

Valorización de agroresiduos para la remoción de estradiol en agua Agrowaste valorization for estradiol remotion in water

A. G. Cortes-Cruz ^{a,b}, M. Hernández-Juárez ^{a,b}, A. Bonilla-Petriciolet ^c, O. A. Acevedo-Sandoval ^a, R. Velázquez-Jiménez ^{a,b}

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.
^b Parque Científico y Tecnológico, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42163, Santa Catarina, Hidalgo, México.
^c Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, 20256, Aguascalientes, Aguascalientes, México.

Resumen

La contaminación del agua es un tema de primordial atención, debido a la presencia de diversos agentes en efluentes y cuerpos hídricos que están ocasionando graves problemáticas ambientales. Entre estos destacan las hormonas, donde particularmente los estrógenos son ampliamente demandados en la medicina y ganadería, sin embargo, los humanos y animales no son capaces de metabolizar completamente estas moléculas, por lo que se ha reportado su presencia en diferentes cuerpos de agua, esto a su vez está generando efectos negativos en la fauna acuática. Derivado de lo anterior la recuperación de este tipo de contaminantes mediante la utilización de materiales adsorbentes sustentables como el denominado biochar, los cuales son obtenidos a partir de transformación térmica de un residuo agrícola cuya composición predominante sea lignina, puede ser una alternativa viable para la eliminación de estradiol (E2) en agua, ya que presenta capacidades de remoción similares a otros materiales carbonosos cuyo tratamiento es más complejo, costoso y limita la gestión integral de residuos.

Palabras Clave: Adsorción, agroresiduo, agua, estrógeno, estradiol.

Abstract

Water pollution is a primary issue, due to the presence of a variety of agents in wastewater as well as water bodies, causing relevant environmental problems. These contaminants include, among others, hormones, specifically estrogens where due to their exponential application in medicine and livestock humans and animals are not capable of metabolizing them completely, in fact these have been found water sources and still generating negative effects in the aquatic fauna. Consequently, the recovery of this kind of pollutants using sustainable adsorbent materials such as biochar, which is obtained from the thermal transformation from agricultural waste and its predominant composition is lignin, can represent a viable alternative for the elimination of estradiol (E2) in water, as they can have similar removal capacities as other carbonaceous materials whose treatment is more complex and expensive, therefore limiting an appropriate waste management

Keywords: Adsorption, agroresidue, water, estrogens, estradiol.

1. Introducción

Actualmente los estrógenos presentan una problemática medioambiental en todo el mundo derivado del consumo indiscriminado de hormonas en tratamientos humanos y veterinarios (Silva *et al.*, 2012), sin embargo, estas moléculas no son metabolizadas en su totalidad por lo que se encuentran en efluentes de agua residuales y aunado a que los sistemas de tratamiento no cuentan con la tecnología necesaria para poder removerlos, su destino final son ríos, mares y lagos.

Entre los componentes de mayor relevancia destacan los estrógenos naturales como Estrona (E1), Estradiol (E2) y

Estril (E3) los cuales son hormonas femeninas que regulan la salud reproductiva, a su vez, también se han reportado estrógenos sintéticos como el 17 α -etinilestradiol (EE2) componente principal en métodos anticonceptivos comunes (Silva *et al.*, 2012), mestranol (ME2) y dietilestilbestrol (DES) recomendados en la prevención de abortos espontáneos y problemas de próstata (Schafer *et al.*, 2011).

Sin embargo, a pesar de que los estrógenos forman parte de cualquier organismo, cuando este se expone a concentraciones superiores a las producidas de manera natural tiende a presentar efectos adversos en el sistema endocrino. Esta

*Autor para la correspondencia: martin_hernandez@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: co43027@uaeh.edu.mx (Astrid Guadalupe Cortes-Cruz), martin_hernandez@uaeh.edu.mx (Martín Hernández-Juárez, petriciolet@hotmail.com (Adrián Bonilla-Petriciolet), acevedo@uaeh.edu.mx (Otilio Arturo Acevedo-Sandoval), rene_velazquez10269@uaeh.edu.mx (René Velázquez-Jiménez)

problemática afecta principalmente a la fauna acuática (Ramírez-Sánchez *et al.*, 2015) comprometiendo la preservación de algunas especies endémicas, así como la seguridad alimentaria.

Debido a esta alarmante situación se han estudiado diversas tecnologías para la remoción de estrógenos del agua dentro de las cuales es posible mencionar procesos de oxidación, lodos activados, fitorremediación y adsorción. Esta última presenta múltiples ventajas sobre las enunciadas anteriormente tal como eficiencia de remoción, viabilidad económica, versatilidad, impacto medio ambiental y factibilidad a escala industrial (Varsha *et al.*, 2022).

