



“EL TRICLOSÁN, UN CONTAMINANTE EMERGENTE”

*Trabajo Final Integrador de la Especialización en
Ciencias Químicas con mención en Diagnóstico
Ambiental Segunda Cohorte- Facultad de Ciencias
Naturales y Ciencias de la Salud*

*Alumna: Ing. Qca-L.H.S.T M. Laura Acosta
Directora: Doctora Adriana Pajares*



ÍNDICE

1.	RESUMEN	3
2.	INTRODUCCIÓN:.....	5
3.	PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS	10
4.	PRINCIPALES CONTAMINANTES	14
➤	En agua:.....	14
➤	En suelo y sedimentos:.....	15
➤	En aire:.....	15
➤	En seres vivos:	15
➤	Contaminantes Secundarios:	16
5.	EFFECTOS	19
➤	TCS en Humanos:	19
➤	TCS en biota:.....	22
•	Afectación en Medio Acuático:	23
•	Afectación en Medio Terrestre:	24
6.	LEGISLACIÓN	27
➤	Legislación Nacional:	27
➤	Legislación Provincial:	29
➤	Límites admisibles de TCS en Argentina:.....	31
7.	METODOLOGÍAS ANALÍTICAS.....	34
➤	Preparación de muestra:.....	34
➤	Derivatización:.....	38
➤	Determinación:.....	38
➤	Investigación sobre determinaciones de TCS en la zona del Golfo San Jorge:	39
8.	FORMAS DE TRATAMIENTO	40
➤	Técnica por medio de Adsorción:.....	41
➤	Procesos de oxidación avanzada (POA):	42
➤	Degradación por el empleo de Lodos Activados:.....	49
➤	Eliminación por microalgas en ambiente acuático:	50
9.	TÉCNICAS APLICADAS AL ANÁLISIS FORENSE	54
➤	Modelos:.....	54
➤	Marcadores Químicos:	55
➤	Geocronología:	56
10.	CONCLUSIONES	57



11.	AGRADECIMIENTOS.....	58
12.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59



1. RESUMEN

La presente monografía se basa en el estudio del compuesto químico Triclosán (TCS). Esta sustancia se clasifica como contaminante emergente.

El estudio de este tipo de compuestos en los últimos años, se debe a la toma de conciencia sobre el uso racional, la calidad y el cuidado responsable de los recursos naturales, principalmente del agua. Siendo este compartimento el principal receptor de los contaminantes emergentes.

Sin embargo, se estima un incremento de estas sustancias en las aguas, debido a la diversidad que presentan dado que aún no son identificadas en su totalidad, ni consecuentemente reguladas.

Se puede afirmar que el TCS, empleado como compuesto antimicrobiano, se encuentra de forma ubicua en todas las aguas superficiales del mundo.

A través de la monografía se desarrolla una descripción general de las sustancias emergentes, se presentan descripciones fisicoquímicas, y el empleo diario en la cotidianeidad de diversos productos que contienen TCS. Se describen los procesos y procedimientos relacionados a partir de la adquisición del producto y su disposición final, que le corresponde generalmente a los cuerpos de agua. Posteriormente, se destacan los contaminantes primarios y secundarios que pueden generarse como consecuencia de la disposición final, debido a la interacción con el medio.

Se analizan los impactos desfavorables que provoca en el ambiente, entre los que se incluye la biota teniendo presente la red trófica y las posibles consecuencias en el ser humano, dado que aún ciertos estudios no son determinantes para concluir sobre los efectos.

También se menciona la legislación aplicable en la República Argentina, a nivel Provincial y Municipal, y se complementa con información extranjera. Si bien es un contaminante emergente detectado, aún se evidencia de manera global la falta de regulación y su escueta normativa de aplicación.

Se describen en el desarrollo del trabajo las diversas metodologías analíticas que se pueden emplear para la determinación del TCS las cuales incluyen extracción líquido-líquido, extracción en fase sólida, ultrasonido, entre otras. Así como también, las determinaciones entre las que se destaca, cromatografía líquida de alta resolución, cromatografía líquida con espectrometría de masa y cromatografía gaseosa con espectrometría de masa. Se presentan diversas formas de tratamiento que incluyen desde procesos de oxidación avanzada y empleo de microalgas. Destacándose un campo muy variado respecto a los tratamientos empleados.



Se mencionan técnicas referidas al análisis forense, se destaca poca información al respecto como consecuencia de la coincidencia del inicio de estos análisis y el descubrimiento de los contaminantes emergentes.

Finalmente se concluye en la falta de regulación para las determinaciones del TCS en los cuerpos de agua, principalmente en revisiones de legislación. No obstante, éstas se encuentran supeditadas en función de la evidencia objetiva de los efectos de este contaminante emergente en el ambiente.

2. INTRODUCCIÓN:

El Triclosán es un potente agente antibacteriano y antimicrobiano de amplio espectro utilizado como ingrediente de pastas dentífricas, detergentes, enjuague bucal, desodorantes, cremas para la piel, champús, etc. Dada la variedad de usos se lo incluye en la categoría de productos de cuidado personal y productos farmacéuticos. También se encuentra en productos tales como juguetes, utensilios de cocina, telas, ropa de cama y bolsas para residuos.

Desarrollado hace más de 50 años actúa disminuyendo la velocidad o deteniendo el crecimiento de hongos, bacterias y moho. Esta sustancia está regulada por la Administración de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos cuyas siglas oficiales en inglés son FDA; sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, EPA (por sus siglas oficiales en inglés) lo registra como pesticida considerándolo riesgoso para la salud humana (S/N, Quiminet, s.f.)

Debido al consumo controlado o no controlado de TCS, se ha detectado el incremento de esta sustancia en muestras humanas de orina, plasma y leche materna (Muhammad Bilal D. B., 2020). La producción mundial de TCS, actualmente sigue siendo desconocida, pero un estudio declaró que en el año 2002 se incorporaron 1500 toneladas en el mercado (Muhammad Bilal D. B., 2020).

La degradación incompleta de este contaminante en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) y el empleo de estas aguas tratadas conduce a contaminar el suelo y el agua. Se ha demostrado que se degrada a dioxinas cuando se expone a luz solar en aguas residuales y agua de mar. La preocupación sobre el destino ambiental del triclosán es la formación de dibenzo-p-dioxinas policloradas a través de la fotodegradación. Se sabe que las dioxinas son potentes carcinógenos, por lo que es prudente especular sobre los posibles efectos adversos sobre la salud humana como consecuencia de la exposición a largo plazo al triclosán, siendo más severos sus productos de fototransformación.

Químicamente es un compuesto aromático clorado, el cual tiene grupos funcionales representativos de éteres y fenoles, siendo levemente soluble en agua.

A continuación, se presentan datos fisicoquímicos (S/N, Quiminet, s.f.)

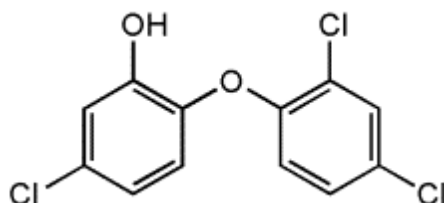


Imagen 1 – Estructura química del Triclosán

Datos Físicoquímicos del Triclosán
Fórmula: $C_{12}H_7Cl_3O_2$
Masa Molecular: 289,5 g/mol
Punto de Fusión: 55-57°C
Punto de Ebullición: 120 °C
Log Kow: 4.76-4.9
Volatilización: despreciable

Tabla 1 – Datos Físicoquímicos. Fuentes: (S/N, Quiminet, s.f.) (S/N, Ficha de datos de seguridad, 2015)

Respecto al TCS se han evaluado concentraciones que varían desde los ng/l a mg/l, actualmente en América Latina la regulación disponible es escueta.

Es una sustancia considerada como Contaminante Emergente, esta clasificación se debe a que son de origen antropogénico que están presentes en el medio ambiente y cuya toxicidad y/o persistencia es capaz de alterar el metabolismo de un ser vivo. “Corresponden a la gran mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia” (Becerril, 2012) (Tejada, Quiñonez, & Peña, 2014).

Estudiar estos contaminantes es de gran importancia debido a los impactos desfavorables que ocasionan en el medio ambiente y sus consecuencias tóxicas que afectan principalmente el ciclo urbano del agua, el cual comprende aguas residuales, agua potable, agua de fuente superficial, plantas de tratamiento de agua potable y plantas de tratamiento de aguas residuales.

Su estudio es fundamental, ya que pueden persistir en el medio ambiente de manera tóxica o bioacumularse.

A continuación, se mencionan las categorías que involucran este tipo de contaminantes:

- Compuestos desarrollados recientemente, su ingreso en el medio ambiente es temprano.
- Compuestos introducidos en el ambiente durante un periodo considerable, siendo detectados recientemente.
- Compuestos detectados, los que son monitoreados por algún tiempo, identificándolos como potencialmente causantes de efectos adversos en humanos y en los ecosistemas.



Entre los contaminantes más estudiados hasta el momento se encuentran los productos farmacéuticos, seguidos de los productos para el cuidado personal y los disruptores endócrinos.

Esta relevancia se debe a:

- Capacidad de producir efectos fisiológicos en dosis humanas, efectos adversos, así como también afectar la vida silvestre, generando bioacumulación, persistencia y toxicidad.
- La escasa regulación existente y su continua introducción en bajas concentraciones que afecta la calidad de agua.
- Los métodos de desarrollo y de validación se detectan a niveles bajos.

Pese al riesgo potencial que involucran estos contaminantes, su estudio es reciente, presentándose como desafío cuestiones relacionadas con el destino, transporte, análisis de impactos en el medio ambiente, periodos de latencia y desarrollo de legislación que regule los mismos, entre otros.

Diversos estudios coinciden que aquellos microcontaminantes no biodegradables pueden interactuar con otros contaminantes tales como los metales pesados, generando efectos nocivos tales como estrogenicidad, mutagenicidad y genotoxicidad, entre otros.

La vía de ingreso de estos contaminantes al medio ambiente es a través de las aguas residuales.

A continuación, se presenta una clasificación de estos compuestos:

Contaminantes	Descripción
Productos Farmacéuticos	Entrada continua al medio ambiente acuático, bajas concentraciones, impacta en el suministro de agua de los ecosistemas y en la salud humana. Los estudios sobre estos efectos se iniciaron recientemente. Uso intensivo de medicamentos humanos y veterinarios. Incluye compuestos como antibióticos, analgésicos, antidepresivos, antidiabéticos, entre otros. La gran mayoría se eliminan sin metabolizar, llegando a las aguas residuales.
Productos de cuidado personal	Incluye jabones, perfumes, pastas de dientes, productos para el cabello, etc. La vía principal de estos contaminantes al agua es a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales, debido a que muchos de los compuestos mencionados no se pueden degradar por completo.
Filtros UV	Empleado como productos para el cuidado de la piel y para contrarrestar las consecuencias de la luz solar. Se incorporan en cosméticos tales como lociones y maquillajes; así como también, en plásticos, adhesivos, pinturas y gomas. Pueden causar efectos de interrupción endócrina.
Disruptores Endócrinos	Presentan estructuras similares a las hormonas naturales, causando impactos negativos en el sistema endócrino de las personas y animales. Se destaca bisfenol A (BPA).
Hidrocarburos	Son productos de alta toxicidad, pueden generar mutagenicidad y carcinogénesis. Los incendios liberan hidrocarburos aromáticos policíclicos que ingresan a la atmósfera y a las aguas superficiales. En aguas no tratadas se encuentran hidrocarburos de origen fósil (combustibles) y productos de cocción (aceites), entre otros.
Drogas ilícitas	Se caracterizan por poseer poderosas propiedades psicoactivas de consumo ilegal. Hasta el momento se desconocen los efectos en el ambiente acuático. Su vía de ingreso es a través de las plantas de aguas residuales.
Aditivos alimenticios	Son contaminantes orgánicos sintéticos, se incluyen edulcorantes, antioxidantes, etc. Los edulcorantes son bastante solubles en el agua y se encuentran principalmente en aguas residuales. Mientras que los antioxidantes, no son solubles en agua ni en el agua circundante.
Metabolitos	Su ingreso a los cuerpos hídricos se genera luego de la ingestión de productos farmacéuticos. En algunos casos, se generan metabolitos de alta toxicidad.
Retardantes de Fuego	Se han encontrado en acuíferos productos químicos que se incorporan en los retardantes de fuego.
Pesticidas	Son compuestos responsables de controlar la propagación de plagas y enfermedades, muy empleados en agricultura, silvicultura, horticultura, etc. Cuando se aplican en las plantas, pueden alcanzar el suelo y posteriormente incorporarse en las aguas subterráneas.

