

Revisión sobre la ocurrencia de triclosán en aguas subterráneas y tendencias tecnológicas para su remoción

Alma Rosa Netzahuatl-Muñoz^{1*} [ID](#), Patricia Rodríguez-Cuamatzi^{1**} [ID](#).

¹ Universidad Politécnica de Tlaxcala. Av. Universidad Politécnica No. 1, San Pedro Xalcaltzinco, Tepeyanco, Tlaxcala, México. CP 90180.

Email autores correspondientes: *almarosa.netzahuatl@uptlax.edu.mx
**patricia.rodriguez@uptlax.edu.mx

Recibido: 18 octubre 2020. **Aceptado:** 13 diciembre 2020

RESUMEN

Debido a la importancia como fuente de abastecimiento de agua potable, las aguas subterráneas deben garantizar seguridad en cuanto a su composición química. Sin embargo, en años recientes una gran cantidad de micro-contaminantes orgánicos tóxicos no regulados se han detectado en aguas subterráneas. El triclosán (TCS) es una sustancia desinfectante que debido a sus propiedades tóxicas y alta movilidad en el medio ambiente ha sido una molécula indicadora de procesos contaminantes de origen antropogénico. El análisis de estudios de monitoreo de contaminación de aguas subterráneas con triclosán muestra que su presencia en estas fuentes de agua potable se encuentra principalmente en zonas urbanas y en menor medida en zonas rurales. Y fundamentalmente, se debe a tres problemáticas: 1) la infiltración de aguas residuales domésticas sin tratamiento, 2) la infiltración de aguas residuales domésticas tratadas en cuyo tren de tratamiento no se contemplan operaciones avanzadas para la eliminación de micro-contaminantes orgánicos y 3) la infiltración de lixiviados provenientes de rellenos sanitarios. Las tecnologías más prometedoras para la remoción de triclosán de sistemas acuáticos con bajo contenido de materia orgánica son: oxidación y oxidación avanzada, adsorción y biosorción, remoción metabólica microbiana, transformación enzimática y fitofiltración. La mayoría de los estudios para la remoción de triclosán se han realizado a nivel de laboratorio poniendo énfasis tanto en la eficiencia del proceso como en el mecanismo de remoción del contaminante, estos estudios son de gran importancia para el diseño de sistemas de tratamiento de aguas residuales y naturales.

Palabras clave: aguas subterráneas, micro-contaminantes, tratamientos avanzados de aguas residuales, triclosán.

ABSTRACT

According to the importance of a source of drinking water supply, groundwater must guarantee safety in terms of its chemical composition. However, in recent years a large amount of unregulated toxic organic micro-pollutants has been detected in groundwater. Triclosan (TCS) is a disinfectant substance and indicator molecule for anthropogenic origin polluting processes due to its toxic properties and high mobility in the environment. Studies of monitoring analysis for groundwater contamination with triclosan shows that its presence in drinking water sources is mainly found in urban areas and, to a lesser extent, in rural areas. The presence of TCS is fundamentally due to three problems: 1) infiltration of untreated domestic wastewater, 2) infiltration of treated domestic wastewater in where, treatment process does not include advanced operations to eliminate organic micro-pollutants, and 3) infiltration of leachate from sanitary landfills. The most promising technologies for triclosan removal from aqueous systems with low organic matter content are advanced oxidation and oxidation, adsorption and biosorption, microbial metabolic removal, enzymatic transformation, and phytofiltration. Many of the studies for triclosan removal have been carried out at the laboratory level emphasizing both the efficiency of the process and the pollutant removal mechanism, these studies are of great importance for the design of wastewater and natural water treatment systems.

Keywords: groundwater, micropollutants, triclosan, wastewater advanced treatments.

INTRODUCCIÓN

El acceso al agua potable segura y limpia, así como a los servicios de saneamiento es un derecho humano esencial reconocido por la Organización de las Naciones Unidas en su resolución 64/292 del 2010 [1]. El agua segura para uso personal o doméstico se establece en términos de la ausencia de microorganismos, sustancias químicas y peligros radiológicos que constituyan una amenaza para la salud del ser humano [2]. El agua subterránea constituye el 97% del agua fresca global y es la principal

f fuente de agua potable en diversas regiones del mundo [3]. En México el agua para abastecimiento público (agua entregada por las redes de agua potable a usuarios domésticos y a diversas industrias y servicios) proviene principalmente de fuentes subterráneas, su proporción en el volumen total concesionado para este propósito fue del 58.4% en 2017 [4].

Las aguas subterráneas tienen una calidad típicamente más estable que las aguas superficiales por lo que se asumen como fuentes de agua potable segura que requieren

mínimo o nulo tratamiento para su uso [3]. Sin embargo, no todas las aguas subterráneas pueden considerarse como seguras en cuanto a su composición química, algunas de ellas contienen naturalmente compuestos tóxicos como el fluoruro, arsénico [5] o microcistina-LR [6] y otras han sido contaminadas frecuentemente con hidrocarburos de petróleo, compuestos clorados, pesticidas y metales pesados provenientes de actividades antropogénicas primordialmente agrícolas y extractivas [7]. Para los contaminantes más tóxicos y persistentes se han emitido normatividades, que limitan su concentración en el agua potable a niveles considerados como seguros [8]. Por ejemplo, las características de calidad del agua para uso y consumo humano en México se establecen en la modificación a la norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994 del 2000 e incluye parámetros para contaminantes “tradicionales” entre los que destacan: arsénico, cadmio, plomo, mercurio, fluoruro, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, aldrín, dieldrín, clordano y metoxicloro [9].

En los últimos años se ha detectado que cientos de compuestos orgánicos, empleados comúnmente en actividades domésticas, agropecuarias, industriales y del sector servicios, han contaminado fuentes de agua potable en concentraciones que van de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$; estos compuestos, también conocidos

como micro-contaminantes, incluyen fármacos para uso humano y veterinario, hormonas sintéticas, desinfectantes, bloqueadores solares, fragancias, drogas ilícitas, aditivos plastificantes, retardantes de fuego entre otros [10-13]. La concentración de la mayoría de estos contaminantes emergentes en agua potable no se encuentra regulada a nivel mundial a pesar de que numerosos estudios evidencian su potencial daño a la salud humana y a los ecosistemas debido a su alta movilidad, persistencia y toxicidad [8, 14-18]. La Unión Europea (UE) es una de las regiones del planeta que ha mostrado mayor inquietud sobre la presencia de contaminantes orgánicos emergentes en sus fuentes de agua potable. En este sentido, la UE ha emitido recientemente listas de vigilancia de micro-contaminantes indicadores que le permita producir datos de seguimiento de alta calidad para evaluar los riesgos, principalmente a la salud humana y animal, que plantea la presencia de estos contaminantes en aguas superficiales. La lista de vigilancia 2 publicada en 2018 contempla el monitoreo de nueve sustancias entre fármacos, hormonas y pesticidas [19].

El triclosán (TCS) [5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol] es un agente antimicrobiano de amplio espectro empleado en entornos clínicos y en la formulación de una gran variedad de productos de cuidado personal

como dentífricos, enjuagues bucales, jabones líquidos y en barra, talcos desodorantes, maquillajes y toallitas húmedas [20-22], su estructura química se presenta en la figura 1. Se ha reportado que su presencia en el ambiente se debe principalmente a la descarga de aguas residuales domésticas sin tratamiento o parcialmente tratadas y al empleo de sólidos estabilizados ricos en nutrientes provenientes de las plantas de tratamiento de aguas residuales, llamados comúnmente biosólidos, en la agricultura [23]. El TCS es una sustancia que se dispersa fácilmente en el ambiente, se ha detectado contaminando aguas superficiales, suelos agrícolas, sedimentos de ríos, aguas subterráneas y zonas costeras [22-25]; siendo un contaminante no regulado en la mayor parte del mundo [26]. El triclosán puede bioacumularse, es decir puede ser tomado del ambiente contaminado y concentrarse en el tejido de seres vivos, particularmente en algas, plantas acuáticas y peces, además es tóxico para múltiples plantas, bacterias, animales acuáticos y terrestres [27, 28]. En líneas celulares humanas el TCS provoca androgenicidad, estrogenicidad, daño en membrana celular, acidosis metabólica, pérdida del potencial mitocondrial transmembranal y necrosis [23, 29]. Hay indicios de que en infantes causa desequilibrio en el nivel de hormonas tiroideas [30] y problemas de comportamiento [31].

Además, durante su transformación en el ambiente pueden ser generados sub-productos más tóxicos y/o persistentes que el TCS, en la figura 1 se muestran las estructuras de dos de los compuestos de mayor motivo de preocupación: el 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y 2,8-diclorodibenzo-*p*-dioxina (2,8-Cl₂DD) [32]. El 2,4-diclorofenol ha mostrado efectos tóxicos en diversos sistemas biológicos como aberraciones cromosómicas en células germinales de ratón, estrés oxidativo en eritrocitos humanos, daño en la función hepática de peces y disrupción endócrina en pez cebra y células H295R [33, 34]. El 2,8-diclorobenzo-*p*-dioxina es parte de una familia de contaminantes orgánicos persistentes, los policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) que comprende 210 congéneres, siendo los miembros más tóxicos aquellos con cloro en posiciones 2, 3, 7, 8 [35]. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América considera que hay evidencia suficiente para considerar a los PCDD/Fs carcinogénicos en animales [36]. En el humano los estudios epidemiológicos de personas expuestas accidentalmente a los PCDD/Fs sugieren un incremento en la incidencia y mortalidad de diferentes tipos de cáncer, principalmente del sistema digestivo, pulmón, tejido conectivo, páncreas, tracto respiratorio y mieloma múltiple [37].

