CE o sus concentraciones en el suelo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo principal del presente estudio fue realizar una revisión bibliográfica sobre el estado actual de los avances científicos en la eliminación de CE mediante el uso de BNC, una metodología actual en el campo de la remediación ambiental y preservación de la salud humana (Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Ramprasad and Philip, 2017; Shabtai and Mishael, 2017), animal (Aftafa et al., 2014; Sulaiman et al., 2015) y vegetal (Ramprasad and Philip, 2017).

4.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Se han identificado una serie de sustancias que han sido clasificadas como CE, entre las cuales se pueden encontrar:

- **Productos farmacéuticos** (Xu et al., 2009; Pal et al., 2010; Jiménez, 2011; Gil et al., 2012; Luo et al., 2014; Kohay et al., 2015; Styszko et al., 2015; Sulaiman et al., 2015; Naidu et al., 2016; Berhane et al., 2017; Ebele et al., 2017; Yang et al., 2017; McCance et al., 2018; Shabtai and Mishael, 2018; Lima et al., 2019; Wei et al., 2019).
- **Hormonas:** (Shareef et al., 2006; Kim et al., 2007; Pal et al., 2010; Gil et al., 2012; Sun et al., 2012; Aftafa et al., 2014; Luo et al., 2014; Sulaiman et al., 2015; Lima et al., 2019; Wei et al., 2019).
- **PCP** (Xu et al., 2009; Liu et al., 2011; Gil et al., 2012; Luo et al., 2014; Styszko et al., 2015; Ebele et al., 2017; Ramprasad and Philip, 2017; Yang et al., 2017; McCance et al., 2018; Tran et al., 2018; Lima et al., 2019; Wei et al., 2019).
- **Pesticidas:** (Gil et al., 2012; Luo et al., 2014; Naidu et al., 2016; Shabtai and Mishael, 2017; McCance et al., 2018; Tran et al., 2018; Gao et al., 2019b; Lima et al., 2019).
- **Retardantes de llamas:** (Tong et al., 2015; Gao et al., 2019b; Lima et al., 2019).
- **Productos químicos:** (Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Lima et al., 2019).

- **Bisfenol A (BPA):** (Shareef et al., 2006; Xu et al., 2009; Wang et al., 2015; Berhane et al., 2016; Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Peteffi et al., 2018; Shabtai and Mishael, 2018).

Todos los CE que han sido nombrados con anterioridad así como otras sustancias nocivas, se han recogido en el ANEXO 1. En ella se puede encontrar una clasificación de los mismos, además de:

- *Estructura.*
- *Utilidad.*
- *Efectos perjudiciales.*

Estos tipos de sustancias presentan altas capacidades para desencadenar una serie de problemas, los cuales son difíciles de remediar (Ashiq et al., 2019). La principal precaución alude al procedimiento utilizado para su eliminación ya que puede ser ineficaces, persistiendo los CE en el agua (Styszko et al., 2015; Berhane et al., 2016).

Los productos farmacéuticos presentan una serie de inconvenientes que están relacionados con sus propiedades físico – químicas, así como su metabolización y productos de degradación, pudiendo alcanzar los ecosistemas (Gil et al., 2012).

Ashiq et al., (2019) hicieron referencias a cuatro investigaciones donde aseguraban que se excreta entre el 40-60% del ciprofloxacino (CPX) administrado, provocando un aumento de la toxicidad en los ecosistemas naturales. También se puede destacar que el uso de productos químicos agrícolas cuya finalidad es evitar las pérdidas de cosechas, presentan un efecto negativo ya que aproximadamente el 99% del producto tiene capacidades de desplazamiento pudiendo afectar al medio ambiente (Etcheverry et al., 2017).

Los CE que se han citado en el ANEXO 1 pueden estar presentes en:

- ✓ **Aguas residuales** (Sulaiman et al., 2015; Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Shabtai and Mishael, 2018; Wang et al., 2019b).

- ✓ **Aguas superficiales** (Pal et al., 2010; Aftafa et al., 2014; Luo et al., 2014; Berhane et al., 2017; Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Yang et al., 2017; Wang et al., 2017; Peteffi et al., 2018; Tran et al., 2018).

- ✓ **Aguas subterráneas** (Aftafa et al., 2014; Sulaiman et al., 2015; Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Yang et al., 2017; McCance et al., 2018; Tran et al., 2018; Wang et al., 2019b).

En los ecosistemas acuáticos se pueden hallar CE como 1 – hidroxibenzotriazol (HOBT), 1 – H - benzotriazol (BTA) y 5 – metil – 1H – benzotriazol (TTA), y estos a su vez pueden encontrarse junto a Ni (II), Cr (VI) y As (III) siendo una contaminación mucho más compleja (Li et al., 2019) porque no pueden ser detectados de manera individual.

Además, se puede dar un efecto sinérgico que no permite (Quesada et al., 2019) determinar cuál o cuáles son los contaminantes, concentración que existe en el recurso hídrico y/o cómo se puede proceder para su eliminación. Para tener una mejor visión de cómo se distribuyen algunos de los CE nombrados con anterioridad, se adjunta un esquema general (Figura 2).

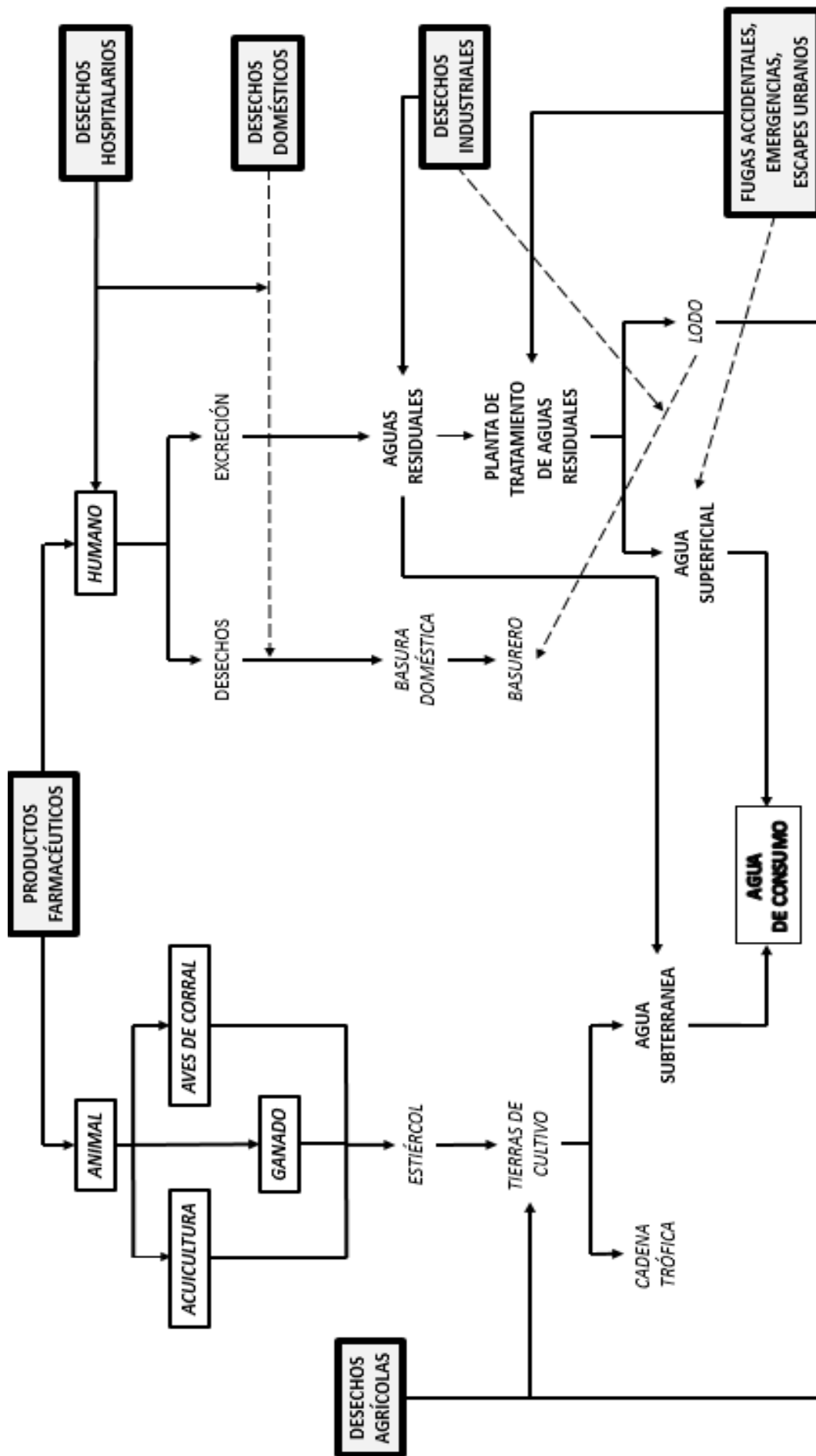


Figura 2. Esquemización de los orígenes y destino de los CE.

(Naidu et al., 2016; Ebele et al., 2017; Yang et al., 2017)

Además, la elevada demanda de alimentos junto a condiciones adafoclimáticas incrementa las concentraciones de productos químicos agrícolas en aguas subterráneas (Di Lorenzo et al., 2018; Durán et al., 2019). La presencia de dichas sustancias en este tipo de medios acuáticos ha generado que la ecotoxicidad se haya elevado durante los últimos años, atribuyendo efectos perjudiciales como la feminización y cambios en peces, alteraciones inmunológicas, neurológicas y reproductivas e inclusive el cáncer (Starling et al., 2019); dichos CE llegan al ser humano a través de la cadena trófica (Starling et al. 2019).

Dentro de la clasificación de CE, existen sustancias químicas denominadas disruptores endocrinos (EDC) (Quesada et al., 2019) capaces de modificar las actividades endocrinas (Kim et al., 2007; Qin et al., 2015; Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Lima et al., 2019; Quesada et al., 2019), desarrollo sexual de especies acuáticas, vida silvestre y seres humanos (Land and Sa, 2005; Shareef et al., 2006), afectación a la síntesis, transporte y uniones a las diferentes hormonas naturales (Wang et al., 2019b). La Agencia Ambiental de los Estados Unidos (EPA EE.UU.) ha clasificado como EDC a 87.000 sustancias (Lee et al., 2019) encontrándose entre ellas: hormonas esteroideas (Land and Sa, 2005; Dong et al., 2010; Qin et al., 2015; Joseph et al., 2019); pesticidas (Lee et al., 2019); PCP (Tran et al., 2018; Lee et al., 2019); productos farmacéuticos (Archer et al., 2017; Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Shabtai and Mishael, 2017; Joseph et al., 2019); retardantes de llamas (Shabtai and Mishael, 2017; Lee et al., 2019); BPA (Land and Sa, 2005; Dong et al., 2010; Sun et al., 2012).

4.2. MINERALES DE ARCILLAS

La parte inorgánica de los BNC pueden ser diferentes compuestos pero esta investigación se ha enfocado en los minerales de arcillas. Están compuestos por dos tipos de láminas que pueden contener: SiO_2 y AlO_6 . Según en la proporción en la que se encuentren, se clasifican de la siguiente forma (Figura 3):

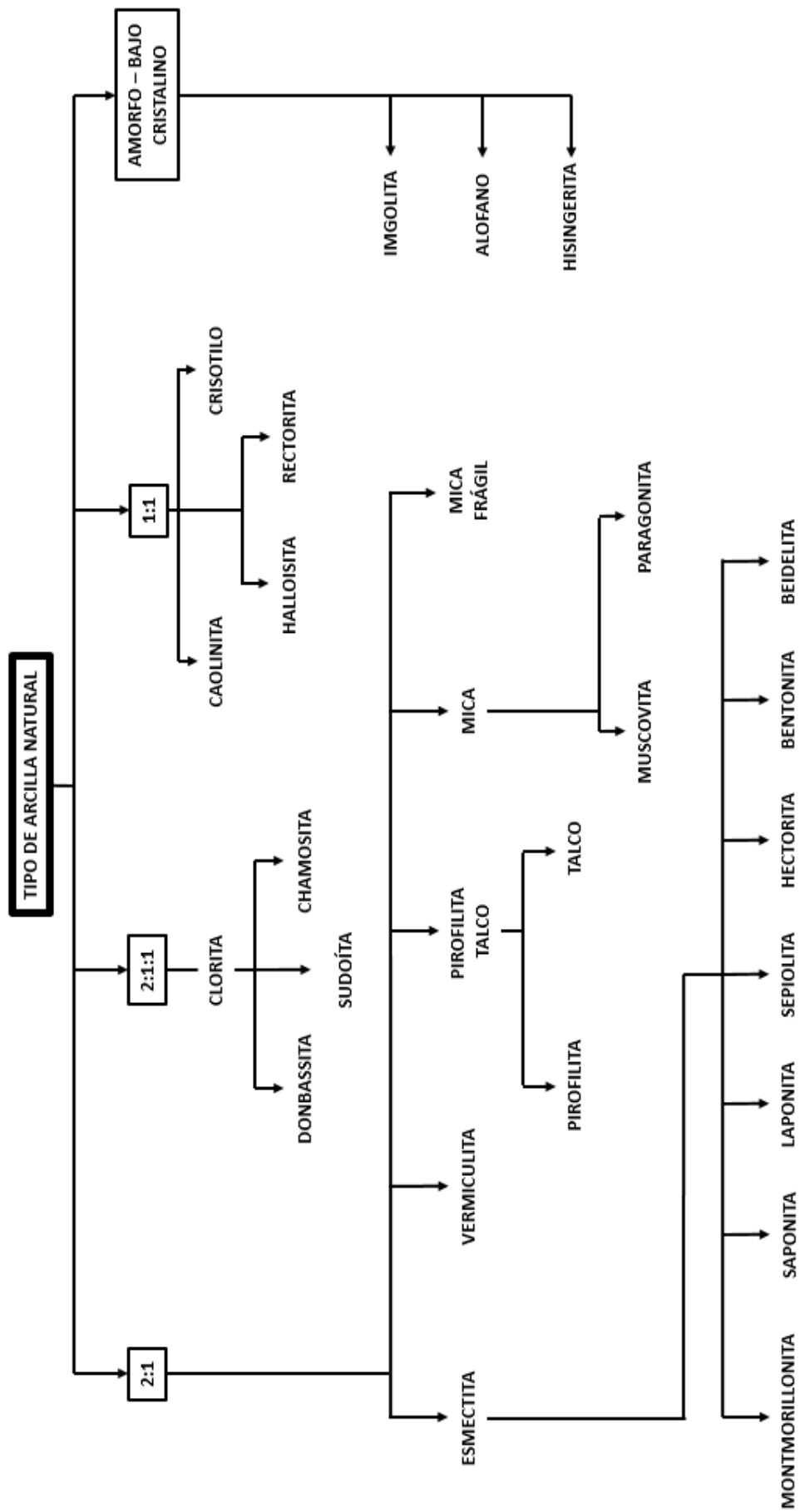


Figura 3. Clasificación de minerales de arcillas naturales.

(Kotal and Bhowmick, 2015)

- **1:1** → filosilicatos T-M: por ejemplo, **HALLOISITA** (Ruiz-Hitzky et al., 2013; Kotal and Bhowmick, 2015).

Presenta una estructura tubular, compuesta por una lámina octaédrica y otra tetraédrica. En relación con la caolinita, halloisita presenta mayor contenido de agua (Figura 4).

Yuan et al. (2015) señaló que el bajo uso de halloisita para la eliminación de contaminantes se debía a su gran parecido con otro mineral de arcilla: la caolinita. Esta última se caracteriza por una baja capacidad de adsorción (Yuan et al., 2015).

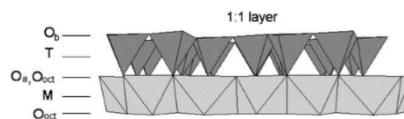


Figura 4. Modelo de estructura 1:1. O_a, O_b y O_{oct} se refieren a la posición tetraédrica basal, posición tetraédrica apical y posición octaédrica aniónica, respectivamente. M y T indican el catión octaédrico y tetraédrico, respectivamente.

(Brigatti et al., 2006)

- **2:1** (*ESMECTITAS, VERMICULITAS, MICA, entre otras*)

Dentro de este tipo de estructuras vamos a detallar algo más:

- **ESMECTITAS**

- *Sepiolita y Paligorskita* (Kotal and Bhowmick, 2015).

Se caracterizan por presentar una estructura en bloque con cavidades de manera alterna que reciben el nombre de túneles (Figura 5) (Ruiz-Hitzky et al., 2013).



Figura 5. Sección transversal de sepiolita.

(Ruiz-Hitzky et al., 2013)

Ambas presentan dos láminas tetraédricas y una octaédrica, pero se diferencian en la composición de la capa octaédrica, mientras que la sepiolita presenta magnesio, este átomo es sustituido por aluminio en la palygorskita (Figura 6) (Brigatti et al., 2006).

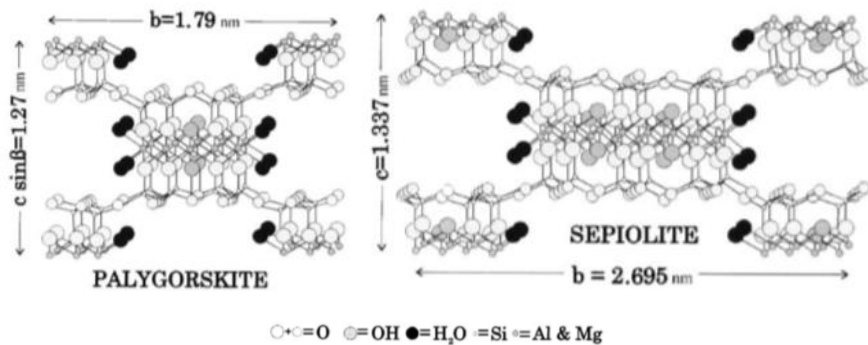


Figura 6. Estructura esquemática de Sepiolita y Palygorskita.