Tabla 2 - Tipos de Contaminantes Emergentes. Fuente: (Peña-Guzmán, y otros, 2019)



La motivación del tema radica en, reconocer que el entorno natural de la zona del Golfo San Jorge, presenta una gran biodiversidad en sus costas. Sin embargo, el desarrollo de la actividad económica y en consecuencia el incremento de la población, favorecen a la posible aparición de variadas sustancias químicas capaces de alterar el ecosistema acuático, ya que el vertido de las aguas residuales se realiza a este medio.

Por otro lado, se presenta el inconveniente de la limitación de los recursos hídricos, como consecuencia de un uso no adecuado, y en el caso de la zona del Golfo San Jorge el escaso saneamiento de las aguas de vertido.

Esta combinación de factores motiva a plantear como objetivo central el estudio del compuesto TCS y sus impactos en la zona mencionada como así también los efectos en el ser humano. Además, contribuye al diseño y desarrollo de posibles alternativas sustentables eficaces para el tratamiento de aguas residuales, desde un punto de vista ingenieril, en pos del beneficio del medio ambiente de la región y de la calidad de vida de las personas.

Se parte de la hipótesis de plantear que se presume que los cuerpos de agua de la zona del Golfo San Jorge reciben cantidades significativas de TCS.

3. PROCESOS Y PROCEDIMIENTOS

Tal lo mencionado en el punto anterior, el triclosán es un compuesto químico de origen antropogénico, empleado como agente antibacteriano no iónico de amplio espectro, cuyo número de CAS es 3380-34-5. Se obtiene a partir del tratamiento de 2,4,4- tricloro -2- metoxidifenilo éter con AlCl_3 en benceno bajo reflujo (PubChem, 2021). Esta sustancia puede clasificarse como un hidrocarburo aromático halogenado, que contiene fenol, difenil éter y grupos funcionales bifenilo policlorados. La estructura química es similar a los bifenilos policlorados (PCB), polibromados éteres de difenilo (PBDE), bisfenol A, entre otros. El TCS es el nombre genérico para el producto químico, con marcas que incluyen Irgasan DP300, Aquasept, Sapoderm, entre otros; respecto a las fibras y otros materiales que contienen esta sustancia se los denomina Ultra-Fresh, Amicor, Microban, etc. (Hontela, 2011). La elección de ciertos fabricantes en escoger este antibacteriano para la incorporación de plásticos y fibras radica principalmente en la estabilidad térmica de la sustancia.

Los grados obtenidos comercialmente de TCS presentan una pureza superior al 99% y se encuentran disponibles originalmente en forma sólida como polvo cristalino blanco (Hontela, 2011) o de color beige, puede considerarse inodoro, ya que apenas es perceptible el olor aromático, por lo que no es factible dependiendo la susceptibilidad individual determinar un umbral olfativo (S/N, Ficha de datos de seguridad, 2015).

Esta sustancia no es fácilmente soluble en agua, dado que presenta un coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$) de 4.76. Aunque la solubilidad aumenta a medida que el pH es más alcalino. Sin embargo, se disuelve fácilmente en compuestos orgánicos.

En los ecosistemas acuáticos, la mayoría del TCS existe en forma no ionizada; y es principalmente la forma no ionizada la responsable de la mayoría de los efectos tóxicos. La vida media de esta sustancia es de 41 minutos (Hontela, 2011).

Las vías de ingreso de este contaminante al medio ambiente radican principalmente en su manipulación, como producto químico a emplear, el cual inicialmente es en forma de polvo. Las manipulaciones accidentales pueden generar su incorporación a través de los sistemas de desagües. Una vez procesado el compuesto, y luego de su empleo a partir de la versatilidad del mismo ingresan al medio acuático por las EDAR, o sistemas de alcantarillado y/o el descargue directo de las aguas sin previo tratamiento.



Imagen 2 - Ejemplo de productos con contenido de TCS. Fuente: (Internet)

TRICLOSÁN	APLICACIONES	DISPOSICIÓN FINAL
	Agentes desinfectantes de uso diario.	Cuerpos de agua receptores de efluentes de EDAR.
	Cosméticos: Jabones, desodorantes, pastas de dientes, colutorios, etc.	Cuerpos de agua receptores de efluentes sin previo tratamiento.
	Telas, plásticos aditivos, etc.	Suelo a través de los lodos provenientes de EDAR.

Tabla 3 – Aplicaciones y disposición final de TCS. Fuente: propia

Las rutas más probables de exposición a TCS en humanos son la ingestión y la adsorción cutánea. Luego de la adsorción la sustancia se metaboliza principalmente a través de reacciones de conjugación a conjugados glucurónido y sulfato que se eliminan en las heces y en la orina. Es de esperar que la sulfonación sea la principal vía metabólica para la eliminación de TCS en concentraciones por debajo de 1 μM ; mientras que a mayores concentraciones predomina la glucuronidación. Estudios farmacocinéticos en humanos permiten demostrar que el TCS se puede adsorber, metabolizar y eliminar tras una única dosis oral. Independientemente de la vía de administración, la eliminación primaria en humanos es la urinaria (Tukey, 2016).

La peligrosidad de este compuesto radica en el ingreso continuo en los cuerpos de aguas, por la constante manipulación de productos de uso diario (jabones, pastas de dientes, productos de limpieza, desodorantes, cosméticos, entre otros).

En una EDAR puede ingresar al compartimento suelo por medio de la línea de lodos, y a los cuerpos de agua luego del tratamiento de efluentes líquidos, independientemente de las metodologías empleadas.

La ruta principal de su degradación es la biodegradación transformándose en metiltriclosán y, en caso de un tratamiento terciario (cloración) en una EDAR, es posible obtener en el ambiente

acuático derivados de TCS clorados y sus fotoproductos de dioxinas tales como 1,2,8-triclorodibenzo-p-dioxina (1,2,8-TriCDD); 1,2,3,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (1,2,3,8-TCDD); 2,3,7-triclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7-TriCDD) y 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina (2,8-DCDD) (Tukey, 2016).

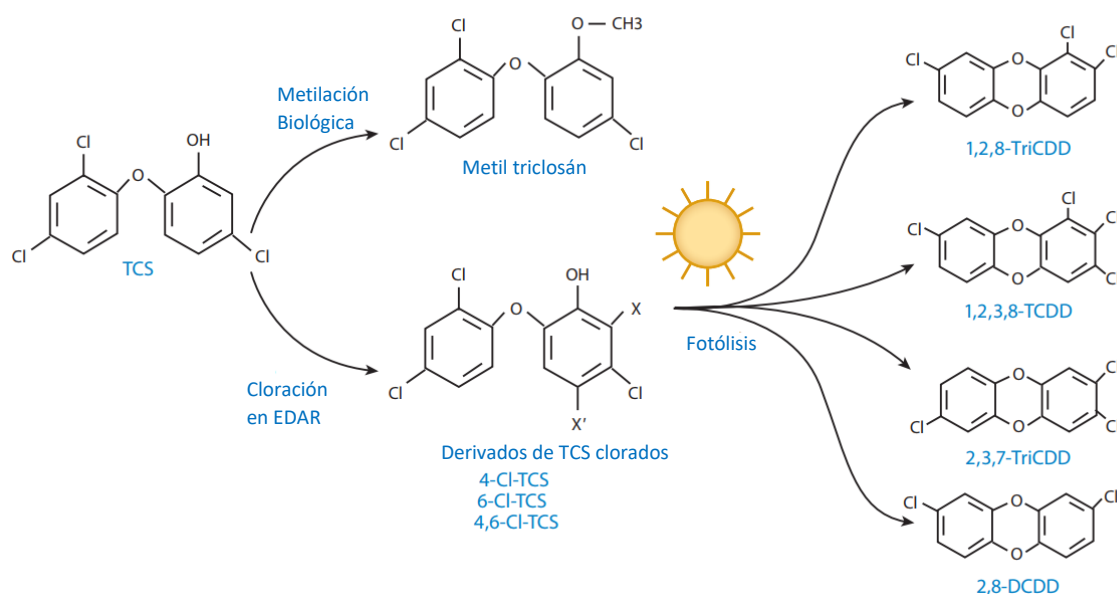


Imagen 3 - Degradación del TCS: Fuente: (Tukey, 2016)

Dependiendo del funcionamiento de la EDAR, en lo que respecta a los distintos tratamientos involucrados, estudios permiten evidenciar variaciones de concentraciones que oscilan entre 1 a 10 mg/l (Tukey, 2016) de TCS al medio ambiente a través de las aguas receptoras.

En Suecia, por ejemplo, el 25 por ciento de las marcas de pasta de dientes contiene TCS, lo que se traduce en 2 toneladas de consumo de esta sustancia por año. Jabones, desodorantes y otros productos de cuidado personal representan 300 kg de esta sustancia sólo en Suecia (Hontela, 2011). En el frente global, la producción de TCS supera las 1500 toneladas al año, con Europa como el responsable de 350 toneladas de producción total (Muhammad Bilal D. B., 2020).

Dado el incremento de enfermedades, se estima un mayor uso de este antimicrobiano. Se sospecha que una gran cantidad de desinfectantes domésticos y antisépticos que contienen triclosán se usaron después del brote del síndrome respiratorio agudo severo (SARS) en 2003 debido a la necesidad de evitar el SARS coronavirus, principalmente en la zona de Hong Kong (Jian-Ilin Wu, 2019).

A continuación, se presentan las vías de ingreso de este contaminante emergente al medio

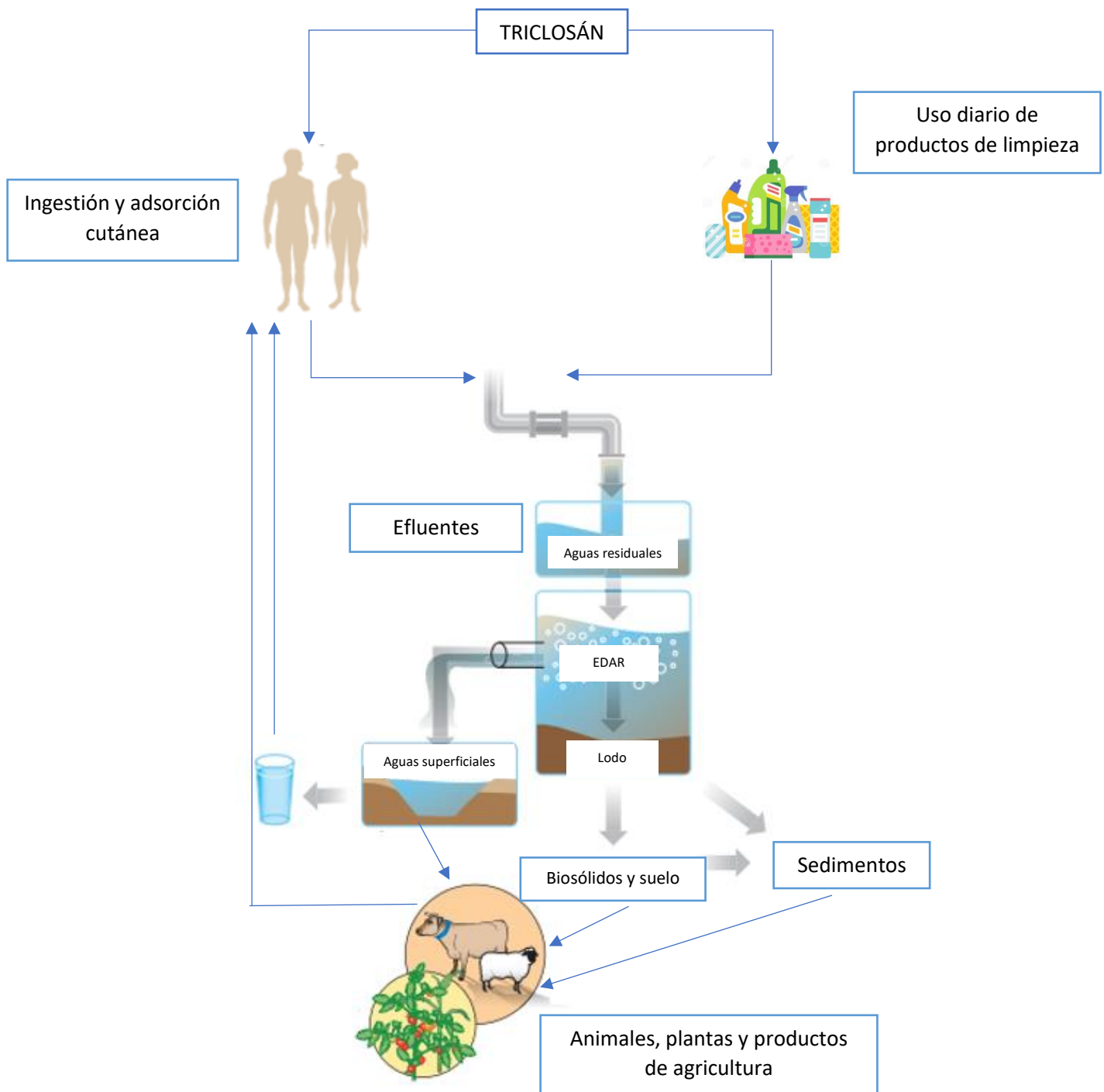


Imagen 4 – Ciclo de vida de TCS. Fuente: (Tukey, 2016)