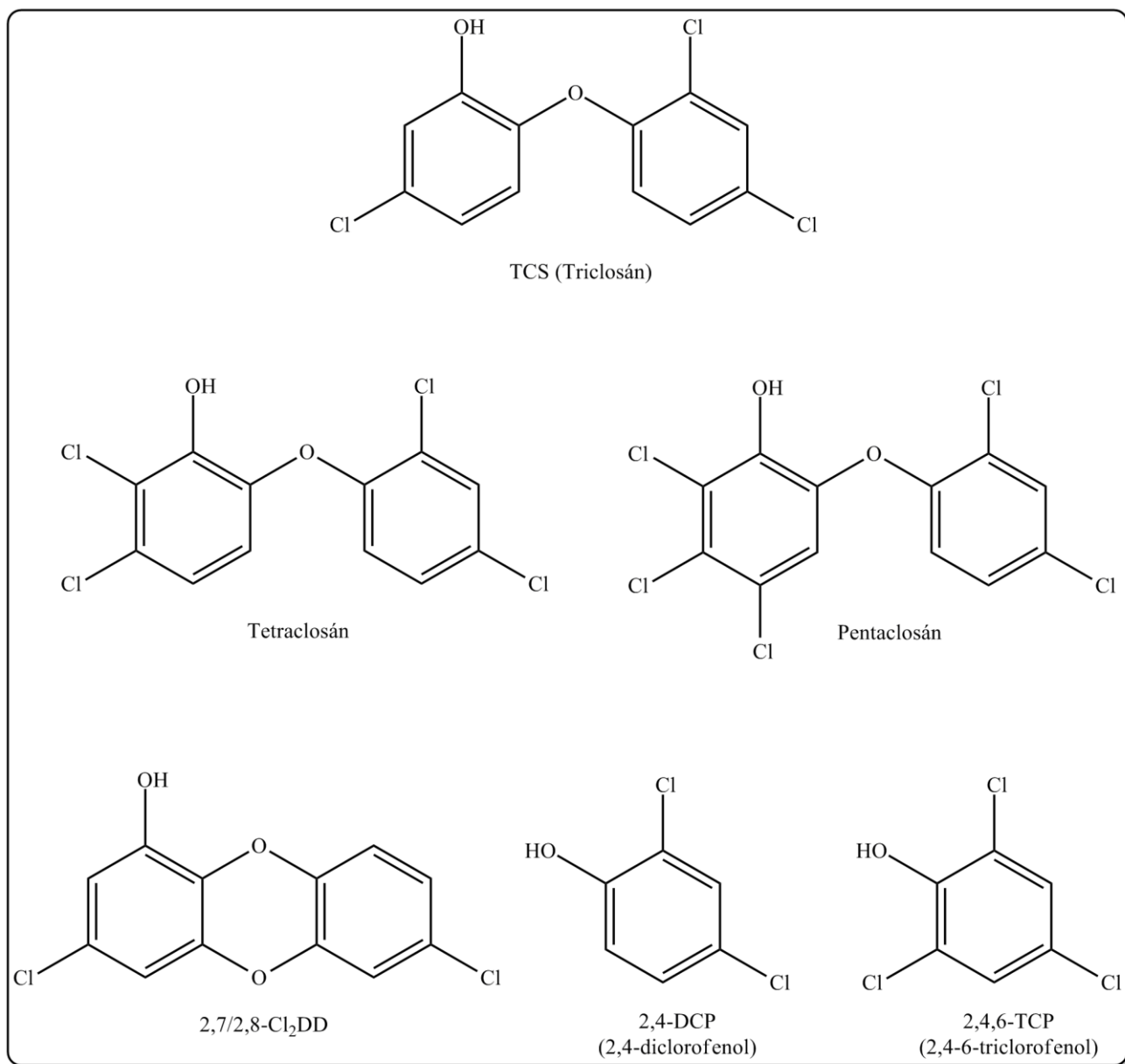


Figura 1. Estructuras moleculares del TCS y subproductos frecuentes de su transformación y/o degradación química.

Con el fin de proteger al ser humano y los ecosistemas de los daños potenciales que provocan los contaminantes emergentes se deben realizar tratamientos más rigurosos a las

aguas residuales que los contienen y garantizar su eliminación de las fuentes de agua potable ya contaminadas. Entre las tecnologías fisicoquímicas y biológicas con mayor

potencial para la remoción de antibióticos, analgésicos, hormonas y otros contaminantes emergentes de sistemas acuosos se encuentran operaciones de filtración con membranas, oxidación avanzada, adsorción, biosorción y biodegradación [16, 38-41].

En este trabajo se recopila información sobre los reportes de contaminación de aguas subterráneas con triclosán alrededor del mundo con la finalidad de conocer la magnitud de este problema, además se expone la tendencia en investigación sobre las tecnologías utilizadas en la eliminación de TCS de sistemas acuosos con bajo contenido de materia orgánica.

CONTAMINACIÓN DE AGUAS SUBTERRÁNEAS CON TRICLOSÁN

El monitoreo de aguas subterráneas con el objetivo específico de detectar micro-contaminantes ha cobrado interés en la última década y diversos artículos científicos han sido publicados con información sobre la incidencia de diferentes contaminantes emergentes en diferentes partes del mundo, los monitoreos en ocasiones pueden abarcar zonas extensas de un país o continente pero la mayoría se lleva a cabo en zonas específicas [42]. El TCS es uno de los compuestos orgánicos que frecuentemente se incluye en estos reportes, considerándolo como un indicador de la contaminación de aguas subterráneas con aguas residuales domésticas

[43]. Es importante destacar que estudios realizados en diferentes regiones de un país o continente pueden mostrar incidencia de contaminación de aguas subterráneas de TCS muy diferente debido a las condiciones específicas de la zona analizada. La presencia de TCS fue indetectable en algunas regiones de República de Corea [44], Inglaterra, Francia [45, 46], Australia [47], España [48] y Austria [49]. Las regiones del mundo con reportes de agua subterránea contaminada con TCS se muestran en la tabla 1. Los estudios muestran que la contaminación de TCS afecta principalmente zonas urbanas y suburbanas del planeta como se reportó en Zambia [50], Estados Unidos de América [51], México [52, 53], China [54, 55], India [56] y Europa [57-60], sin embargo, zonas rurales y agrícolas también han sido contaminadas con TCS como se detalla en los estudios realizados por Montagner y col. [61] en Brasil y Lee y col. [62] en República de Corea.

En cuanto a las fuentes de contaminación de triclosán en aguas subterráneas los autores de los estudios realizados en Texas [51], Suecia [57], Cuenca del Río Dongjiang [54] y Tula [52] concluyen que la presencia del desinfectante se debió a su cercanía con zonas de infiltración de aguas residuales domésticas sin tratamiento o con tratamientos que no incluyen operaciones avanzadas para la

Tabla 1. Aguas subterráneas contaminadas con TCS

Región	Frecuencia de detección (%)	Concentración máxima (ng L ⁻¹)	Observaciones sobre origen de muestras de agua	Referencia
Kabwe, Zambia Tiempo húmedo Tiempo seco	15 15	0.02 0.03	Fuentes de agua potable	[50]
Texas, Estados Unidos de América	45	53	Zonas inmediatas a sitio de aplicación de aguas residuales municipales tratadas	[51]
Tula, Hidalgo, México Tiempo húmedo Tiempo seco	11 44	2.4 23	Manantiales, pozos artesianos y municipales cercanos a canales de aguas residuales	[52]
Ciudad de México, México	29	345	Fuentes de agua potable de la Ciudad de México	[53]
Campinas, Brasil	10	84	Acuíferos de Guarani y Bauru y pozos para suministro público del área rural de Campinas	[61]
Chungcheong, República de Corea	4	1.67	Área rural agrícola	[62]
Guangzhou en el delta del río de las Perlas, China	100	39.9	Pozos cercanos a dos rellenos sanitarios	[54]
Cuenca del río Dongjiang	55	30.9	Presencia asociada a contaminación con aguas residuales domésticas	[55]
India	7	10.2	Sitios localizados a menos de 5 km de distancia del Río Ganges	[56]
Polonia	39	210	Sitios subyacentes a rellenos sanitarios	[57]
Reino Unido	-	2110	Monitoreo de contaminantes orgánicos de la agencia ambiental del Reino Unido	[15]
Suecia: Storlien Ånn (Å-GW1) Ånn (Å-GWR)	90 60 40	18 7.1 6.1	Sitios contiguos y subyacentes a instalaciones de sistemas de infiltración de aguas residuales domésticas	[58]
Milán, Italia	13	42.6	Fuentes de agua potable, profundidad entre 1 y 19 m	[59]
Europa	2	9	Fuentes de agua potable en 23 países	[60]

eliminación de concentraciones traza de compuestos orgánicos. Hay que resaltar que se ha considerado esta vía como una de las principales fuentes de contaminación de aguas subterráneas con micro-contaminantes alrededor del mundo. Adicionalmente una

fuente importante de la entrada de TCS al ambiente es la infiltración de lixiviados provenientes de rellenos sanitarios como quedó demostrado en el análisis de aguas subterráneas cercanas a instalaciones reglamentadas en Guangzhou y Polonia llevados a cabo por Peng

y col. [54] y Kapelewska y col. [57] respectivamente. La movilidad del TCS en el ambiente se puso de manifiesto en la investigación realizada en la India, donde se reportó que el río Ganges pudo ser la principal fuente de contaminación del agua subterránea en poblaciones situadas a menos de 5 km de distancia de esta importante corriente de agua superficial [56].

Si bien la concentración de triclosán en fuentes de agua potable no se encuentra regulada es significativo que se presenten casos de agua subterránea conteniendo concentraciones superiores a 100 ng L^{-1} del contaminante, esta situación se reportó en muestras de Reino Unido [15], Ciudad de México [53] y Polonia [57] con valores de 2110, 345 y 210 ng L^{-1} respectivamente. Los valores de TCS detectados en sitios inspeccionados de Texas [51], Tula (temporada seca) [52], Campinas [61], Guangzhou [54], India [55], Storlien [56] y Milán [59] se encontraron entre 10 y 84 ng L^{-1} , mientras que, en las regiones monitoreadas en Kabwe [50], Tula (temporada húmeda) [52], Chungcheon [62], Ånn [58] y Europa [60], los valores reportados en el agua subterránea fueron inferiores a 10 ng L^{-1} .

Con base a estos resultados es evidente que la contaminación de aguas subterráneas con TCS se encuentra ampliamente extendida alrededor del mundo. Enfatizando que los sitios donde

hay infiltración de aguas residuales y lixiviados provenientes de rellenos sanitarios son muy susceptibles de contaminación.

TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE TRICLOSÁN DE SISTEMAS ACUOSOS CON BAJO CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA

En los últimos años, la eliminación de contaminantes traza de las aguas residuales y naturales se ha establecido como uno de los objetivos más importantes en el área de tecnología ambiental. Las plantas de tratamiento de aguas residuales se componen de etapas subsecuentes conocidas como tratamiento primario, secundario y terciario. El tratamiento primario tiene como objetivo la remoción de una porción de sólidos suspendidos de las aguas residuales empleando operaciones como cribado, sedimentación y flotación. El tratamiento secundario tiene como propósito eliminar materia orgánica fácilmente biodegradable y sólidos en suspensión empleando procesos biológicos y ocasionalmente fisicoquímicos. El tratamiento terciario incorpora tradicionalmente unidades para la eliminación de sólidos suspendidos remanentes, nutrientes (nitrógeno y fósforo) y el proceso de desinfección. Se reconoce que las etapas no son estrictas por lo que es común que el tratamiento secundario se diseñe para incluir la remoción de nutrientes y el proceso de

desinfección [63].

Las aguas residuales pueden cumplir con los estándares de calidad establecidos para su descarga si son tratadas en sistemas que incluyen etapa primaria, secundaria y un proceso de desinfección. Sin embargo, los micro-contaminantes orgánicos no son removidos eficientemente en las operaciones comprendidas en estas fases de tratamiento por lo que la integración de una etapa terciaria que incluya procesos avanzados de tratamiento es indispensable para eliminar eficientemente contaminantes emergentes como el triclosán [64-66]. En general, los tratamientos avanzados se emplean cuando las aguas residuales tratadas van a ser reusadas y deben cumplir con requerimientos estrictos sobre compuestos orgánicos refractarios, metales pesados, sólidos disueltos inorgánicos [63] y recientemente micro-contaminantes orgánicos [67]. Las tecnologías avanzadas que se han implementado a gran escala emplean energía e insumos de forma intensiva originando costos de operación y mantenimiento elevados. Para Bui y col. [68] la evaluación de tecnologías avanzadas para la remoción de micro-contaminantes de aguas residuales debe incluir los siguientes criterios: 1) gama de contaminantes tratados, eficiencia del tratamiento y mecanismos de remoción, 2) bajo impacto ambiental, 3) simplicidad en operación

y mantenimiento, 4) rentabilidad y 5) aceptación social.

Diversos grupos de investigación alrededor del mundo han empleado diferentes métodos para la eliminación de triclosán de sistemas acuosos con bajo contenido de materia orgánica, característica que puede encontrarse tanto en efluentes de tratamiento secundario de aguas residuales como en aguas superficiales y subterráneas contaminadas. La tendencia de investigación de los últimos seis años sobre tecnologías avanzadas para la remoción de TCS se agrupa dentro de cinco líneas principales: 1) oxidación y oxidación avanzada, 2) adsorción y biosorción, 3) remoción metabólica microbiana, 4) transformación enzimática y 5) fitofiltración. En las siguientes secciones se presentarán las características más sobresalientes de cada una de estas tecnologías, además se analizarán los reportes científicos sobre las eficiencias de remoción de TCS alcanzadas y los mecanismos de remoción identificados.