(Brigatti et al., 2006)

➔ *Montmorillonita (MMT)*

Presenta dos láminas tetraédricas y una octaédrica que conformaría una capa de MMT. Es un mineral de arcilla que en la naturaleza puede generar carga negativa. Esto ocurre porque (Brigatti et al., 2006):

- Lámina tetraédrica: Si⁴⁺ intercambiada por Al³⁺.
- Lámina octaédrica: Al³⁺ intercambiada por Mg²⁺ o Fe³⁺.
- La capa intermedia equilibra las dos capas anteriores por la presencia de cationes (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y/o Mg²⁺).

Estos cationes posibilitan el intercambio por otros tipos de moléculas, pudiendo ser biopolímeros (Lee and Tiwari, 2012).

Aunque dentro de la clasificación, la MMT y sepiolita son esmectitas, es importante dar a conocer los diferentes que existen entre ambas (Tabla 6).

Tabla 6. Principales diferencias entre una arcilla en láminas (MMT) y una arcilla fibrosa (Sepiolita).

(Ruiz-Hitzky et al., 2013)

MMT	SEPIOLITA
<i>Arcilla en capas</i>	<i>Arcilla en forma de agujas</i>
<i>Partícula 1-nanodimensional</i>	<i>Partícula 2-nanodimensional</i>
<i>Alta densidad de carga</i>	<i>Baja densidad de carga</i>
<i>Alta capacidad de intercambio catiónico</i>	<i>Baja capacidad de intercambio catiónico</i>
<i>Grupos de silanol de baja densidad (en los bordes de las partículas de plaquetas)</i>	<i>Grupos de silanol de alta densidad (que cubren toda la superficie de la fibra externa)</i>
<i>Alta superficie interna</i>	<i>Alta superficie interna y externa</i>
<i>Partículas en pilas de capas</i>	<i>Partículas en paquetes</i>
<i>Arcilla hinchable capaz de deslaminar</i>	<i>Arcilla no hinchable y arcilla no exfoliable</i>

→ *Mica*

La capa intermedia presenta cationes como el Li^+ , Na^+ , k^+ , Ca^{2+} y/o Mg^{2+} , para poder contrarrestar la carga superficial negativa generada de forma natural por el intercambio de Si^{4+} por Al^{3+} (Vaia et al. 1993).

En la naturaleza las micas no son expandibles.

La Na-Mica-n ($n = 2, 3 \text{ ó } 4$), presenta dos propiedades destacables (Alba et al., 2011):

- Elevada capacidad de hinchamiento.
- Elevada capacidad de intercambio catiónico.

Esto se debe a que están altamente cargadas (Alba et al., 2011). Por ello genera gran interés para ser utilizada como adsorbente de contaminantes y a su vez ser comparadas con otros minerales de arcillas disponibles en la naturaleza, como por ejemplo la MMT (Martín et al., 2018; Orta et al., 2018).

No solo existen minerales de arcillas naturales, también pueden ser sintéticos como por ejemplo las micas expandibles sintéticas anteriormente nombradas. Swain et al. (2017) utilizaron hidróxidos de dobles capas (LDH) porque tienen ventajas frente a las nombradas con anterioridad; estas son algunas de ellas (Swain et al., 2018):

- ✓ *Alta pureza* (producidas en laboratorios).
- ✓ *Ajuste en la composición*.
- ✓ *Efecto memoria*, es decir, reconstrucción de su estructura original en presencia de agua una vez que ha sido calcinada (Pavel et al., 2008; Yan et al., 2016).

Gangluy, Mait y Bhowmick (2008), utilizaron arcillas modificadas siendo su nombre comercial Closite^R 20A; sin embargo, Nanda, Sasmal y Nayak (2011) llevaron a cabo un estudio donde se utilizó Closite^R 30A.

Para formar un BNC es necesario considerar aspectos ya mencionados, pero también aquellos que puedan afectar la interacción entre el (bio) polímero/mineral de arcilla:

a. Tipos de silicatos en capas poliméricas (PLSN) (Figura 7) (Farshi Azhar et al., 2014):

- i. PLSN intercalada:* (bio) polímero/mineral de arcilla alternando dando lugar a una estructura ordenada.
- ii. PLSN floculada:* capas de minerales de arcillas apiladas, intercaladas, floculadas.
- iii. PLSN exfoliada:* dispersión de las capas homogéneamente dentro de la matriz polimérica.

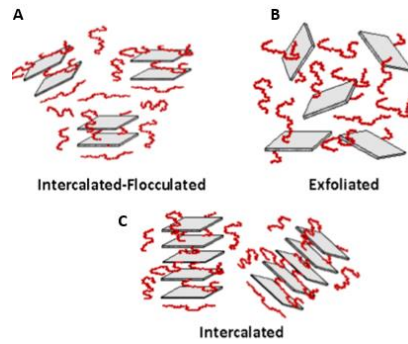


Figura 7. Tipos de silicatos en capas poliméricas.

(Farshi Azhar et al., 2014)

- b. *Sobre el (bio) polímero: peso molecular y grupos hidrolizables (Ünlü et al., 2012).*
- c. *Sobre el mineral de arcilla: tamaño, forma y carga superficial (Ünlü et al., 2012).*
- d. *Otros aspectos: pH, temperatura y concentración (Ünlü et al., 2012).*

4.3. MODIFICACIONES

Cambiar, añadir y/o intercambiar elementos en NCs es algo que se realiza desde hace décadas (Figura 8).



Figura 8. Modificaciones a lo largo de las últimas décadas.

(Lee and Tiwari, 2012; Bianchi et al., 2013)

Antes de dar a conocer las diferentes actuaciones realizadas en algunas investigaciones, hay que citar las técnicas que permiten saber y comprobar las modificaciones llevadas a cabo. Algunas de las técnicas utilizadas, entre otras, son:

- **SEM** (*Microscopia Electrónica de Barrido*) (Yao et al., 2010; Gao et al., 2016)
- **TGA** (*Análisis Termogravimétrico*) (Alba et al., 2011; Martín et al., 2018; del Mar Orta et al., 2019).
- **DRX** (*Difracción de Rayos X*) (Alba et al., 2011; Macheca et al., 2014; Gao et al., 2016; Orta et al., 2018).
- **SAXS** (*Técnica de Dispersión de Rayos X*) (Macheca et al., 2014).
- **TEM** (*Microscopia Electrónica de Transición*) (Martín et al., 2018).
- **Potencial Z** (Martín et al., 2018; Orta et al., 2018; Orta et al., 2019).

4.3.1. Modificaciones de la carga negativa por la adición de surfactantes

Unas de las propiedades de los minerales de arcillas es la carga negativa, permitiendo su modificación mediante el uso de surfactantes catiónicos orgánicos. Esto genera una bicapa donde permite retener contaminantes aniónico en lugar de catiónicos. Todo ello se consigue con una inversión de la carga superficial (Lee and Tiwari, 2012). Sin embargo, Macheca, Gnanasekarou y Foucke (2013), estudiaron la formación de BNC sin necesidad de modificar la arcilla con surfactantes. La parte inorgánica era la MMT que fue tratada con amino (NH_4^+), le proporcionaría la carga positiva que después se intercambiaría con la poliamida (biopolímero) (Macheca et al., 2014). A continuación, se adjunta un esquema donde se explica las diferentes etapas para la obtención de este tipo de BNC (Figura 9).

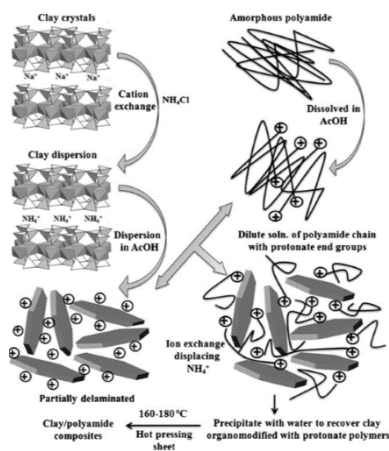


Figura 9. Representación esquemática en la ruta poliamida/mineral de arcilla nanocomposites.

(Macheca et al., 2014)

4.3.2. Modificación del espacio basal

4.3.2.1. Uso de cadenas de alquilamonio

Otro aspecto muy importante es el espacio basal, que será de una u otra determinada manera según la longitud de la cadena del agente tensoactivo (Lee and Tiwari, 2012). Esto fue comprobado por Wang et al. (2001), donde verificó que al aumentar la longitud de la cadena de alquilamonio aumentaba el espacio entre las capas de Closite^R 20A (C12M y C18M, 1,36 nm y 1,85 nm respectivamente) (Wang et al., 2001).

Alba et al., (2011) intercambió cationes de sodio por cadenas de alquilamonio. Pudieron demostrar que cuanto mayor era el número de carbonos en la cadena alquilamonio, mayor era el espacio entre las capas (C12 y C18, 3,628 nm y 4,602 nm respectivamente).

4.3.2.2. Grado de sustitución en el biopolímero

Pero se puede ampliar el espacio basal de otra forma, como la llevada a cabo por Koriche et al. (2014). En su investigación realizaron la asociación de ST catiónico/mineral de arcilla para generar un BNC cuya finalidad es eliminar contaminantes del medio ambiente. Para ello la parte inorgánica de dicho compuesto iba a ser de origen natural y sintético, es decir, utilizó bentonita (Bent) y Closite^R Na respectivamente. El biopolímero fue modificado de tal manera que presenta dos grados de sustitución (DS) distintos (Koriche et al., 2014) :

- **DS1: 0,55** → 55 grupos de amonio cuaternario por 100 unidades de glucosa.
- **DS2: 0,85** → 85 grupos de amonio cuaternario por 100 unidades de glucosa.

La modificación de ST a ST catiónico tiene una doble finalidad (Koriche et al., 2014):

- ✓ Mejorar las propiedades de intercambio iónico.
- ✓ Facilidad de ensamblaje en el mineral de arcilla.

La proporción añadida de cada parte fue 1:1. Los resultados dieron a conocer que la variación del espacio basal era superior en un DS del 55%. Esto era atribuido a que las cargas positivas en la cadena con dicho porcentaje de DS permitían que una mayor cantidad de ST catiónico se intercalara en el mineral de arcilla (Koriche et al., 2014).

Orta et al., (2019) realizaron la funcionalización orgánica de la Na – Mica y MMT con dos cargas de dos productos de amonio: octadeciltrimetilamonio (ODTMA) y octadecilamonio (ODA). Prepararon las muestras con una cantidad determinada de ambos surfactantes para poder obtener 0,5 y 1,0 CEC. De manera esquematizada (Figura 10) (Orta et al., 2019):

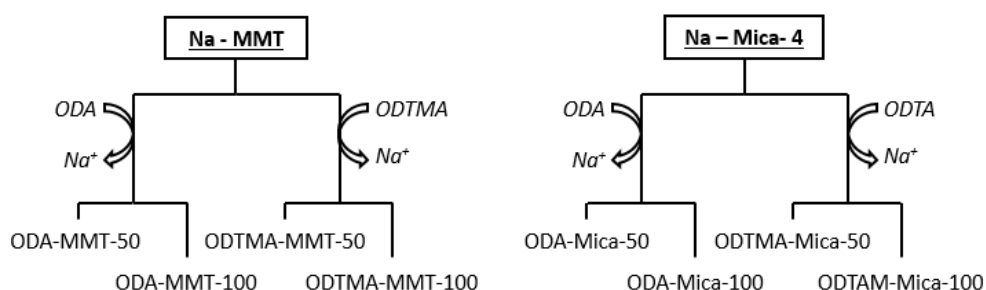


Figura 10. Esquematización de la obtención de Na – MMT y Na – Mica – 4 funcionalizada.

(Orta et al., 2019)

Hallaron cambios en el espacio entre capas y dependía directamente de la cantidad y tipo de surfactante. Respecto a la MMT, el aumento del espacio se calculó mediante la diferencia del espacio presente en la MMT deshidratada (0,97 nm) y la posición de la difracción 001 de cada compuesto (Figura 11) (Tabla 7). Respecto a la mica, Na-Mica-4 presenta un espacio basal de 1,22 nm, viéndose modificado dicho valor tras la adición del surfactante (Orta et al., 2019).

Tabla 7. Valor obtenido respecto al espacio basal según: tipo de mineral de arcilla, tipo de surfactante y proporción de éste respecto a la CEC.

(Orta et al., 2019)

MMT SIN MODIFICAR	MMT MODIFICADA			
	ODTMA		ODA	
1,26 nm	0,5 CEC	1,0 CEC	0,5 CEC	1,0 CEC
	0,46 nm	0,88 nm	0,53 nm	0,79 nm
MICA SIN MODIFICADOR	MICA MODIFICADA			
	ODTMA		ODA	
1,22 nm	0,5 CEC	1,0 CEC	0,5 CEC	1,0 CEC
	No intercambio catiónico		4,75 nm	5,02 nm

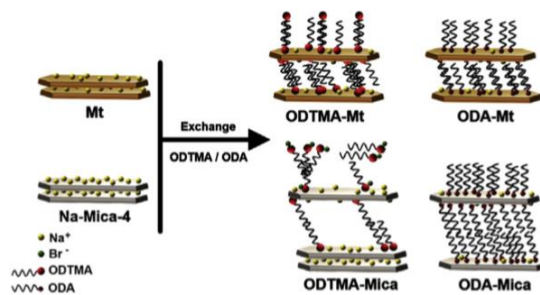


Figura 11. Modificación del espacio basal tras la órgano - funcionalización de las MMT y Mica.

(Orta et al., 2019)

A parte de esta información detallada en el estudio de Orta et al., (2019), sirvió para conocer la capacidad de adsorción. Aunque el espacio basal es mayor cuando se intercala ODA en Mica, presenta mayores perfiles de adsorción de contaminante (es este caso un pesticida) estudiado con ODTMA – MMT. Esto se le atribuye a las interacciones hidrófobas entre el contaminante y amina terciaria (Orta et al., 2019).

4.3.2.3. Disposición de la cadena del surfactante

Aparte de la carga del mineral de arcilla y la longitud del surfactante, se ha de tener en cuenta como es la colocación de la cadena del alquilamonio, es decir, el grupo que se encuentra en la cabeza tiene carga positiva por lo que está en la superficie del mineral de arcilla, y la parte que compone la cola se aleja de la superficie (Lee and Tiwari, 2012) . Esto genera cuatro tipos de disposiciones (Figura 12) (Lee and Tiwari, 2012; Zawarh et al., 2014):

- *Monocapa lateral*
- *Bicapa lateral*
- *Monocapa de tipo parafina*
- *Bicapa de tipo parafina.*

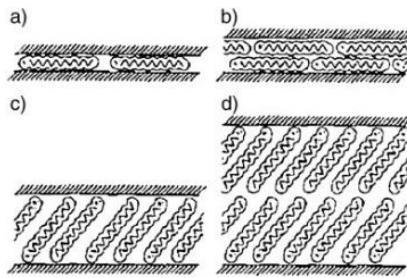


Figura 12. Disposición de surfactantes en capas de minerales de arcillas: a) Monocapa lateral; b) Bicapa lateral; c) Monocapa de tipo parafina; d) Bicapa de tipo parafina.

(Lee and Tiwari, 2012)

Por ejemplo, Alba et al., (2011) obtuvieron resultados a cerca de qué tipo de mineral de arcilla presentaba mayor espacio basal y a qué se debía. Pudieron comprobar que era mayor en micas órgano-modificadas que en minerales de arcillas como esmectitas o vermiculitas. Todo ello se basaba en las posiciones de la cadena de alquilamonio descritas con anterioridad. En el caso de la organo-mica da lugar a una bicapa del tipo parafina (Figura 13) (Alba et al., 2011).

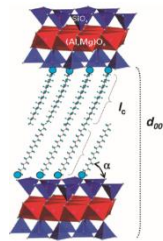


Figura 13. Disposición bicapa de tipo parafina en una organo – mica.

(Alba et al., 2011)

4.3.3. Modificación con biopolímeros

Modificar propiedades físico – químicas así como la superficie de un biopolímero se puede llevar a cabo mediante la co-polimerización de injerto (Abbasian et al., 2017). Abbasian et al., (2017) utilizó celulosa como biopolímero, pero uno de los problemas que presentaba es que a temperaturas inferiores a su punto de fusión se descomponía debido a su número alto de grupos hidroxilos. Por ello se usó la técnica viva de polimerización por radicales libres (ATRP) (Figura 14) (Abbasian et al., 2017).

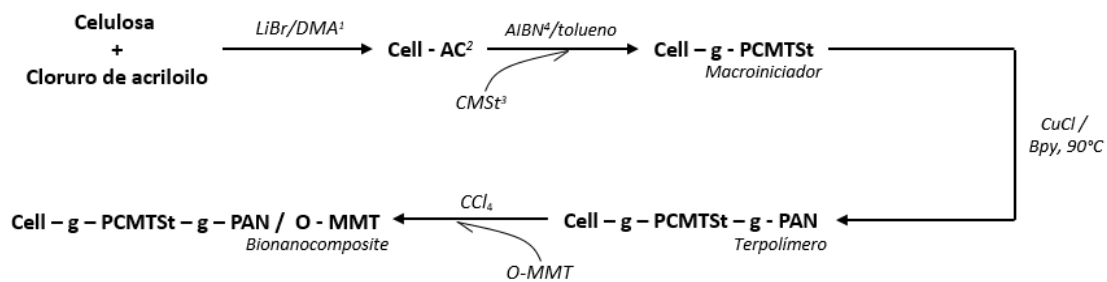


Figura 14. Esquematación de la Técnica viva de polimerización por radicales libres (ATRP).