En este sentido, la adsorción es una técnica en la cual un adsorbato, por ejemplo, las moléculas de algún estrógeno se adhieren a la superficie de un adsorbente. Con relación a esto, entre los adsorbentes de mayor importancia se encuentran aquellos a base de carbón como los nanotubos de carbono, carbón activado, grafeno, biochar, entre otros. No obstante, el Biochar (BC) presenta múltiples bondades ya que surge del reciclaje de un agroresiduo para producir un material versátil aplicado al tratamiento de aguas, enriquecimiento de suelos o captura de CO₂.

En lo que respecta a los estudios de adsorción reportados para la remoción de estrógenos aplicando un BC han presentado resultados satisfactorios, sin embargo, pueden diferir de acuerdo a la biomasa empleada y condiciones del tratamiento térmico (Peiris *et al.*, 2020).

El objetivo de la presente revisión es mostrar las investigaciones realizadas en torno a la aplicación de biochar lignocelulósico en la remediación de estradiol en agua.

2. Hormonas: Estrógenos.

Los estrógenos cumplen con el propósito de regular las funciones del sistema reproductor en humanos y animales (Ramírez-Sánchez *et al.*, 2015) estos son moléculas derivadas del colesterol, por lo que químicamente presentan una estructura base de tipo esterano (ver figura 1) compuesta por anillos de 5 y 6 miembros, con una fracción aromática en el anillo "A", así como sustituyentes en los carbonos 16 y 17 (Peiris *et al.*, 2020).

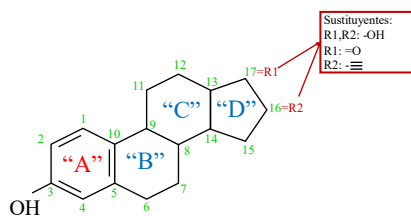


Figura 1. Estructura esterano. Fuente: Elaboración propia con datos de Peiris *et al.*, 2020.

2.1. Estradiol

Existen diferentes estrógenos naturales y sintéticos, no obstante, el estradiol (E2), denotado así por la presencia de dos grupos hidroxilo en las posiciones 3 y 17 de su estructura base, es uno de los estrógenos naturales de mayor importancia en la regulación del sistema reproductor. Por esto, la medicina y ganadería demandan constantemente la forma sintética del mismo, el cual es el 17 β -estradiol cuyas características químicas y efectos biológicos son idénticos al estradiol

endógeno, por lo que es suministrado ampliamente través de tratamientos farmacológicos (Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios., 2022).

2.2. Incorporación del estradiol al medio ambiente

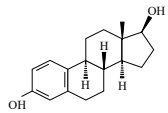
Particularmente el E2 es aplicado en la medicina para tratamientos de reemplazo hormonal, regulación del ciclo menstrual, entre otros. (Ramírez-Sánchez *et al.*, 2015), así como en la ganadería para la inducción y sincronización del periodo de celo en las vacas (Prontuario de especialidades veterinarias., 2014). Por consiguiente, una vez suministrado farmacológicamente, el E2 es metabolizado en el hígado donde promueve la formación de metabolitos tales como la estrona, catecoloestrógenos y glucurónidos, posteriormente se excreta a través de la bilis donde una parte se hidroliza-reabsorbe y otra se excreta a través de la orina. (Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios., 2022)

De esta manera, al no metabolizarse por completo se ha reportado su presencia en concentraciones de 0.5-50, 0.45-17.2 y 1.0-22.8 ng/L para aguas superficiales, marinas y sedimentos, respectivamente (Pereira Oliveira *et al.*, 2011). Si bien son cantidades traza, los estudios indican que una exposición constante al estradiol en concentraciones desde 0.1 μ g/L pueden representar afectaciones como la disminución en relación al tamaño de las gónadas y el peso corporal en los peces, así como cambios histológicos en los testículos (Karki *et al.*, 2021).

2.3. Características del E2.

Las características moleculares del adsorbato contribuyen en la predicción del tipo de interacciones presentes durante un proceso de adsorción. Por esta razón, es importante mencionar que el E2 es un compuesto orgánico moderadamente hidrofóbico ya que su coeficiente de partición octanol-agua no es elevado, además es medianamente soluble y poco volátil, ver tabla 1, (Torres *et al.*, 2021). Por otra parte, la presencia del grupo fenólico en la estructura base de tipo esterano le permite actuar como donante de electrones promoviendo interacciones de tipo π - π .