Oxidación y oxidación avanzada

En la tabla 2 se presentan los estudios realizados para la remoción de TCS de aguas residuales empleando técnicas de oxidación y oxidación avanzada. El uso de agentes oxidantes en el tratamiento de aguas residuales y en la potabilización de agua ha tenido como

Tabla 2. Remoción de TCS por oxidación y oxidación avanzada

Agente oxidante	Agua tratada/ Características del sistema	Eficiencia de remoción (%)	Referencia
Ozono	Agua superficial + TCS [TCS] ₀ =1 mg L ⁻¹ , θ=20-30 min, pH=6.0-10.0, [Ozono] ₀ =5 mg L ⁻¹	100	[70]
Permanganato de potasio	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =20 mg L ⁻¹ , [TCS] ₀ /KMnO ₄ =1/1.25, θ=120 s, pH=8.0, T=25°C		[71]
Dióxido de cloro	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =600 µg L ⁻¹ , [ClO ₂] ₀ =1 mg/L, pH=6.8-7.01	100	[32]
Fotocatálisis empleando ZnO inmovilizado en alginato como catalizador	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =10 mg L ⁻¹ , θ=1.5 h, pH=10 Reactor con lámpara de vapor de mercurio de 125 W con emisión de 200 a 300 nm	100	[77]
Fotocatálisis asistida vía TiO ₂	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =31.8mg L ⁻¹ , θ= 4 h, pH=6.5, [TiO ₂]=200 mg/L Reactor fotocatalítico UV	99.72	[78]
Fotocatálisis con ZnO nanoestructurado y óxido de grafeno	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =8 mg L ⁻¹ , θ=3 h Reactor con lámpara de halógeno 388 mW cm ⁻²	45	[79]
Cobre(II) catalizada por reacciones tipo Fenton	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =0.01 mM, θ=2 h, pH=8.72, [HCO ₃ ⁻]=2.0 mM Cu ²⁺ /H ₂ O ₂ -HCO ₃ ⁻	100	[80]
Persulfato activado térmicamente	Agua subterránea + TCS [TCS] ₀ =0.031 mM, θ=43 s, pH=8.5, [K ₂ S ₂ O ₈] ₀ =0.155 mM	90	[81]
Fotólisis V-UV/UV-C	[TCS] ₀ =2.5 mg L ⁻¹ , θ=43 s Proceso combinado usando lámparas de Hg de baja presión a longitudes de onda de 254 y 185 nm	50	[82]
Peroximonosulfato activado con biocarbón derivado de lodo biológico	Efluente de tratamiento secundario de aguas residuales [TCS] ₀ =0.041 mM, θ=6 min, pH=7.2, T=25°C, [SBC]=1 g L ⁻¹	75	[83]
Reacción electroquímica combinada con cavitación acústica	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =1 mg L ⁻¹ , H ₂ SO ₄ =0.16 g/L, θ =15 min Electrodos de Niobio cubiertos con una capa conductiva de diamante	92	[84]
Plasma de descarga de barrera dieléctrica combinada con fibras de carbón activado	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =10 mg L ⁻¹ , θ=18 min, flujo=45 mL min ⁻¹ Reactor generador de plasma planar de descarga de barrera dieléctrica (80 W de energía)	24	[85]

principal objetivo la eliminación de microorganismos patógenos. No obstante, durante los procesos de desinfección con cloro y ozono se ha observado una gran eficiencia en la remoción de contaminantes orgánicos emergentes. Sin embargo, los mecanismos de remoción no son bien conocidos y pueden contribuir a la formación de sub-productos indeseables con propiedades altamente tóxicas [69] Por ejemplo, el estudio realizado para la eliminación de TCS realizado por Orhon y col. [70], utilizando ozono como agente oxidante, reportó la eliminación del 100% del contaminante en 20 minutos de tiempo de contacto. Sin embargo, durante este proceso se encontró la formación de intermediarios como el 4- clorocatecol y el compuesto tóxico 2,4-diclorofenol.

La eliminación de TCS por la acción de permanganato de potasio (KMnO_4) como agente oxidante fue reportada por Chen y col. [71], con este proceso se alcanzó el 95% de eficiencia de remoción de TCS después de 60 minutos de reacción. Entre los subproductos formados fueron identificados el fenol y la 1,4-benzoquinona, compuestos que por su estructura aromática presentan cierto grado de toxicidad, en el estudio no se reportó si el tratamiento logró la disminución de la toxicidad del agua contaminada. Aun así, los autores concluyen que el KMnO_4 puede utilizarse como

un agente oxidante eficaz para la eliminación de TCS de sistemas acuosos.

Analizando el efecto de otro tipo de agentes oxidantes para el tratamiento de aguas como el dióxido de cloro (ClO_2), Li y col. [32] reportan que es un proceso rápido y efectivo para la eliminación de TCS. Sin embargo, se observó la formación de subproductos tales como el 2,4,6-TCP (2,4,6-Triclorofenol), tetraclosán, pentaclosán, 2,4-diclorofenol, 2,7-diclorodibenzo-*p*-dioxina (2,7- Cl_2DD) y 2,8-diclorodibenzo-*p*-dioxina (Figura 1). Todos estos subproductos se consideran tóxicos, particularmente 2,7- Cl_2DD y 2,8- Cl_2DD congéneres pertenecientes a la familia de los PCDD/Fs. El mecanismo de degradación implicado en la formación de estos compuestos, son el cierre del anillo fenólico, cloración del anillo fenólico y escisión del enlace éter.

El diseño de tecnologías de oxidación avanzada tiene como antecedente el empleo de membranas y arcillas en sistemas de filtración y ultrafiltración, estos materiales promueven la retención de contaminantes debido a la presencia de óxidos metálicos dentro de sus estructuras. Los procesos de oxidación avanzada presentan altas velocidades de eliminación de contaminantes y dependen de la generación de radicales *in-situ* altamente reactivos principalmente hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) e hidroperoxilo ($\cdot\text{OOH}$). La generación de los

radicales se ve favorecida por la energía solar, agentes químicos u otras formas de energía [72].

Una de las técnicas de oxidación avanzada más ampliamente usada en la eliminación de contaminantes orgánicos es la fotocatalisis, en esta se emplean óxidos metálicos que actúan como fotocatalizadores haciendo posibles reacciones que requieren suministro de energía ($\Delta G > 0$). Los radicales producidos durante la fotocatalisis, tanto hidroxilo como superóxido ($O_2^{\cdot-}$) son capaces de oxidar la materia orgánica a CO_2 y H_2O . La oxidación del radical hidroxilo es no selectiva y se da por ataque a los enlaces C-H lo que da paso a una serie de reacciones radicalarias [73], esta propiedad lo hace muy tóxico a los seres vivos por lo que se ha aprovechado para estudiar las reacciones fotocatalíticas como procesos de desinfección. Las aplicaciones de la fotocatalisis en la remoción de contaminantes se encuentran descritas ampliamente en los trabajos de revisión realizados por Byrne y col. [74], Rueda-Marquez y col. [75] y Yu y col., [76]. Se ha establecido que los pasos que ocurren durante el proceso de fotocatalisis son los siguientes: 1) transferencia del contaminante a la superficie del fotocatalizador, 2) adsorción de contaminantes en la superficie, 3) activación fotónica y descomposición de las moléculas adsorbidas, 4) desorción de los productos de

reacción y 4) remoción de los productos de reacción de la superficie del fotocatalizador [75].

El proceso de fotocatalisis para la eliminación de TCS ha permitido a los investigadores obtener eficiencias altas de eliminación de TCS. En los estudios de Koseira y col. [77] y Constantin y col. [78] se emplearon óxidos metálicos como fotocatalizadores, en el primer caso óxido de zinc (ZnO) inmovilizado en alginato, en el segundo óxido de titanio (TiO_2), en ambos estudios se reportaron remociones superiores a 99% de TCS por un mecanismo de degradación parcial y mineralización empleando radiación de la región UV. En otro estudio, el uso de ZnO en combinación con óxido de grafeno nanoestructurado permitió la remoción del 45% del desinfectante a través de un mecanismo de adsorción y degradación [79]. Estas técnicas de remoción de componentes tóxicos se plantean como alternativas más sostenibles porque reducen las cantidades de energía para su aplicación y su efectividad. Además, no inducen la formación de especies tóxicas como intermediarios del proceso de oxidación.

Otros procesos de oxidación estudiados para la remoción de TCS que han mostrado resultados prometedores incluyen el uso de Cu(II) catalizada por reacciones tipo Fenton [80] y de persulfato activado térmicamente [81] ya que

además de alcanzar altos porcentajes de remoción, superiores a 90%, en ambos estudios se demostró la detoxificación del agua tratada. En cuanto a los mecanismos reportados, el empleo de Cu(II) catalizada por reacciones tipo Fenton transformó el TCS a través del rompimiento del enlace éter, hidroxilación y polimerización, en cambio en el trabajo empleando persulfato activado térmicamente se comprobó un proceso de degradación que culminó en la mineralización del contaminante. El empleo de un proceso combinado de fotólisis V-UV/UV-C redujo la concentración de TCS en 50% en tan solo 43 segundos, sin embargo, no se descartó la formación de compuestos tóxicos durante el tratamiento [82]. El peroximonosulfato de potasio (KHSO_5) activado con biocarbón derivado de lodo biológico, biomasa generada como subproducto del tratamiento biológico de un sistema de saneamiento de aguas municipales situada en Beijing, fue empleado por Wang y Wang [83] en la eliminación de TCS del efluente de un tratamiento de aguas residuales, obteniéndose una remoción del 75% del contaminante en 6 minutos a través de reacciones de dechloración e hidroxilación.

Una técnica electroquímica combinada con cavitación acústica fue ensayada por Ren y col. [84] alcanzándose una eliminación del 92 % del TCS inicial. La remoción más baja de TCS

reportada (24%) se encontró en el estudio empleando plasma de descarga de barrera dieléctrica combinada con fibras de carbón activado, el mecanismo de remoción del desinfectante incluyó su degradación parcial y mineralización [85].

La alta velocidad de eliminación del TCS es una de las principales características favorables de las técnicas de oxidación y oxidación avanzada. Entre sus principales y más preocupantes desventajas es la formación de subproductos tóxicos cuando se emplean agentes oxidantes comunes como ozono, KMnO_4 y dióxido de cloro. Una de las técnicas de oxidación avanzada más prometedoras es la fotocatalisis asistida vía ZnO y TiO_2 ya que bajo ciertas condiciones puede alcanzarse la rápida mineralización del TCS sin la generación de subproductos tóxicos. La tecnología de fotocatalisis se encuentra en plena etapa de desarrollo y estudios adicionales deberán demostrar la seguridad y eficiencia del proceso en el tratamiento de aguas contaminadas reales, además por el momento esta tecnología tiene como principal desventaja su alto costo de inversión asociado principalmente a la obtención del óxido metálico y la fuente de radiación [75].

Adsorción y biosorción

La eliminación de compuestos orgánicos de sistemas acuosos a través de operaciones que

involucran fenómenos de superficie ha sido una de las tecnologías más empleadas en el tratamiento avanzado de aguas residuales y potabilización de aguas naturales [40]. La adsorción en el área ambiental involucra el uso de materiales con capacidad de inmovilizar sustancias que se encuentran contaminando medios líquidos o gaseosos a través de diversos mecanismos. El carbón activado es el adsorbente más empleado a nivel mundial y es un material carbonoso poroso con área superficial específica alta, distribución de tamaño de poro amplia y alto grado de reactividad superficial [86]. El carbón activado se obtiene esencialmente a partir de la carbonización y posterior activación de madera, carbón mineral (hulla y lignito), cáscara de coco y turba [87], otras materias primas han sido utilizadas a menor escala. La obtención del carbón activado tiene costos elevados, por este motivo, materiales adsorbentes de bajo costo se han estudiado en la remoción de contaminantes, si el material empleado es de origen biológico recibe el nombre de biosorbente y la técnica biosorción.