4. PRINCIPALES CONTAMINANTES

Compartimento	Sólido	Líquido	Gas
Aire			
Agua	Vertido accidental durante el proceso de obtención	Triclosán/ metil triclosán en cuerpos de aguas provenientes de efluentes.	
Suelo	Lodo con sedimentos de triclosán, y metil triclosán		
Biota	Triclosán puede adherirse a la superficie de los sólidos y sedimentos suspendidos, tendiendo a bioacumularse.	Triclosán y contaminantes secundarios en seres humanos, flora acuática y fauna acuática	

Debido al uso generalizado de esta sustancia, es posible detectarla en casi todos los compartimentos del medio ambiente, destacándose los compartimentos sólidos y agua (Tukey, 2016).

Diversas investigaciones permitieron evidenciar presencia de TCS en aguas superficiales, aguas residuales, sedimentos, lodos; afectando la vida acuática ya que también se detectó esta sustancia en peces. Respecto al ser humano, se manifieste este contaminante en plasma humano, leche y orina (Fatemeh Tohidi, 2016).

A continuación, se presenta la detección en los distintos compartimentos:

➤ **En agua:**

- Durante el proceso de obtención del TCS, cuando su estado de agregación es sólido, existe la posibilidad que ingrese a cuerpos de agua por medio del vertido accidental, solubilizándose en este medio.
- Esta matriz corresponde a la última ruta excretora del TCS (Muhammad Bilal D. B., 2020).



- Si la calidad del agua varía, el TCS puede ser una fuente secundaria de contaminación para la superficie del agua (Zhi-Feng Chen, 2018).
- Estudios en agua dulce registraron concentraciones de hasta 800 ng/kg (Tukey, 2016).

➤ **En suelo y sedimentos:**

- Entre los riesgos ecológicos como consecuencia del uso del triclosán, se espera que permanezca inmóvil en el suelo y no se volatilice (S/N, EPA, s.f.).
- Los informes permiten determinar que este contaminante emergente es altamente resistente a la biodegradación en suelo por medio de condiciones anaeróbicas, tendiendo a adsorberse en los sedimentos (Zhi-Feng Chen, 2018).
- Por tratarse de un contaminante hidrofóbico, presenta afinidad para permanecer o adsorberse en fases sólidas debido al coeficiente de partición de carbono orgánico (log K_{oc}) y coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow} valores 4.76-4.90). Presentando efectos perjudiciales elevados sobre los organismos que viven en sedimentos y suelo (Kemal B.Orhon, 2017).
- Una vez que este contaminante ingresa al medio ambiente, tiende a acumularse y persistir en biosólidos pudiendo ingresar al compartimento sólido durante la aplicación de lodos provenientes de plantas de tratamientos (Tukey, 2016).

➤ **En aire:**

- Se presume que los residuos bioactivos del TCS llegan al compartimento atmosférico a través de numerosas rutas, tales como la eliminación o degradación escasa o ineficaz a lo largo de las prácticas de tratamiento, lixiviados de vertedero abandonados y fugas de los desechos (Muhammad Bilal D. B., 2020). Sin embargo, al momento del desarrollo del presente trabajo aún no se cuenta con información disponible respecto a este compartimento.

➤ **En seres vivos:**

- El riesgo aumenta principalmente para los organismos acuáticos ya que el TCS puede adherirse a la superficie de los sólidos y sedimentos suspendidos tendiendo a bioacumularse, debido a su hidrofobicidad. No obstante, existe un potencial de bioconcentración de bajo a moderado en organismos acuáticos (S/N, EPA, s.f.).

- De evaluación cualitativa de riesgo ambiental, realizada por la EPA, se determina que las plantas acuáticas son las más afectadas. (S/N, EPA, s.f.)
- El TCS genera una toxicidad crónica en organismos acuáticos. Estudios recientes informan que esta sustancia a nivel de trazas es extremadamente tóxica para los organismos acuáticos y, posteriormente, presenta un efecto nocivo en los mamíferos a través de la red trófica (Yi Chen Lu, 2020). Debido a la bioacumulación afecta a algas, caracoles y mamíferos marinos (Tukey, 2016). Mamíferos tales como orcas y delfines pueden ser especialmente susceptibles a la contaminación por TCS y sus derivados (Alice Hontela, 2014).
- Dada la fuerte tendencia de distribuirse en la fase de sedimentos y su resistencia a la biodegradación, genera un riesgo adicional para los organismos bentónicos (Zhi-Feng Chen, 2018).

➤ **Contaminantes Secundarios:**

Por tratarse de una sustancia reactiva se puede transformar en los contaminantes secundarios que se mencionan en la tabla 4, y actuando como precursor de numerosos metabolitos extremadamente nocivos como dioxinas cloradas y metil triclosán (Muhammad Bilal D. B., 2020).

CONTAMINANTE PRIMARIO	CONTAMINANTES SECUNDARIOS
Triclosán	Metil triclosán Dioxinas Clorofenoles Cloroformo

Tabla 4 –Contaminantes Secundarios. Fuente: propia

Entre los contaminantes secundarios que se producen como consecuencia de la degradación del TCS se pueden mencionar:

- **Metil triclosán (MTCS):** compuesto que se produce debido a la metilación biológica durante el proceso de tratamiento de aguas residuales (Hontela, 2011). El MTCS, se caracteriza por ser lipófilo, resistente a procesos de biodegradación y fotólisis. Estas características del metabolito le otorgan un mayor grado de persistencia ambiental respecto del compuesto original, presentando un carácter bioacumulativo (Rodríguez, 2008).

De los tratamientos secundarios llevados a cabo en las EDAR, en el tratamiento aerobio, aproximadamente 7,5% se transforma en este metabolito (FatemeH Tohidi, 2016).

Por presentar coeficiente de partición octanol-agua de 5,2 tiende a adsorberse en lodos.

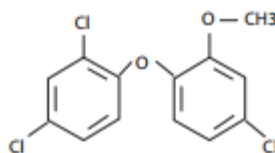


Imagen 5– Estructura química Metil triclosán

- **Dioxinas:** cuando se descarga en aguas superficiales el TCS puede sufrir fotólisis y transformarse fotoquímicamente en policlorodibenzop-dioxinas (PCDD), entre los que se pueden mencionar 1,2,8-triclorodibenzo-p-dioxina (1,2,8-TriCDD), 1,2,3,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (1,2,3,8-TCDD), 2,3,7-triclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7-TriCDD) y 2,8 diclorodibenzo-p-dioxina (2,8-DCDD) (Tukey, 2016). Existe evidencia que el pH de las soluciones acuosas enriquecidas con TCS influye en la formación de subproductos de dioxinas. Entre el 1 y el 12% del TCS se convierte en 2,8-DCDD. No obstante, en aguas irradiadas por la luz solar, la conversión del contaminante en estudio en subproductos de dioxinas depende del pH y de la longitud de onda irradiada. La fotodegradación produce, al cabo de tres días de irradiación, 2,8-DCDD en muestra de agua dulce y de mar (Hontela, 2011).

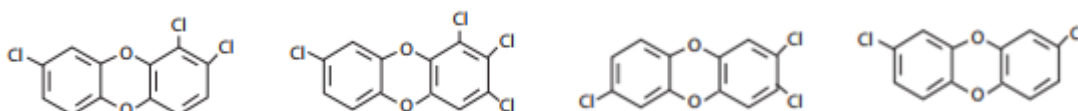


Imagen 6– Estructuras químicas, de izq. a dcha. 1,2,8-TriCDD; 1,2,3,8-TCDD; 2,3,7-TriCDD; 2,8-DCDD

- **Clorofenoles:** se producen como consecuencia de la transformación fotoquímica obteniéndose 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) y 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCF); señalados por la EPA de EEUU, como contaminantes prioritarios (Hontela, 2011). Estos subproductos fenólicos son relativamente estables en el tiempo y potencialmente tóxicos. La vida media del TCS en aguas superficiales es de 41 minutos aproximadamente, la mayor parte del compuesto original se convierte en 2,4-diclorofenol; no obstante, también se

- puede formar a partir de la degradación aeróbica del TCS (Dana L. Armstrong, 2018).

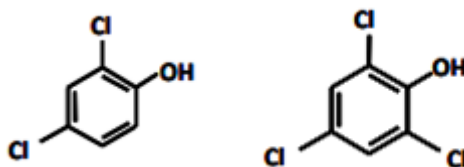


Imagen 7–Estructuras químicas, de izq. a dcha. 2,4-DCF; 2,4,6-TCF

Otros de los contaminantes secundarios del TCS como consecuencia de los procesos fotocatalíticos es el compuesto 4-clorocatecol (Claudia Sola-Gutiérrez, 2020).

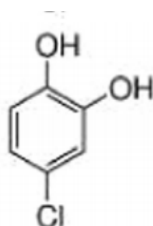


Imagen 8– Estructura química 4-CC

- Cloroformo: existe evidencia que, al igual que otros fenoles, el TCS en agua puede reaccionar con cloro libre para producir cloroformo. Diversas investigaciones permiten afirmar que es poco probable que se generen cantidades significativas de este contaminante secundario. Sin embargo, puede formarse por el uso diario de productos domésticos que contienen TCS (Hontela, 2011).

En el suelo su aparición se relaciona por la adsorción del TCS en los lodos provenientes de tratamientos de aguas residuales.



Imagen 9– Estructura química de Cloroformo

En las EDAR que llevan a cabo tratamientos terciarios; por ejemplo, cloración y/o desinfección ultravioleta (UV) es posible obtener subproductos de TCS tales como 2,4-DCF y 2,8-DCDD (Fateme Tohidi, 2016).

5. EFECTOS

A continuación, se presentan los efectos del TCS en humanos y biota.

➤ TCS en Humanos:

En el cuerpo humano, se produce una rápida absorción, circulación, metabolización y eliminación del TCS. Este contaminante se elimina dentro de las 24 horas (Zúñiga Carrasco & Lozano, 2017).

Inicialmente es procesado a glucurónido y conjugados de sulfato para luego ser eliminado principalmente a través de la orina. Pocas investigaciones demuestran que la exposición a este contaminante, puede causar dermatitis de contacto y otras enfermedades relacionadas con la dermis. Cuando la piel afectada por TCS se expone a la luz solar, genera dermatitis fotoalérgica con síntomas como erupción eccematosa en diferentes partes del cuerpo (Muhammad Bilal D. B., 2020).