Tabla 1. Características de Estradiol (E2). Fuente: Elaboración propia con datos de Lai *et al.*, 2000.

| Estradiol (E2) | |
|----------------|---|
| Característica | Valor |
| FQ | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ |
| PM | 272.4 |
| Estructura |  |
| pKa | 10.5 |
| LogKow | 3.94 |
| γ sat | 13.2 |
| VP | 6.7x10 ⁻¹⁵ |
| KHi | 1.33x10 ⁻¹² |

FQ: Fórmula química, PM: Peso molecular en g/mol, pKa: Constante de disociación ácida, Log Kow: Coeficiente de partición octanol-agua, γ sat: Solubilidad en mg/L a 20°C, VP: Presión de vapor en mmHg, KHi: Constante de Henry en atm*m³/mol

3. Adsorbentes a base de carbono para la eliminación de E2.

Un adsorbente es un material sólido, poroso y con elevada área superficial que permite la adhesión de las moléculas de un líquido o gas en su superficie. Existen diversos tipos de adsorbentes desde gel de sílice, zeolitas, alúmina y aquellos desarrollados a base de carbono (Joseph *et al.*, 2013). Por lo que respecta a este último, se han reportado resultados favorables en torno a la eliminación de contaminantes

orgánicos e inorgánicos, particularizando en el E2 se puede observar en la tabla 2 los diferentes materiales adsorbentes a base de carbono empleados para la recuperación de este y otros estrógenos. Donde, el material más antiguo es el carbón activado, sin embargo, a pesar de presentar únicamente interacciones π - π y fuerzas de Van Der Waals, la capacidad de adsorción para estrógenos naturales como el E1 y E2 son bastante favorables, incluso superiores a las de materiales novedosos como las nanofibras, que presentan mayor número de interacciones, pero menor capacidad de adsorción.

Tabla 2. Materiales adsorbentes a base de carbono aplicados a adsorción de E2 y otros estrógenos.

| Material | Característica /Biomasa | Interacción | ES | q _e (mg/g) | Referencia |
|------------------------------------|---|---|-----------------------|--|--|
| Biochar lignocelulósico | Salvado de trigo, arroz y aserrín de eucalipto | Interacciones $\pi - \pi$ Enlace de hidrógeno | EE2 P4 | 138.98 mg/g 232.64 mg/g | Vieira <i>et al.</i> , 2022 |
| Biochar co-compostado | A partir de estiércol de aves con paja de maíz y residuos de hongos | Interacciones $\pi - \pi$ Llenado de poros | E2 | - | Zhang <i>et al.</i> , 2021 |
| Nano fibras | Monofilamento de acetato de celulosa y tabaco | Enlace de hidrógeno Interacciones electrostáticas Llenado de poros | E1 E2 E3 EE2 | 0.551 mg/g 0.532 mg/g 0.369 mg/g 0.687 mg/g | Yasir <i>et al.</i> , 2021 |
| Nanocompuestos catalíticos | Complementado con óxido de grafeno Fe ₂ O ₃ | Enlace de hidrógeno Intercambio iónico Interacciones $\pi - \pi$ | EE2 E2 E1 E3 | - | Bayode <i>et al.</i> , 2021 |
| Biochar lignocelulósico modificado | Vaina de lotto con K ₂ FeO ₄ | Interacciones $\pi - \pi$ Enlace de hidrógeno Interacciones electrostáticas | E2 | 96.42 mg/g | Liu <i>et al.</i> , 2020 |
| Nanohojas de grafeno | | Efecto hidrofóbico | E1 E2 EE2 | 88.38 mg/g 86.91 mg/g 119.87 mg/g | Gao <i>et al.</i> , 2019 |
| Carbón activado | | Fuerzas de Van der Waals Interacciones $\pi - \pi$ | E1 E2 E3 EE2 | 25.6-73.5 mg/g 21.3-67.6 mg/g 0.005-0.01mg/g 10.4-27.6 mg/g | Fukuhara <i>et al.</i> , 2006 Joseph <i>et al.</i> , 2013 |
| Nanotubos de carbón | Paredes múltiples | Interacciones $\pi - \pi$ | EE2 E3 | 0.0053mg/g 0.000052mg/g | Kumar <i>et al.</i> , 2012 |
| Hidrochar no lignocelulósico | A partir de lechos avícolas y sólidos porcinos | Enlaces de hidrógeno Interacciones electrostáticas Llenado de poros | EE2 | 12.58 mg/g | Sun <i>et al.</i> , 2011 |

Por otra parte, a pesar de que las nanofojas de grafeno únicamente presentan interacciones de efecto hidrofóbico, la capacidad de adsorción para E2 es bastante favorable superando incluso a la del carbón activado. En contraste con estos resultados, el material con mayor capacidad de adsorción para E2 es el biochar lignocelulósico modificado, este presenta múltiples interacciones que contribuyen notablemente durante la adsorción.