La biosorción puede definirse como el uso de materiales biológicos muertos o no activos como adsorbentes, su uso ha sido muy exitoso en la remoción de metales y metaloides tóxicos de sistemas acuosos, pero en años recientes se ha comprobado que esta tecnología también es

útil en la remoción de compuestos orgánicos recalcitrantes [88, 89] como fármacos y moléculas que forman parte de productos de cuidado personal [90, 91]. La biosorción de contaminantes es una tecnología prometedora principalmente debido al bajo costo de los materiales que se emplean, entre ellos, biomasa de bacterias, hongos, algas, así como residuos agrícolas, forestales y pesqueros [92].

Tanto la adsorción como la biosorción son operaciones con alto potencial para la separación de compuestos traza de naturaleza orgánica particularmente si el material adsorbente o biosorbente presenta gran afinidad por la molécula contaminante, alta capacidad de adsorción (Q), área superficial extensa, formación de lechos porosos y alta resistencia mecánica, lo que permite una operación continua en sistemas de columnas empacadas [39, 93]. En esta sección se incluyen los reportes de investigación recientes sobre la remoción de TCS de sistemas acuosos empleando materiales adsorbentes y biosorbentes (Tabla 3).

La investigación reciente sobre adsorción con carbón activado se ha centrado principalmente en la obtención de materiales más eficientes probando materias primas diversas, modificando químicamente los grupos funcionales de su superficie y desarrollando carbón activado nanoestructurado. Por ejemplo,

la modificación química de carbón activado con ácido docosahecanoico en el trabajo realizado por Kaur y col. [94] resultó en la obtención de un material muy eficiente en la remoción de TCS, en el estudio se demostró que la introducción de grupos carboxilo permitieron la adsorción del contaminante a través de interacciones hidrofóbicas y complejación. De forma comercial pueden obtenerse materiales adsorbentes para la remoción de TCS como lo muestra el estudio realizado por Katsigiannis y col. [95] quienes empleando carbón activado granular Filtracarb CC60 lograron la remoción en forma continua de más del 90% del TCS que se adicionó a agua subterránea en presencia de otros cuatro micro-contaminantes, en este estudio el carbón activado además de adsorber el TCS funcionó como soporte de una biopelícula microbiana que llevó a cabo la degradación del TCS adsorbido

Sharipova y col. [96] emplearon tierra de diatomeas como material adsorbente de TCS, los componentes químicos básicos del material fueron óxidos de silicio y aluminio, la capacidad máxima de adsorción alcanzada en la monocapa de acuerdo con el modelo de Langmuir (Q_{max}) fue de 145.2 mg g^{-1} , el TCS se adsorbió físicamente al material. En general, se considera que la adsorción física o fisiosorción está basada en interacciones no

específicas, débiles y con energías de activación bajas ($\approx 1 \text{ kcal mol}^{-1}$) [93] lo que posibilita la recuperación del material adsorbente y su uso en subsecuentes ciclos de adsorción.

La remoción de TCS de un efluente secundario de aguas residuales se llevó a cabo empleando lodo biológico seco inactivo ($Q_{max} = 7.92 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), proveniente del sedimentador secundario de una planta de tratamiento de aguas residuales de Sha Tin, Hong Kong como biosorbente. El análisis del lodo biológico inactivo por espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) mostró la presencia grupos carboxílico, amina, hidroxilo y fenólico lo que mostró que los principales constituyentes de la biomasa fueron proteínas, polisacáridos y sustancias húmicas [97] Para la remoción de TCS de agua de mar se empleó como biosorbente la biomasa de células muertas de *Phaeodactylum tricornutum* ($Q_{max} = 12.97 \text{ mg g}^{-1}$) [98]. En los dos estudios el mecanismo principal de la remoción de TCS del sistema acuoso fue la adsorción física, además, en el estudio empleando células muertas de *Phaeodactylum tricornutum* el mecanismo de remoción incluyó la fotodegradación ya que el proceso se llevó a cabo en presencia de luz empleando un fotobiorreactor.

Tabla 3. Remoción de TCS por adsorción y biosorción.

Adsorbente o biosorbente	Tipo de agua tratada y características del sistema	Remoción o capacidad de adsorción de TCS	Referencia
Carbón activado modificado con ácido docosahexanoico	Efluente del tratamiento secundario de aguas residuales [TCS] ₀ =1 mg L ⁻¹ , θ=4 h, T=30 °C, [Adsorbente]=100 mg L ⁻¹	Remoción=97%	[94]
Carbón activado granular Filtrocarb CC60	Agua subterránea adicionada con TCS y 4-micro-contaminantes más [TCS] ₀ =2 µg L ⁻¹ , θ =23 días, Sistema continuo de 4 columnas	Remoción > 90%	[95]
Tierra de diatomeas	Agua sintética [TCS] ₀ =10-400 mg L ⁻¹ , θ=24 h, T=24°C, [adsorbente]= 1 g L ⁻¹	Q _{max} =145.2 mg g ⁻¹	[96]
Lodo biológico seco inactivo	Efluente del tratamiento secundario de aguas residuales + TCS [TCS] ₀ =20 µg L ⁻¹ , pH=5, T=15°C [Biosorbente]=2000 mg L ⁻¹ ,	Q=7.92 µg g ⁻¹	[97]
Células muertas de <i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Agua de mar + TCS [TCS] ₀ =1 mg L ⁻¹ , pH=8.2, θ=3 h, T=18 °C, 68 µmol fotones m ⁻² s ⁻¹ , [Biosorbente]= 0.4 g L ⁻¹ ,	Q _{max} =12.97 mg g ⁻¹	[98]

La adsorción que emplea carbón activado es una tecnología consolidada y hay evidencia de su factibilidad técnica a gran escala, pero sus costos de inversión y operación han limitado su uso. En el estudio realizado por Tarpani y Azapagic [99] se evaluaron cuatro tratamientos avanzados de agua residual y concluyeron que un sistema de sistema de carbón activado granular en combinación con una etapa de pre-coagulación presenta menor costo de ciclo de vida que un sistema Fenton empleando radiación solar, pero es superior a los calculados para tratamientos de nanofiltración y ozonización. Los principales costos del sistema de adsorción fueron los reactivos de

coagulación, regeneración y adquisición de carbón activado y electricidad. Los biosorbentes por su alta disponibilidad y bajo costo pueden ser una buena alternativa para reemplazar el carbón activado, el estudio de remoción de TCS empleando biosorbentes es incipiente por lo que una cantidad mayor de materiales biológicos deberán ser evaluados en sistemas continuos para determinar si son adecuados para su uso a una escala mayor.

Remoción metabólica microbiana

En las últimas décadas la biorremediación ha ganado terreno como una magnífica alternativa tecnológica que usa microorganismos vivos

para la recuperación y limpieza de sitios contaminados. La degradación y acumulación son los mecanismos emblemáticos de estos procesos metabólicamente activos. La degradación microbiana de compuestos orgánicos recalcitrantes ha sido ampliamente estudiada principalmente por la posibilidad de mineralización del contaminante. Existen reportes de bacterias, hongos y microalgas con capacidad para degradar contaminantes orgánicos traza tanto en cultivos puros como en consorcios. La biorremediación que emplea bacterias ha presentado algunas limitantes para su aplicación en la limpieza de sistemas acuosos contaminados debido principalmente a que la eficiencia de degradación se ve afectada por la presencia de otras sustancias contaminantes, la posibilidad de formación de subproductos tóxicos durante el proceso y las bajas velocidades de degradación encontradas [66, 100, 101].

Las microalgas son los organismos unicelulares con alto potencial en la remoción de contaminantes orgánicos traza de aguas con bajo contenido de materia orgánica, debido a los múltiples procesos de remoción que ocurren durante su cultivo en fotobiorreactores que incluyen biodegradación, fotodegradación, volatilización, adsorción y acumulación. Además, las microalgas son muy flexibles en cuanto a su forma de cultivo [102, 103]. En la

tabla 4 se presenta información recientemente publicada sobre estudios de remoción de TCS empleando cultivos de microalgas. Wang y col. [104] lograron eficiencias de remoción de TCS superiores al 90% de un agua sintética a pH 7.2 en monocultivos de *Desmodesmus* sp. y *Scenedesmus obliquus*, en el caso del cultivo de *Chlorella pyrenoidosa* bajo las mismas condiciones de cultivo se eliminó el 62.4 % de TCS. Las microalgas removieron el agente desinfectante a través de un mecanismo de degradación que se llevó a cabo en dos etapas, la primera incluyó reacciones de dechloración reductiva, hidrólisis e hidroxilación, en la fase dos metilación y glicosilación.

Otra microalga con capacidad para remover TCS de soluciones acuosas en presencia de otros 6 micro-contaminantes fue *Nannochloris* sp. [105], esta especie removi6 el 90% de TCS que se encontraba en una concentración inicial de 34 $\mu\text{g L}^{-1}$ en un tiempo de cultivo de 168 h y expuestos de forma continua a luz. Los mecanismos involucrados en el proceso de remoción fueron fotodegradación, acumulación y biosorción. Los procesos de remoción más importantes dentro de las primeras horas de cultivo fueron los de biosorción y/o acumulación, mientras que el proceso de fotólisis se observó a partir de la 24 h de cultivo y se consideró no metabólica ya que el TCS fue susceptible a la luz también en ausencia de las

células microbianas. Los subproductos de la fotodegradación en este estudio no fueron identificados.

Tabla 4. Remoción de TCS por microorganismos metabólicamente activos.

Microorganismo	Características del sistema	Eficiencia de remoción (%)	Referencia
Monocultivos de: <i>Chlorella pyrenoidosa</i> <i>Desmodesmus</i> sp. <i>Scenedesmus obliquus</i>	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =400 µg L ⁻¹ , θ cultivo=1 día, pH=7.2	62.4 92.9 99.7	[104]
<i>Nannochloris</i> sp	Efluente de tratamiento avanzado de aguas residuales con TCS y otros 6 micro-contaminantes [TCS] ₀ =34 µg L ⁻¹ , θ cultivo=168 h	90	[105]
<i>Cymbella</i> sp.	Agua contaminada sintéticamente con TCS, nutrientes y ácidos húmicos [TCS] ₀ =324.9 µg L ⁻¹ , T=23°C	24.8-69	[106]

En el trabajo publicado por Ding y col. [106] *Cymbella* sp. se cultivó en agua contaminada sintéticamente conteniendo 324.9 µg L⁻¹ de concentración inicial de TCS, nutrientes y ácidos húmicos, compuestos encontrados frecuentemente en aguas naturales, obteniéndose eficiencias de remoción del contaminante entre 24.8 y 69 %, la remoción se llevó a cabo a través de un mecanismo que incluyó la acumulación, degradación y conjugación del TCS. La vía de conjugación es considerada por los autores una vía importante de detoxificación del TCS, sin embargo, entre los productos de la transformación del TCS se detectó también el metil triclosán, compuesto más tóxico, persistente y con un factor de acumulación mayor que el TCS.