(Abbasian et al., 2017)

¹ N, N – dimetilacetamida; ² Acrilato de celulosa (soluble en agua); ³ Clorometil estireno; ⁴ Azobisisobutironitrilo.

Otro estudio modificó el CS mediante la metilación de grupos aminos libres, originando trimetil CS (TMC). Tras esa modificación se aumentan las facilidades a la hora de interactuar con polioxometalatos (POM), pero también mediante el ajuste del pH con cationes como el Ca²⁺. Esto da lugar a (Voisin et al., 2015):

- ✓ *Actividad biológica superior a POM puro.*
- ✓ *Disminución de citotoxicidad.*

También se ha hecho uso de la poli (ξ-caprolactona) (PCL); un biopolímero con buenas y elevadas propiedades de biodegradabilidad y biocompatibilidad; pero requiere de minerales de arcillas para que propiedades como resistencia mecánica, tasa de reabsorción y degradación, mejoran notablemente y así se pueda utilizar para la eliminación de contaminantes (S and Joseph, 2018). Nivesita y Joseph (2018) formaron membranas de PCL utilizando MMT modificada y no modificada. Para ello aplicaron una inversión de fase para aumentar la afinidad de la MMT por el biopolímero. Concluyeron que el BNC que contenía la MMT no modificada presenta mayor afinidad por el contaminante estudiado en cuestión (S and Joseph, 2018). Sin embargo, Sanz y al., (2012) no hicieron uso de minerales de arcillas sino de nanopartículas de carbonato de calcio para una mejora de las propiedades mecánicas y de temperatura de PCL/CS (Abdolmohammadi et al., 2012).

Actualmente existen resultados donde se han demostrado que las micas sintéticas de alta carga organomodificadas presentan propiedades excelentes para la adsorción de contaminantes, por lo que se está estudiando la formación de BNC con estas arcillas.

Recientemente, Alba et al. (2019) han sintetizado un BNC a partir de micas expansibles de alta carga (Na-mica-2 y Na-mica-4) y CS. Han descrito que la carga de las micas y su CEC está íntimamente relacionados con la adsorción del biopolímero, a mayor CEC, mayor capacidad de adsorción.

Describieron que el valor de la carga generaba dos fuerzas que ejercían un efecto opuesto sobre el proceso de adsorción:

- Fuerzas electrostáticas entre los cationes: dificulta la adsorción.
- CEC: favorece la adsorción entre las capas.

En cuanto a la adsorción del CS en el mineral de arcilla, pudieron comprobar que no fue de manera total, y este hecho se le atribuía a la forma del biopolímero (forma de espiral), lo que generaba que parte del CS se quede en la superficie externa de la Mica.

Además, los resultados de caracterización mostraron que:

1. La modificación de la banda de -NH_3^+ del biopolímero indica que la interacción se produce en el espacio interlaminar.
2. La intercalación del CS en la mica la reducción elevada en el contenido de Na^+ de las micas indica que el mecanismo de adsorción es mediante reacción de intercambio catiónico.

4.3.4. Modificación de condiciones externas

En el apartado 4.2 del presente estudio (*Minerales de arcillas*) se hizo referencia sobre los efectos ajenos a la composición del BNC, que se deberían de tener en cuenta y así poder obtener compuestos con un mayor rendimiento. Ünlü, Günister y Atici (2012) estudiaron la influencia del pH en el medio sobre el BNC xileno/MMT (Ünlü et al., 2012). Cuando se trataba de Na-MMT, el espacio basal se mantuvo estable tanto a pH ácidos, básicos y neutros ($(1,36 \pm 0,03)$ nm); al tratarse del xilano/MMT (MMT > 1,25%), tampoco encontraron variaciones significativas en ninguno de los diferentes pH que consideraron ($(3,02 \pm 0,002)$ nm). Pero destacaron que el comportamiento reológico (por ejemplo, el valor de rendimiento) si se vio afectado en condiciones ácidas (Ünlü et al., 2012). Viosin, Aimé y Corodin (2015), además de

ver favorecida la unión de CS/sílice gracias a las cadenas del biopolímero cargado positivamente mediante interacciones electrostáticas (Voisin et al., 2015), también pudieron comprobar la influencia del pH y fuerza iónica que contribuía a la disposición del CS sobre el mineral de arcilla (Figura 15).

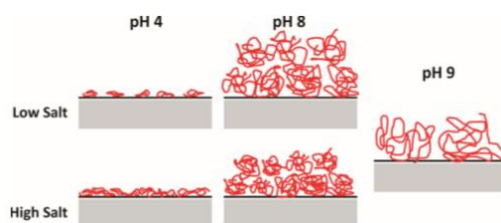


Figura 15. Forma adquirida por las cadenas del biopolímero sobre la superficie del mineral de arcilla: monocapas rígidas de CS (pH = 4); multicapas hidratadas de CS (pH = 8); no tienen tendencia a adsorberse (pH = 9).

(Voisin et al., 2015)

Todo lo descrito hasta ahora, corresponde a minerales de arcillas con estructura 2:1 (tanto naturales como sintéticos) y biopolímeros; pero también se han encontrado investigaciones que utilizan arcillas con diferentes estructuras (1:1) u otros compuestos. Anastopoulos et al., (2018) utilizó halloisita que presenta una alta CEC (siendo similar a la MMT). En este caso se formó un (bio) nanocomposite donde el polímero podía o no ser biológico (CS y surfactante de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTDA), respectivamente). En ambos casos se obtuvieron similitudes respecto a la adsorción máxima de contaminante en condiciones ácidas (pH = 3) (Anastopoulos et al., 2018).

4.4. ELIMINACIÓN DE CE

4.4.1. Eliminación de Pesticidas

Etchevarry et al., (2017) llevaron a cabo la unión de Alg a cationes multivalentes dando lugar a un gel. El Alg de sodio es soluble en agua, siendo un inconveniente a la hora de eliminar CE de las aguas. Por ello, son usados los cationes que hacen que el biopolímero se vuelva insoluble pero que siga siendo biocompatible y biodegradable. Para la adsorción de pesticidas, se usan perlas de aluminio aunque pueden presentar: diferentes tamaños, elevada porosidad, entre otras características. El uso de minerales de arcillas hace que mejoren dichas propiedades. La cantidad de MMT utilizada fue distinta obteniendo diferentes perlas de gel.

Esto dio lugar a una correlación lineal entre la cantidad de MMT y la cantidad del CE (Paraquat) adsorbido (Etcheverry et al., 2017).

Recientemente, Durán et al., (2019) se centraron en la eliminación de otros tipos de pesticidas, siendo estos: Terbutilazina, Terbuconazol y Ácido 2 – metil – 4 – clorofenoxiacético (MCPA). Para ello usaron Bent donde sus cationes de intercambio inorgánico, mediante el intercambio iónico, pasan a ser cationes orgánicos. Los iones utilizados en otros estudios fueron:

- **Iones de amonio cuaternario** (Carrizosa et al., 2001; Redding et al., 2002; Gámiz et al., 2015).
- **Cationes de origen natural**

Ambos se utilizan para la eliminación de pesticidas neutros y ácidos (Aguer et al., 2000; Carrizosa et al., 2001).

- **Iones Fe^{3+}** (estos, sin embargo, aumentan la afinidad por pesticidas básicos (Laird, 1996; Celis et al., 1997)).

El estudio de Duran et al., (2019) va a utilizar la técnica de granulación de arcilla mediante el uso de un aglomerante (Figura 16).

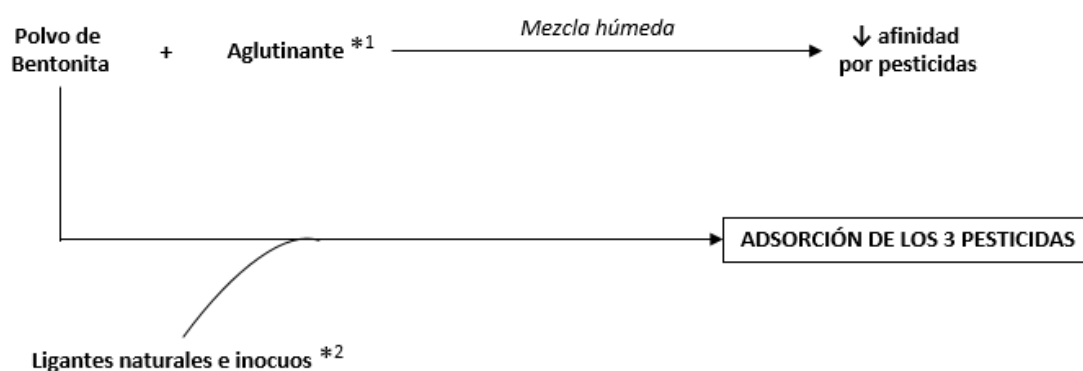


Figura 16. Esquematación de la Técnica Granulación de arcilla.

(Durán et al., 2019)

*1 celulosa (Zamorani et al., 1992; Kleinebudde and Lindner, 1993); ácido poli láctico (Chen et al., 2011); derivados acrílicos (Neppalli et al., 2014).

*2 Cera de carnauba (C); Cera de abeja natural (B); Resina de colofonia (R).

Primero se realizará la organo-modificación de la Bent con FeCl_3 , HDTMA y CS. Para llevar a cabo la granulación del mineral de arcilla se tuvo en cuenta los tres aglutinantes (ANEXO 2).

Las bentonitas presentaron diferencias tras su modificación. En Bent-Fe y Bent-HDTMA disminuyó la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} , pero se produjo un aumento de Fe^{3+} . También se tuvo en cuenta la existencia de una o dos saturaciones en el material. No obtuvieron diferencias significativas respecto a la Bent-HDTMA. Este tipo de NCs adsorbió en la siguiente proporción: MCPA > Terbuconazol > Terbutilazina. Sin embargo, Bent-Fe si presentó diferencias: con la saturación disminuía considerablemente la adsorción de MCPA (20%).

También tenían que tener en cuenta para la eliminación de los CE el ligando y por ello compararon la resistencia del agua, siendo el mejor la cera de abeja (45-90) %.

Todo lo anterior ayudó a concluir que las modificaciones en la Bent aumentan su afinidad y capacidades de adsorción frente a los 3 pesticidas. En este caso el uso del biopolímero (CS) daba menores porcentajes de adsorción que FeCl_3 y HDTMA [(0-45) % y (40-100) %, respectivamente]. Según los datos obtenidos sobre la Bent-HDTMA, las propiedades eran similares a un mineral de arcilla comercial (Closite 10A) (Durán et al., 2019).

Por último, para la eliminación del diazinón, investigaciones anteriores han usado diferentes procedimientos para su eliminación en las aguas como irradiación ultrasónica (Zhang et al., 2011), cloración (Acero et al., 2008) o procesos de oxidación avanzados (Shemer and Linden, 2006; Mahmoodi et al., 2007; Hossaini et al., 2014), pero tienen consecuencias negativas debido al elevado consumo de energías y químicos, así como los subproductos que se obtienen tras su oxidación. Otras de las técnicas que ha sido utilizada se denomina carbón activo granular (GAC) (Ryoo et al., 2013).

Shabtai y Mishael (2017) formularon un adsorbente conformado por polivinilpiridina – coestireno (PVPcoS) y MMT (Figura 17) (Shabtai and Mishael, 2017).

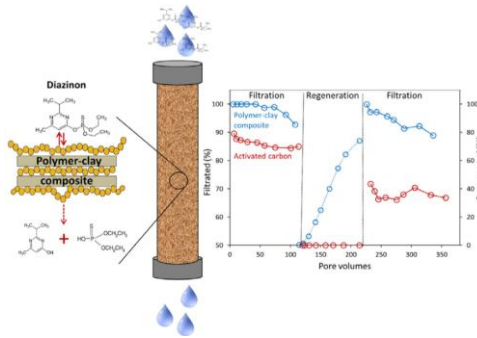


Figura 17. Proceso de adsorción del diazinón en una columna de NCs polímero/arcilla.
(Shabtai and Mishael, 2017)

Se encontraron mejores perfiles de adsorción si se hacía a pH ácido, es decir, HPVPCoS en lugar de PVPCoS, porque el protón de HPVPCoS da lugar a enlaces de hidrógenos ocasionando la hidrólisis de diazinón. Todo ello da lugar a dos productos: 2 – isopropil – 6 – metil – 4 – pirimidinol (IMP) y ácido dimetiltiofosfórico (Figura 18) (Shabtai and Mishael, 2017).

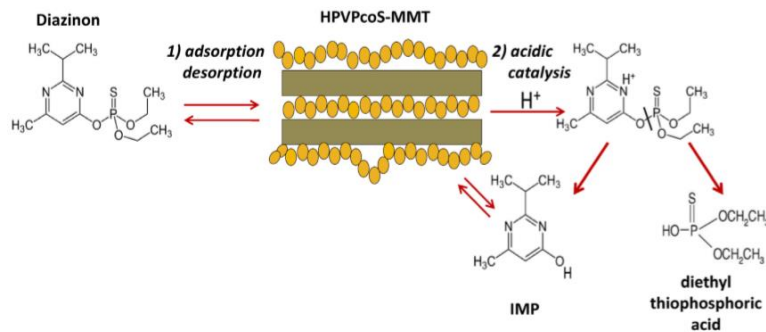


Figura 18. Proceso de formación de los compuestos 2 – isopropil – 6 – metil – 4 – pirimidinol (IMP) y ácido dimetiltiofosfórico.
(Shabtai and Mishael, 2017)

Mohammed (2013) citó que los grupos funcionales en la lignocelulosa permite la adsorción de los plaguicidas (Tran et al., 2015).

4.4.2. Eliminación de Productos Farmacéuticos

La técnica utilizada por Shabtai y Mischael (2017) presenta similitudes con la de Kohay, Izbitski y Mishael (2015), donde sintetizaron un polícatión con carga permanente denominado polivinilpiridinio – coestireno cuaternizado (QPVPcoS) y así eliminar CE aniónicos como es el caso del diclofenaco (DCF) (Figura 19) (Kohay et al., 2015).

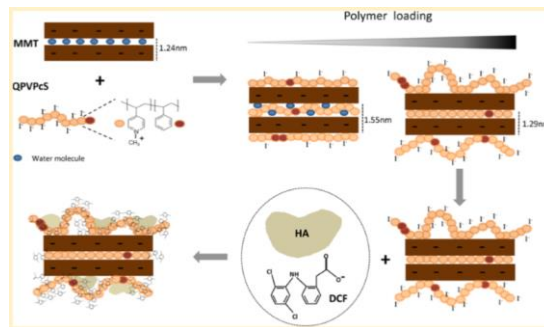


Figura 19. Adsorción de DCF mediante el polícatión QPVPcoS.

(Kohay et al., 2015)

Este CE puede adsorberse en GAC pero su eficacia se ve afectada por la presencia de materia orgánica disuelta (DOM) (Ernst et al., 2000; Zadaka et al., 2009).

La carga de QPVPcoS podía afectar o no a la configuración, por ello consideraron: carga baja ($0,41 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) y carga alta ($0,83 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$). La presencia de iones yoduros (el átomo intercambiable del QPVPcoS) podía dar lugar a que se encontrará sobre la superficie del mineral de la arcilla o en forma de bucles (Figura 20) (Kohay et al., 2015).

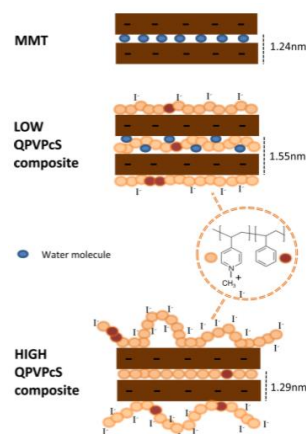


Figura 20. Diferencias de la disposición de QPVPcoS en la superficie de la MMT según su carga. (Kohay et al., 2015)

Cuando se estudió su adsorción en minerales de arcillas, se obtuvieron resultados superiores para HPVPcoS ya que QPVPcoS presenta un grupo metilo causando una interferencia estérica, aunque QPVPcoS fue considerado el más idóneo para la eliminación de DCF. Además, también tiene mayor rendimiento que el GAC (Kohay et al., 2015).

Como se ha podido ver hasta el momento, existen investigaciones donde no hacen uso de biopolímeros. Este es el caso de Ashiq et al., (2019) donde usan la asociación de Bent y biochar (distintas materias primas de carbono) con capacidad de unión a antibióticos como el CPX. El biochar está limitado, pero su unión a materiales de arcillas permite mejorar propiedades como la repulsión electrostática y el tamaño del poro, que sin la modificación es inferior al del CE (Ashiq et al., 2019).

La retención del contaminante explicado con anterioridad generó las siguientes modificaciones estructurales sobre sus grupos funcionales: la unión Bent – biochar hizo que los grupos OH asociados al Si y Al de la Bent (banda $(3400 - 4000) \text{ cm}^{-1}$) desaparecieran por la unión con el biochar. Tras el ensayo de adsorción no se detectaron cambios fundamentales en la estructura excepto por la pérdida de la banda correspondiente al OH del CPX (3600 cm^{-1}) debido al estiramiento del enlace O-H tras unirse al nanocomposite (Ashiq et al., 2019).