En lo que refiere a otros estrógenos las nanofojas de grafeno y el biochar lignocelulósico son los materiales que presentan una mayor capacidad de adsorción, superando notablemente al carbón activado y materiales como nanotubos y nanofibras de carbono. Sin embargo, desde un enfoque económico el biochar lignocelulósico resulta mucho más viable que las nanofojas de grafeno, por lo que podría considerarse para un escalamiento industrial.

4. Biochar

Un biochar (BC) es un material con alto contenido de carbono obtenido a partir de la combustión de biomasa lignocelulósica en ausencia de oxígeno y debido a sus características, este material puede ser empleado como adsorbente (Scaria *et al.*, 2022). En cuanto a la selección de la biomasa se sugiere que contenga entre 10 y 40 % en peso seco de lignina, esto con la finalidad de brindar termoestabilidad al material (Do minh *et al.*, 2020).

En la figura 2 se esquematiza el proceso de obtención de biochar iniciando con la disminución del tamaño de partícula en un rango de 0.25 a 2mm para posteriormente contenerse en el reactor y llevarlo a temperaturas de pirólisis por encima de los 350°C, siendo posible obtener tres productos principales: biochar, condensados y gas.

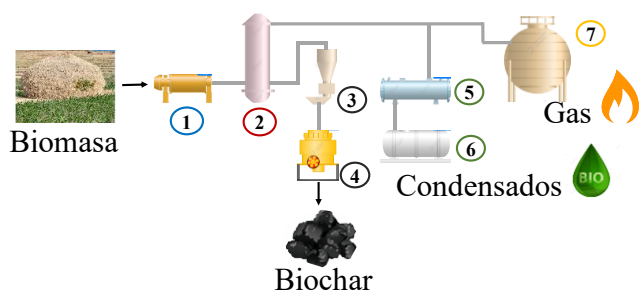


Figura 2. Proceso de obtención de Biochar. (1) Molienda, (2) Pirólisis, (3) Recuperación de sólidos, (4) Molienda, (5) Condensación, (6) Recuperación de condensados, (7) Recuperación de gas. Fuente: Elaboración propia

4.1. Tratamiento térmico

La transformación térmica de la biomasa involucra la obtención de tres productos principales el biochar, gases y líquidos condensados, cuyo rendimiento varía de acuerdo a las condiciones de operación del proceso como se ilustra en la figura 3 (Malyan *et al.*, 2021).

El tipo de tratamiento que se lleve a cabo dependerá del producto de interés. Si es que se requiere emplear la biomasa para obtención de energía entonces el rendimiento del gas será mayor, con temperaturas de trabajo superiores a los 1,000°C, por otra parte para obtener un mayor porcentaje de condensados se emplean temperaturas de operación entre 600 a 800°C, finalmente si el propósito es obtener mayor cantidad

de biochar se sugiere la torrefacción, la cual se lleva a cabo con temperaturas de 200 a 320 °C bajo una atmosfera de presión, o bien, se puede llevar a cabo una pirólisis lenta con temperaturas de 400 a 600 °C.

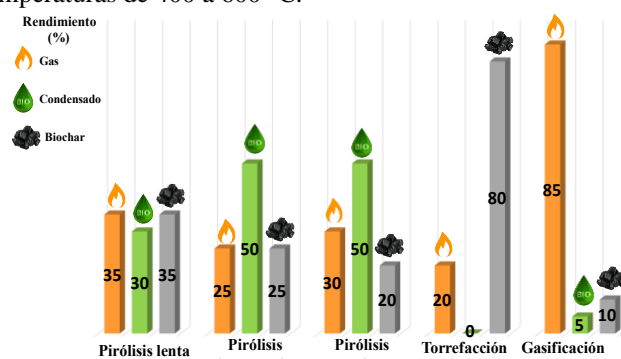


Figura 3. Rendimientos de acuerdo al tipo de tratamiento térmico de la biomasa. Elaboración propia con datos de Malyan *et al.*, 2021

Para la obtención de un BC, las condiciones de pirólisis son cruciales ya que a partir de este tratamiento térmico se definen las características morfológicas, área superficial y volumen de poros las cuales son características fundamentales en la adsorción.

4.2. Biochar en la adsorción de E2

Como se expuso anteriormente los BC son materiales prometedores para la remoción de E2 y otros estrógenos de importancia medio ambiental, ya que además de brindar una gestión integral de residuos, los resultados en cuanto a las capacidades de adsorción son favorables. En este sentido, en la tabla 3 se muestran los BC aplicados en la adsorción de estrógenos, donde los resultados difieren de acuerdo al tipo de biomasa, temperatura de pirólisis y si es que fueron sometidos a algún tipo de pretratamiento químico.