Los cultivos de microalgas a gran escala han sido desarrollados para su uso tanto en el área

ambiental como en la industrial. Los costos del proceso dependen del sistema de cultivo seleccionado, los sistemas abiertos tienen bajos costos de operación y mantenimiento, pero el control de los parámetros ambientales se dificulta y se contaminan fácilmente. Los cultivos cerrados son sistemas mejor controlados y por lo tanto son sistemas más eficientes pero sus costos de inversión, operación y mantenimiento son mayores, además pueden acumular concentraciones tóxicas de oxígeno. Otras consideraciones importantes para la implementación de esta tecnología son que el agua a tratar debe estar libre de sólidos suspendidos ya que la turbidez interfiere con la radiación de luz afectando la fotosíntesis, por otra parte, después del tratamiento es necesario un sistema de separación de células lo que puede incrementar

significativamente los costos [107, 108]. En cuanto a los cultivos más apropiados para el tratamiento se considera que los consorcios de microalgas o los cultivos mixtos bacteria-microalga pueden tener ventajas sobre los cultivos puros en cuanto a una mejor tolerancia a los contaminantes, mayor velocidad de remoción y menor producción de subproductos tóxicos [109]. En los próximos años el uso de microalgas para la remoción de TCS y otros micro-contaminantes orgánicos podría convertirse en una tecnología factible técnicamente si seleccionan los cultivos microbianos y el sistema de fotobiorreacción adecuados.

Transformación enzimática

El uso de enzimas microbianas presenta diversas ventajas respecto al uso de células microbianas completas en la degradación de contaminantes, como su habilidad para operar a altas y bajas concentraciones del contaminante, reducir la cantidad de lodo generado y la posibilidad de aplicarlo en una gran variedad de sustancias. Sin embargo, el alto costo de las enzimas, la posibilidad de generar compuestos tóxicos y la pérdida de estabilidad en las condiciones de operación del sistema han frenado su aplicación en el área ambiental. Las lacasas y peroxidases son las enzimas más comúnmente usadas para los estudios de

remediación enzimática debido a su alta habilidad para degradar diferentes contaminantes orgánicos. Estas enzimas forman radicales que degradan el contaminante en productos más pequeños que son fácilmente biodegradables y exhiben una toxicidad mínima [110, 111].

En la tabla 5 se presentan trabajos que reportan la transformación enzimática del TCS y fueron publicados en años recientes. En el estudio realizado por Nguyen y col. [112] se empleó un extracto enzimático de *Trametes versicolor* para tratar agua sintética conteniendo TCS y otros 29 contaminantes orgánicos traza, la remoción de TCS fue del 80% y en el extracto se comprobó la actividad de lacasa, adicionalmente se realizaron estudios de biosorción empleando células de *T. versicolor* inactivadas químicamente, en estos estudios se comprobó que bajo las condiciones ensayadas no hubo adsorción del contaminante. Las lacasas participan en distintas reacciones como la polimerización de monómeros, la degradación de polímeros y el rompimiento del anillo de compuestos aromático, debido a que presentan una amplia variedad de propiedades y baja especificidad por el sustrato [113]. La eficiencia de remoción de TCS para las lacasas purificadas provenientes de *Trichoderma versicolor* [114], *Pleurotus ostreatus* [115], *Trametes versicolor* [116], *Picnoporus*

sanguineus CS43 [117] y un hongo de pudrición blanca [118] alcanzó valores entre 50 y 92.3 %, los valores de pH empleados no fueron extremos y se mantuvieron entre 4.0 y 7.0 unidades, siendo los tiempos de reacción variables.

El uso de enzimas en su forma libre está relacionada a la baja estabilidad operacional, altos precios y la imposibilidad de reusar la enzima, la inmovilización permite reducir los costos de operación al reusar la enzima en varios ciclos catalíticos, además después de la inmovilización la estabilidad, resistencia

térmica y química de la enzima generalmente mejoran [113]. En dos estudios se empleó un sistema con enzimas inmovilizadas, en el primero de ellos lacasa de *Trichoderma versicolor* se inmovilizó en perlas de alginato con núcleo de cobre magnético, la remoción del TCS en este estudio se llevó a cabo por la transformación de TCS a 2,4 diclorofenol y 2 hidroxiquinona además de adsorción [114], en el segundo estudio se inmovilizó lacasa en nanofibras mesoporosas de vinil modificado con ácido poliacrílico/SiO₂, la remoción se llevó a cabo por adsorción y degradación [118].

Tabla 5. Remoción de TCS por transformación enzimática.

Enzima	Características del sistema	Eficiencia de remoción de TCS (%)	Referencia
Extracto enzimático de <i>Trametes versicolor</i>	Agua sintética conteniendo 30 contaminantes orgánicos traza [TCS] ₀ =100 µg L ⁻¹ , T=25°, pH=4, θ=24 h	80	[112]
Lacasa de <i>Trichoderma versicolor</i>	Enzima inmovilizada en perlas de alginato con núcleo de cobre magnético en contacto con agua residual real adicionada con TCS [TCS] ₀ =0.2 mM, pH=7.0	73.9	[114]
Lacasa de <i>Pleurotus ostreatus</i>	Enzima libre en agua sintética conteniendo TCS [TCS] ₀ =10 µM, θ=6 h, pH=6.0, T=25°C, [enzima]=3.0 U mL ⁻¹	80 a 90	[115]
Lacasa de <i>Trametes versicolor</i>	Agua contaminada sintéticamente [TCS] ₀ =5 mg L ⁻¹ , θ=16 min, [enzima]=6 U mL ⁻¹ , pH=7.0, T=25 °C	50	[116]
Lacasa de <i>Pycnoporus sanguineus</i> CS43	Agua subterránea adicionada con TCS [TCS] ₀ = 10 mg L ⁻¹ , θ=12 h, pH=5.0, T=25°C, [enzima]=100U L ⁻¹	55	[117]
Lacasa de hongo de pudrición blanca	Enzima inmovilizada en nanofibras mesoporosas de vinil modificado ácido poliacrílico/SiO ₂ [TCS] ₀ =10 mg L ⁻¹ , θ=24 h, pH=4.0, T=30°C	92.3	[118]

Por el momento la tecnología de enzimas inmovilizadas en la remoción de compuestos orgánicos persistentes de aguas residuales resulta prohibitivo debido al alto costo de las enzimas, una ventaja importante a considerar es que las unidades de tratamiento enzimático podrían ser más compactas que otros sistemas de tratamiento avanzado por lo que se facilitaría su incorporación a plantas de tratamiento de aguas residuales que cuenten con espacio limitado. Estudios más profundos deberán ser llevados a cabo para determinar la estabilidad de la enzima en el tratamiento de aguas residuales contaminadas, así como descartar la formación de subproductos tóxicos durante el proceso de transformación.

Fitofiltración

Las tecnologías de fitorremediación han sido empleadas satisfactoriamente en la recuperación de suelo y agua contaminados con metales/metaloideos y en menor medida con compuestos orgánicos. En la fitorremediación se aprovechan los mecanismos que tienen las plantas y sus microorganismos asociados para aliviar el estrés causado por la presencia de sustancias contaminantes, reduciendo la concentración o efectos tóxicos de los mismos a través de su volatilización, estabilización, degradación, extracción o inactivación [119-121]. La fitorremediación se considera una

estrategia de remediación nueva, barata, eficiente y alimentada por energía solar [119]. La fitofiltración es la tecnología de fitorremediación empleada exclusivamente en el tratamiento de aguas, con esta técnica se remueven contaminantes presentes en un sistema acuoso por el cultivo de plantas. Los humedales construidos son los sistemas de fitofiltración más conocidos y utilizados en el tratamiento de aguas debido a su bajo costo, fácil operación y mantenimiento [122], estos sistemas son capaces de disminuir los contaminantes presentes en sistemas acuosos a través de mecanismos físicos y bioquímicos basados en la composición del sustrato, comunidades microbianas, ecosistema de plantas y estrategia de operación. De acuerdo con la forma de vida de las plantas dominantes en las que se basa el sistema, se clasifican en: libre flotación, sumergidos y emergentes. Los humedales con plantas emergentes son los más comunes y estos a su vez se clasifican de acuerdo con su diseño en relación con el flujo de agua en: flujo superficial de agua libre, flujo subsuperficial horizontal y flujo subsuperficial vertical (figura 2), la combinación de los tipos anteriores se conoce como sistemas de humedales construidos híbridos [121]. Estudios recientes han demostrado que los tratamientos con humedales no solo son capaces de cumplir con estándares de tratamiento secundario de

aguas residuales domésticas, también pueden alcanzar altos niveles de remoción de nitrógeno total, pesticidas, compuestos para el cuidado

personal y fármacos, a través de una selección de tecnología apropiada y un diseño cuidadoso [123-125].

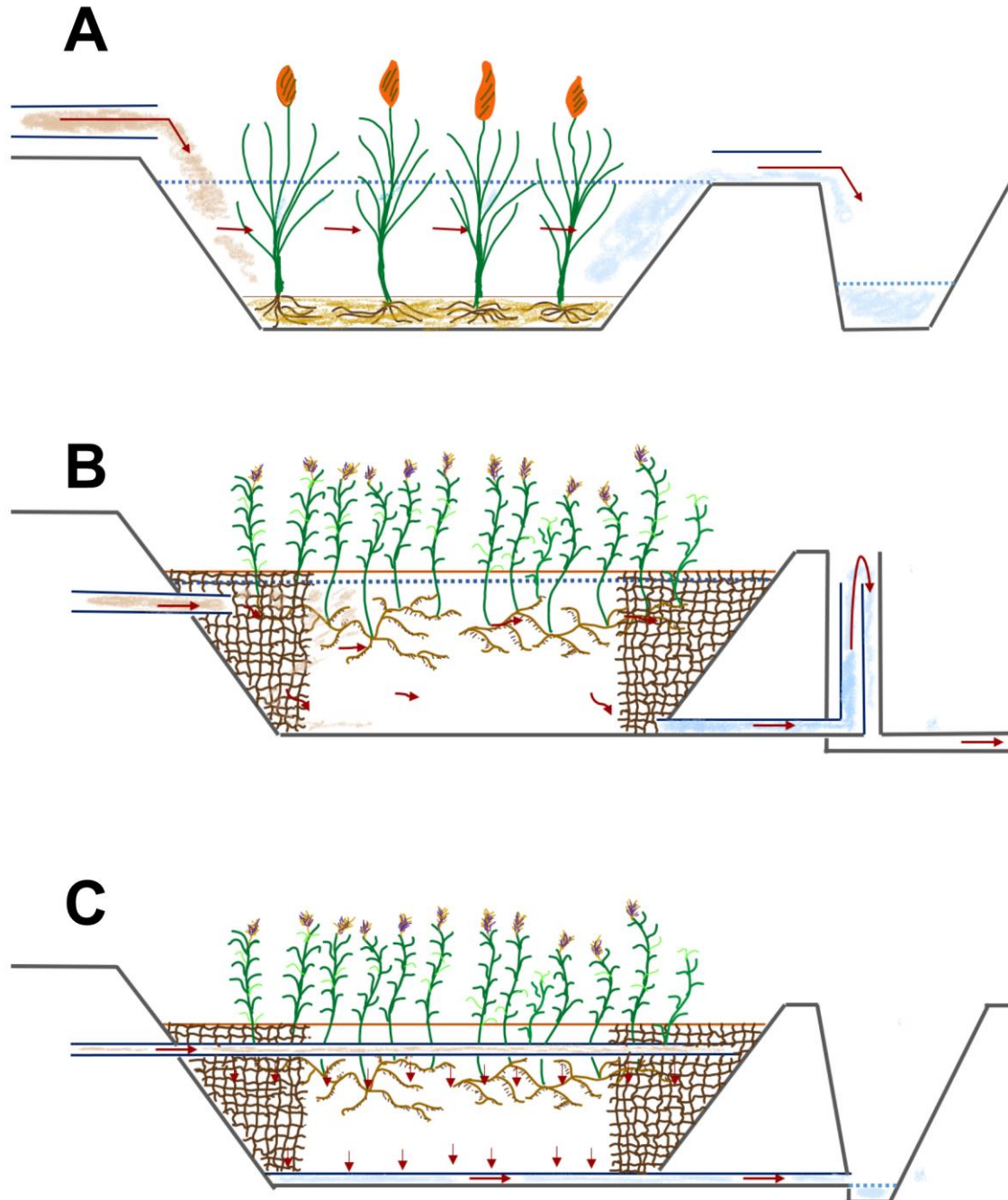


Figura 2. Diseños de humedales construidos empleando plantas emergentes en relación con el flujo de agua. A: flujo superficial de agua libre, B: flujo subsuperficial horizontal y C: flujo subsuperficial vertical descendente.