Las dos investigaciones anteriores se han centrado en un único CE, pero existen otras donde se compara la adsorción de diversos CE. Styszko et al., (2015) llevaron a cabo un estudio para la eliminación de cuatro productos farmacéuticos: Ketoprofeno (KET), ibuprofeno (IBU), DCF y carbamazepina (CBZ); mediante minerales de arcillas organo e inorgano modificadas (MMT, vermiculita, Bent, caolinita y MMT comerciales activadas con ácido K10 y K30. La finalidad que pretenden conseguir con la modificación de los minerales de arcillas es (Styszko et al., 2015):

- *“Dirigir interacciones iónicas”.*
- *“Enlaces de hidrógeno de una carga superficial negativa a una carga negativa (parcial) en la molécula”.*
- *“Interacciones de Van der Waals”.*
- *“Puentes de calcio, similares a puente de hidrógeno”.*

Sus resultados dieron a conocer que existía una influencia del valor pH en Bent, MMT y caolinita (sin modificar) en cuanto a la cantidad de CE adsorbido, siendo mayor en soluciones ácidas. Esto está íntimamente ligado a la baja repulsión electrostática debida a la baja desprotonación de los grupos funcionales de los CE y la reducción de la carga neta superficial de los minerales de arcillas utilizados. En contraposición, la vermiculita no se vio afectada de manera significativa por la variación del pH. Respecto a MMT tratada con K30, al igual que la vermiculita, los diferentes valores de pH no hicieron cambios significativos en la adsorción, pero por el contrario MMT-K10 eliminó gran cantidad de CE en la solución ácida (Styszko et al., 2015).

Lima et al. (2019) utilizaron AC (a partir de semillas de aguacates) para la eliminación de amoxicilina, paracetamol, propranolol, DCF y tetraciclinas (TC) que se hallan en dos tipos de efluentes (A y B) (Tabla 8) (Lima et al., 2019).

Tabla 8. Composición del Efluente A y Efluente B.

(Lima et al., 2019)

	Concentration (mg L ⁻¹)	
	Effluent A	Effluent B
Pharmaceuticals		
Amoxicillin	15.0	30.0
Diclofenac	15.0	30.0
propranolol hydrochloride	15.0	30.0
Paracetamol	15.0	30.0
Tetracycline	15.0	30.0
Sugars		
Saccharose	30.0	50.0
Glucose	30.0	50.0
Other organic component		
Urea	10.0	20.0
Citric acid	10.0	20.0
Humic acid	10.0	20.0
Sodium dodecyl sulphate	5.0	10.0
Inorganic components		
Ammonium phosphate	20.0	30.0
Ammonium chloride	20.0	30.0
Sodium sulphate	10.0	20.0
Sodium chloride	50.0	70.0
Sodium carbonate	10.0	20.0
Calcium nitrate	10.0	20.0
Magnesium chloride	10.0	20.0
Potassium nitrate	10.0	20.0
pH	7.0	7.0

La efectividad del adsorbente es inversamente proporcional al número de CE que existe en el agua debido a la competencia por los sitios activos del adsorbente. Para los productos farmacéuticos como son el paracetamol, propranolol y TC se eliminó el 100% en ambos efluentes. En cambio, el DCF y la amoxicilina encontraron porcentajes mayores de adsorción en el afluente A porque la concentración existente en el B es superior (Lima et al., 2019).

El comportamiento polar del CA es atribuible a la naturaleza de sus grupos funcionales (OH, COO, O y NH). Además, la interacción con los CE se lleva a cabo por:

- Interacción π - π entre los e^- de los anillos de los CE y los e^- de los anillos aromáticos del CA.
- Formación de “complejo donador – aceptor” mediante interacción entre los grupos carbonilos y anillo aromático de CA y de los CE respectivamente.

Algunas sustancias como la estrona (E1), 17 – β – estradiol sintético (E2), 17 – β – etinil estradiol (EE2) y estriol (E3) aparecen clasificados dentro de los productos farmacéuticos, pero normalmente son tratados como un grupo diferente a ellos bajo la denominación de hormonas esteroideas (Nogués I Solán, 2006; Gil et al., 2012; Aftafa et al., 2014; Quesada et al., 2019; Starling et al., 2019).

La saturación de la MMT con Fe^{3+} puede dar lugar a la transformación de determinados compuestos como por ejemplo CE fenólicos mediante la oligomerización catalizada (Gu et al., 2008; Liyanapatirana et al., 2010; Polubesova et al., 2010) que presentan menor solubilidad y menor actividad biológica (Lu et al., 2009).

Qin et al., (2014) usaron la técnica descrita con anterioridad pero aplicada al E2 (Figura 21).

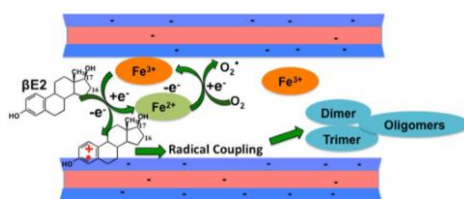


Figura 21. Obtención de dímeros, trímeros y oligómeros a partir de MMT saturada con Fe^{3+} .

(Qin et al., 2015)

Transcurridos 10 días tanto en presencia de Na-MMT como en la solución de $FeCl_3$, obtuvieron niveles muy bajos de transformación (18% y 6%, respectivamente). Estos resultados fueron mejorados mediante la saturación llevada a cabo en la MMT permitiendo que aproximadamente en menos de dos horas desapareciera el 80% de E2, siendo eliminado totalmente al cabo de los 5 días (Figura 22) (Qin et al., 2015).

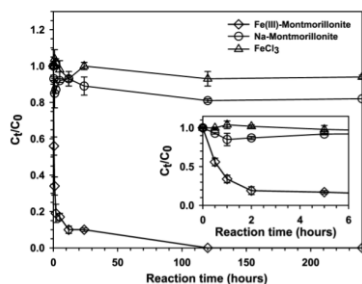


Figura 22. Cinética de eliminación de β E2 con diferentes adsorbentes: Fe(III)/MMT, Na-MMT y FeCl₃.
(Qin et al., 2015)

También es importante la eficacia que se sigue consiguiendo después de un número determinado de ciclos. En el estudio de Qin et al., transcurrieron 5 ciclos y la obtención de oligómeros era superior al 84%, ya que no se originaba una acumulación de los oligómeros sobre la superficie de la MMT (Qin et al., 2015).

Aftafa et al., (2014) también hicieron uso de NCs para la eliminación de hormonas esteroideas. El NCs estaba conformado por líquidos iónicos (ILs) intercalados en MMT (Tabla 9):

Tabla 9. Hormonas esteroideas e ILs utilizados en la investigación.
(Aftafa et al., 2014)

Tipo de hormona esteroidea	ILs
E1	<i>Bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio (C8mimBr); bromuro de 1-metil-3-undecilimidazolio (C12mimBr); bromuro de 1-metil-3-octadecilimidazolio (C18mimBr)</i>
E2	
E3	
EE2	

La actuación del NCs IL /MMT es gracias a los cationes de sodio presentes en la MMT y los iones alquil - amonio cuaternario del ILs. La adsorción de E1, E2, EE2 y E3 aumenta debido a la existencia de IL, siendo el C12mimBr el que obtiene mejores resultados (Aftafa et al., 2014).

Los dos procedimientos llevados a cabo por Qin et al., y Aftala et al., no son los únicos para la eliminación de las hormonas esteroideas. También puede ser usado el AC, ClO₂, entre otros aunque esté limitado por los costes y el mantenimiento de la instalación (Baynes et al., 2012; Qin et al., 2015).

4.4.3. Eliminación de Contaminantes Orgánicos

De manera general, van a ser presentados dos biopolímeros que se pueden tener en cuenta para la adsorción de contaminantes orgánicos específicos (SOPs).

a. Lignocelulosa

Las cenizas de este biopolímero tiene un contenido iónico de sílice (SiO₄ * 4H₂O) que presenta una elevada afinidad para eliminar CE polares como los fenoles (Akhtar et al., 2006). También pueden eliminar SOPs en medios acuáticos por la presencia de grupos hidroxilos, carboxilos y silanol (Aksu, 2005; Krishnani et al., 2008).

b. CS

Presenta grupos aminos que cuando se protonan aumentan la capacidad de eliminación de CE aniónicos. Al igual que la lignocelulosa, los grupos aminos e hidroxilos facilitan la adsorción de dichos CE (Tran et al., 2015).

Para la eliminación de TTA, BTA y HOBT, Li et al., (2019) hicieron uso del tratamiento de MMT con surfactante GEMINI (16-3-16) (Figura 23), aunque existen otros surfactantes que pueden ser utilizados con el mismo fin (Hu and Luo, 2010).

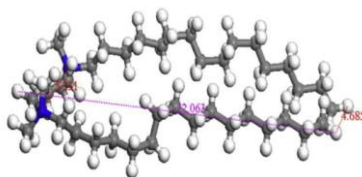


Figura 23. Estructura del surfactante Gemini 16 – 3 – 16.

(Li et al., 2019)

La obtención del NCs es la siguiente (Figura 24):



Figura 24. Esquematación de la obtención G – MMT – x CEC.

(Li et al., 2019).

$x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5$ CEC.

Los diferentes porcentajes de la CEC produjeron que la orientación entre las capas de MMT fuese de una determinada manera originando una intercalación del surfactante exitosa (Figura 25). Cuanto mayor era la carga del 16-3-16, mayor era el espacio de la capa intermedia generado (0,4 CEC y 1,5 CEC, 0,752 nm y 2,79 nm respectivamente).

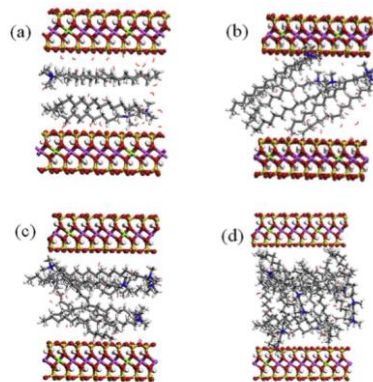


Figura 25. Disposición del Gemini 16 – 3 – 16 en la MMT.

$a: 0,4$ CEC; $b: 0,6$ CEC; $c: 0,8$ CEC; $d: 1,5$ CEC.

(Li et al., 2019)

La intercalación del Gemini utilizado fue G-MMT-1,0 CEC por dos razones: la primera alude a la mayor capacidad de adsorción respecto a 0,2 CEC o 0,8 CEC. Y en segundo lugar, no presenta la limitación de acceso del CE que si existe en 1,5 CEC. Se produjo una adsorción exitosa de los 3 CE estudiados ya que los valores eran aproximadamente 10 veces mayores (Tabla 10) (Li et al., 2019).

Tabla 10. Comparativa de la cantidad $mg \cdot g^{-1}$ adsorbida por Ca - MMT y G – MMT – 1,0 CEC.

(Li et al., 2019)

CE	Ca-MMT	G-MMT-1,0 CEC
<i>HOBT</i>	$2,37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$25,93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
<i>BTA</i>	$1,28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$18,31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$
<i>TTA</i>	$1,06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$16,24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

4.4.4. Eliminación de Bisfenol A (BPA)

La eliminación de EDC como el BPA, se ha llevado a cabo por la adsorción en materiales de diferentes naturalezas. Por ejemplo, nanomateriales de carbono (Pan et al., 2008) o por ejemplo el grafeno (Xu et al., 2012), pero presentan inconvenientes que ya han sido nombrados con anterioridad: costes, tiempo requerido entre otros (Pan et al., 2008; Xu et al., 2012; Li et al., 2014). Berhane et al., (2016) hizo uso de la asociación de dos minerales arcillosos: Paligorskita – MMT. Para ello generaron unos materiales granulados de gránulos con diferentes tamaño (0,6 mm, /1,7 – 2,0) mm y 2,8 mm. Aunque nos centremos solamente en la eliminación de BPA, también sirve para la eliminación del CPX (Berhane et al., 2016).

Existe una relación indirecta entre el tamaño del gránulo y la capacidad de adsorción que tienen el Paligorskita – MMT. La eliminación del BPA fue del 68% y 15% (gránulo pequeño y grande respectivamente) aunque cabe destacar que Paligorskita – MMT tiene mayor capacidad de adsorción frente al CPX (Berhane et al., 2016).

El estudio realizado por Styszko et al., (2015) ha sido explicado en el apartado 4.4.2 (Eliminación de productos farmacéuticos). Ahora nos centraremos como fue la capacidad de los diferentes minerales de arcillas utilizados para la eliminación del BPA. De los diferentes tipos de arcillas, los adsorbentes carbonosos tuvieron mayor afinidad por este CE en particular. Cabe destacar que también fue eficiente para la adsorción del triclosan (PCP) (Styszko et al., 2015).

4.5. MODIFICACIONES DE BNC CON FINALIDADES DISTINTAS A LA REMEDIACIÓN AMBIENTAL Y ELIMINACIÓN DE CE

Los BNC no solamente se han utilizado para el tratamiento de las aguas residuales sino que tienen otras diversas funciones:

- ✓ Biomédica: la finalidad es para administración de medicamentos (Journal et al., 2017), vacunas, vendaje de heridas o inclusive ingeniería de tejidos (Sharma and Komarneni, 2009). Todo es debido a: su biocompatibilidad y la ausencia de toxicidad (Padilla-Ortega et al., 2016; Luo et al., 2019).
- ✓ Catalizadores heterogéneos (Alcântara et al., 2014), membranas de separación de gases, lentes de contacto, implantes bioactivos (Journal et al., 2017).
- ✓ Controladores de biocidas e inhibidores del crecimiento de microorganismos (Journal et al., 2017).
- ✓ Forman parte de la composición de dispositivos (eléctricos, electroquímico u ópticos) (Alcântara et al., 2014; Padilla-Ortega et al., 2016).
- ✓ Prevención de enfermedades transmitidas por alimentos e infecciones nosocomiales (Journal et al., 2017).
- ✓ Accionados en músculo artificial (Journal et al., 2017).
- ✓ Fabricación de bolsas compostables ecológicas (Journal et al., 2017).
- ✓ Envasado de alimentos (Sharma and Komarneni, 2009; Padilla-Ortega et al., 2016).

Alcântara y Darder (2018) recogieron en una tabla cuál es el campo de aplicación del BNC, seguido de la composición del mismo, su aplicación principal, utilidad y cual y/o cuales las referencias que habían utilizado (Alcântara and Darder, 2018). Fueron un total de 31 biopolímeros asociados a diferentes tipos de arcillas (Alcântara and Darder, 2018) (ANEXO 3).

A continuación, se detallan dos sectores donde se han encontrado modificaciones de NCs para un uso más eficaz:

○ *INDUSTRIA ALIMENTARIA*

• *Envasado*

Se han realizado diversos estudios sobre el procedimiento para la síntesis de NCs de LDH. Estos compuestos tiene parecido a la hidrotalcita mineral al ser

minerales laminares inorgánicos (Swain et al., 2018). Un ejemplo de ello son los NCs de polipropileno – LDH con Mg-Al; en oposición, Suresh et al., (2016) modificaron el Mg-Al por Co-Al y Swain et al. (2018) utilizaron ST como biopolímero, reforzando con Mg-Al LDH (Mg-Al con una proporción 3:1) (Swain et al., 2018).

Determinaron que la cantidad de LDH es directamente proporcional a la distancia del espacio basal y se debe a la intercalación – exfoliación de las láminas LDH que interaccionan con la matriz de ST (Swain et al., 2018). Sin embargo, Elanchezluyan y Meenakshi (2017) aplicaron CS en lugar de ST (Elanchezhiyan and Meenakshi, 2017).

○ *MEDICINA*

Luo et al., (2019) estudiaron de qué manera el Tanshinone II (TA) (compuesto activo en medicina tradicional china) podía ser administrado a través de una matriz portadora. El principal problema es que no se cargaba sobre la matriz por su baja hidrofobicidad, pero en presencia de alcohol etílico la solubilidad aumentaba. Entre las multitudes de usos del CS, si se presenta en forma de microesferas se utiliza para liberar compuestos de manera controlado y sostenido. En ocasiones se utiliza MMT para mejorar sus propiedades. El equipo de investigadores intercalaron CS en la MMT para aumenta su espacio entre capas y para que el fármaco tuviera mayor facilidad de incorporación (Figura 26 y Figura 27) (Luo et al., 2019).

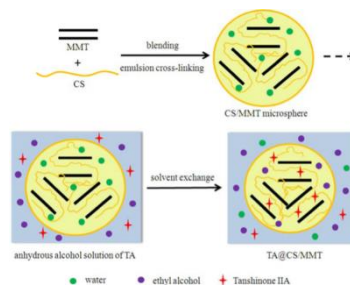


Figura 26. Esquematización de la preparación TA –CS/MMT.

(Luo et al., 2019)

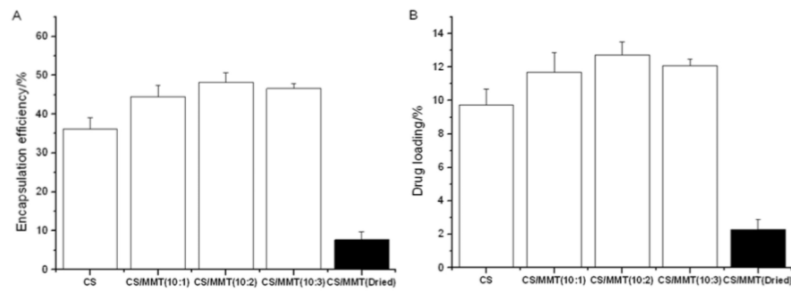


Figura 27. Eficiencia y adsorción de contaminante.

(Luo et al., 2019)

El impacto medio ambiental ocasionado hace que el uso de los polímeros biodegradables esté creciendo de una forma rápida, reemplazando a los convencionales (Yao et al., 2010; Farshi Azhar et al., 2014). El único problema es que las propiedades presentes en los biopolímeros deben ser mejoradas (Yao et al., 2010). Por lo que es realmente necesario que sus características inherentes: propiedades mecánicas deficientes (fragilidad), elevada hidrofilia, baja estabilidad térmica, propiedades de barreras (Farshi Azhar et al., 2014), viscosidad en fusión, alta permeabilidad al gas y vapor (Ojijo and Sinha Ray, 2013; Abbasian et al., 2017) sean tratadas.