Estudios previos permiten afirmar que la persistencia del TCS puede causar doble generación de cloroformo, en condiciones específicas. Esta generación de cloroformo es considerada, según EE. UU-EPA como potencialmente cancerígena en humanos. Tal situación se encuentra vinculada cuando el agua que puede llegar a contener TCS es tratada con cloro (Tukey, 2016). Esta condición se presenta principalmente en los tratamientos terciarios de aguas residuales tales como la cloración.

La absorción en humanos y en otros animales tiene lugar a través de la vía oral o las rutas del tracto gastrointestinal. No obstante, también puede penetrarse dérmicamente, inhalarse directa o indirectamente. Ejemplificando, la penetración de TCS por medio de la capa dérmica generalmente aporta hasta el 3-7% de la ingesta. Mientras que, por medio de un enjuague bucal y productos relacionados, el cuerpo humano puede adsorber hasta un 7.33% de TCS. Esto indica, que la tasa de ingestión es mayor en el tracto gastrointestinal (Muhammad Bilal D. B., 2020).

Se registran cantidades detectables de TCS en leche materna, sangre y en la orina, principalmente en mujeres, esta condición se estima por el uso de productos de cuidado personal – cosméticos - afectando tal vez la fisiología humana.

Entre las evaluaciones realizadas en humanos se destacan:

Muestras de orina: de un total de 2517 participantes de EEUU mayores de 6 años durante el periodo 2003-2004, se registraron concentraciones de TCS entre el rango de 2.4 – 3.790 $\mu\text{g/l}$ en el 74.6% de la población estudiada, los valores más elevados corresponden a adultos jóvenes de buena posición económica independientemente la raza/ etnia y sexo. En otro estudio, se evaluaron 90 niñas de distintas ciudades de EE. UU tales como Nueva York, Cincinnati, y del



norte de California, detectando de los 2/3 del grupo de entre 6 y 8 años concentraciones de TCS entre 1.6 y 956 $\mu\text{g/l}$ prevaleciendo la exposición de este contaminante entre los jóvenes.

Leche materna: de un estudio realizado a 62 muestras en un banco de leche materna de California y Texas se registraron valores entre 100 y 2100 $\mu\text{g/kg}$ de lípidos en 51 de ellas.

Estas elevadas fijaciones de TCS en los tejidos en comparación con los enfoques ecológicos pueden sugerir que la bioacumulación y distribución tiene lugar en los tejidos humanos (Tukey, 2016).

Desde la Oficina de Investigación y Desarrollo de la EPA, se alerta sobre los efectos negativos en la tiroides y el estrógeno, garantizando efectos endócrinos los cuales se encuentran en investigación al momento de consultar la bibliografía (S/N, EPA, s.f.). Se determina que tiende a bioacumularse en tejidos, así como también uno de sus contaminantes secundarios (metil triclosán) (Ashley Hinthner, 2011). La afectación sobre la tiroides radica en que este contaminante emergente presenta una estructura similar a las hormonas tiroideas.

Estudios realizados en animales de laboratorio y en humanos, sugieren que la exposición temprana al TCS altera la homeostasis de la hormona tiroidea durante el embarazo, infancia y niñez. Se ha evaluado la exposición temprana al contaminante en estudio y el comportamiento de niños a la edad de 8 años en 202 parejas de madre e hijo en Cincinnati por medio de la recolección de orina desde 2003 hasta 2014. Es importante mencionar las madres evaluadas no presentaban antecedentes referidos a trastornos de tiroides, diabetes, trastorno bipolar, esquizofrenia o cáncer que resulte en tratamiento de radiación o quimioterapia. Se cuantificaron concentraciones urinarias de TCS, en distintas semanas de gestación y en parto, mientras que, en niños de 1,2,3,4,5 y 8 años se cuantificaron 6 veces. Por otro lado, los padres calificaron las conductas problemáticas de los niños en 8 años de edad por medio del sistema de evaluación del comportamiento (SEC). Se pudo determinar que el aumento de las concentraciones de TCS urinario gestacional e infantil se asocian con puntajes más altos de problemas de conductas en los niños de 8 años, pero no en las niñas. Las asociaciones específicas de sexo pueden estar relacionadas con los efectos potenciales del TCS sobre las hormonas gonadales. Por otra parte, las concentraciones del contaminante gestacional fueron más elevadas en madres que dieron a luz a varones y que presentaban niveles de formación universitarios, así como también ingresos salariales más altos.

Durante la gestación, las hormonas tiroideas se transfieren de la madre al embrión, siendo fundamentales para el desarrollo neurológico adecuado. De los análisis realizados las pequeñas diferencias en las concentraciones de hormonas tiroideas durante el embarazo se asociaron con resultados adversos del desarrollo neurológico en los niños (Medina S. Jackson-Brownea, 2019).



Sin embargo, hasta el momento de la investigación estos estudios epidemiológicos no son concluyentes debido a la clasificación errónea de la exposición vinculadas a las variaciones en las concentraciones urinarias de los individuos y la naturaleza episódica de la exposición. Así como también puede atenuar las asociaciones entre el TCS y los resultados del neurodesarrollo. Por otra parte, se trata de un estudio modesto respecto a la población estudiada y también es posible que intervengas otras sustancias químicas asociadas con resultados de comportamiento entre los que se incluye los éteres de difenilo polibromado y sustancias perfluoralquilo. A pesar de que se haya detectado relación en niños que al nacer presentaban concentraciones de TCS con la afectación del coeficiente intelectual, luego de ser evaluados a la edad de ocho años presentaban hiperactividad y problemas de atención, así como también problemas de conducta en niños de tres años. En conclusión, las concentraciones de este contaminante durante la gestación y la niñez se asocian con varias dimensiones de las conductas de externalización.

Continuando con los efectos de esta sustancia en el ser humano también se detecta irritación en ojos, alergias y efectos perjudiciales sobre el desarrollo y la reproducción, debilitando el sistema inmunitario e inhibiendo la función muscular y generando genotoxicidad (Yi Chen Lu, 2020).

La bibliografía consultada respecto a los efectos que genera esta sustancia, coincide en irritación de la piel, y reacciones inmunotóxicas y neurotóxicas en humanos (Solá-Gutiérrez, San Román, & Ortiz, 2018).

Otros estudios demuestran, que el TCS reduce significativamente el nivel de metilación global del ADN en células humanas, pudiendo ejercer promoción de tumorigenesis (Tukey, 2016). Esto se relaciona con la fotodegradación del TCS en los cuerpos de agua, y su generación de sustancias cancerígenas (Constantin, Nitoi, Cristea, & Constantin, 2017). Finalmente se destacan entre otros posibles efectos en el ser humano; alteración endócrina, trastorno en el desarrollo, estrés oxidativo, carcinogénesis hepática, e impedimento de la fuerza muscular entre otros (Tukey, 2016). Respecto a los disruptores endócrinos, en el momento de consultar el material, no existe evidencia probada sobre el efecto perturbador de los subproductos (Kemal B.Orhon, 2017).

De experimentos llevados a cabo en animales de laboratorio, coinciden en mecanismos subyacentes tales como estrés oxidativo, proliferación celular, fibrogénesis, modificación epigenética y alteración de la función inmunológica (Tukey, 2016).

Respecto a la información brindada para la manipulación de este producto, la ficha de seguridad menciona los efectos según dos reglamentos:

- Reglamento (CE) N° 1272/2008:

Irritación cutánea	Categoría 2 H 315 – Provoca irritación cutánea
Irritación ocular	Categoría 2 H 319 – Provoca irritación ocular grave
Toxicidad acuática aguda	Categoría 1 H 400 – Muy tóxico para los organismos acuáticos
Toxicidad acuática crónica	Categoría 1 H 410 – Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos

Tabla 5 – Fuente: (S/N, Ficha de datos de seguridad, 2015)

- Reglamento (67/548/CEE o 1999/45/CE)

Xi Irritante	R36/38 Irrita los ojos y la piel
N Peligroso para el medio ambiente	R50/53 Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

Tabla 6 – Fuente: (S/N, Ficha de datos de seguridad, 2015)

➤ **TCS en biota:**

Los efectos en la biota respecto al contaminante, están en función de los subproductos que se generan como consecuencia de la degradación, siendo en algunos casos más lipofílicos y bioacumulativos que el contaminante emergente en estudio; tal es el caso del metil triclosán. Otras de las consecuencias se encuentran relacionadas con el vertido continuo a cuerpos de agua generando una exposición crónica en el medio (Constantin, Nitoi, Cristea, & Constantin, 2017). La reciente preocupación que vincula la persistencia ambiental y sus posibles impactos desfavorables en el medio ambiente se debe a la afectación de los organismos acuáticos con su consecuente transferencia trófica a través de la cadena alimentaria (Wang, Poon, & Cai, 2018). La presencia de este contaminante en el sistema biológico puede interferir con el metabolismo de xenobióticos coexistentes o compuestos endógenos.



Estudios llevados a cabo en animales de laboratorio permiten afirmar que el TCS combinado con bisfenol A, mejora la presencia de este último en determinados tejidos de ratas adultas (machos y hembras). No obstante, los investigadores proponen hipótesis que vinculan la exposición a TCS con el desarrollo de tumores hepáticos. Por otro lado, las pruebas permitieron confirmar la alteración en la tiroides, situación coincidente en humanos (Kemal B.Orhon, 2017).

- Afectación en Medio Acuático:

Se puede demostrar que el TCS puede influir en la estructura y función de las comunidades de ecosistemas acuáticos receptores de aguas provenientes de EDAR y/o de efluentes sin tratar tales como; algas incluyendo microalgas, caracoles, invertebrados tales como camarones, y peces tanto de aguas dulces (trucha arco iris) como saladas.

De investigaciones llevadas a cabo se puede determinar el efecto inhibitor del crecimiento de 12 agentes antibacterianos diferentes indicando que el TCS es uno de los compuestos antibacterianos más tóxicos para la microalga de agua dulce *Pseudokirchneriella subcapitata*, presentando una NOEC de 200 ng/l (Kemal B.Orhon, 2017).

Otros estudios demuestran que las algas son muy sensibles a TCS con una concentración media efectiva (96 h EC50) para la inhibición del crecimiento de 1.4mg/l, teniendo en cuenta que se registran mediciones en los efluentes de las EDAR que oscilan entre 0.2 y 2.7 mg/l (Alice Hontela, 2014).

Por otra parte, se determina que el TCS con concentraciones de 0.5 mg/l inhibe el crecimiento vegetativo del alga unicelular *Closterium ehrenbergii* así como también produce daño en el ADN a 0.25 mg/l (Kemal B.Orhon, 2017).

Se debe recordar que las algas son una fuente primaria para muchas especies acuáticas y constituye una vía importante para la acumulación de contaminantes lipofílicos transmitidos por el agua, como el TCS (Hontela, 2011).

No obstante, la especie de algas más vulnerables a los efectos tóxicos del TCS es la *Scenedesmus subspicatus*. Cabe mencionar que este tipo de alga es empleada como alimento balanceado para animales en acuicultura (S/N, Seaweed, 2021).

Los organismos acuáticos son los más susceptibles a los efectos genotóxicos y mutagénicos. Además, se evidencia que, el TCS presenta actividad estrogénica, ya que aumenta los niveles de vitelogenina en peces machos (Kemal B.Orhon, 2017). Por otra parte, altera desfavorablemente la longitud de las aletas de los peces (Zúñiga Carrasco & Lozano, 2017).

A pesar de presentar, esta sustancia, una vida media en aguas superficiales de 41 minutos, tiende a sedimentarse por lo que existe preocupación respecto a la bioacumulación en

mamíferos marinos, delfines y orcas que pueden ser susceptibles a la contaminación por TCS y sus subproductos (Alice Hontela, 2014).

Al analizar este contaminante en sedimentos, investigadores demuestran una correlación significativa entre concentraciones y la proporción de bacterias bentónicas. La urbanización se encuentra relacionada con los niveles de TCS afectando las comunidades nativas. De pruebas realizadas con corrientes artificiales, este contaminante provoca una disminución de la diversidad bacteriana del sedimento, modifica la taxonomía de las mismas generando un aumento de cianobacterias y mortalidad masiva de algas.