De acuerdo a esto, el BC obtenido a partir de biomasa de salvado de trigo, arroz y aserrín de eucalipto presentó una mayor capacidad de adsorción, incluso sobre aquellos que fueron modificados químicamente. Sin embargo, a temperaturas de 250 y 450 °C no se reportó formación de poros en la superficie del material, por lo que tampoco hubo adsorción. De aquí, surge la importancia en la selección de la temperatura de pirólisis, ya que, a diferencia del caso expuesto anteriormente, el BC elaborado a partir de paja de arroz muestra una disminución en el área superficial con respecto al aumento de 500 a 600°C en la temperatura de pirólisis, lo cual se ve afectado con una disminución en la capacidad de adsorción. Este fenómeno se presenta debido a la formación de alquitrán durante el tratamiento térmico, lo que obstruye los poros del material e impide llevar a cabo la adsorción de manera satisfactoria.

Por otra parte, los BC modificados muestran capacidades de adsorción superiores a los BC sin modificar, con la excepción del material reportado por Vieira y colaboradores (2022). Esto se puede atribuir a la incorporación de grupos funcionales o debido a un aumento en el área superficial por efecto del pretratamiento químico.

De este modo, para el E2 los BC con mejor capacidad de adsorción son aquellos a partir de la semilla de loto modificada con KOH y la vaina de loto con K₂FeO₄, los cuales reportan una elevada área superficial y capacidades de adsorción de

100.6 y 96.45 mg/g, respectivamente. En contraste, con aquellos que no se sometieron a ningún tipo de modificación Química, tal como como el BC de cáscara de nuez, el cual a

pesar de contar con una adecuada área superficial, la capacidad de adsorción es sumamente inferior a los BC de semilla y vaina de loto modificados.

Tabla 3. Adsorción de E2 y otros estrógenos empleando biochar lignocelulósico

| Biomasa | TT (°C) | AS (m ² /g) | ES | q _e (mg/g) | | Referencia |
|---|---------|------------------------|----------------|-----------------------|----------|-----------------------------|
| Biochar sin modificar | | | | | | |
| Salvado de trigo, arroz y aserrín de eucalipto | 250 | NA | EE2 P4 | NA | - | Vieira <i>et al.</i> , 2022 |
| | 450 | NA | | NA | | |
| | 600 | 246 | | 138.98 232.64 | | |
| Cáscara de Nuez | 400 | 74.06 | E1 E2 E3 | 7.9 | 35 | Xu <i>et al.</i> , 2022 |
| | | | | 8.3 | 39 | |
| | | | | 7.2 | 28 | |
| | 500 | 128.52 | | 8.4 | 40 | |
| | | | | 9.0 | 45 | |
| | | | | 7.5 | 33 | |
| | 600 | 488.89 | | 9.0 | 43 | |
| | | | | 9.1 | 45 | |
| | | | | 8.0 | 35 | |
| | 700 | 737.98 | | 9.5 | 45 | |
| | | | | 9.8 | 48 | |
| | | | | 8.8 | 38 | |
| Mazorca de maíz | 700 | 298 | EE2 | 1.696 | - | Guo <i>et al.</i> , 2019 |
| Paja de arroz | 400 | 5.614 | E2 | 16.0 | - | Wang <i>et al.</i> , 2017 |
| | 500 | 7.658 | | 22.5 | | |
| | 600 | 5.137 | | 21.4 | | |
| Café molido y aserrín de eucalipto | 800 | 16.5 | E2 EE2 | 7.584 | - | Rovani <i>et al.</i> , 2014 |
| | | | | 7.883 | | |
| Biochar modificado | | | | | | |
| Semilla de loto con KOH | 650 | 1058 | E2 | 100.6 | - | Lyu <i>et al.</i> , 2020 |
| Vaina de loto con K ₂ FeO ₄ | 650 | 838.37 | E2 | 96.42 | - | Liu <i>et al.</i> , 2020 |
| | 900 | | | | | |
| Paja de algodón con NH ₂ Cl | 350 | 39.005 | E2 EE2 | - | 87 75 | Wang <i>et al.</i> , 2019 |
| Lychee con Fe/Mn | 650 | 424 | E1 | 4.18 | - | Tao <i>et al.</i> , 2019 |
| Bagazo con Fe ₃ O ₄ | 400 | 166.87 | E2 | 50.24 | 89.26 | Dong <i>et al.</i> , 2018 |
| | 600 | 339.12 | | 41.71 | 88.57 | |
| | 800 | 321.68 | | 34.06 | 87.35 | |