El uso de los BNC ha conseguido que las propiedades de los biopolímeros junto a los silicatos sean mucho más eficaces frente a los polímeros convencionales (Abbasian et al., 2017), y no solo se hace referencia a las propiedades estructurales sino también a las funcionales, siendo ambas mejoradas (Koriche et al., 2014). Las propiedades específicas que les confiere su tamaño nanométrico son destacables en comparación a los tradicionales (Ojijo and Sinha Ray, 2013).

Esto proporciona una gran ventaja para que este tipo de materiales sean usados en el tratamiento de las aguas residuales y es por su no toxicidad (Koriche et al., 2014), biocompatibilidad (Koriche et al., 2014; Alcântara and Darder, 2018) y biodegradabilidad (Koriche et al., 2014; Alcântara and Darder, 2018).

5. CONCLUSIONES

1. Conocer el Estado del arte del uso de los bionanocomposites para la eliminación de las CE de aguas residuales ha permitido conocer que las investigaciones son escasas en este campo, sin embargo los resultados obtenidos son satisfactorios. Por lo que se pone de manifiesto la necesidad de ampliarlos.
2. Los buenos resultados obtenidos en la eliminación de CE de aguas residuales por BNC podrían ser aplicados en otros áreas como la biomedicina, industria alimentaria, etc.
3. La adsorción del CE en bionanocomposites es gracias a interacciones, como:
 - BNC: Micas-CS
 - La interacción se produce en el espacio interlaminar mediante reacción de intercambio catiónico, con la participación del grupo NH_3^+ del biopolímero.
 - NC: Bent-biochar; CE: CPX:
 - Los grupos OH asociados al Si y Al de la Bent desaparecieron por la unión con el biochar.
 - Pérdida de la banda correspondiente al OH del CPX (3600 cm^{-1}) debido al estiramiento del enlace O-H tras unirse al nanocomposite.
 - NC: CA; CE: productos farmacéuticos.
 - El comportamiento polar del CA es debido a sus grupos funcionales (OH, COO, O y NH).
 - La interacción con los CE está mediado por:
 - Interacción π - π entre los e^- de los anillos de los CE y los e^- de los anillos aromáticos del CA.
 - Formación de complejo donador – aceptor mediante interacción entre los grupos carbonilos y anillo aromático de CA y de los CE respectivamente.
4. Las modificaciones realizadas en el bionanocomposite (parte orgánica e/o inorgánica) potencian sus características intrínsecas.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abbasian M, Pakzad M, Nazari K. Synthesis of Cellulose-graft-Polychloromethylstyrene-graft-Polyacrylonitrile Terpolymer/Organoclay Bionanocomposite by Metal Catalyzed Living Radical Polymerization and Solvent Blending Method. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* Taylor & Francis; 2017;56(8):857–65.
2. Abdolmohammadi S, Siyamak S, Ibrahim NA, Wan Yunus WMZ, Ab Rahman MZ, Azizi S, et al. Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone/Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* 2012;13(4):4508–22.
3. Acero JL, Benítez FJ, Real FJ, González M. Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters. *J. Hazard. Mater. Elsevier*; 2008 May 1;153(1–2):320–8.
4. Aftafa C, Pelit FO, Yalçinkaya EE, Turkmen H, Kapdan I, Nil Ertay F. Ionic liquid intercalated clay sorbents for micro solid phase extraction of steroid hormones from water samples with analysis by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2014;1361:43–52.
5. Aguer JP, Hermosin MC, Calderon MJ, Cornejo J. Fenuron sorption on homoionic natural and modified smectites. *J. Environ. Sci. Heal. Part B.* 2000 May;35(3):279–96.
6. Akhtar M, Bhangar MI, Iqbal S, Hasany SM. Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations. *J. Hazard. Mater.* 2006 Jan 16;128(1):44–52.
7. Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem. Elsevier*; 2005 Mar 1;40(3–4):997–1026.
8. Alba MD, Castro MA, Orta MM, Pavón E, Pazos MC, Valencia Rios JS. Formation of organo-highly charged mica. *Langmuir.* 2011;27(16):9711–8.
9. Alba MD, Chain P, Orta MM. Chemical reactivity of argillaceous material in engineered barrierRare earth disilicate formation under subcritical conditions. *Appl. Clay Sci.* 2009 Mar;43(3–4):369–75.
10. Alba MD, Cota A, Osuna FJ, Pavón E, Perdigón AC, Raffin F. Bionanocomposites based on chitosan intercalation in designed swelling high-charged micas. *Sci. Rep. Nature Publishing Group*; 2019 Dec 16;9(1):10265.
11. Alcântara ACS, Darder M. Building Up Functional Bionanocomposites from the Assembly of Clays and Biopolymers. *Chem. Rec.* 2018;18(7):696–712.
12. Alcântara ACS, Darder M, Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Polysaccharide-fibrous clay bionanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 2014;96:2–8.
13. Anastopoulos I, Mittal A, Usman M, Mittal J, Yu G, Núñez-Delgado A, et al. A review on

- halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater. *J. Mol. Liq. Elsevier B.V.*; 2018;269:855–68.
14. Archer E, Petrie B, Kasprzyk-Hordern B, Wolfaardt GM. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere. Elsevier Ltd*; 2017;174:437–46.
 15. Ashiq A, Adassooriya NM, Sarkar B, Rajapaksha AU, Ok YS, Vithanage M. Municipal solid waste biochar-bentonite composite for the removal of antibiotic ciprofloxacin from aqueous media. *J. Environ. Manage. Elsevier*; 2019;236(January):428–35.
 16. Azzam EMS, Eshaq G, Rabie AM, Bakr AA, Abd-Elaal AA, El Metwally AE, et al. Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites for the removal of Cu(II) from aqueous solution. *Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V.*; 2016;89:507–17.
 17. Barnes KK, Kolpin DW, Furlong ET, Zaugg SD, Meyer MT, Barber LB. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater. *Sci. Total Environ.* 2008 Sep 1;402(2–3):201–16.
 18. Barreca S, Orecchio S, Pace A. The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies. *Appl. Clay Sci. Elsevier B.V.*; 2014;99:220–8.
 19. Baynes A, Green C, Nicol E, Beresford N, Kanda R, Henshaw A, et al. Additional Treatment of Wastewater Reduces Endocrine Disruption in Wild Fish—A Comparative Study of Tertiary and Advanced Treatments. *Environ. Sci. Technol.* 2012 May 15;46(10):5565–73.
 20. Belluati A, Craciun I, Meyer CE, Rigo S, Palivan CG. Enzymatic reactions in polymeric compartments: nanotechnology meets nature. *Curr. Opin. Biotechnol. Elsevier Current Trends*; 2019 Dec 1;60:53–62.
 21. Berhane TM, Levy J, Krekeler MPS, Danielson ND. Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: Effect of granule size, solution chemistry and temperature. *Appl. Clay Sci. Elsevier B.V.*; 2016;132–133:518–27.
 22. Berhane TM, Levy J, Krekeler MPS, Danielson ND. Kinetic sorption of contaminants of emerging concern by a palygorskite-montmorillonite filter medium. *Chemosphere. Elsevier Ltd*; 2017;176:231–42.
 23. Bhatnagar A, Anastopoulos I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere. Elsevier Ltd*; 2017;168:885–902.
 24. Bianchi AE, Fernández M, Pantanetti M, Viña R, Torriani I, Sánchez RMT, et al. ODTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and

- surface charge. *Appl. Clay Sci.* Elsevier B.V.; 2013;83–84:280–5.
25. Brigatti MF, Galan E, Theng BKG. Chapter 2: Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Dev. Clay Sci.* 2006;1:19–86.
 26. Carrizosa MJ, Koskinen WC, Hermosin MC, Cornejo J. Dicamba adsorption–desorption on organoclays. *Appl. Clay Sci.* Elsevier; 2001 May 1;18(5–6):223–31.
 27. De Carvalho Eufrásio Pinto M, Gonçalves RGL, Dos Santos RMM, Araújo EA, Perotti GF, Dos Santos Macedo R, et al. Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: Preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016;225:342–54.
 28. Celis R, Adelino MA, Hermosín MC, Cornejo J. Montmorillonite-chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. *J. Hazard. Mater.* Elsevier B.V.; 2012;209–210:67–76.
 29. Celis R, Cornejo J, Hermosín MC, Koskinen WC. Sorption-Desorption of Atrazine and Simazine by Model Soil Colloidal Components. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1997;61(2):436.
 30. Chávez Lizárraga GA. Nanotecnología una alternativa para el tratamiento de aguas residuales : Avances , Ventajas y Desventajas. *J. Selva Andin. Res. Soc.* 2018;9:52–61.
 31. Chen L, Wang T-J, Wu H-X, Jin Y, Zhang Y, Dou X-M. Optimization of a Fe–Al–Ce nano-adsorbent granulation process that used spray coating in a fluidized bed for fluoride removal from drinking water. *Powder Technol.* Elsevier; 2011 Jan 30;206(3):291–6.
 32. Chen L, Wu P, Chen M, Lai X, Ahmed Z, Zhu N, et al. Preparation and characterization of the eco-friendly chitosan/vermiculite biocomposite with excellent removal capacity for cadmium and lead. *Appl. Clay Sci.* Elsevier; 2018;159(September 2017):74–82.
 33. Djilani C, Zaghdoudi R, Modarressi A, Rogalski M, Djazi F, Lallam A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem. Eng. J.* Elsevier; 2012 May 1;189–190:203–12.
 34. Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *J. Colloid Interface Sci.* Elsevier Inc.; 2010;348(2):585–90.
 35. Durán E, Bueno S, Hermosín MC, Cox L, Gámiz B. Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water. *Sci. Total Environ.* Elsevier B.V.; 2019;672:743–51.
 36. Ebele AJ, Abou-Elwafa Abdallah M, Harrad S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.* Elsevier Ltd; 2017;3(1):1–16.
 37. Elanchezhiyan SS, Meenakshi S. Synthesis and characterization of chitosan/Mg-Al layered

- double hydroxide composite for the removal of oil particles from oil-in-water emulsion. *Int. J. Biol. Macromol.* Elsevier; 2017 Nov 1;104:1586–95.
38. Ernst M, Sachse A, Steinberg CE., Jekel M. Characterization of the DOC in nanofiltration permeates of a tertiary effluent. *Water Res.* Pergamon; 2000 Aug 1;34(11):2879–86.
39. Etcheverry M, Cappa V, Trelles J, Zanini G. Montmorillonite-alginate beads: Natural mineral and biopolymers based sorbent of paraquat herbicides. *J. Environ. Chem. Eng.* Elsevier; 2017;5(6):5868–75.
40. Farshi Azhar F, Olad A, Mirmohseni A. Development of novel hybrid nanocomposites based on natural biodegradable polymer-montmorillonite/polyaniline: Preparation and characterization. *Polym. Bull.* 2014;71(7):1591–610.
41. Fundación Española del Corazón. Beta-bloqueantes [Internet]. [cited 2019 Jul 2]. Available from: <https://fundaciondelcorazon.com/informacion-para-pacientes/tratamientos/betabloqueantes.html>
42. Funk SP, Duffin L, He Y, McMullen C, Sun C, Utting N, et al. Assessment of impacts of diphenyl phosphate on groundwater and near-surface environments: Sorption and toxicity. *J. Contam. Hydrol.* 2019;221(December 2018):50–7.
43. Galimberti M, Cipolletti VR, Coombs M. Applications of Clay–Polymer Nanocomposites. 2nd ed. *Dev. Clay Sci.* Elsevier Ltd.; 2013.
44. Gámiz B, Hermosín MC, Cornejo J, Celis R. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: Characterization and application as a pesticide adsorbent. *Appl. Surf. Sci.* 2015 Mar;332:606–13.
45. Gao J, Yang Q, Ran F, Ma G, Lei Z. Preparation and properties of novel eco-friendly superabsorbent composites based on raw wheat bran and clays. *Appl. Clay Sci.* Elsevier B.V.; 2016;132–133:739–47.
46. Gao P, da Silva EB, Townsend T, Liu X, Ma LQ. Emerging PAHs in urban soils: Concentrations, bioaccessibility, and spatial distribution. *Sci. Total Environ.* Elsevier B.V.; 2019a;670:800–5.
47. Gao X, Xu Y, Ma M, Rao K, Wang Z. Simultaneous passive sampling of hydrophilic and hydrophobic emerging organic contaminants in water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* Elsevier Inc.; 2019b;178(January):25–32.
48. Gatica JM, Vidal H. Non-cordierite clay-based structured materials for environmental applications. *J. Hazard. Mater.* 2010;181(1–3):9–18.
49. Gil M, Soto A, Usma J, Gutiérrez O. Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments. *Prod. + Limpia.* 2012;7(2):52–73.

50. Gu C, Li H, Teppen BJ, Boyd SA. Octachlorodibenzodioxin Formation on Fe(III)-Montmorillonite Clay. *Environ. Sci. Technol.* American Chemical Society; 2008 Jul;42(13):4758–63.
51. Gurunathan T, Mohanty S, Nayak SK. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* Elsevier Ltd; 2015;77:1–25.
52. Hossaini H, Moussavi G, Farrokhi M. The investigation of the LED-activated FeFNS-TiO₂ nanocatalyst for photocatalytic degradation and mineralization of organophosphate pesticides in water. *Water Res.* Pergamon; 2014 Aug 1;59:130–44.
53. Hu B, Luo H. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Appl. Surf. Sci.* North-Holland; 2010 Nov 15;257(3):769–75.
54. Jameson E, Stephenson J, Jones H, Millard A, Kaster A-K, Purdy KJ, et al. Deltaproteobacteria (*Pelobacter*) and *Methanococcoides* are responsible for choline-dependent methanogenesis in a coastal saltmarsh sediment. *ISME J.* Nature Publishing Group; 2019 Feb 11;13(2):277–89.
55. Jiménez C. Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: Productos farmacéuticos. *Rev. Lasallista Investig.* 2011;8(2):143–53.
56. Joseph L, Jun BM, Jang M, Park CM, Muñoz-Senmache JC, Hernández-Maldonado AJ, et al. Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nano-adsorbents: A review. *Chem. Eng. J.* Elsevier; 2019;369(March):928–46.
57. Journal A, Vv P, Vm S. Bionanocomposite : A Review. 2017;5(1):1–3.
58. Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ, Snyder SA. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 2007;41(5):1013–21.
59. Kleinebudde P, Lindner H. Experiments with an instrumented twin-screw extruder using a single-step granulation/extrusion process. *Int. J. Pharm.* Elsevier; 1993 Jun 21;94(1–3):49–58.
60. Kleywegt S, Pileggi V, Yang P, Hao C, Zhao X, Rocks C, et al. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency. *Sci. Total Environ.* Elsevier; 2011 Mar 15;409(8):1481–8.
61. Kohay H, Izbicki A, Mishael YG. Developing Polycation-Clay Sorbents for Efficient Filtration of Diclofenac: Effect of Dissolved Organic Matter and Comparison to Activated Carbon.

- Environ. Sci. Technol. 2015;49(15):9280–8.
62. Koriche Y, Darder M, Aranda P, Semsari S, Ruiz-Hitzky E. Bionanocomposites based on layered silicates and cationic starch as eco-friendly adsorbents for hexavalent chromium removal. *Dalt. Trans.* 2014;43(27):10512–20.
63. Kotal M, Bhowmick AK. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd*; 2015;51:127–87.
64. Krawczyk S, Gdaniec M. Polymorph β of 1 *H* -benzotriazole. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 2005 Sep 15;61(9):o2967–9.
65. KRISHNANI K, MENG X, CHRISTODOULATOS C, BODDU V. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater.* 2008 May 30;153(3):1222–34.
66. Lagaly G. Pesticide–clay interactions and formulations. *Appl. Clay Sci. Elsevier*; 2001 May 1;18(5–6):205–9.
67. Laird DA. Interactions Between Atrazine and Smectite Surfaces. 1996. p. 86–100.
68. Land C, Sa GO. Sorption and Degradation of Estrogen-Like-Endocrine Disrupting Chemicals in Soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 2005;24(10):2640–5.
69. Lee JW, Lee HK, Moon HB. Contamination and spatial distribution of parabens, their metabolites and antimicrobials in sediment from Korean coastal waters. *Ecotoxicol. Environ. Saf. Elsevier Inc.*; 2019;180(March):185–91.
70. Lee SM, Tiwari D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Appl. Clay Sci.* 2012. p. 84–102.
71. Li H, Zhang D, Han X, Xing B. Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chemosphere. Pergamon*; 2014 Jan 1;95:150–5.
72. Li P, Khan MA, Xia M, Lei W, Zhu S, Wang F. Efficient preparation and molecular dynamic (MD) simulations of Gemini surfactant modified layered montmorillonite to potentially remove emerging organic contaminants from wastewater. *Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.*; 2019;45(8):10782–91.
73. Lima DR, Gomes AA, Lima EC, Umpierrez CS, Thue PS, Panzenhagen JCP, et al. Evaluation of efficiency and selectivity in the sorption process assisted by chemometric approaches : Removal of emerging contaminants from water. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2019;218:366–73.
74. Lingya M, Qingze C, Jianxi Z, Yunfei X, Hongping H, Runliang Z, et al. Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems. *Chem. Eng. J. Elsevier*; 2016 Jan 1;283:880–8.