En conclusión, se demuestra que el TCS ejerce en el medio ambiente una presión selectiva principalmente a los microorganismos alterando la composición de las comunidades bacterianas.

Así como también la evidencia sugiere que los organismos bentónicos marinos son más sensibles a los efectos del TCS que los correspondientes a las especies de agua dulce (Alice Hontela, 2014). Las diferentes pruebas de toxicidad permiten concluir que con concentraciones superiores a 0.3 mg/l constituye un peligro para los ecosistemas acuáticos, presentando efectos teratogénicos, retraso en el desarrollo del embrión y causando mortalidad en peces. Así como también la disminución de la tasa de la población de zooplancton (Muhammad Bilal D. B., 2020).

De lo expuesto se debe tener presente la tendencia a bioacumularse y en consecuencia el efecto nocivo en los mamíferos a través de la red trófica (Yi Chen Lu, 2020) y la contaminación indeseable del agua (Muhammad Bilal D. B., 2020). Tal es el caso de la acumulación evidenciada en la bilis de los peces estudiados, también existe evidencia que afecta el comportamiento y supervivencia de renacuajos. Esto se debe a que la toxicidad depende de la etapa de vida del organismo (Hontela, 2011).

Finalmente se espera que en ambientes acuáticos el TCS se absorba en sólidos en suspensión y sedimentos (Safety, 2009).

- Afectación en Medio Terrestre:

Aunque se considera al TCS como un contaminante altamente bioacumulativo que afecta el medio acuático, su ingreso al medio terrestre se debe a la incorporación de lodos provenientes de EDAR.

En la literatura se informa que este contaminante, puede interrumpir el ciclo del nitrógeno (Kemal B.Orhon, 2017) en determinadas concentraciones del suelo (< 10 mg/kg) (Safety, 2009). Cuando se evalúa el riesgo del TCS en organismos terrestres; presentes en biosólidos de las EDAR; tales como lombrices (*Eisenia fétida*) y caracoles (*Achatina fulica*), se puede determinar



que ambas especies evidencian estrés oxidativo y daño del ADN principalmente en las lombrices de tierra, afectando mayoritariamente a las juveniles (Weatherly & Gosse, 2017).

Las concentraciones tisulares de TCS en lombrices indican, según los estudios realizados, un factor de bioacumulación de 27. No obstante, la depredación de lombrices de tierra por aves y otros animales podría resultar en la transferencia de TCS en la cadena alimentaria.

Otros de los efectos detectados es que el TCS inhibe el crecimiento de las plantas y respiración del suelo terrestre (Hontela, 2011).

En los lodos analizados se registra caída en los niveles de TCS en paralelo con el aumento de metil TCS, lo que sugiere la biotransformación. Las pruebas indican que el metil TCS es el contaminante secundario más significativo en suelos agrícolas que reciben lodos como fertilizantes (Weatherly & Gosse, 2017).

Finalmente se demuestra que el contaminante en estudio presenta una fuerte afinidad por la arcilla limosa y suelos franco arenosos y una rápida respuesta a la degradación del mismo en suelos arcillosos limosos.

A continuación, se presenta un resumen de los efectos globales:

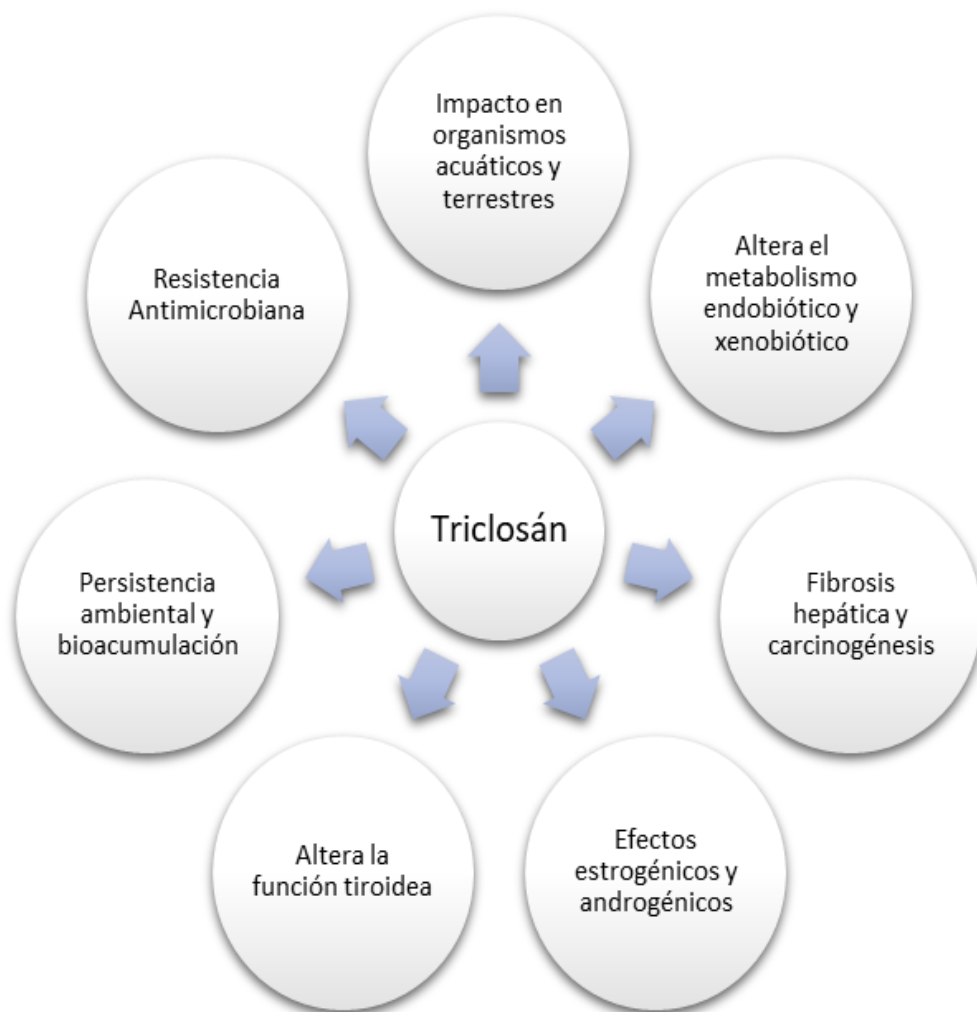


Imagen 9– Impactos ambientales y problemas de salud - Fuente: (Tukey, 2016)



6. LEGISLACIÓN

A continuación, se menciona la legislación aplicable en la República Argentina, así como también legislación internacional la cual fue tenida en cuenta para la generación de disposiciones aplicables en la Nación.

Constitución Nacional: ley suprema, establece los derechos y garantías fundamentales de los habitantes de la Nación y la forma de organizar los poderes del estado.

Ley: “es toda norma jurídica de carácter general que emana del Poder Legislativo a través del procedimiento establecido en la Constitución Nacional” (Estudio)

Decreto-Ley: “es una norma jurídica dictada por el Poder Ejecutivo de un gobierno de facto (en los cuales se suspende el Congreso). Se dice que es decreto por su forma y ley por su contenido. Cuando termina el gobierno de facto deben ser ratificados por el Congreso del gobierno de derecho” (Estudio)

Disposición: son normas infralegales y emanan en tanto y en cuanto la Ley otorga competencia y atribuciones a los órganos públicos administrativos.

Ordenanza: función legislativa por parte del gobierno municipal.

➤ Legislación Nacional:

- **Constitución Nacional:**

ARTÍCULO 41.- Menciona el derecho de todos los habitantes de gozar de un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras; y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará prioritariamente la obligación de recomponer, según lo establezca la ley.

Las autoridades proveerán a la protección de este derecho, a la utilización racional de los recursos naturales, a la preservación del patrimonio natural y cultural y de la diversidad biológica, y a la información y educación ambiental.

Corresponde a la Nación dictar las normas que contengan los presupuestos mínimos de protección, y a las provincias, las necesarias para complementarlas, sin que aquéllas alteren las jurisdicciones locales.

Menciona la prohibición del ingreso al territorio nacional de residuos actual o potencialmente peligrosos, y de los radiactivos.

ARTÍCULO 43.- Destaca que toda persona podrá interponer acción expedita y rápida de amparo contra cualquier forma de discriminación y en lo relativo a los derechos que protegen al ambiente, a la competencia, al usuario y al consumidor, así como a los derechos de incidencia

colectiva en general, el afectado, el defensor del pueblo y las asociaciones que propendan a esos fines, registradas conforme a la ley, la que determinará los requisitos y formas de su organización.

Toda persona podrá interponer esta acción para tomar conocimiento de los datos a ella referidos y de su finalidad, que consten en registros o bancos de datos públicos, o los privados destinados a proveer informes, y en caso de falsedad o discriminación, para exigir la supresión, rectificación, confidencialidad o actualización de aquéllos. No podrá afectarse el secreto de las fuentes de información periodística.

- **Ley 25675 - General de Ambiente:**

ARTÍCULO 1°. - Establece los presupuestos mínimos para el logro de una gestión sustentable y adecuada del ambiente, la preservación y protección de la diversidad biológica y la implementación del desarrollo sustentable.

ARTÍCULO 2°. - Menciona la Política Ambiental Nacional, destacándose en lo que respecta al tema agua los siguientes puntos:

- d) Promover el uso racional y sustentable de los recursos naturales;
- e) Mantener el equilibrio y dinámica de los sistemas ecológicos;
- f) Asegurar la conservación de la diversidad biológica;

- **Ley 25688 - Régimen de gestión ambiental de aguas** (Argentina.gob.ar, 2021):

ARTÍCULO 1°. - Establece los presupuestos mínimos ambientales para la preservación de las aguas, su aprovechamiento y uso nacional. Utilización de las aguas.

ARTÍCULO 2°. - Define agua como aquella que forma parte del conjunto de los cursos y cuerpos de agua naturales o artificiales, superficiales y subterráneas, así como a las contenidas en los acuíferos, ríos subterráneos y las atmosféricas.

ARTÍCULO 5°. - Uno de los puntos que destaca como utilización de agua, contempla:

e) La colocación e introducción de sustancias en aguas costeras, siempre que tales sustancias seas colocadas o introducidas desde tierra firme, o hayan sido transportadas a aguas costeras para ser depositadas en ellas, o instalaciones que en las aguas costeras hayan sido erigidas o amarradas en forma permanente.

- **Plan Nacional del Agua** (Argentina.gob.ar, 2021):

Aprobado por la Resolución 29/2019 de la Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica. Tiene por objetivo establecer un pacto entre el Estado Nacional, las Provincias, el Sector Privado y la Sociedad, a partir del cual se establezcan políticas públicas y directrices consecuentes a partir de cuya implementación se logre la cobertura universal de agua potable, la provisión de saneamiento a tres cuartos de la población, la reducción de la vulnerabilidad de las personas

frente a los extremos climáticos, el incremento del 15% de la superficie bajo riego potencialmente ampliable y el desarrollo de proyectos de propósitos múltiples (abastecimiento de agua, riego, protección frente a inundaciones, recreación y turismo, desarrollo industrial e hidroenergía). Todo ello en un marco de preservación de recursos hídricos, en calidad y cantidad (presupuestos mínimos ambientales), gerenciamiento de las demandas, innovación y participación pública. El Plan para ello integra una serie de Planes y Programas Sectoriales a partir de los cuales se implementa la política hídrica del Estado Nacional.

- **Ley 24051-Residuos Peligrosos**

ARTÍCULO 2°. – Será considerado peligroso, a los efectos de esta ley, todo residuo que pueda causar daño, directa o indirectamente, a seres vivos o contaminar el suelo, el agua, la atmósfera o el ambiente en general. En particular serán considerados peligrosos los residuos indicados en el Anexo I o que posean alguna de las características enumeradas en el Anexo II de esta ley.

En los referido al Anexo II, es posible considerar al TCS como N° de código H12 y/o H°13

Clase de las Naciones Unidas	N° de Código	Características
9	H12	Ecotóxicos: Sustancias o desechos que, si se liberan, tienen o pueden tener efectos adversos inmediatos o retardados en el medio ambiente debido a la bioacumulación o los efectos tóxicos en los sistemas bióticos.
9	H13	Sustancias que pueden, por algún medio, después de su eliminación, dar origen a otra sustancia.