El empleo de humedales construidos para la eliminación de TCS incluye el uso de plantas emergentes, sumergidas y flotantes (Tabla 6). En el estudio realizado por Zhao y col. [126] los monocultivos de *Phragmites australis*, *Typha angustifolia*, *Zizania latifolia*, *Cedar moss*, *Hydrilla verticillata*, *Lemna minor*, *Salvinia natans* redujeron la concentración inicial de una solución de TCS de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ entre 85 y 96 %, empleando un humedal construido de flujo superficial después de 30 días de operación, la sedimentación fue el mecanismo de remoción de TCS más importante en los humedales, además se comprobó una importante acumulación de TCS en las raíces de *T. angustifolia*, *L. minor* y *S. natans* así como en las hojas de *C. moss* y *H. verticillata*, los autores consideraron que la biodegradación y fotodegradación pudieron ser mecanismos adicionales en el sistema.

Wang y col. [127] trataron lixiviados de un relleno sanitario en un tren de tratamiento que involucraba humedales de flujo sub-superficial plantado con *T. angustifolia*, en estos sistemas de fitofiltración la eficiencia de remoción de TCS se encontró entre 28 y 57%, adicionalmente se removieron otros microcontaminantes presentes principalmente cafeína y gemfibrozil. La acumulación jugó un rol muy importante en la remoción de TCS, el valor del factor de bioconcentración (FB) fue de

$1438.74 \text{ L kg}^{-1}$, la carpamazepina también fue una molécula acumulada de forma importante por la planta (FB=1289.29 L kg^{-1}). La adsorción y la degradación microbiana fueron fenómenos que contribuyeron de forma importante en la remoción de los compuestos orgánicos traza en estos humedales.

En humedales de flujo vertical con plantas de *P. australis* se observó que la remoción de TCS se favoreció al adicionar óxidos de manganeso debido a sus propiedades de adsorción y oxidación. La eficiencia de remoción de TCS en el sistema alcanzó entre 80 y 90% a los 90 días de operación, además la presencia de *Gammaproteobacteria* en los humedales desde los primeros días de operación estuvo relacionada a la degradación del contaminante. [128].

Echinodorus horemanii e *Eichornia crassipes* son dos plantas flotantes que se estudiaron en la remoción de TCS en conjunto con otros 18 contaminantes empleando un sistema hidropónico durante 28 días [129]. Ambas plantas removieron TCS, sin embargo *E. horemanii* captó de forma importante TCS y lo acumuló principalmente en hoja alcanzando valores de la constante de captación (ku) y de factor de bioconcentración altos en la planta completa (FB=4390 L kg^{-1} y ku=843 $\text{L kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$), mientras que los valores encontrados para *E. crassipes* fueron considerablemente

menores, FB de 1050 L kg⁻¹ y ku de 385 L kg⁻¹ día⁻¹.

Tabla 6. Remoción de TCS por fitofiltración

Especie	Agua tratada y características del sistema	Resultados	Referencia
Monocultivos de: <i>Phragmites australis</i> <i>Typha angustifolia</i> <i>Zizania latifolia</i> <i>Cedar moss</i> <i>Hydrilla verticillata</i> <i>Lema minor</i> <i>Salvinia natans</i>	Agua residual formulada sintéticamente similar al efluente de una PTAR [TCS] ₀ =60 µg L ⁻¹ , θ= 6 periodos de 5 días Humedales construidos de flujo superficial de escala laboratorio	85-96 % de remoción	[126]
<i>Typha angustifolia</i>	Lixiviados de relleno sanitario tratados conteniendo múltiples micro-contaminantes. [TCS] ₀ =0.8 ng L ⁻¹ Humedales sub-superficiales	28-57 % de remoción	[127]
<i>Phragmites australis</i>	Agua sintética simulando agua de río contaminada [TCS] ₀ =80 µg L ⁻¹ , θ=90 días Humedales construidos de flujo vertical adicionados con óxidos de Mn	≥80 % de remoción durante todo el periodo de operación de 90 días.	[128]
<i>Echinodorus horemanii</i> <i>Eichornia crassipes</i>	TCS en presencia de 18 contaminantes emergentes más [TCS] ₀ =20 µg L ⁻¹ , θ=28 días	ku=843 L kg ⁻¹ día ⁻¹ FB=4390 L kg ⁻¹ ku=385 L kg ⁻¹ día ⁻¹ FB=1050 L kg ⁻¹	[129]
<i>Spirodela polyrhiza</i>	Agua sintética con TCS en combinación con 3 contaminantes más [TCS] ₀ =25 µg L ⁻¹ , θ=28 días Humedal escala laboratorio de agua libre	100% de remoción	[130]
<i>Phalaris arundinacea</i>	Agua residual sintética [TCS] ₀ =500 µg L ⁻¹ , θ=168 h Humedal de flujo vertical con recirculación intensiva	100 % de remoción	[131]
<i>Ipomea aquatica</i> <i>Prilla frutescens</i> <i>Oenanthe javanica</i> <i>Hydrocotyle vulgaris</i> <i>Zizania latifolia</i> <i>Oryza sativa</i>	Sistemas hidropónicos conteniendo TCS marcado con C-14 [TCS] ₀ =42 µg L ⁻¹ θ=192 h	No determinado	[132]

El uso de *Spirodela polyrhiza* creciendo en un humedal de agua libre alimentado de forma continua con agua sintética bajo condiciones controladas permitió la remoción total de 25 µg L⁻¹ de TCS durante 28 días de operación [130]. Otro sistema con buenos resultados de

eficiencia de remoción de TCS (100%) fue un humedal de flujo vertical plantado con *Phalaris arundinacea* alimentado con agua residual sintética y recirculación intensiva, en este sistema la remoción de 500 µg L⁻¹ de TCS en 168 h se llevó a cabo por adsorción de TCS y

posterior degradación en la biopelícula que se formó promovida por las plantas [131]. Las hidrofitas *Ipomea aquatica*, *Prilla frutescens*, *Oenanthe javanica*, *Hydrocotyle vulgaris*, *Zizania latifolia* y *Oriza sativa* fueron cultivadas en sistemas hidropónicos conteniendo $42 \mu\text{g L}^{-1}$ de TCS marcado con carbono-14 durante 192 h, se determinó que el TCS se acumuló principalmente en organelos de la raíz por lo que hubo baja capacidad de traslocación [132].

Los humedales construidos son una tecnología de tratamiento consolidada para el tratamiento de aguas residuales municipales y cuentan con gran aceptación social, su uso como tratamiento avanzado está siendo estudiado recientemente obteniéndose resultados prometedores y se han identificado plantas con alta capacidad para remover TCS en este tipo de sistemas hidropónicos, estudios a nivel nacional permitirán identificar plantas nativas del país para este propósito. Una ventaja importante en el uso de humedales construidos es su menor costo de inversión y operación respecto a tratamientos avanzados con uso de energía intensivo. Por otra parte, este tipo de sistemas no es recomendable para instalaciones con superficie limitada y deberán considerarse los costos para el tratamiento o disposición de biomasa contaminada con el TCS.

CONCLUSIÓN

La contaminación de aguas subterráneas con TCS es una situación extendida por todo el planeta, esta problemática es de gran interés ya que las aguas subterráneas son cada vez más importantes en el abastecimiento de agua potable. La presencia de TCS en las aguas subterráneas se encuentra asociada a la infiltración de aguas residuales domésticas sin tratamiento o insuficientemente tratadas y de lixiviados provenientes de rellenos sanitarios. Los estudios sobre la remoción de TCS de sistemas acuosos con bajo contenido de materia orgánica son numerosos y variados siendo los más importantes los que abordan las tecnologías de oxidación y oxidación avanzada, adsorción y biosorción, remoción metabólica microbiana, transformación enzimática y fitofiltración. Dentro de estos estudios destaca la información generada sobre la eficiencia del tratamiento y los diferentes mecanismos de remoción de TCS observados. La mayoría de los estudios de tratamiento pueden considerarse preliminares y más información deberá ser generada antes de determinar el diseño y las condiciones de operación del sistema que permitan altas eficiencias de remoción del contaminante, minimicen la formación de intermediarios tóxicos y se integren adecuadamente a las plantas de tratamiento de aguas residuales existentes.

CONFLICTO DE INTERÉS

Los autores declaran no tener conflictos de interés.

REFERENCIAS

[1]. United Nations. Resolution A/RES/64/292. United Nations General Assembly: 2010

[2]. Office of the high commissioner for human rights. General Comment No. 15. The right to water. UN Committee on Economic, Social and Cultural Rights: 2002

[3]. Schmoll O, Howard G, Chilton J, Chorus I, editors. Protecting groundwater for health: managing the quality of drinking-water sources. World Health Organization: 2006.

[4]. CONAGUA. Estadísticas del agua en México, edición 2018. SEMARNAT: Ciudad de México 2018.

[5]. Jadhav S.V., Bringas E., Yadav G.D., Rathod V.K., Ortiz I., Marathe K.V. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environ Manage* 2015; 162:306-25.

[6]. Chatziefthimiou A.D., Metcalf J.S., Glover W.B., Banack S.A., Dargham S.R., Richer, R.A. Cyanobacteria and cyanotoxins are present in drinking water impoundments and groundwater wells in desert environments. *Toxicon* 2016; 114: 75-84.

[7]. Alvarez P.J., Illman W.A. Bioremediation and natural attenuation: process fundamentals and mathematical models (Vol. 27). John Wiley & Sons: 2005

[8]. World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality (Vol. 1). World Health Organization: 2004.

[9]. Secretaría de salud. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación: Distrito Federal 2000.

[10]. Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Ward RS. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environ Pollut* 2012; 163: 287-303.

[11]. Postigo C., Barceló D. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: occurrence, fate and mitigation. *Sci Total Environ* 2015; 503: 32-47.

[12]. Gil M.J., Soto A.M., Usma J.I., Gutiérrez O.D. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + limpia* 2012; 7(2): 52-73.

[13]. Gogoi A., Mazumder P., Tyagi V.K., Chaminda G.T., An A.K., Kumar M. Occurrence and fate of emerging contaminants

in water environment: A review. *Groundw Sustain Dev* 2018; 6: 169-180.

[14]. Lamastra L., Balderacchi M., Trevisan M. Inclusion of emerging organic contaminants in groundwater monitoring plans. *MethodsX* 2016; 3: 459-476.

[15]. Stuart M., Lapworth D., Crane E., Hart A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci Total Environ* 2012; 416, 1-21.

[16]. Gavrilesco M., Demnerová K., Aamand J., Agathos S., Fava F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *N Biotechnol* 2015; 32(1): 147-156.

[17]. Montes-Grajales D., Fennix-Agudelo M., Miranda-Castro W. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. *Sci Total Environ* 2017; 595: 601-614.

[18]. Noguera-Oviedo K., Aga D.S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *J Hazard Mater* 2016; 316: 242-251.

[19]. Kosek K., Luczkiewicz A., Fudala-Książek S., Jankowska K., Szopińska M., Svahn O., *et. al.* (2020). Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants

(WWTPs)-Examples and challenges based on selected EU countries. *Environ Sci Policy* 2020; 112: 213-226.

[20]. Bhargava H.N., Leonard P.A. Triclosan: applications and safety. *Am J Infect Control* 1996; 24(3): 209-218.