75. Liu Y, Gao P, Su J, da Silva EB, de Oliveira LM, Townsend T, et al. Emerging and legacy PAHs in urban soils of two Florida cities: Background concentrations, distribution, and sources. *Chemosphere*. Elsevier B.V.; 2019;685:463–70.
76. Liu Y, Lu X, Wu F, Deng N. Adsorption and photooxidation of pharmaceuticals and personal care products on clay minerals. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2011;104(1):61–73.
77. Liyanapatirana C, Gwaltney SR, Xia K. Transformation of Triclosan by Fe(III)-Saturated Montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* American Chemical Society; 2010 Jan 15;44(2):668–74.
78. Di Lorenzo T, Cifoni M, Fiasca B, Di Cioccio A, Galassi DMP. Ecological risk assessment of pesticide mixtures in the alluvial aquifers of central Italy: Toward more realistic scenarios for risk mitigation. *Sci. Total Environ.* 2018;644:161–72.
79. Lu J, Huang Q, Mao L. Removal of acetaminophen using enzyme-mediated oxidative coupling processes: I. Reaction rates and pathways. *Environ. Sci. Technol.* 2009;43(18):7062–7067.
80. Luo C, Yang Q, Lin X, Qi C, Li G. Preparation and drug release property of tanshinone IIA loaded chitosan-montmorillonite microspheres. *Int. J. Biol. Macromol.* Elsevier B.V.; 2019;125:721–9.
81. Luo Y, Guo W, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Zhang J, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2014;473–474(March 2019):619–41.
82. Macheca A, Gnanasekaran D, Focke WW. Surfactant-free dimer fatty acid polyamide/montmorillonite bio-nanocomposites. *Colloid Polym. Sci.* 2014;292(3):292–669.
83. Mahmoodi NM, Arami M, Limaee NY, Gharanjig K. Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania. *J. Hazard. Mater.* Elsevier; 2007 Jun 25;145(1–2):65–71.
84. Mallakpour S, Dinari M. Novel bionanocomposites of poly(vinyl alcohol) and modified chiral layered double hydroxides: Synthesis, properties and a morphological study. *Prog. Org. Coatings.* Elsevier B.V.; 2014;77(3):583–9.
85. del Mar Orta M, Martín J, Medina-Carrasco S, Santos JL, Aparicio I, Alonso E. Adsorption of propranolol onto montmorillonite: Kinetic, isotherm and pH studies. *Appl. Clay Sci.* Elsevier; 2019 Jun 1;173:107–14.
86. Martín J, Orta M del M, Medina-Carrasco S, Santos JL, Aparicio I, Alonso E. Removal of priority and emerging pollutants from aqueous media by adsorption onto synthetic

- organo-functionalized high-charge swelling micas. *Environ. Res. Elsevier Inc.*; 2018;164(January):488–94.
87. Martínez DR, Carbajal GG. Hidróxidos dobles laminares: Arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Av. en Quim.* 2012;7(1):87–99.
88. Martins BF, de Toledo PVO, Petri DFS. Hydroxypropyl methylcellulose based aerogels: Synthesis, characterization and application as adsorbents for wastewater pollutants. *Carbohydr. Polym. Elsevier*; 2017 Jan 2;155:173–81.
89. McCance W, Jones OAH, Edwards M, Surapaneni A, Chadalavada S, Currell M. Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. *Water Res. Elsevier Ltd*; 2018;146:118–33.
90. Mendoza, G RJ. La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Fac. Latinoam. Ciencias Soc.* 2007;14:161–86.
91. Naidu R, Arias Espana VA, Liu Y, Jit J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere. Elsevier Ltd*; 2016;154:350–7.
92. Neppalli R, Causin V, Marega C, Modesti M, Adhikari R, Scholtyssek S, et al. The effect of different clays on the structure, morphology and degradation behavior of poly(lactic acid). *Appl. Clay Sci. Elsevier*; 2014 Jan 1;87:278–84.
93. Nevskaja DM, Guerrero-Ruiz A. Comparative Study of the Adsorption from Aqueous Solutions and the Desorption of Phenol and Nonylphenol Substrates on Activated Carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 2001 Feb;234(2):316–21.
94. Nogués I Solán X. Inhibidores de la aromatasa y osteoporosis. *Rev. Española Enfermedades Metabólicas Óseas. Elsevier*; 2006 Jun 1;15(3):55–6.
95. Ojijo V, Sinha Ray S. Processing strategies in bionanocomposites. *Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd*; 2013;38(10–11):1543–89.
96. Organización Mundial de la Salud. Guías para la calidad del agua potable (Introducción). *Organ. Mund. la Salud.* 2014;11–26.
97. Organización Mundial de la Salud. OMS | Agua, saneamiento e higiene. WHO. World Health Organization; 2017;
98. Organización Mundial de la Salud. Calidad del agua de consumo humano. 2018.
99. Orta M del M, Flores FM, Morantes CF, Curutchet G, Torres Sánchez RM. Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and –montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations. Preliminary study of pyrimethanil adsorption. *Mater. Chem. Phys. Elsevier*; 2019;223(August 2018):325–35.

100. Orta M del M, Martín J, Medina-Carrasco S, Santos JL, Aparicio I, Alonso E. Novel synthetic clays for the adsorption of surfactants from aqueous media. *J. Environ. Manage.* Elsevier Ltd; 2018;206:357–63.
101. Padilla-Ortega E, Darder M, Aranda P, Figueredo Gouveia R, Leyva-Ramos R, Ruiz-Hitzky E. Ultrasound assisted preparation of chitosan–vermiculite bionanocomposite foams for cadmium uptake. *Appl. Clay Sci.* Elsevier B.V.; 2016;130:40–9.
102. Pal A, Gin KYH, Lin AYC, Reinhard M. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.* Elsevier B.V.; 2010;408(24):6062–9.
103. Pan B, Lin D, Mashayekhi H, Xing B. Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 α -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* American Chemical Society; 2008 Aug;42(15):5480–5.
104. Park Y, Ayoko GA, Frost RL. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.* Academic Press; 2011 Feb 1;354(1):292–305.
105. Pavel OD, Bîrjega R, Che M, Costentin G, Angelescu E, Șerban S. The activity of Mg/Al reconstructed hydrotalcites by “memory effect” in the cyanoethylation reaction. *Catal. Commun.* 2008 Jun;9(10):1974–8.
106. Peteffi GP, Fleck JD, Kael IM, Rosa DC, Antunes M V., Linden R. Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin - Rio Grande do Sul - Brazil. *Brazilian J. Biol.* 2018;79(4):712–21.
107. Polubesova T, Eldad S, Chefetz B. Adsorption And Oxidative Transformation Of Phenolic Acids By Fe(III)-Montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* American Chemical Society; 2010 Jun;44(11):4203–9.
108. PubChem. Trimetilamina - SUBSTANCE RECORD [Internet]. [cited 2019a Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/318692928#section=2D-Structure>
109. PubChem. 5-Metil-1H-benzotriazol / COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019b Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8705>
110. PubChem. 1 - Hydroxybenzotriazole / COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019c Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Hydroxybenzotriazole>
111. PubChem. DICHLORODYPHENILTRICLOROETHANE (DDT) | C₁₄H₉Cl₅ - COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019d Jul 3]. Available from:

- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/20328>
112. PubChem. Dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) | C₁₄H₈Cl₄ - COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019e Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3035>
 113. PubChem. Dichlorodiphenyldichloroethane (DDD) | C₁₄H₁₀Cl₄ - COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019f Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6294>
 114. PubChem. Glyphosate | C₃H₈NO₅P - COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019g Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3496>
 115. PubChem. Diphenyl Phosphate (DPP) | C₁₂H₁₁O₄P - COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019h Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13282>
 116. PubChem. 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPC) | C₂₀H₂₇O₄P - COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019i Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14716>
 117. PubChem. Decabromodiphenyl ethane (DBDFE) [Internet]. [cited 2019j Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/135197855>
 118. PubChem. Tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP) | C₉H₁₈Cl₃O₄P - COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019k Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26176>
 119. PubChem. tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) | C₆H₁₂Cl₃O₄P - COMPOUND SUMMARY [Internet]. [cited 2019l Jul 3]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8295>
 120. Qin C, Troya D, Shang C, Hildreth S, Helm R, Xia K. Surface catalyzed oxidative oligomerization of 17 β -estradiol by Fe³⁺-saturated montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* 2015;49(2):956–64.
 121. Quesada HB, Baptista ATA, Cusioli LF, Seibert D, de Oliveira Bezerra C, Bergamasco R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere.* 2019;222:766–80.
 122. Ramprasad C, Philip L. Sorption of surfactants and personal care products in Indian soils. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* Springer Berlin Heidelberg; 2017;14(4):853–66.
 123. Redding AZ, Burns SE, Upson RT, Anderson EF. Organoclay sorption of benzene as a function of total organic carbon content. *J. Colloid Interface Sci.* 2002;250(1):261–4.
 124. Rigobello ES, Dantas ADB, Di Bernardo L, Vieira EM. Removal of diclofenac by

- conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. *Chemosphere*. Pergamon; 2013 Jun 1;92(2):184–91.
125. Ruiz-Hitzky E, Darder M, Fernandes FM, Wicklein B, Alcântara ACS, Aranda P. Fibrous clays based bionanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* Elsevier Ltd; 2013;38(10–11):1392–414.
126. Ryoo KS, Jung SY, Sim H, Choi J-H. Comparative Study on Adsorptive Characteristics of Diazinon in Water by Various Adsorbents. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2013 Sep 20;34(9):2753–9.
127. S N, Joseph S. Effect of unmodified and modified montmorillonite on the properties of PCL based ultrafiltration membrane for water treatment applications. *J. Water Process Eng.* 2018;21(July 2017):61–8.
128. Sánchez-Martín MJ, Dorado MC, del Hoyo C, Rodríguez-Cruz MS. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazard. Mater.* 2008;150(1):115–23.
129. Shabtai IA, Mishael YG. Catalytic polymer-clay composite for enhanced removal and degradation of diazinon. *J. Hazard. Mater.* Elsevier B.V.; 2017;335:135–42.
130. Shabtai IA, Mishael YG. Polyclodextrin-Clay Composites: Regenerable Dual-Site Sorbents for Bisphenol A Removal from Treated Wastewater. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* American Chemical Society; 2018;10(32):27088–97.
131. Shareef A, Angove MJ, Wells JD, Johnson BB. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethynylestradiol and estrone to mineral surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 2006;297(1):62–9.
132. Sharma PK, Wankat PC. Solvent Recovery by Steamless Temperature Swing Carbon Adsorption Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* American Chemical Society; 2010 Nov 17;49(22):11602–13.
133. Sharma S, Komarneni S. Synthesis and characterization of synthetic mica-bionanocomposites. *Appl. Clay Sci.* Elsevier B.V.; 2009;42(3–4):553–8.
134. Shemer H, Linden KG. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. *J. Hazard. Mater.* Elsevier; 2006 Aug 25;136(3):553–9.
135. Shen M, Ge J, Lam JCW, Zhu M, Li J, Zeng L. Occurrence of two novel triazine-based flame retardants in an E-waste recycling area in South China: Implication for human exposure. *Sci. Total Environ.* Elsevier B.V.; 2019;683:249–57.
136. Starling MCV, Amorim CC, Leão MMD. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *J. Hazard.*

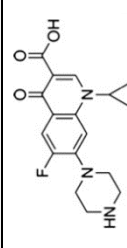
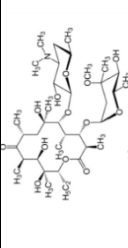
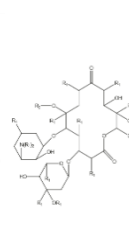
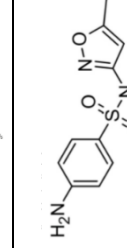
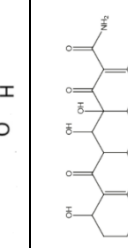
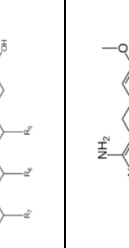
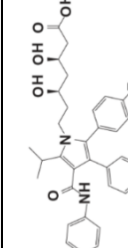
- Mater. Elsevier; 2019;372(October 2017):17–36.
137. Styszko K, Nosek K, Motak M, Bester K. Preliminary selection of clay minerals for the removal of pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan in acidic and neutral aqueous solutions. *Comptes Rendus Chim. Academie des sciences*; 2015;18(10):1134–42.
 138. Sulaiman S, Khamis M, Nir S, Lelario F, Scrano L, Bufo SA, et al. Stability and removal of atorvastatin, rosuvastatin and simvastatin from wastewater. *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 2015;36(24):3232–42.
 139. Sun J, Luo Q, Wang D, Wang Z. Occurrences of pharmaceuticals in drinking water sources of major river watersheds, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf. Academic Press*; 2015 Jul 1;117:132–40.
 140. Sun K, Jin J, Gao B, Zhang Z, Wang Z, Pan Z, et al. Sorption of 17 α -ethinyl estradiol, bisphenol A and phenanthrene to different size fractions of soil and sediment. *Chemosphere. Elsevier Ltd*; 2012;88(5):577–83.
 141. Swain SK, Barik S, Pradhan GC, Behera L. Delamination of Mg-Al Layered Double Hydroxide on Starch: Change in Structural and Thermal Properties. *Polym. - Plast. Technol. Eng. Taylor & Francis*; 2018;57(15):1585–91.
 142. Tong F, Gu X, Gu C, Ji R, Tan Y, Xie J. Insights into tetrabromobisphenol A adsorption onto soils: Effects of soil components and environmental factors. *Sci. Total Environ. Elsevier B.V.*; 2015;536:582–8.
 143. Topcu C, Caglar B, Onder A, Coldur F, Caglar S, Guner EK, et al. Structural characterization of chitosan-smectite nanocomposite and its application in the development of a novel potentiometric monohydrogen phosphate-selective sensor. *Mater. Res. Bull. Elsevier*; 2018;98(September 2017):288–99.
 144. Tran NH, Reinhard M, Gin KYH. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res. Elsevier Ltd*; 2018;133:182–207.
 145. Tran VS, Ngo HH, Guo W, Zhang J, Liang S, Ton-That C, et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresour. Technol. Elsevier Ltd*; 2015;182:353–63.
 146. Undabeytia T, Posada R, Nir S, Galindo I, Laiz L, Saiz-Jimenez C, et al. Removal of waterborne microorganisms by filtration using clay-polymer complexes. *J. Hazard. Mater. Elsevier B.V.*; 2014;279:190–6.
 147. Ünlü CH, Günister E, Atici O. Effect of acidity on xylan-montmorillonite bionanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* 2012;136(2–3):653–60.

148. Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.* American Chemical Society; 1993 Dec;5(12):1694–6.
149. Voisin H, Aimé C, Coradin T. Understanding and Tuning Bioinorganic Interfaces for the Design of Bionanocomposites. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015;2015(27):4463–80.
150. Wang KH, Choi MH, Koo CM, Choi YS, Chung IJ. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer (Guildf).* 2001;42:9819–26.
151. Wang L, Yu G, Li J, Feng Y, Peng Y, Zhao X, et al. Stretchable hydrophobic modified alginate double-network nanocomposite hydrogels for sustained release of water-insoluble pesticides. *J. Clean. Prod. Elsevier Ltd*; 2019a;226:122–32.
152. Wang Y, Connor DO, Shen Z, Lo IMC, Tsang DCW, Pehkonen S, et al. Green synthesis of nanoparticles for the remediation of contaminated waters and soils : Constituents , synthesizing methods , and in fl uencing factors. *J. Clean. Prod. Elsevier Ltd*; 2019b;226:540–9.
153. Wang Y, Liu J, Kang D, Wu C, Wu Y. Removal of pharmaceuticals and personal care products from wastewater using algae-based technologies: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol. Springer Netherlands*; 2017;16(4):717–35.
154. Wang ZM, Ooga H, Hirotsu T, Wang WL, Wu QY, Hu HY. Matrix-enhanced adsorption removal of trace BPA by controlling the interlayer hydrophobic environment of montmorillonite. *Appl. Clay Sci. Elsevier B.V.*; 2015;104:81–7.
155. Wei Z, Li W, Zhao D, Seo Y, Spinney R, Dionysiou DD, et al. Electrophilicity index as a critical indicator for the biodegradation of the pharmaceuticals in aerobic activated sludge processes. *Water Res. Elsevier Ltd*; 2019;160:10–7.
156. Xu J, Wang L, Zhu Y. Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption. *Langmuir. American Chemical Society*; 2012 Jun 5;28(22):8418–25.
157. Xu J, Wu L, Chang AC. Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils. *Chemosphere. Elsevier Ltd*; 2009;77(10):1299–305.
158. Yan Z, Zhu B, Yu J, Xu Z. Effect of calcination on adsorption performance of Mg–Al layered double hydroxide prepared by a water-in-oil microemulsion method. *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry*; 2016 May 18;6(55):50128–37.
159. Yang Y, Ok YS, Kim KH, Kwon EE, Tsang YF. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ. Elsevier B.V.*; 2017;596–597:303–20.