Tabla 7 – Extraído de Anexo II – Ley 24051

➤ **Legislación Provincial:**

- **Constitución de la Provincia de Chubut**

Se transcribe lo significativo en materia ambiental.

AGUA:

ARTÍCULO 101°. – Son de dominio del Estado las aguas públicas ubicadas en su jurisdicción que tengan o adquieran aptitud para satisfacer usos de interés general. La ley regla el gobierno, administración, manejo unificado e integral de las aguas superficiales y subterráneas, la participación directa de los interesados y el fomento de aquellos emprendimientos y actividades calificadas como de interés social.



La Provincia concierta con las restantes jurisdicciones el uso y el aprovechamiento de las cuencas hídricas comunes.

MEDIO AMBIENTE:

ARTÍCULO 109°. – Toda persona tiene derecho a un ambiente sano que asegure la dignidad de su vida y su bienestar y el deber de su conservación en defensa del interés común. El Estado preserva la integridad y diversidad natural y cultural del medio, resguarda su equilibrio y garantiza su protección y mejoramiento en pos del desarrollo humano sin comprometer generaciones futuras. Dicta legislación destinada a prevenir y controlar los factores de deterioro ambiental, impone las sanciones correspondientes y exige la reparación de daños.

ARTÍCULO 110°. – Quedan prohibidos en la Provincia la introducción el transporte y el depósito de residuos de origen extraprovincial radioactivos, tóxicos, peligrosos o susceptibles de serlo.

- ***Ley XI – Nº 35 Código Ambiental de la Provincia de Chubut***

ARTÍCULO 1°. - Tiene por objeto la preservación, conservación, defensa y mejoramiento del ambiente de la Provincia, estableciendo los principios rectores del desarrollo sustentable y propiciando las acciones a los fines de asegurar la dinámica de los ecosistemas existentes, la óptima calidad del ambiente, el sostenimiento de la diversidad biológica y los recursos escénicos para sus habitantes y las generaciones futuras.

ARTÍCULO 3°. – Destaca que la conservación del patrimonio natural y la diversidad biológica es una responsabilidad de todos los habitantes de la provincial.

ARTÍCULO 39°. – Menciona que ninguna persona física o jurídica podrá arrojar, abandonar, conservar o transportar desechos¹ cuando los mismos pudieran degradar el ambiente en forma incipiente, corregible o irreversible, o afectar la salud pública.

ARTÍCULO 47.- Se prohíbe el vertido en el mar de jurisdicción provincial de las siguientes sustancias: Compuestos orgánicos halogenados y otros compuestos que puedan formar tales sustancias en el ambiente marino, con excepción de aquellos que no sean tóxicos o que se transformen rápidamente en el mar en sustancias biológicamente inocuas.

- ***Decreto Nº 1540/16 - Código Ambiental de la Provincia del Chubut- Reglamento parcial de la Ley LXI – Nº 35:***

El decreto fija los niveles guía de calidad de agua, según los usos: agua destinada o que pueda ser destinada al abastecimiento de agua potable para poblaciones con tratamiento convencional; agua dulce superficial para la protección de la vida; agua salada superficial para

¹ El TCS es una sustancia, luego de su uso es considerado un producto residual cuya disposición final se realiza en los cuerpos de agua por lo que se considera un desecho.

protección de la vida acuática; agua salobre superficial para protección de la vida acuática; agua dulce, salada, salobre para uso recreativo en contacto primario y secundaria, agua para bebida de ganado, y agua para irrigación.

Si bien el decreto presenta diversidad de valores para las distintas fuentes de agua, no contempla los contaminantes emergentes.

- ***Ley XVII N° 53 – Anexo A - Código de Aguas***

ARTÍCULO 2°. - El Estado provincial promoverá todo lo necesario para el estudio, administración, aprovechamiento, control, conservación y preservación del recurso hídrico del dominio público y privado en el territorio provincial, en función del interés general y cuidando de mantener un adecuado equilibrio con la naturaleza y la armonía con el uso de los demás recursos naturales.

ARTÍCULO 150°. – La autoridad de aplicación elaborará y mantendrá actualizada una nómina de sustancias contaminantes con las normas que deberán observarse en su manipuleo, almacenamiento y demás procesos, a fin de hacer mínimo el riesgo de contaminación de aguas. En el caso de productos extremadamente peligrosos, podrá proponer al Poder Ejecutivo la prohibición de uso o el tránsito en el territorio provincial.

- ***Ley XVII N° 88 - Ley de Política Hídrica Provincial***

ARTÍCULO 1°. - Establece la política hídrica provincial y fortalece la gestión institucional del sector hídrico en el ámbito de la provincia de Chubut, organiza y regula los instrumentos para el gobierno, administración, manejo unificado e integral de las aguas superficiales y subterráneas, la participación directa de los interesados y el fomento de aquellos emprendimientos y actividades calificadas como de interés social.

ARTÍCULO 2°. - Menciona que uno de los principios específicos es: “la gestión integrada del recurso hídrico, debe estar apoyada en la gestión territorial, la conservación de los suelos y la protección de los ecosistemas naturales”.

- ***Ordenanza N° 7199/00 de aplicación en el Municipio de Comodoro Rivadavia***

ARTÍCULO 2°. – Adoptar parámetros microbiológicos límites, en agua para riego, las Directrices recomendadas por la O.M.S del año 1989, según anexo I.

ARTÍCULO 3°. – Podrán ser utilizados por el riego de los líquidos residuales domiciliario previamente tratado y desinfectado.

➤ ***Límites admisibles de TCS en Argentina:***

Se encuentran en función de lo mencionado en la disposición N° 13832/2016 de la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología (ANMAT) la misma surge

como consecuencia de lo publicado en septiembre de 2016, por la administración de alimentos y medicamentos (FDA) de EEUU.

La FDA de manera definitiva reglamentó la prohibición de la comercialización de jabones antisépticos de venta libre, informando que las empresas ya no podrán comercializar los mismos debido a la falta de evidencia por parte de los fabricantes sobre el uso seguro a largo plazo (Zúñiga Carrasco & Lozano, 2017). Propuso un límite específico para TCS de 0.3% de peso en lociones de cuerpo, pasta de dientes y jabones, y 1% para estabilizadores (Muhammad Bilal D. B., 2020).

Por lo expuesto, en la Argentina se normalizó la Disposición N° 13832/2016, publicada en el Boletín Oficial (26/12/16), la ANMAT prohíbe el uso de ciertas sustancias en productos antibacteriales de higiene personal, cosméticos y perfumes. La normativa fija un plazo de dos años para que las empresas titulares, fabricantes e importadoras modifiquen la composición de las sustancias, en las que se incluye TCS. Tal modificación implica gestionar un trámite ante la ANMAT para cambiar la fórmula y rótulo. Los productos alcanzados por la disposición incluyen jabones líquidos, jabones en barra, espuma, geles y todo otro que se aplique tanto en manos como en cuerpo, diseñados para usarse en agua y enjuague posterior. Sin embargo, la norma no incluye a los productos antisépticos tópicos que no requieren enjuague (como el alcohol en gel) y toallitas antibacteriales para manos que se utilizan cuando no se dispone de agua y jabón (Fundación Femeba, 2021).

El Administrador Nacional de la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica dispone (Boletín Oficial. gov.ar, 2021):

ARTÍCULO 1°. - Prohíbese el uso en los productos antibacteriales inscriptos ante esta Administración Nacional como Productos de Higiene Personal, Cosméticos y Perfumes, sean éstos de origen nacional o importado, de las sustancias que figuran en el Anexo I, que forma parte integrante de la presente disposición.

ARTÍCULO 3°. – Establécese que la sustancia triclosán sólo podrá ser utilizada en Productos de Higiene Personal, Cosméticos y Perfumes bajo las condiciones y restricciones de uso detalladas en el Anexo II, el que forma parte integrante de la presente disposición.

N°	Sustancias [NOMBRE INCI]
1	Cloflucarban [CLOFLUCARBAN]
2	Fluorosalan [FLUOROSALAN]
3	Hexilresorcinol [HEXYLRESORCINOL]
4	Amitricresoles secundarios
5	Cloruro de metilbencetonio [METHYLBENZETHONIUM CHLORIDE]
6	Oxicloroseno de sodio
7	3,4,4'-triclorocarbanilida [TRICLOCARBAN]
8	Tricloro-2,4,4' hidroxil-2' difenileter [TRICLOSAN]

Tabla 8 – Anexo I - Disposición 13832/16

Sustancias [NOMBRE INCI]	Restricciones	Conc. máxima autorizada en el producto final	Otras limitaciones y requerimientos
	Campo de aplicación y/o utilización		
Tricloro-2,4,4' hidroxil-2' difenileter [TRICLOSAN]	a) dentífricos, desodorantes, polvos faciales, cremas correctoras y productos para limpiar las uñas de manos y pies antes de aplicar sistemas de uñas artificiales b) colutorios	a) 0,3 % b) 0,2%	- Prohibido en aerosoles - Prohibido su uso en otros productos que no sean los detallados en los ítems a) y b)

Tabla 9 – Anexo II - Disposición 13832/16

A modo de conclusión se puede mencionar que en la Argentina existe legislación que contempla el concepto de desarrollo sustentable, así como también especificaciones en lo que respecta a distintos cuerpos de aguas (niveles de parámetros físico químicos). Sin embargo, no considera límites respecto a los contaminantes emergentes. Especialistas e investigadores en la temática de estos contaminantes coinciden en la falencia a nivel mundial de la falta de regulación. Dicha falencia se encuentra supeditada a la diversidad de los contaminantes emergentes, así como también de los estudios epidemiológicos los cuales pueden llevar entre 10 y 15 años, tiempo de exposición y las consecuencias ambientales. No obstante, la Unión Europea, presenta en el Reglamento (UE) 2020/741 del parlamento europeo y del consejo de 25 de mayo de 2020 lo relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua, en el que se plantea como necesidad la falta de normas medioambientales sanitarias comunes respecto al uso de aguas provenientes de estaciones depuradoras. Menciona también la importancia del cumplimiento de requisitos mínimos para la reutilización del agua a fin de contribuir al logro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030 de las Naciones Unidas para el Desarrollo Sostenible. Contempla como requisitos adicionales evaluar los riesgos respecto a metales pesados, plaguicidas, subproductos de la desinfección, productos farmacéuticos, otras sustancias de preocupación emergentes y resistencia a los antimicrobianos. Dicho reglamento será aplicable a partir del 26 de junio de 2023, por lo que será cuestión de tiempo la implementación de nuevas tecnologías que contemplen temáticas tales como la abordada en el presente trabajo.

Por otra parte, según la normativa consultada Decreto 831/93 (Anexo II); reglamentario de la Ley 24051; tabla 9 Niveles de Calidad de Suelos no se contempla al TCS. En caso de caracterizarse en las categorías H12 y/o H13 se debería realizar tratamientos según lo exige la legislación vinculada a los residuos peligrosos, tanto el decreto nacional N° 831/93 y el decreto provincial N° 1675/93.

7. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS

Las metodologías empleadas en las determinaciones de TCS se encuentran en función de: la matriz en la que se encuentra la muestra, el acondicionamiento de la misma y el tipo de determinación a emplear. En este capítulo, se presentan varios métodos de aplicación para aguas residuales, ríos, sedimentos, lodos (Alshishani, Saaid, Basheer, & Saad, 2019), así como también para leche humana, orina y plasma.