TT: Tratamiento térmico, AS: área superficial, ES: estrógeno, Co: concentración inicial, m_{asd}: masa de adsorbente, q_e: capacidad de adsorción, %R: porcentaje de remoción, P4: Progesterona, na: no aplica, E1: Estrona, E2: 17β-estradiol, E3: Estriol, EE2: 17α-etinilestradiol, P4: Progesterona

4.3. Mecanismos de adsorción

Como se ha mencionado anteriormente, para llevar a cabo de manera satisfactoria la adsorción de E2, los grupos funcionales presentes en la superficie del BC son de gran importancia. Entre estos, los grupos hidroxilo y carboxilo favorecen la disponibilidad de electrones promoviendo interacciones por enlaces de hidrógeno y de tipo π - π , respectivamente (Xu *et al.*, 2022).

No menos importante, las fuerzas de Van Der Waals, a pesar de ser más débiles que las interacciones π - π o por puente de hidrógeno, contribuyen favorablemente en el proceso de adsorción, estos mecanismos se esquematizan en la figura 4 (Sun *et al.*, 2011).

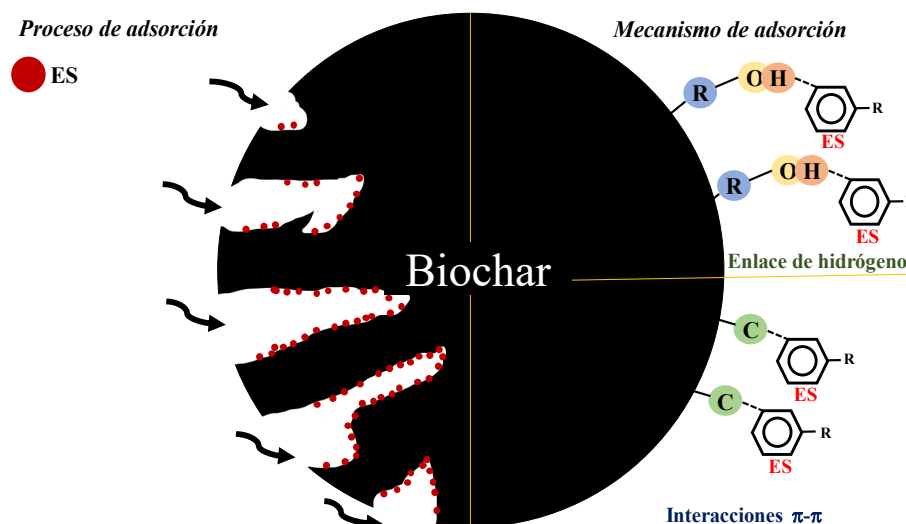


Figura 4. Mecanismos de adsorción. (ES): Molécula de estradiol. Fuente: Elaboración propia con datos de Peiris *et al.*, 2020

5. Conclusiones

Las diferentes actividades antrópicas han generado que un sin número de contaminantes se estén incorporando constantemente a las esferas ambientales. En este sentido, se ha reportado la presencia de estas moléculas en cuerpos de agua superficiales y subterráneos, provocando graves afectaciones en la fauna que habita estos sitios.

Sin embargo, a pesar de que se han estudiado diferentes tecnologías para el tratamiento de aguas, algunas de ellas resultan no ser del todo eficientes, son costosas, además que limitan la gestión de residuos.

Por esta razón y de acuerdo con lo expuesto previamente, el estudio de los materiales adsorbentes ricos en carbono, como lo son los BC continúa potencializándose, ya que además de presentar buenas capacidades de adsorción, es un material ecológico debido a que se obtiene a partir del reciclaje de un residuo agroindustrial.

No obstante, el proceso de obtención es integral, ya que se puede generar un aprovechamiento de los coproductos de pirólisis (condensados y gas) con la finalidad de generar energía limpia.

Agradecimientos

A.G.C.C agradece a CONACYT por la beca otorgada para realizar sus estudios de posgrado.