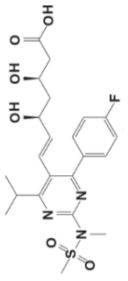
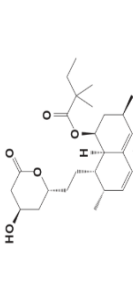
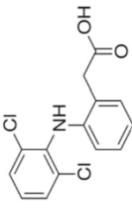
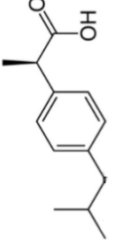
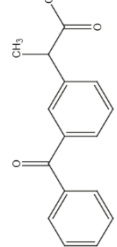
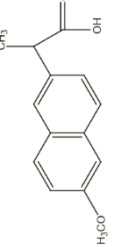
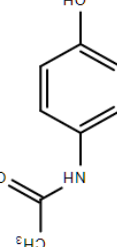
160. Yao H Bin, Tan ZH, Fang HY, Yu SH. Artificial nacre-like bionanocomposite films from the self-assembly of chitosan-montmorillonite hybrid building blocks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2010;49(52):10127–31.
161. Youssef AM, El-Sayed SM. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. *Carbohydr. Polym.* 2018. p. 19–27.
162. Yu Z, Peldszus S, Huck PM. Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon. *Water Res. Pergamon*; 2008 Jun 1;42(12):2873–82.
163. Yuan P, Tan D, Annabi-Bergaya F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Appl. Clay Sci. Elsevier*; 2015 Aug 1;112–113:75–93.
164. Zadaka D, Mishael Y, Polubesova T, Serban C, Nir S. Modified silicates and porous glass as adsorbents for removal of organic pollutants from water and comparison with activated carbons. *Appl. Clay Sci.* 2007 Apr;36(1–3):174–81.
165. Zadaka D, Nir S, Radian A, Mishael YG. Atrazine removal from water by polycation–clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon. *Water Res. Pergamon*; 2009 Feb 1;43(3):677–83.
166. Zafar R, Zia KM, Tabasum S, Jabeen F, Noreen A, Zuber M. Polysaccharide based bionanocomposites, properties and applications: A review. *Int. J. Biol. Macromol. Elsevier B.V.*; 2016;92:1012–24.
167. Zamorani E, Brambilla G, Serrini G, Toussaint N, Cazzaniga E. Particle fabrication by chemical processing for hazardous waste management. *Cem. Concr. Res. Pergamon*; 1992 Mar 1;22(2–3):331–8.
168. Zawarh MF, Khattab RM, Saad EM, Gado RA. Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. Elsevier B.V.*; 2014;122:616–23.
169. Zhang Y, Hou Y, Chen F, Xiao Z, Zhang J, Hu X. The degradation of chlorpyrifos and diazinon in aqueous solution by ultrasonic irradiation: Effect of parameters and degradation pathway. *Chemosphere.* 2011 Feb;82(8):1109–15.
170. Zhou M, Gao M, Kong QM, Zhu PX. High-performance starch/clay bionanocomposite for textile warp sizing. *Polym. Compos.* 2018;39:E441–7.
171. Zhu L, Wang L, Xu Y. Chitosan and surfactant co-modified montmorillonite: A multifunctional adsorbent for contaminant removal. *Appl. Clay Sci.* 2017;146(August 2016):35–42.

7. ANEXOS

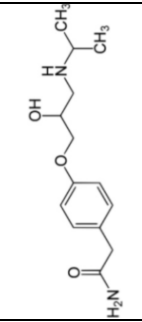
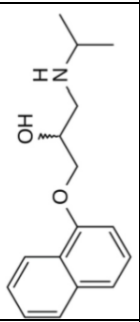
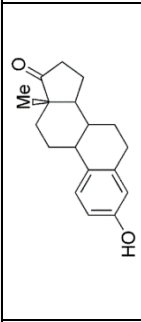
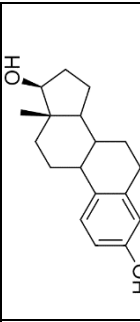
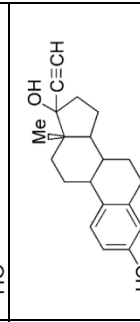
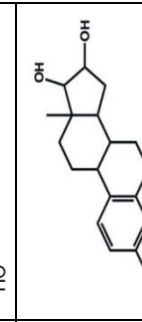
7.1 ANEXO 1: CLASIFICACIÓN CONTAMINANTES EMERGENTES

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFECTO PERJUICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>
<u>PRODUCTOS FARMACÉUTICOS</u>	ANTIBIÓTICOS				
	Ciprofloxacino (CPX)		En General: - Inhibidores y biocidas frente a microorganismos patógenos. - Promotores del crecimiento (industria alimentaria). - Corrales de engorde (fines veterinarios).	En General: - Toxicidad en algas y bacterias.	(Liu et al., 2011; Gil et al., 2012; Berhane et al., 2016; Berhane et al., 2017; Ashiq et al., 2019; Starling et al., 2019).
	Eritromicina				(Sulfametoxazol): (Quesada et al., 2019)
	Macrólidos				(CPX): (Berhane et al., 2016)
	Sulfametoxazol			Específico: (CPX): suprimir actividades microbianas; obstaculizar funciones vitales en ecosistemas microbianos.	
	Tetraciclinas (TC)				
	Trimetoprima				
ESTATINAS					
Atorvastatina		En General: - Disminuyen niveles de	En General: - EDC	(Sulaiman et al., 2015; (Quesada et al., 2019)	

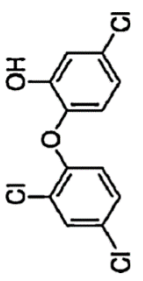
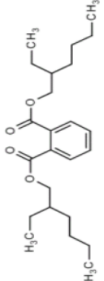
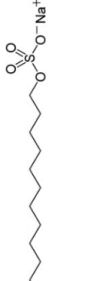
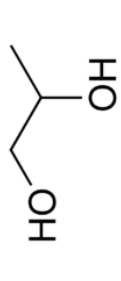
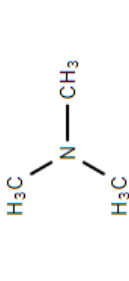

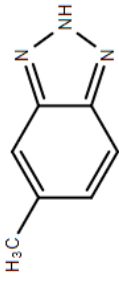
MÉTODOS DE ELIMINACIÓN: CPX (Véase página 48); TC (Véanse páginas 49 y 50)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFEECTO PERJUICICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	
	Rosuvastatina		Colesterol en Sangre. - Inhiben la HMG-CoA reductasa .	- Interfieren sobre las hormonas naturales en seres humanos y organismos acuáticos.	(Sulaiman et al., 2015; Quesada et al., 2019)	
	Simvastatina					
ANALGÉSICOS / ANTIINFLAMATORIOS						
<u>PRODUCTOS FRMACÉUTICOS</u>	Diclofenaco (DCF)		En General: - Suprimir o aliviar el dolor. - Evitar o disminuir la inflamación de los tejidos.	Específico: (DCF): rotura estructural de riñón e intestino en peces; modificación de genes que controlan metabolismo. (DCF, paracetamol): afectan a los tejidos de las branquias de los peces; afecto tóxico en ecosistemas acuáticos.	(Gil et al., 2012) (DCF): (Pal et al., 2010; Quesada et al., 2019) (IBU): (Starling et al. 2019) (Naproxeno): (Quesada et al., 2019) (Paracetamol): (Pal et al., 2010)	
	Ibuprofeno (IBU)					
	Ketoprofeno (KET)					
	Naproxeno					
	Paracetamol					

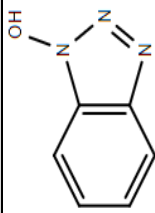



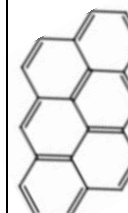

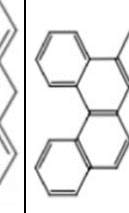
MÉTODOS DE ELIMINACIÓN: DCF (Véanse páginas 47, 48, 49 y 50); KET y IBU (Véase página 48); Paracetamol (Véanse páginas 49 y 50)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFEECTO PERJUICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>
β - BLOQUEANTES					
	Atenolol		<i>En General:</i> - Bloqueador del receptor β – adrenérgico. - Disminuye frecuencia	<i>En General:</i> - Pueden llegar al SH a través de la cadena trófica.	(Starling et al., 2019; Fundación Española del Corazón)
	Propranolol				
HORMONAS ESTEROIDEAS					
	Estrona (E1)		<i>En General:</i> - Amplio uso como medicamento o anticoncepc-tivo.	<i>En General:</i> - Disruptor endocrino.	(Gil et al., 2012; Aftafa et al., 2014; Nogués I Solán, 2006; Quesada et al., 2019; Starling et al., 2019)
	17 – β – estradiol sintético (E2)		Importancia en el ciclo de celo y función primaria de la hormona sexual femenina.	<i>Específico:</i> (EE2): Feminización de peces machos e inmaduros sexualmente; disminuye fertilidad de la vida silvestre; hermafroditismo; toxicidad en ecosistemas acuáticos.	(E2, EE2): (Ebele et al., 2017)
	17 –α –etinil - estradiol (EE2)				
	Estriol (E3)				

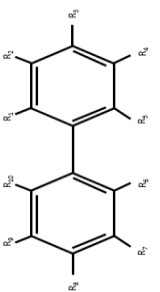
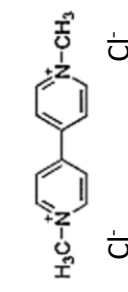
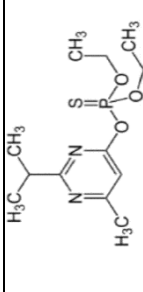
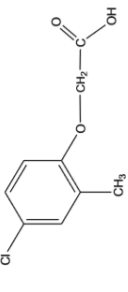
MÉTODOS DE ELIMINACIÓN: Propranolol (Véanse páginas 49 y 50); E1, E2, E3 y EE2 (Véanse páginas 50, 51 y 52)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFEECTO PERJUDICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>
<u>PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL</u>	<i>Triclosan</i>		Champús, cremas dérmicas, jabones y pastas. Fragancias agentes de limpieza y personal.	<i>En General:</i> - Causan problemas de salud. <i>Específico:</i> (Triclosan): degrada y da lugar a dioxinas.	(Gil et al., 2012; Lee et al., 2019) (Triclosan): (De Carval-ho Eufrásio Pinto et al., 2016; Etcheverry et al., 2017; Tran et al., 2018; Lee et al., 2019)
	<i>Almizcles policíclicos</i>				
	<i>Dodecilsulfato de sodio (SDS)</i>		Dispersante en detergentes.	<i>En General:</i> - Generan espumas. - Disminución tensión superficial en agua.	(Ramprasad and Philip, 2017) (PG): (Belluati et al., 2019) (Trimetilamina): (Jameson et al., 2019; PubChem)
	<i>Propilenglicol (PG)</i>		Anticoagulante en cosméticos, jabón y champús.	- Daños graves en SH (irritación y edema dérmico y efectos renales). - Toxicidad y carcinogénesis.	
	<i>Trimetilamina (TMA)</i>		Ingrediente en cosmética.		
COMPUESTOS ORGÁNICOS					
<u>PRODUCTOS QUÍMICOS</u>	<i>1H – benzotriazol (BTA)</i>		<i>En General:</i> - Aditivo industrial. - Inhibir corrosión. - detergentes	<i>En General:</i> - Riesgo potencial en organismo acuáticos (animales macro - invertebrados).	(Li et al., 2019) (Estructuras): (Krawczyk and Gdaniec, 2005; PubChem)
	<i>5-metil-1H-benzotriazol (TTA)</i>				

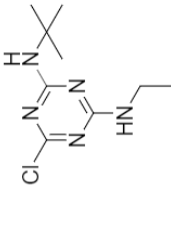
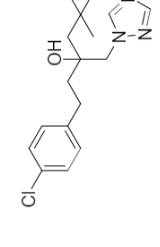
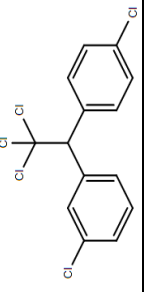
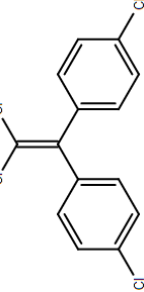
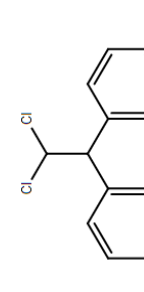
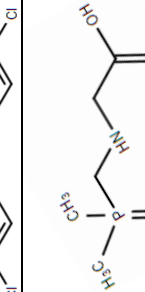
MÉTODOS DE ELIMINACIÓN: Triclosan (Véase página 53); **En General (Productos Químicos)** (Véase página 51); **BTA y TTA** (Véase páginas 53 Y 54)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFEECTO PERJUICICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>
	1- Hidroxibenzotriazol ol (HOBT)		- Líquido de enfriamiento e hidráulico .	- Daños fisiológicos SH (cadena alimentaria).	(Li et al., 2019) (Estructura): (PubChem)
CONTAMINANTES ORGÁNICOS ESPECÍFICOS					
<u>PRODUCTOS QUÍMICOS</u>	HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAP)				
	<i>Dibenzo [a,e] Pireno (DeP)</i>		<i>En General:</i> - Son liberadas en incendios agrícolas. - Presentes en la combustión de fósiles.	<i>En General:</i> - Mutagenicidad, carcinogenicidad, teratogenicidad. - Contaminación de suelos. - Elevada volatilidad, permitiéndoles transportarse a diferentes lugares.	(Tran et al., 2015; Liu et al., 2019; Gao et al., 2019; Starling et al., 2019)
	<i>Dibenzo [a,i] pireno (DiP)</i>				
	<i>Dibenzo [a,h] pireno (DhP)</i>				
	<i>Antantreno (AN)</i>				
	<i>7H - Benzo [c] fluoreno (BcF)</i>				
	<i>Dibenzo [a, l] pireno (DlP)</i>				

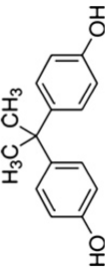
MÉTODOS DE ELIMINACIÓN: En General (Productos Químicos) (Véase página 52); **HOBT** (Véanse páginas 53 y 54)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFEECTO PERJUDICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>
PRODUCTOS ORGÁNICOS HIDRÓFOBOS (HOC)					
	Bifenilos policlorados (PCB)	 <p>VÉASE ANEXO 4</p>	Fines industriales; fluidos en circuitos eléctricos.	Resistencia a la degradación (más tiempo en MA); pasan al tejido graso por su rápida absorción en intestino; contaminan agua, suelo y aire.	(Barreca et al., 2014; Tran et al., 2015; Etcheverry et al., 2017; Starling et al., 2019)
PRODUCTOS QUÍMICOS AGRÍCOLAS					
PRODUCTOS QUÍMICOS	HERBICIDA	Dicloruro de paraquat (PQ)		Minimizar pérdida de productividad en cultivos.	(Tran et al., 2015; Etcheverry et al., 2017)
	PESTICIDAS	Diazinon		Control plagas en suelos y follajes; cultivo ornamental	(Shabtai and Mishael, 2017)
		MCPA		En General: - Minimizar pérdida de	En general: - Gran cantidad de desechos.

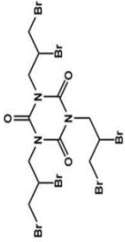
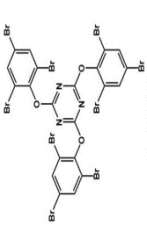
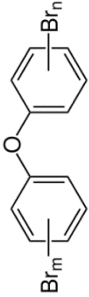
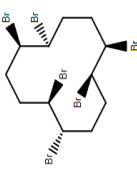
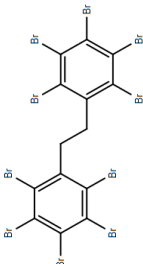
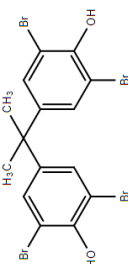
MÉTODOS DE ELIMINACIÓN: En General (*Productos Químicos*) (Véase página 52); En General (*Pesticidas*) (Véase página 44); PQ (Véase página 43); Diazinon (Véanse páginas 46 y 47); MCPA (Véanse páginas 44 y 45)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFEECTO PERJUICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>		
<u>PRODUCTOS QUÍMICOS</u>	<i>Terbutilazina</i>		productividad de cultivos. <i>Específico:</i> (Terbuconazol): agente biocida .	- Rápida evaporación, lixiviación y deposición, aumentando sus concentraciones en el MA.	(Etcheverry et al., 2017; Durán et al., 2019; Starling et al., 2019; Wang et al., 2019)		
		<i>Terbuconazol</i>					
	<i>PLAGUICIDAS</i>	<i>DDT</i>		<i>En General:</i> - Prevenir, destruir, repeler o mitigar plagas. <i>Específico:</i> (DDT): control de enfermedades (malaria y fiebre amarilla). (DDE, DDD): son metabolitos del DDT).	En General: - Elevada toxicidad. - Aumenta su persistencia en el MA	(Lee et al., 2019) (DDT, DDE, DDD): (Starling et al., 2019) (Glifosato): (Gil et al., 2012) (Estructuras): (PubChem) (PubChem) (PubChem) (PubChem)	
		<i>DDE</i>					
		<i>DDD</i>					
		<i>Glifosato</i>					Da lugar a amonio metilfosfonio (AMPA); problemas salud SH.