➤ **Preparación de muestra:**

a) Matriz Líquida

- Extracción Líquido – Líquida, es una técnica en la que se realiza una transferencia de los analitos desde una fase, por lo general acuosa a otra orgánica, es muy empleada para la determinación de TCS en muestras de aguas residuales y superficiales, como limitación implica gran consumo de disolventes y su consecuente problema ambiental (Rodríguez, 2008). La extracción con disolventes orgánicos, también es de aplicación para muestras biológicas más complejas como sangre, leche y orina siendo efectiva para la extracción de disruptores endócrinos (Azzouz, Rascón, & Ballesteros, 2016).
- Extracción de fase sólida (SPE): En la actualidad es una de las técnicas de preparación de muestras más empleadas para matrices líquidas o gaseosas. Mediante esta técnica se puede concentrar y/o purificar los analitos siendo retenidos en fase sólida (Rodríguez, 2008). Permite analizar compuestos que presentan propiedades fisicoquímicas de amplio espectro por lo que es aplicable para la determinación de TCS en leche materna o calostro, sangre, orina y líquido seminal. Se debe destacar que el almacenamiento de las muestras debe realizarse a -20°C en la oscuridad hasta el análisis. Entre las ventajas que presenta el sistema SPE se destaca la reducción del tiempo de tratamiento, reduce considerablemente el consumo de disolventes orgánicos y aumenta la precisión (Azzouz, Rascón, & Ballesteros, 2016).

Los adsorbentes de extracción pueden presentarse en forma de discos, cartuchos o jeringas.

Como limitación, se menciona que requiere de cartuchos de valor económico elevado y es posible perder analitos debido a los múltiples pasos durante la extracción y evaporación (Alshishani, Saaid, Basheer, & Saad, 2019).

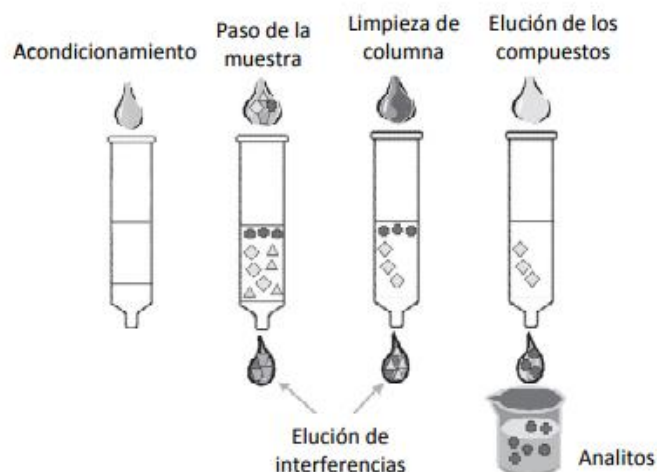


Imagen 10 – Preparación de la muestra por SPE. Fuente: (Rodríguez, 2008)

- **Microbarra μ -SPE:** surge como alternativa de SPE dada las limitaciones mencionadas, permite reducir el empleo de disolventes orgánicos peligrosos, es un procedimiento fácil de realizar y enriquece las muestras. Consiste en una pequeña bolsa hecha de una membrana porosa químicamente estable llena de una cantidad de sorbente, lo que favorece a la reducción del consumo de disolventes. La membrana porosa evita posibles contaminaciones. No obstante, se debe tener presente que la técnica de μ -SPE requiere de agitación por lo que existen posibles fugas de sorbente a través de los sellos de los agitadores. Permite analizar aguas residuales tratadas y no tratadas recogidas directamente de los efluentes, es simple, no requiere de evaporaciones a diferencia de los métodos SPE, ni de reactivos costosos, y es fácilmente adaptable a la cromatografía líquida con espectrometría de masas (LC-MS), ya que los reactivos utilizados son compatibles (Alshishani, Saaid, Basheer, & Saad, 2019). Es una técnica de equilibrio en la que el analito se distribuye en las distintas fases existentes en el sistema.

b) Matriz Sólida:

- **Soxhlet:** se puede utilizar para cualquier muestra sólida, consiste en realizar una destilación y posterior condensación del solvente a analizar. Puede ser repetido tantas veces como sea necesario (Zhang, 2007). Se emplea para TCS en lodos, algas y sedimentos. Como ventaja se destaca la simplicidad del proceso, bajo costo de adquisición permitiendo analizar grandes cantidades de muestra. Sin embargo, demanda tiempo para realizar la extracción (6-48 h). Es posible emplear esta técnica con el uso de energías de microondas, a fin de realizar extracciones eficaces en menos tiempo; estudios permitieron obtener triclosán de sedimento marino en 5 ciclos de

extracción de 120 segundos mientras que de la manera convencional requiere 24 horas para obtener resultados similares. (Rodríguez, 2008).

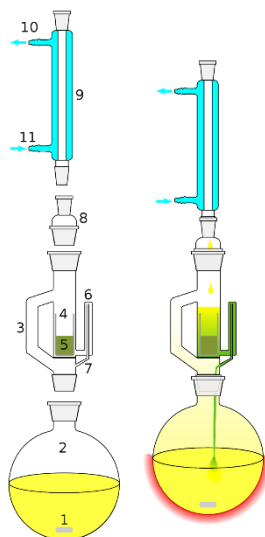


Imagen 11 – Equipo Soxhlet

- Ultrasonido: llamada también sonicación, permite la extracción del sólido al ponerse en contacto con el disolvente, y se somete a ultrasonidos generados en un baño de agua. De esta manera el disolvente puede penetrar en el material sólido. Posteriormente se debe centrifugar y el sobrenadante se trata para el análisis. (Rodríguez, 2008). Se caracteriza por ser una técnica sencilla, las extracciones por lo general no demandan mucho tiempo sólo cuestión de minutos, siendo baja la eficiencia de extracción. La EPA recomienda este método para la extracción de compuestos no volátiles y semivolátiles de compuestos orgánicos de suelos, lodos y desechos (Zhang, 2007).
- Dispersión en matriz en fase sólida: es una técnica adecuada para la extracción de compuestos orgánicos en matrices sólidas o semisólidas. El procedimiento consiste en la disrupción de muestra por medio de un mortero hasta que sea homogénea, posteriormente se coloca en un cartucho generando la elución de los analitos con un disolvente apropiado como consecuencia de una transferencia de masa similar a una columna cromatográfica. La eficacia de esta técnica se encuentra supeditada el material dispersante, co-adsorbentes, disolventes y la secuencia de elución. (Rodríguez, 2008).

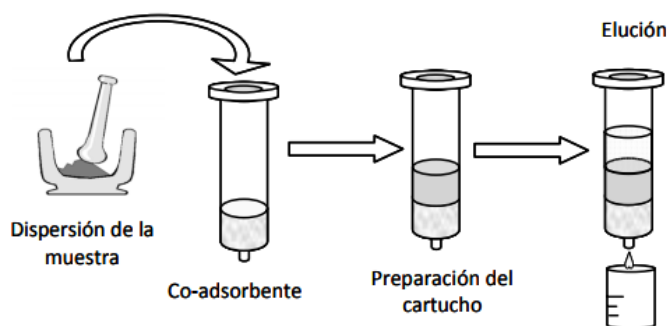


Imagen 12 – Dispersión en matriz en fase sólida. Fuente: (Rodríguez, 2008)

- Extracción con disolventes presurizados: o extracción acelerada con disolventes, es una extracción sólido-líquido a presiones entre 500-3.000 psi y con temperaturas que rondan entre los 50-200°C. Estas condiciones de trabajo afectan las propiedades del disolvente disminuyendo su viscosidad de tal manera que facilitan la penetración en los poros de la matriz favoreciendo la dilución de los analitos. Esta técnica es referenciada por la EPA siendo equivalente a la técnica de Soxhlet (Rodríguez, 2008). Se destaca por la ventaja de generar extracciones eficientes con bajos volúmenes de disolvente y en cortos periodos de tiempo (Chu & Metcalfe, 2007). Entre las consideraciones se destaca números de ciclos, tiempo de extracción y secado (Rodríguez, 2008).

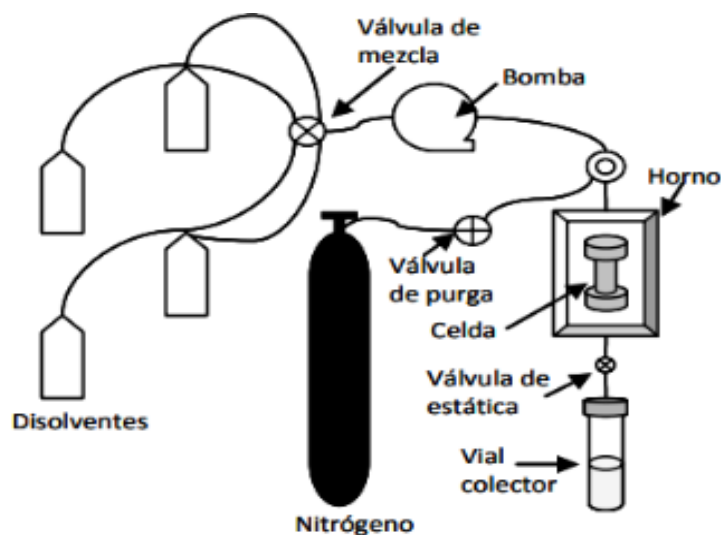


Imagen 13 – Extracción con disolventes presurizados. Fuente: (Rodríguez, 2008)

➤ **Derivatización:**

Algunas técnicas de determinación requieren una previa derivatización. La misma permite transformar analitos compatibles con la determinación. Generalmente se recomienda aplicar previo a los análisis cromatográficos a fin de obtener mejor resolución respecto a los picos y mejora la estabilidad térmica de los analitos optimizando la sensibilidad del método. Respecto al TCS, los tipos de derivatización empleados son la metilación o acetilación para extractos de leche humana, orina y plasma. Para derivatizar el TCS generalmente se emplea la metilación con diazometano, presentando inconvenientes tales como su peligrosidad ya que es cancerígeno y genera reacciones exotérmicas. Por otra parte, el empleo de diazometano no permite la distinción entre el TCS y MTCS. Dado este inconveniente, se han realizado estudios en los que se sustituye diazometano por metil clorometanoato (Rodríguez, 2008).

➤ **Determinación:**

En general los métodos para la determinación incluyen cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en fase reversa con detectores ultravioleta (UV) o masa (MS), matriz de diodos y detección volumétrica, cromatografía gaseosa-espectrometría de masas (GC-MS) y cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS). Estas dos últimas metodologías mencionadas (GC-MS y LC-MS) permiten realizar las determinaciones de TCS en bajas concentraciones.

La cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes de una muestra a separar se distribuyen entre dos fases según la afinidad. Una fase estacionaria y la otra móvil, siendo ésta última la que atraviesa el lecho estacionario. Independientemente el tipo de cromatografía que se emplee se establece un equilibrio entre las fases. En la cromatografía líquida la separación se consigue sobre la base de la polaridad molecular entre una fase móvil líquida y una película líquida adsorbida en un material sólido de soporte. HPLC en fase reversa implica que la fase estacionaria es un líquido no polar y la fase móvil es un solvente relativamente polar. Mientras que en la cromatografía gaseosa la separación se basa en la partición entre una fase móvil de un gas y una fase estacionaria líquida (Zhang, 2007).

Una técnica empleada para la determinación del contaminante emergente de estudio en lodos activados y biosólidos provenientes de EDAR es la cromatografía líquida con espectrometría de masas en tándem, permite una cuantificación precisa mediante la dilución de isótopos estables de TCS ($^{13}\text{C}_{13}$) y no requiere derivatización previa (Chu & Metcalfe, 2007).

Para las determinaciones en orina, sangre y leche materna se aplica cromatografía de gases y espectrometría de masas con previa derivatización (Azzouz, Rascón, & Ballesteros, 2016).

Mientras que en aguas residuales se emplea la cromatografía líquida de alta resolución. En caso de extracción en fase sólida se realiza por medio de microbarra μ -SPE (Alshishani, Saaid, Basheer, & Saad, 2019).

➤ **Investigación sobre determinaciones de TCS en la zona del Golfo San Jorge:**

Se llevó a cabo con personal de la Sociedad Cooperativa Popular Limitada (SCPL) de la ciudad de Comodoro Rivadavia, una entrevista con el fin de averiguar la tipología analítica que se realizan a las aguas residuales y las posibles técnicas empleadas para la determinación de contaminantes emergentes, entre ellos el TCS. La persona responsable en brindar la entrevista informó que la Planta de Tratamientos de efluentes cloacales ubicada en Cordón Forestal, correspondiente a la ciudad de Comodoro Rivadavia, comprende una zona de cobertura reducida del municipio y emplea tratamientos convencionales al igual que la Planta ubicada en la ciudad de Rada Tilly. Respecto a la legislación aplicable, Comodoro Rivadavia cumple la ordenanza 7199/20, mientras que Rada Tilly aplica el decreto provincial 1540/16.