Referencias

- Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios (AEMPS), 2022. Ficha técnica de Estradiol Meriestra 2 mg comprimidos. <http://www.aemps.gob.es/>
- Bayode, A. A., dos Santos, D. M., Omorogie, M. O., Olukanni, O. D., Moodley, R., Bodede, O., Unuabonah, E. I. (2021). Carbon-mediated visible-light clay-Fe₂O₃-graphene oxide catalytic nanocomposites for the removal of steroid estrogens from water. *Journal of Water Process Engineering*, 40. <https://doi:10.1016/j.jwpe.2020.101865>.
- Cavalieri, E., Frenkel, K., Liehr, J. G., Rogan, E., & Roy, D. (2000). Chapter 4: Estrogens as Endogenous Genotoxic Agents-DNA Adducts and Mutations. *Journal of the National Cancer Institute Monographs*, 27, 75-93. <https://doi:10.1093/oxfordjournals.jncimonographs.a024247>.
- Do Minh, T., Song, J., Deb, A., Cha, L., Srivastava, V., & Sillanpää, M. (2020). Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review. *Chemical Engineering Journal*, 394. <https://doi:10.1016/j.cej.2020.124856>.
- Dong, X.W., He, L.Z., Hu, H., Liu, N., Gao, S., Piao, Y.X., (2018). Removal of 17 beta-estradiol by using highly adsorptive magnetic biochar nanoparticles from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 352, 371e379
- Fukuhara, T., Iwasaki, S., Kawashima, M., Shinohara, O., & Abe, I. (2006). Adsorbability of estrone and 17beta-estradiol in water onto activated carbon. *Water Res.*, 40(2), 241-248. <https://doi:10.1016/j.watres.2005.10.042>
- Gao, P., Yang, C., Liang, Z., Wang, W., Zhao, Z., Hu, B., & Cui, F. (2019). N-propyl functionalized spherical mesoporous silica as a rapid and efficient adsorbent for steroid estrogen removal: Adsorption behaviour and effects of water chemistry. *Chemosphere*, 214, 361-370. <https://doi:10.1016/j.chemosphere.2018.09.115>
- Grover, D. P., Zhou, J. L., Frickers, P. E., & Readman, J. W. (2011). Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water. *J Hazard Mater*, 185(2-3), 1005-1011. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.005>
- Guo, W., Lu, S., Shi, J., & Zhao, X. (2019). Effect of corn straw biochar application to sediments on the adsorption of 17alpha-ethinyl estradiol and perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface. *Ecotoxicol Environ Saf*, 174, 363-369. <https://doi:10.1016/j.ecoenv.2019.01.128>.