MÉTODOS DE ELIMINACIÓN: En General (*Productos Químicos*) (Véase página 52); Terbutilazina y Terbuconazol (Véanse páginas 44 y 45)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFEECTO PERJUDICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>
PRODUCTOS QUÍMICOS INDUSTRIALES					
<u>PRODUCTOS QUÍMICOS</u>	Bisfenol A (BPA)		Síntesis de epoxi y policarbonatos; monóxidos básicos; latas de alimentación; recubrimientos de laca; resinas de fenol.	Interferencia en sistema reproductor femenino y masculino: anomalías, infertilidad, precocidad sexual.	(Dong et al., 2010; Wang et al., 2015; Berhane et al., 2016; Bhatnagar and Anastopoulos, 2017; Berhane et al., 2017; Peteffi et al., 2018; Shabtai and Mishael, 2018)
	FOSFATOS DE ARILO				
	Fosfato de difenilo (DPP)	VÉASE ANEXO 5	En General: - Fabricación de retardantes de llamas, plastificantes y fluidos hidráulicos.	En General: - Potencial tóxico sobre el medio ambiente.	(Funk et al., 2019)
<u>RETARDANTES DE LLAMAS</u>	Fosfato de trifenilo (TPP)	VÉASE ANEXO 5	- Los estudios de toxicidad están limitados.	(Estructuras): (PubChem) (PubChem)	
	Fosfato de difenilo 2-etilhexilo (EHDPC)	VÉASE ANEXO 5			

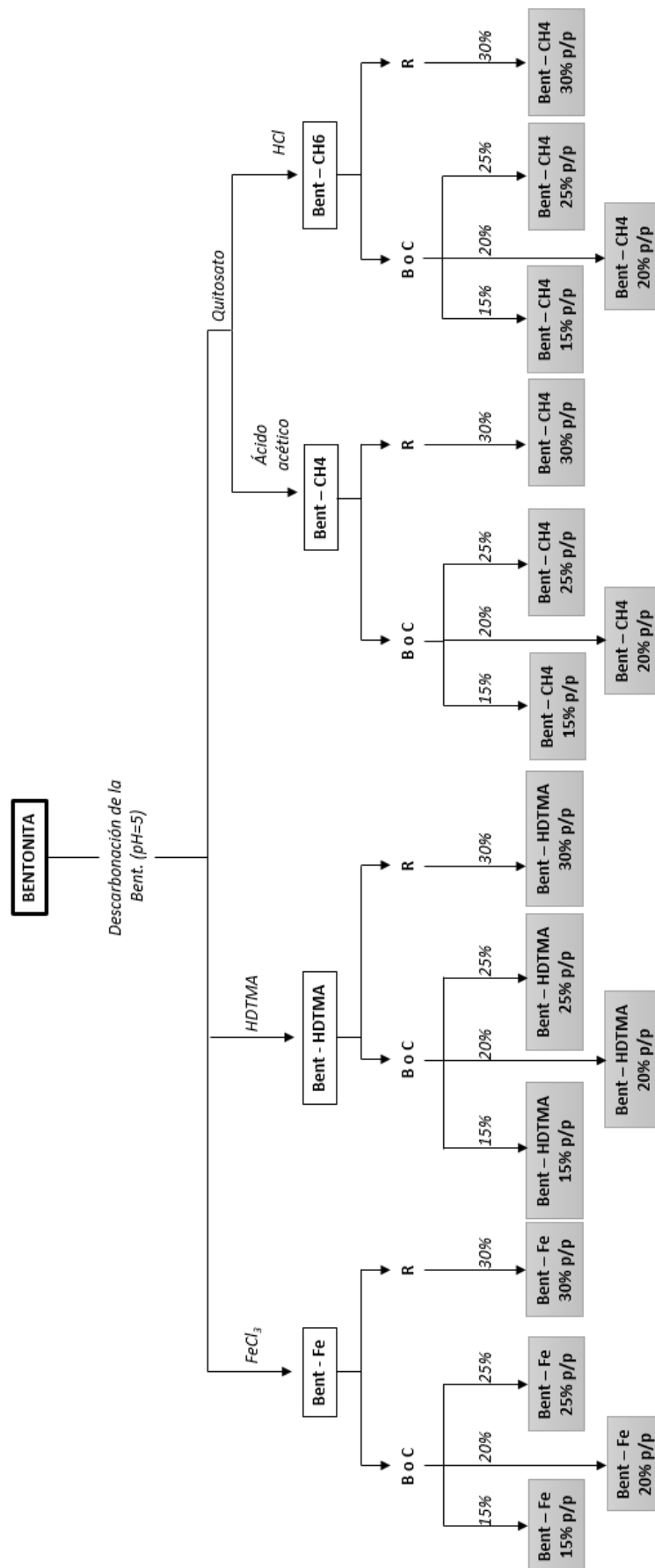
MÉTODOS DE ELIMINACIÓN: En General (*Productos Químicos*) (Véase página 52); **BPA** (Véase páginas 54 y 55)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFFECTO PERJUICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>
COMPUESTOS BROMADOS					
	TDBP - TAZTO		<i>En General:</i> - Agregados en plásticos, textiles y equipos electrónicos.	<i>En General:</i> - Acumulación en biota, sedimento y suelos. <i>Específico:</i> (TDBP-TAZTO): toxicidad endocrina y neurotoxicidad animal	(Shen et al., 2019)
	TTBT - TAZ				
RETARDANTE DE LLAMAS	PBDES		<i>En General:</i> - Incorporados en plásticos, textiles y circuitos electrónicos.	<i>En General:</i> - Toxicidad en el comportamiento neurológico. - Disruptor endocrino.	(Gil et al., 2012; PubChem)
	HBBD				
	DBDFE				
	TBBPA		En equipos electrónicos y electrónicos.	Disruptor endocrino.	(Tong et al., 2015)

<u>CONTAMINANTE EMERGENTE</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTRUCTURA</u>	<u>UTILIDAD</u>	<u>EFFECTO PERJUDICIAL</u>	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>
<u>RETARDANTES DE LLAMAS</u>	TCPP	VÉASE ANEXO 5	<i>En General:</i> - Incorporados en plásticos, textiles y circuitos electrónicos.	<i>En General:</i> - Toxicidad en el comportamiento neurológico. - Disruptor endocrino.	<i>(Gil et al., 2012)</i> <i>(PubChem)</i> <i>(PubChem)</i>
	TCEP	VÉASE ANEXO 5			

ORGANOFOSFATOS

7.2. ANEXO 2: TÉCNICA DE GRANULACIÓN EN MINERAL DE ARCILLA.



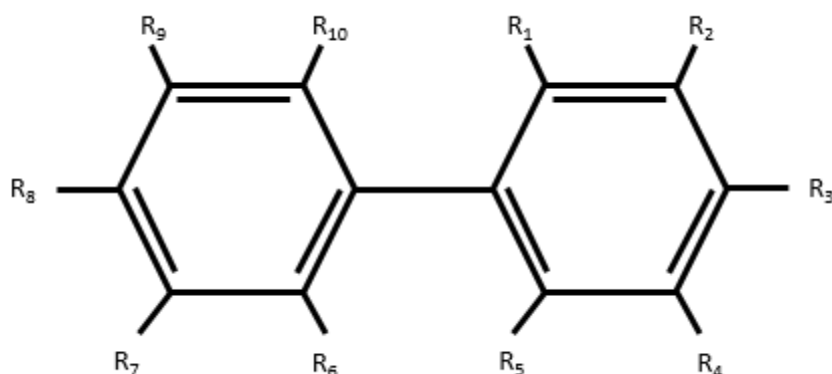
7.3. ANEXO 3: TABLA PROPORCIONADA POR ALCÁNTARA Y DARDER (2018)

Campo de aplicación	Biopolímero	Mineral de arcilla	Aplicación Principal	Utilidad
Detección óptica o electroquímica	<i>Quitosan</i>	<i>MMT</i>	<i>Capacidad de intercambio iónico</i>	<i>Determinación potenciométrica de iones nitratos</i>
	<i>Alginato y Carragenina</i>	<i>Zn₂Al LDH</i>	<i>Capacidad de intercambio de cationes</i>	<i>Determinación potenciométrica de iones Ca²⁺</i>
	<i>Gelatina</i>	<i>MMT intercalada en rojo de metilo</i>	<i>Indicador de pH</i>	<i>Detección de pH a simple vista</i>
Liberación de medicamentos	<i>Zeína y alginato</i>	<i>Ibuprofeno intercalado con Mg₂Al LDH</i>	<i>Mejor Resistencia al pH ácido y reducción hidrofílica</i>	<i>Liberación controlada de ibuprofeno a lo largo del tracto gastrointestinal</i>
	<i>Pectina y Quitosan</i>	<i>Ácido 5-aminosalicílico (5-ASA) intercalado con Mg₂Al LDH</i>	<i>Mejor Resistencia al pH ácido y propiedades mucoadhesivas</i>	<i>Liberación dirigida y controlada de 5-ASA en el intestino</i>
	<i>Alginato</i>	<i>Ibuprofeno intercalado con Mg₂Al LDH</i>	<i>Mejor resistencia a pH ácido y las propiedades magnéticas debido al grafito modificado</i>	<i>Liberación controlada de ibuprofeno a lo largo del tracto gastrointestinal</i>
Vacunas	<i>Goma Xantan</i>	<i>Sepiolita</i>	<i>Actividad viral gracias al apoyo del virus de la gripe</i>	<i>Vacuna contra el virus de la gripe</i>
	<i>Fosfatidilcolina</i>	<i>Sepiolita Hidróxidos doble en capas de Mg₂Al</i>	<i>Actividad viral y mejora en la Resistencia en condiciones de liofilización</i>	<i>Vacuna contra el virus de la gripe</i>
Terapia génica no viral	<i>ADN</i>	<i>sepiolita</i>	<i>Internalización en las células</i>	<i>Transfección de ADN en células de mamíferos</i>
Remediación ambiental	<i>Quitosan</i>	<i>Sepiolita</i>	<i>Capacidad de intercambio iónico y propiedades de complejación</i>	<i>Eliminación de metales pesados como el Pb (II) y Cu (II)</i>
	<i>Almidón y Alginato</i>	<i>Paligorskita</i>		
	<i>Quitosan</i>	<i>Vermiculita</i>	<i>Capacidad de intercambio aniónico y propiedades de complejación</i>	<i>Eliminación de iones Cd (II)</i>
	<i>Sacran</i>	<i>Sepiolita</i>	<i>Complejación selectiva de iones Nd (III)</i>	<i>Eliminación de iones Nd (III)</i>

	<i>Almidón catiónico</i>	<i>Bentonita</i>	<i>Capacidad de intercambio aniónico</i>	<i>Eliminación de contaminantes cargados negativamente: herbicidas, colorantes y Cr (VI)</i>
	<i>Fosfatidilcolina</i>	<i>Sepiolita MMT</i>	<i>Carácter organofílico</i>	<i>Eliminación de Micotoxinas</i>
	<i>Zeína</i>	<i>Sepiolita</i>		<i>Eliminación del herbicida MCPA</i>
<i>Bioplásticos y materiales aislantes</i>	<i>Zeína y Alginato</i>	<i>Sepiolita MMT</i>	<i>Reducción de la hidrofílica y las propiedades de barrera a los gases</i>	<i>Envasado de alimentos</i>
	<i>Nanofibras de celulosa</i>	<i>Sepiolita</i>	<i>Hidrofilia reducida</i>	<i>Envasado de alimentos</i>
	<i>Alginato y Almidón</i>	<i>Sepiolita</i>	<i>Baja densidad (espumas macroporosas) y Resistencia al fuego</i>	<i>Materiales aislantes y auto - extinguidos</i>
<i>Intermediarios para materiales de carbono</i>	<i>Caramelo</i>	<i>MMT Sepiolita</i>	<i>Conductividad eléctrica</i>	<i>Sensores electroquímicos y dispositivos de almacenamiento de energía</i>

(Alcântara and Darder, 2018)

7.4. ANEXO 4: DIFERENTES MOLÉCULAS DE BIFENILOS POLICLORADOS SEGÚN NÚMERO Y POSICIÓN DEL CLORO E HIDRÓGENO.



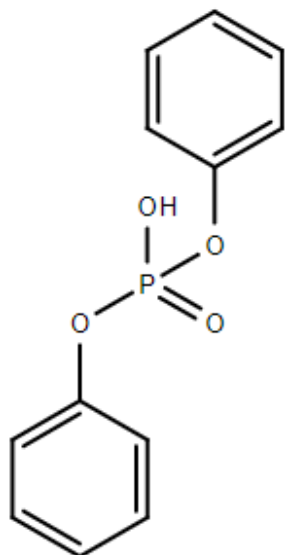
R_{n^e} = Cloro	R_{n^e} = Hidrógeno	Nomenclatura
3, 6, 8	1, 2, 4, 5, 7, 9, 10	PCB (28): 2, 4, 4' – triclorobifenil
1, 4, 6, 9	2, 3, 5, 7, 8, 10	PCB (52): 2, 2', 5, 5' – tetraclorobifenil
2, 3, 7, 8	1, 4, 5, 6, 9, 10	PCB (77): 3, 3', 4, 4' – tetraclorobifenil
1, 4, 6, 7, 10	2, 3, 5, 8, 9	PCB (95): 2, 2', 3, 5', 6 – pentaclorobifenil
1, 3, 4, 6, 8	2, 5, 7, 9, 10	PCB (99): 2, 2', 4, 4', 5 – pentaclorobifenil
1, 4, 6, 8, 9	2, 3, 5, 7, 10	PCB (101): 2, 2', 4, 5, 5': pentaclorobifenil
1, 2, 5, 6, 7	3, 4, 8, 9, 10	PCB (84): 2, 2', 3, 3', 6 – pentaclorobifenil
1, 2, 5, 6, 8	3, 4, 7, 9, 10	PCB (110): 2, 3, 3', 4', 6 – pentaclorobifenil
2, 3, 4, 8, 10	1, 5, 6, 7, 9	PCB (123): 2, 3', 4, 4', 5' – pentaclorobifenil
1, 3, 4, 7, 8	2, 5, 6, 9, 10	PCB (118): 2, 3', 4, 4', 5 - pentaclorobifenil
3, 7, 8, 9, 10	1, 2, 4, 5, 6	PCB (114): 2, 3, 4, 4', 5 – pentaclorobifenil
1, 2, 3, 7, 8	4, 5, 6, 9, 10	PCB (105): 2, 3, 3', 4, 4' – pentaclorobifenil
1, 5, 6, 7, 8, 9	2, 3, 4, 10	PCB (143): 2, 2', 3, 4, 5, 6' – hexaclorobifenil
1, 3, 4, 6, 7, 9	2, 5, 8, 10	PCB (146): 2, 2', 3, 4', 5, 5' – hexaclorobifenil
1, 2, 4, 5, 6, 9	3, 7, 8, 10	PCB (151): 2, 2', 3, 5, 5', 6 – hexaclorobifenil
1, 3, 4, 6, 7, 10	2, 5, 8, 9	PCB (149): 2, 2', 3, 4', 5', 6 - hexaclorobifenil

7.5. ANEXO 5: ESTRUCTURAS.

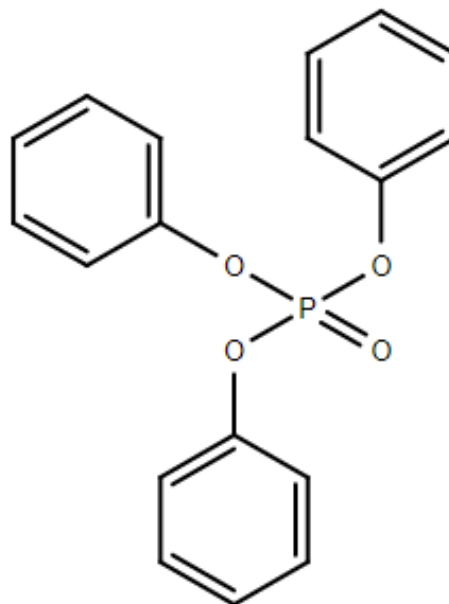
➤ Retardantes de llamas

○ Fosfatos de Arilo

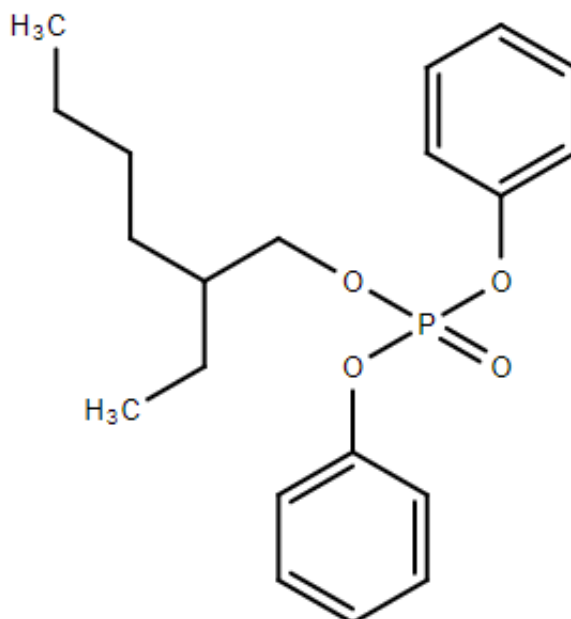
FOSFATO DE DIFENILO (DPP)



FOSFATO DE TRIFENILO (TPP)

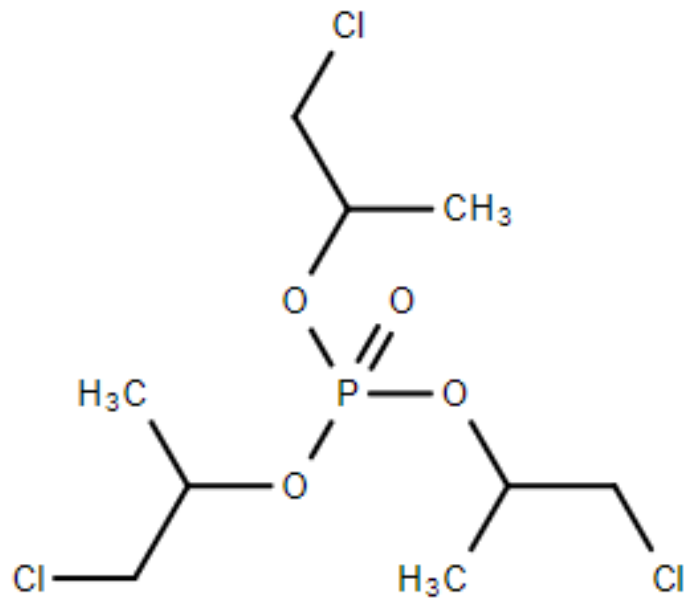


FOSFATO DE DIFENILO 2-ETILHEXILO (EHDPC)



- *Organofosfatos*

TRIS (CLOROISOPROPIL) FOSFATO (TCPP)



TRIS (2-CLOROETIL) FOSFATO (TCEP)