[21]. Zúñiga Carrasco I.R., Caro Lozano J. Controversia por el uso de triclosán en los productos antibacteriales de uso común. *Rev Latinoam Infect Pediatr* 2017; 30(3): 93-96.

[22]. Olaniyan L.W.B., Mkwetshana N., Okoh A.I. Triclosan in water, implications for human and environmental health. *Springerplus* 2016; 5(1): 1639.

[23]. Juliano C., Magrini G. Cosmetic ingredients as emerging pollutants of environmental and health concern. A mini-review. *Cosmetics* 2017; 4(2): 11.

[24]. Bedoux G., Roig B., Thomas O., Dupont V., Le Bot B. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environ Sci Pollut Res* 2012; 19(4): 1044-1065.

[25]. Nishi I., Kawakami T., Onodera, S. Monitoring of triclosan in the surface water of the Tone Canal, Japan. *Bull Environ Contam Toxicol* 2008; 80(2): 163-166.

[26]. Dhillon G., Kaur S., Pulicharla R., Brar S., Cledón M., Verma M., Surampalli R. Triclosan: current status, occurrence, environmental risks

and bioaccumulation potential. *Int J Environ Res Public Health* 2015; 12(5): 5657-5684.

[27]. von der Ohe P.C., Schmitt-Jansen M., Slobodnik J., Brack W. Triclosan—the forgotten priority substance? *Environ Sci Pollut Res* 2012; 19(2): 585-591.

[28]. Drury B., Scott J., Rosi-Marshall E.J., Kelly J.J. Triclosan exposure increases triclosan resistance and influences taxonomic composition of benthic bacterial communities. *Environ Sci Technol* 2013; 47(15): 8923-8930.

[29]. Wang C.F., Tian Y. Reproductive endocrine-disrupting effects of triclosan: Population exposure, present evidence and potential mechanisms. *Environ Pollut* 2015; 206: 195-201.

[30]. Braun J.M., Chen A., Hoofnagle A., Papandonatos G.D., Jackson-Browne M., Hauser R., *et. al.* Associations of early life urinary triclosan concentrations with maternal, neonatal, and child thyroid hormone levels. *Horm Behav*, 2018; 101: 77-84.

[31]. Jackson-Browne M.S., Papandonatos G.D., Chen A., Yolton K., Lanphear B.P., Braun J.M. Early-life triclosan exposure and parent-reported behavior problems in 8-year-old children. *Environ Int* 2019; 1(128): 446-456

[32]. Li Q., Yu J., Chen W., Ma X., Li G., Chen G., Deng J. Degradation of triclosan by chlorine dioxide: Reaction mechanism, 2,4-

dichlorophenol accumulation and toxicity evaluation. *Chemosphere* 2018; 207: 449-456.

[33]. Li H., Zhang X., Qiu Q., An Z., Qi Y., Huang D., *et. al.* 2, 4-Dichlorophenol induces apoptosis in primary hepatocytes of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) through mitochondrial pathway. *Aquat Toxicol* 2013; 140, 117-122.

[34]. Chen X., Richard J., Liu Y., Dopp E., Tuerk J., Bester K., Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. *Water Res* 2012; 46: 2247-2256.

[35]. Solá-Gutiérrez C., Schröder S., San-Román M.F., Ortiz I. Critical review on the mechanistic photolytic and photocatalytic degradation of triclosan. *J Environ Manage* 2020; 260, 110101.

[36]. Environmental Protection Agency. Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Related Compounds Update: Impact on Fish Advisories. EPA-823-F-99-015. EPA: 1999

[37]. International Agency for Research on Cancer. Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 69. IARC: 1997.

[38]. Rodriguez-Narvaez O.M., Peralta-Hernandez J.M., Goonetilleke A., Bandala E.R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chem Eng J*

2017; 323: 361-380.

[39]. Silva C.P., Jaria G., Otero M., Esteves V.I., Calisto V. Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: Has a step forward already been taken? *Bioresour Technol* 2018; 250: 888-901.

[40]. Sophia A.C. Lima E.C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol Environ Saf* 2018; 150: 1-17.

[41]. Barrios-Estrada C., de Jesús Rostro-Alanis M., Muñoz-Gutiérrez B.D., Iqbal H.M., Kannan S., Parra-Saldivar R. Emergent contaminants: endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation—a review. *Sci Total Environ* 2018; 612: 1516-1531.

[42]. Glassmeyer S.T., Furlong E.T., Kolpin D.W., Batt A.L., Benson R., Boone J.S., *et. al.* Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. *Sci Total Environ* 2017; 581: 909-922.

[43]. Rasheed T., Bilal M., Nabeel F., Adeel M., Iqbal H.M. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environ Int* 2019; 122: 52-66.

[44]. Lee C.M., Hamm S.Y., Yun S.M., Oh J.E.,

Kim M., Kim H. Indication of groundwater contamination using acesulfame and other pollutants in a rural area of Korea. *Water* 2018; 10(12): 1731.

[45]. Lapworth D.J., Baran N., Stuart M.E., Manamsa K., Talbot J. Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. *Environ Pollut* 2015; 203: 214-225.

[46]. Lopez B., Ollivier P., Togola A., Baran N., Ghestem J.P. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Sci Total Environ* 2015; 518: 562-573.

[47]. Turner R.D., Warne M.S.J., Dawes L.A., Thompson K., Will G.D. Greywater irrigation as a source of organic micro-pollutants to shallow groundwater and nearby surface water. *Sci Total Environ* 2019; 669: 570-578.

[48]. Teijon G., Candela L., Tamoh K., Molina-Díaz A., Fernández-Alba A.R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci Total Environ* 2010; 408(17): 3584-3595.

[49]. Brueller W., Inreiter N., Boegl T., Rubasch M., Saner S., Humer F., *et. al.* Occurrence of chemicals with known or suspected endocrine disrupting activity in

drinking water, groundwater and surface water, Austria 2017/2018. *Die Bodenkultur: J Land Manag, Food Environ* 2018; 69(3): 155-173.

[50]. Sorensen J.P.R., Lapworth D.J., Nkhuwa, D.C.W., Stuart M.E., Goody D.C., Bell R.A., *et. al.* Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Res* 2015; 72: 51-63.

[51]. Karnjanapiboonwong A., Suski J.G., Shah A.A., Cai Q., Morse A.N., Anderson T.A. Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site. *Water Air Soil Pollut* 2011; 216(1-4): 257-273.

[52]. Gibson R., Durán-Álvarez J.C., Estrada K.L., Chávez A., Cisneros B.J. Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere*. 2010; 81(11): 1437-1445.

[53]. Félix-Cañedo T.E., Durán-Álvarez, J.C., Jiménez-Cisneros, B. The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Sci Total Environ* 2013; 454: 109-118.

[54]. Peng X., Ou W., Wang C., Wang Z., Huang Q., Jin J., Tan J. Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and

reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China. *Sci Total Environ* 2014; 490: 889-898.

[55]. Yang Y.Y., Zhao J.L., Liu Y.S., Liu W.R., Zhang, Q.Q., Yao, L., *et. al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and artificial sweeteners (ASs) in surface and ground waters and their application as indication of wastewater contamination. *Sci Total Environ* 2018; 616: 816-823.

[56]. Sharma B.M., Bečanová J., Scheringer M., Sharma A., Bharat G.K., Whitehead P.G., *et.al.* Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. *Sci Total Environ* 2019; 646: 1459-1467.

[57]. Kapelewska J., Kotowska U., Karpińska J., Kowalczyk D., Arciszewska A., & Świryo A. Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. *Microchem J* 2018; 137: 292-301.

[58]. Gao Q., Blum K.M., Gago-Ferrero P., Wiberg K., Ahrens L., Andersson PL. Impact of on-site wastewater infiltration systems on organic contaminants in groundwater and recipient waters. *Sci Total Environ* 2019; 651:

1670-1679.

[59]. Palmiotto M., Castiglioni S., Zuccato E., Manenti A., Riva F., Davoli E. Personal care products in surface, ground and wastewater of a complex aquifer system, a potential planning tool for contemporary urban settings. *J Environ Manage* 2018; 214: 76-85.

[60]. Loos R., Locoro G., Comero S., Contini S., Schwesig D., Werres F., *et. al.* Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res* 2010, 44(14), 4115-4126.

[61]. Montagner C.C., Sodr  F.F., Acayaba R.D., Vidal C., Campestrini I., Locatelli M.A., *et. al.* Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from S o Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc* 2019; 30(3): 614-632.

[62]. Lee H.J., Kim K.Y., Hamm S.Y., Kim M., Kim H.K., Oh J.E. Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea. *Sci Total Environ* 2019; 659: 168-176.

[63]. Tchobanoglous G., Stensel H.D., Tsuchihashi R., Burton F., Abu-Orf M., Bowden G., *et. al.* *Waterwater Engineering: Treatment and Resource Recovery*, Metcalf and Eddy Inc: 2014.

[64]. Couto C.F., Lange L.C., Amaral M.C. 2019. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. *J Water Process Eng* 2019; 32: 100927.

[65]. Di Marcantonio C., Chiavola A., Dossi S., Cecchini G., Leoni S., Frugis A., *et. al.* Occurrence, seasonal variations and removal of Organic Micropollutants in 76 Wastewater Treatment Plants. *Process Saf Environ Prot* 2020; 141: 61-72.

[66]. Quan B., Li X., Zhang H., Zhang C., Ming Y., Huang Y., *et. al.* Technology and principle of removing triclosan from aqueous media: A review. *Chem Eng J* 2019; 378: 122185.

[67]. Arzate S., Pfister S., Oberschelp C., Sánchez-Pérez J.A. Environmental impacts of an advanced oxidation process as tertiary treatment in a wastewater treatment plant. *Sci Total Environ* 2019; 694: 133572.

[68]. Bui X.T., Vo T.P.T., Ngo H.H., Guo W.S., Nguyen T.T. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Sci Total Environ* 2016; 563: 1050-1067.

[69]. Park K.Y., Choi S.Y., Lee S.H., Kweon J.H., Song J.H. Comparison of formation of disinfection by-products by chlorination and ozonation of wastewater effluents and their

toxicity to *Daphnia magna*. Environ Pollut 2016; 215: 314-321.

[70]. Orhon K.B., Orhon A.K., Dilek F.B., Yetis U. Triclosan removal from surface water by ozonation-kinetics and by-products formation. J Environ Manage 2017; 204: 327-336.

[71]. Chen J., Qu R., Pan X., Wang Z. Oxidative degradation of triclosan by potassium permanganate: kinetics, degradation products, reaction mechanism, and toxicity evaluation. Water Res 2016; 103: 215-223.

[72]. Gayaa U.I., Abdullaha A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. J Photochem Photobiol C Photochem Rev, 2008; 9: 1-12.

[73]. Nevárez-Martínez M.C., Espinoza-Montero P.J., Quiroz-Chávez F.J., Ohtani B. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. Avances en Química 2015, 12(2-3), 45-59.

[74]. Byrne C., Subramanian G., Pillai S.C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. J Environ Chem Eng 2018; 6(3): 3531-3555.

[75]. Rueda-Marquez J.J., Levchuk I., Ibañez P.F., Sillanpää M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity

reduction of real wastewaters. J Clean Prod 2020; 120694.

[76]. Yu M., Wang J., Tang L., Feng C., Liu H., Zhang H., et. al Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation for wastewater treatment: Mechanisms, recent advances and environmental applications. Water Res 2020; 115673.

[77]. Kosera V.S., Cruz T.M., Chaves E.S., Tiburtius E.R. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. J Photochem Photobiol A Chem 2017, 344, 184-191.

[78]. Constantin L.A., Nitoi I., Cristea N.I., Constantin M.A. Possible degradation pathways of triclosan from aqueous systems via TiO₂ assisted photocatalysis. J Ind Eng Chem 2018; 58: 155-162.