- Jiang, L., Liu, Y., Zeng, G., Liu, S., Hu, X., Zhou, L., Wen, J. (2018). Adsorption of estrogen contaminants (17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol) by graphene nanosheets from water: Effects of graphene characteristics and solution chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 339, 296-302. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.034>
- Joseph, L., Boateng, L. K., Flora, J. R. V., Park, Y.-G., Son, A., Badawy, M., & Yoon, Y. (2013). Removal of bisphenol A and 17 α -ethynyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 107, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.01.012>
- Karki, N.P., Colombo, R.E., Gaines, K.F. et al. Exposure to 17 β estradiol causes erosion of sexual dimorphism in Bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Environ Sci Pollut Res* 28, 6450–6458 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10935-5>
- Kiran Kumar, A., & Venkata Mohan, S. (2012). Removal of natural and synthetic endocrine disrupting estrogens by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) as adsorbent: Kinetic and mechanistic evaluation. *Separation and Purification Technology*, 87, 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.015>
- Lai, K. M., Johnson, K. L., Scrimshaw, M. D., & Lester, J. N. (2000). Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environmental science & technology*, 34(18), 3890-3894. <https://doi.org/10.1021/es9912729>
- Li, L., Zou, D., Xiao, Z., Zeng, X., Zhang, L., Jiang, L., Liu, F. (2019). Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. *Journal of Cleaner Production*, 210, 1324-1342. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.087>
- Liu, N., Liu, Y., Tan, X., Li, M., Liu, S., Hu, X., Wen, J. (2020). Synthesis a graphene-like magnetic biochar by potassium ferrate for 17beta-estradiol removal: Effects of Al2O3 nanoparticles and microplastics. *Sci Total Environ*, 715, 136723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136723>
- Lyu, H.H., Zhang, Q.R., Shen, B.X., (2020). Application of biochar and its composites in catalysis. *Chemosphere* 240, 124842
- Malyan, S. K., Kumar, S. S., Fagodiya, R. K., Ghosh, P., Kumar, A., Singh, R., & Singh, L. (2021). Biochar for environmental sustainability in the energy-water-agroecosystem nexus. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111379>
- Peiris, C., Nawalage, S., Wewalwela, J. J., Gunatilake, S. R., & Vithanage, M. (2020). Biochar based sorptive remediation of steroidal estrogen contaminated aqueous systems: A critical review. *Environ Res*, 191, 110183. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110183>
- Pereira Oliveira R, Postigo C., López de Alda M., Daniel L. A., Barceló D. (2011). "Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of products". *Chemosphere*; 82:789-799. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.082>
- Prontuario de Especialidades Veterinaria (2014). REFERVET. PLM México. Recuperado de <https://www.diccionarioveterinarioplml.com>
- Ramírez-Sánchez, I. M., Martínez-Austria, P., Quiroz-Alfaro, M. A., & Bandala, E. R. (2015). Efectos de los estrógenos como contaminantes emergentes en la salud y el ambiente. *Tecnología y ciencias del agua*, 6(5), 31-42.
- Rovani, S., Censi, M. T., Pedrotti, S. L., Jr., Lima, E. C., Cataluna, R., & Fernandes, A. N. (2014). Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. *J Hazard Mater*, 271, 311-320. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.004>
- Scaria, J., Gopinath, A., Ranjith, N., Ravindran, V., Ummar, S., Nidheesh, P. V., & Kumar, M. S. (2022). Carbonaceous materials as effective adsorbents and catalysts for the removal of emerging contaminants from water. *Journal of Cleaner Production*, 350. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131319>
- Schafer, A. I., Akanyeti, I., & Semiao, A. J. (2011). Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. *Adv Colloid Interface Sci*, 164(1-2), 100-117. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.006>
- Shukla, P., Giri, B. S., Mishra, R. K., Pandey, A., & Chaturvedi, P. (2021). Lignocellulosic biomass-based engineered biochar composites: A facile strategy for abatement of emerging pollutants and utilization in industrial applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111643>
- Silva, C. P., Otero, M., & Esteves, V. (2012). Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review. *Environ Pollut*, 165, 38-58. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.02.002>
- Sun, K., Ro, K., Guo, M., Novak, J., Mashayekhi, H., & Xing, B. (2011). Sorption of bisphenol A, 17alpha-ethynyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresour Technol*, 102(10), 5757-5763. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.038>
- Tao, H.Y., Ge, H., Shi, J.H., Liu, X.W., Guo, W., Zhang, M.T., Meng, Y.B., Li, X.Y., (2019). The characteristics of oestrone mobility in water and soil by the addition of Cabiochar and Fe-Mn-biochar derived from Litchi chinensis Sonn. *Environ. Geochem. Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-10019-00477-10652>
- Torres, N. H., Santos, G. D. O. S., Ferreira, L. F. R., Américo-Pinheiro, J. H. P., Eguiluz, K. I. B., & Salazar-Banda, G. R. (2021). Environmental aspects of hormones estriol, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol: Electrochemical processes as next-generation technologies for their removal in water matrices. *Chemosphere*, 267, 128888. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128888>
- Vieira, R. A. L., Pickler, T. B., Segato, T. C. M., Jozala, A. F., & Grotto, D. (2022). Biochar from fungiculture waste for adsorption of endocrine disruptors in water. *Sci Rep*, 12(1), 6507. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10165-4>
- Wang, X., Liu, N., Liu, Y., Jiang, L., Zeng, G., Tan, X., Li, J. (2017). Adsorption Removal of 17beta-Estradiol from Water by Rice Straw-Derived Biochar with Special Attention to Pyrolysis Temperature and Background Chemistry. *Int J Environ Res Public Health*, 14(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph14101213>
- Wang, Z.J., Sun, P.Z., Li, Y.X., Meng, T., Li, Z.P., Zhang, X., Zhang, R.C., Jia, H.Z., Yao, H., (2019). Reactive nitrogen species mediated degradation of estrogenic disrupting chemicals by biochar/monochloramine in buffered water and synthetic hydrolyzed urine. *Environ. Sci. Technol*. 53. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04704>
- Xu, H., Han, Y., Wang, G., Deng, P., & Feng, L. (2022). Walnut shell biochar based sorptive remediation of estrogens polluted simulated wastewater: Characterization, adsorption mechanism and degradation by persistent free radicals. *Environmental Technology & Innovation*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102870>
- Yasir, M., Šopik, T., Patwa, R., Kimmer, D., & Sedlařík, V. (2021). Adsorption of Estrogenic Hormones in Aqueous Solution Using Electrospun Nanofibers From Waste Cigarette Butts: Kinetics, Mechanism, and Reusability. *Express Polymer Letters*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-837192/v1>
- Zhang, P., Liu, S.B., Tan, X.F., Liu, Y.G., Zeng, G.M., Yin, Z.H., Ye, S.J., Zeng, Z.W., (2019). Microwave-assisted chemical modification method for surface regulation of biochar and its application for estrogen removal. *Process Saf. Environ. Protect*. 128, 329e341. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.009>
- Zhang, F., Wei, Z., & Wang, J. J. (2021). Integrated application effects of biochar and plant residue on ammonia loss, heavy metal immobilization, and estrogen dissipation during the composting of poultry manure. *Waste Manag*, 131, 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.05.037>