[79]. Cervantes R.N., Hammoudab S.B., Sillanpää M., Escobar B.V. Enhanced photocatalytic performance of zinc oxide nanostructures via photoirradiation hybridisation with graphene oxide for the degradation of triclosan under visible light: Synthesis, characterisation and mechanistic study. Journal of Environ Chem Eng 2018; 6: 6554–6567.

[80]. Peng J., Shi H., Li J., Wang L., Wang Z., Gao S. Bicarbonate enhanced removal of

triclosan by copper (II) catalyzed Fenton-like reaction in aqueous solution. *Chem Eng J* 2016; 306: 484-491.

[81]. Gao H., Chen J., Zhang Y., Zhou X. Sulfate radicals induced degradation of Triclosan in thermally activated persulfate system. *Chem Eng J* 2016; 306: 522-530.

[82]. Yuval A., Eran F., Janin W., Oliver O., Yael D. Photodegradation of micropollutants using V-UV/UV-C processes; Triclosan as a model compound. *Sci Total Environ* 2017; 601: 397-404.

[83]. Wang S., Wang J. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater. *Chem Eng J* 2019; 356: 350-358.

[84]. Ren Y.Z., Franke M., Anschuetz F., Ondruschka B., Ignaszak A., Braeutigam P. Sonochemical degradation of triclosan in water. *Ultrason Sonochem* 2014; 21(6): 2020-2025.

[85]. Xin L., Sun Y., Feng J., Wang J., He D. Degradation of triclosan in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with activated carbon fibers. *Chemosphere* 2016; 144: 855-863.

[86]. Gao Y., Yue Q., Gao B., Li A. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Sci Total Environ* 2020; 141094.

[87]. Mohan D., Pittman Jr C.U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. *J Hazard Mater* 2016; 137(2): 762-811.

[88]. Michalak I., Chojnacka K., Witek-Krowiak A. State of the art for the biosorption process—a review. *Appl Biochem Biotechnol* 2013; 170(6): 1389-1416.

[89]. Singh S., Kumar V., Datta S., Dhanjal D.S., Sharma K., Samuel J., Singh J. Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Sci Total Environ* 2020; 709: 135895.

[90]. Viancelli A., Michelon W., Rogovski P., Cadamuro R.D., de Souza E.B., Fongaro G., *et.al.* A review on alternative bioprocesses for removal of emerging contaminants. *Bioprocess Biosyst Eng* 2020; in press.

[91]. Zhou Y., Zhang L., Cheng Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review. *J Mol Liq* 2015; 212: 739-762.

[92]. Netzahuatl-Muñoz, A.R., Cristiani-Urbina, M.d.C., Cristiani-Urbina, E. Chromium biosorption from Cr (VI) aqueous solutions by *Cupressus lusitanica* bark: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *PLoS One* 2015; 10(9): e0137086.

[93]. Volesky B. Sorption and biosorption, BV

Sorbex. Inc: St. Lambert, Quebec 2003.

[94]. Kaur H., Hippargi G., Pophali G.R., Bansiwala A. Biomimetic lipophilic activated carbon for enhanced removal of triclosan from water. *J Colloid Interface Sci* 2019; 535: 111-121.

[95]. Katsigiannis A., Noutsopoulos C., Mantziaras J., Gioldasi M. Removal of emerging pollutants through granular activated carbon. *Chem Eng J* 2015; 280: 49-57.

[96]. Sharipova A.A., Aidarova S.B., Bekturganova N.Y., Tleuova A., Kerimkulova M., Yessimova O., et.al. Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2017; 532: 97-101.

[97]. Tohidi F., Cai Z. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of triclosan and methyl triclosan from wastewater using inactivated dried sludge. *Process Biochem*, 2016; 51(8): 1069-1077.

[98]. Santaefemia S., Abalde J., Torres E. Eco-friendly rapid removal of triclosan from seawater using biomass of a microalgal species: Kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2019; 369: 674-683.

[99]. Tarpani R.R.Z., Azapagic A. Life cycle costs of advanced treatment techniques for wastewater reuse and resource recovery from sewage sludge. *J Clean Prod* 2018; 204: 832-

847.

[100]. Silva A., Delerue-Matos C., Figueiredo S.A., Freitas O.M. The use of algae and fungi for removal of pharmaceuticals by bioremediation and biosorption processes: A review. *Water* 2019; 11(8): 1555.

[101]. Mir-Tutusaus J.A., Baccar R., Caminal G., Sarrà, M. Can white-rot fungi be a real wastewater treatment alternative for organic micropollutants removal? A review. *Water Res* 2018; 138: 137-151.

[102]. Hena S., Gutierrez L., Croué, J.P. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: A review. *J Hazard Mater* 2021; 403: 124041.

[103]. Tolboom S.N., Carrillo-Nieves D., de Jesús Rostro-Alanis M., de la Cruz Quiroz R., Barceló D., Iqbal H.M., Parra-Saldivar R. Algal-based removal strategies for hazardous contaminants from the environment—A review. *Sci Total Environ* 2019; 665: 358-366.

[104]. Wang S., Poon K., Cai Z. Removal and metabolism of triclosan by three different microalgal species in aquatic environment. *J Hazard Mater* 2018; 342: 643-650.

[105]. Bai X., Acharya K. Removal of seven endocrine disrupting chemicals (EDCs) from municipal wastewater effluents by a freshwater green alga. *Environ Pollut* 2019; 247: 534-540.

- [106]. Ding T., Lin K., Bao L., Yang M., Li J., Yang B., Gan J. Biouptake, toxicity and biotransformation of triclosan in diatom *Cymbella* sp. and the influence of humic acid. *Environ Pollut* 2018; 234: 231-242.
- [107]. Chai W.S., Tan W.G., Munawaroh H.S.H., Gupta V.K., Ho S.H., Show P.L. Multifaceted roles of microalgae in the application of wastewater biotreatment: A review. *Environ Pollut* 2020; 116236.
- [108]. Vassalle L., Sunyer-Caldú A., Uggetti E., Díez-Montero R., Díaz-Cruz M.S., García J., *et. al.* Bioremediation of emerging micropollutants in irrigation water. The alternative of microalgae-based treatments. *J Environ Manage* 2020; 274: 111081.
- [109]. Muñoz R., Guieysse B. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. *Water Res* 2006; 40(15): 2799-2815.
- [110]. Unuofin J.O., Okoh A.I., Nwodo U.U. Aptitude of oxidative enzymes for treatment of wastewater pollutants: a laccase perspective. *Molecules* 2019; 24(11), 2064.
- [111]. Morsi R., Bilal M., Iqbal H.M., Ashraf S.S. Laccases and peroxidases: The smart, greener and futuristic biocatalytic tools to mitigate recalcitrant emerging pollutants. *Sci Total Environ*, 2020; 714: 136572.
- [112]. Nguyen L.N., Hai F.I., Yang S., Kang J., Leusch F.D., Roddick F., *et. al.* Removal of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters, industrial chemicals and pesticides by *Trametes versicolor*: role of biosorption and biodegradation. *Int Biodeterior Biodegradation* 2014; 88:169-175.
- [113]. Daronch N.A., Kelbert M., Pereira C.S., de Araújo P.H.H., de Oliveira D. Elucidating the choice for a precise matrix for laccase immobilization: a review. *Chem Eng J*, 2020; 397:125506.
- [114]. Le T.T., Murugesan K., Lee C.S., Vu C.H., Chang Y.S., Jeon J.R. Degradation of synthetic pollutants in real wastewater using laccase encapsulated in core–shell magnetic copper alginate beads. *Bioresour Technol* 2016; 216: 203-210.
- [115]. Sun K., Kang F., Waigi M.G., Gao Y., Huang Q. Laccase-mediated transformation of triclosan in aqueous solution with metal cations and humic acid. *Environ Pollut* 2017; 220: 105-111.
- [116]. Dou R.N., Wang J.H., Chen Y.C., Hu Y.Y. The transformation of triclosan by laccase: Effect of humic acid on the reaction kinetics, products and pathway. *Environ Pollut* 2018; 234: 88-95.
- [117]. Garcia-Morales R., Rodríguez-Delgado M., Gomez-Mariscal K., Orona-Navar C.,

Hernandez-Luna C., Torres E., *et. al.* Biotransformation of endocrine-disrupting compounds in groundwater: bisphenol A, nonylphenol, ethynylestradiol and triclosan by a laccase cocktail from *Pycnoporus sanguineus* CS43. *Water Air Soil Pollut* 2015; 226(8): 251.

[118]. Xu R., Si Y., Wu X., Li F., Zhang B. Triclosan removal by laccase immobilized on mesoporous nanofibers: strong adsorption and efficient degradation. *Chem Eng J* 2014; 255: 63-70.

[119]. Ali H., Khan E., Sajad M.A. Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications. *Chemosphere* 2013; 91(7): 869-881.

[120]. Rajkumar M., Sandhya S., Prasad M.N.V., Freitas H. Perspectives of plant-associated microbes in heavy metal phytoremediation. *Biotechnol Adv* 2012; 30(6): 1562-1574.

[121]. Maucieri C., Barbera A.C., Vymazal J., Borin M. A review on the main affecting factors of greenhouse gases emission in constructed wetlands. *Agric For Meteorol* 2017; 236: 175-193.

[122]. Liu R., Zhao Y., Doherty L., Hu Y., Hao X. A review of incorporation of constructed wetland with other treatment processes. *Chem Eng J* 2015; 279: 220-230.

[123]. Tournebize J., Chaumont C., Mander Ü.

Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. *Ecol Eng* 2017; 103: 415-425.

[124]. Zhang D., Gersberg R.M., Ng W.J., Tan S.K. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. *Environ Pollut* 2014; 184: 620-639.

[125]. Nivala J., Headley T., Wallace S., Bernhard K., Brix H., van Afferden M., Müller, R.A. Comparative analysis of constructed wetlands: the design and construction of the ecotechnology research facility in Langenreichenbach, Germany. *Ecol Eng* 2013; 61: 527-543.

[126]. Zhao C., Xie H., Xu J., Zhang J., Liang S., Hao J., *et. al.* Removal mechanisms and plant species selection by bioaccumulative factors in surface flow constructed wetlands (CWs): in the case of triclosan. *Sci Total Environ* 2016; 547: 9-16.

[127]. Wang Y., Yin T., Kelly B.C., Gin K.Y.H. Bioaccumulation behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a constructed wetland. *Chemosphere* 2019; 222: 275-285.

[128]. Xie H., Yang Y., Liu J., Kang Y., Zhang J., Hu Z., *et. al.* Enhanced triclosan and nutrient removal performance in vertical up-flow constructed wetlands with manganese oxides. *Water Res* 2018; 143: 457-466.

[129]. Pi N., Ng J.Z., Kelly B.C. Bioaccumulation of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting chemicals in aquatic macrophytes: Results of hydroponic experiments with *Echinodorus horemanii* and *Eichhornia crassipes*. *Sci Total Environ* 2017; 601: 812-820.

[130]. Li J., Zhou Q., Campos L.C. Removal of selected emerging PPCP compounds using greater duckweed (*Spirodela polyrhiza*) based lab-scale free water constructed wetland. *Water*

Res 2017; 126: 252-261.

[131]. Button M., Cosway K., Sui J., Weber K. Impacts and fate of triclosan and sulfamethoxazole in intensified re-circulating vertical flow constructed wetlands. *Sci Total Environ* 2019; 649: 1017-1028.

[132]. He Y., Nie E., Li C., Ye Q., Wang H. Uptake and subcellular distribution of triclosan in typical hydrophytes under hydroponic conditions. *Environ Pollut* 2017; 220: 400-406.