Los tratamientos convencionales no contemplan el análisis de los contaminantes emergentes, entre los que se incluye al TCS, por lo que se desconoce los parámetros que nuestras costas locales registran al respecto.

Aquellos efluentes que son descargados de manera directa al mar, sin previo tratamiento, no son analizados.

Por otra parte, desde el laboratorio de aguas del municipio de Comodoro Rivadavia se informó que, anualmente a las aguas de las costas del ejido urbano; Stella Maris, Costanera, km 3, 4, 5, 8 y Caleta Córdova, se les realiza análisis microbiológico que incluye coliformes totales, fecales y enterococos.

Por lo expuesto, se concluye que en la zona del Golfo San Jorge no se realizan determinaciones relacionadas con el TCS, y al momento de realizar el trabajo se desconoce si el Ministerio de Ambiente y Control del Desarrollo Sustentable realiza monitoreos sobre la calidad del agua y sobre los efluentes descargados al mar.

8. FORMAS DE TRATAMIENTO

El TCS no puede ser eliminado por los procesos convencionales de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Constantin, Nitoi, Cristea, & Constantin, 2017).

Sin embargo, por procesos de adsorción en las EDAR es posible tratar este contaminante, se encuentra en bibliografía rangos que oscilan entre el 60 y 99% de eliminación. El inconveniente radica en la deposición de TCS en biosólidos provenientes de los lodos activados (tratamiento secundario en las EDAR), ya que, si bien es posible eliminar este contaminante de las aguas residuales, puede ser incorporado en estos biosólidos y, en caso de no recibir un adecuado tratamiento, existe la posibilidad de generar una contaminación secundaria en el suelo (Yi Chen Lu, 2020).

Entre los tratamientos para los contaminantes emergentes se destacan los procesos de oxidación avanzada (POA). Los tratamientos basados en procesos Fenton se consideran apropiados, ya que emplean productos químicos no tóxicos (Kumar, y otros, 2019).

Se debe tener presente en este tipo de tratamientos que la fotodegradación se encuentra en función de la intensidad de las radiaciones solares, profundidad del cuerpo de agua, composición de la materia orgánica y de la época del año. Estas consideraciones deben evaluarse al momento de implementarlas en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Técnicas como adsorción y fotocátalisis, se pueden emplear para el tratamiento de este contaminante en las EDAR, principalmente en el tratamiento biológico que incluye el método convencional de lodo activado.

Otras técnicas de tratamiento tales como procesos de carbón activado, ozonización y oxidación avanzada presentan ciertas limitaciones, dada a la ausencia de separación y recuperación de soluciones acuosas y a la interferencia de adsorción por ácidos húmicos y tensioactivos (Yi Chen Lu, 2020). El tratamiento biológico, por medio del empleo de microorganismos, si bien es un proceso amigable con el medio ambiente, se puede determinar que, al ser expuestos a trazas de TCS, estos lo metabolizan a otras sustancias con concentraciones elevadas.

El destino ambiental del TCS sugiere que podría transformarse en dioxinas a través de la interacción fotoquímica en ambientes acuáticos y derivados clorados de TCS, clorofenoles y cloroformo durante la desinfección de agua potable y aguas residuales. Estos productos pueden tener más persistencia, mayor toxicidad y mayor capacidad de bioacumulación que el compuesto parental.

Se informa que más del 90% del TCS se elimina durante el proceso de lodos activados en las EDAR, siendo la biodegradación el mecanismo de eliminación dominante. Sin embargo, la información respecto a este tratamiento es escasa (Wang, Poon, & Cai, 2018).

A continuación, se mencionan distintas técnicas empleadas en el tratamiento de TCS relacionados a los cuerpos de agua.

➤ **Técnica por medio de Adsorción:**

Para eliminar los residuos de TCS de los ambientes acuáticos es posible emplear un adsorbente selectivo. Este adsorbente se caracteriza por ser fácilmente separable, reciclable y de bajo costo. El procedimiento se basa en nanomateriales impresos molecularmente en los que se emplea TCS como molécula plantilla que se sintetizan con Fe_3O_4 y recubiertos con SiO_2 . Este método permite una buena respuesta a un campo magnético externo asegurando una conveniente recolección acuática debido a la selectividad, así como también aliviar el efecto tóxico en microalgas tal es el caso de *Chlamydomonas reinhardtii*.

La capacidad de adsorción de TCS en polímeros impresos molecularmente (PIMT) con dicha sustancia depende de la especificidad relacionada a las capacidades impresas.

Estudios demuestran que pH mayores a 8 disminuyen la capacidad de adsorción de las nanopartículas, posiblemente por la disolución de las mismas. Sin embargo, presentan buena resistencia a la temperatura (35°C); como así también a la reutilización. En pruebas de repetición de cinco veces, las capacidades de adsorción registran un rendimiento del 94% respecto al valor inicial, lo que evidencia una buena reutilización.

Estudios permiten afirmar que las nanopartículas PIMT poseen una eficiencia de adsorción superior al 90% con una repetibilidad de hasta cinco ciclos de regeneración para la eliminación del TCS en ambientes acuáticos, aliviando significativamente el efecto tóxico del TCS en las algas de *C.reinhardtii*.

Como factor positivo de esta técnica, se destaca la facilidad de reciclar los nanopolímeros del TCS a partir de muestras acuáticas, bajo costo, estabilidad mecánica y química y fácil preparación; así como también, la facilidad de poder ser empleados por medio de procesos magnéticos.

Sin embargo, presenta como inconveniente, la aglomeración de las nanopartículas disminuyendo así la capacidad de adsorción. Por lo que es conveniente recubrir con capas protectoras la superficie de las nanopartículas magnéticas para mejorar la estabilidad y la capacidad de adsorción.

Se evidencia una buena respuesta magnética a un imán externo, mientras que en las algas esta separación magnética genera efectos raros en la densidad celular.

Este tipo de técnicas en las que se emplea polímeros impresos molecularmente permiten la adsorción y eliminación de contaminantes químicos variados en muestras complejas en fase líquida (Yi Chen Lu, 2020).

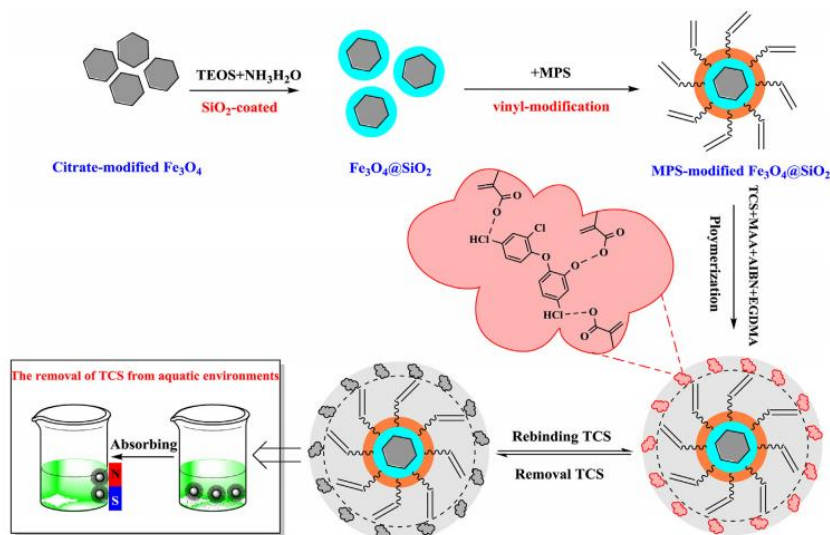


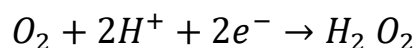
Imagen 14 – El diagrama esquemático de los PIMT de triclosán y la aplicación para la adsorción, separación y eliminación de triclosán del medio acuático. Fuente: (Yi Chen Lu, 2020)

➤ Procesos de oxidación avanzada (POA):

Otras de las posibles alternativas para el tratamiento del TCS son por medio de los procesos de oxidación avanzada. Estos procesos emplean la especie radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que, dado al elevado potencial de oxidación ($E^\circ=2.8\text{V}$) son capaces de degradar varios contaminantes persistentes. Sin embargo, se presenta el inconveniente de factores asociados a los costos de la obtención de los productos tales como, diamantes dopados con boro o semiconductores dopados con metales preciosos.

Entre los procesos de oxidación avanzada para la degradación del triclosán se destacan electro-fenton, fotocatalisis, ozonización, fenton y oxidación electroquímica. En el presente trabajo se desarrollan los tres primeros (García-Espinoza, y otros, 2019) .

1) Procesos Electro-Fenton: Como alternativa asequible se desarrollan nuevas tecnologías basadas en este tipo de proceso en el que se emplea electrodos carbonosos. Por medio del uso de reactores de escala laboratorio se logra degradar TCS con una efectividad superior del 95%. Este proceso emplea electrodos carbonosos y, consiste en producir electroquímicamente H_2O_2 a partir de la reducción de oxígeno disuelto en una superficie de electrodo carbonoso.



Combinado esta especie electrogenerada con iones Fe (II) en solución, se producen radicales hidroxilos fácilmente.

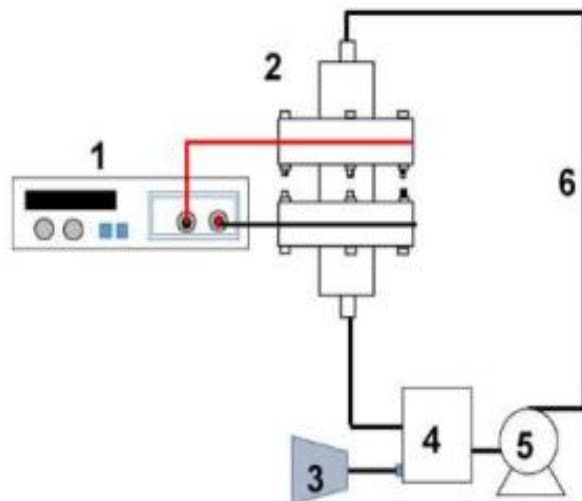
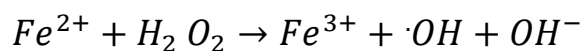


Imagen 15- Referencias: 1) Fuente de Energía, 2) Reactor, 3) Compresor, 4) Tanque, 5) Bomba peristáltica (Q=30ml/min). Fuente: (García-Espinoza, y otros, 2019)

De la imagen, la solución de TCS atraviesa tres secciones del reactor (compartimientos de resina y electrodos de tela polarizados), luego fluye hacia el tanque receptor donde se mezcla con aire para incorporar oxígeno y así saturar continuamente la solución de TCS. En el reactor, la solución de TCS al atravesar por una de las resinas elimina los iones de Fe (II) posteriormente entra en contacto con la tela de carbono que actúa como adsorbente y cátodo donde reacciona el oxígeno para producir H₂O₂. De esta manera junto con los iones de Fe (II) se produce especies ·OH capaces de descomponer el triclosán. A fin de no perder especies catiónicas de Fe (II) el reactor puede ser operado en lote, en el que se invierte la dirección del flujo y la polarización de las telas de carbón. Se ha demostrado que la naturaleza y concentración del electrolito soporte (fuerza iónica de la solución) son los parámetros más influyentes en este tipo de proceso. Empleando un electrolito de Na₂SO₄, que se caracteriza por una alta fuerza iónica de solución electrolítica, se obtiene menor capacidad de retención de Fe en el reactor, favoreciendo su salida en el efluente. Mientras que si se emplea agua residual sintética (SWW, siglas en inglés) por ser de baja fuerza iónica permite que el Fe interactúe con los sitios de unión en los electrodos y la resina, promoviendo así una mayor retención de hierro iónico. Cabe destacar que los dos electrolitos empleados definen dos grupos de subproductos de TCS degradados.

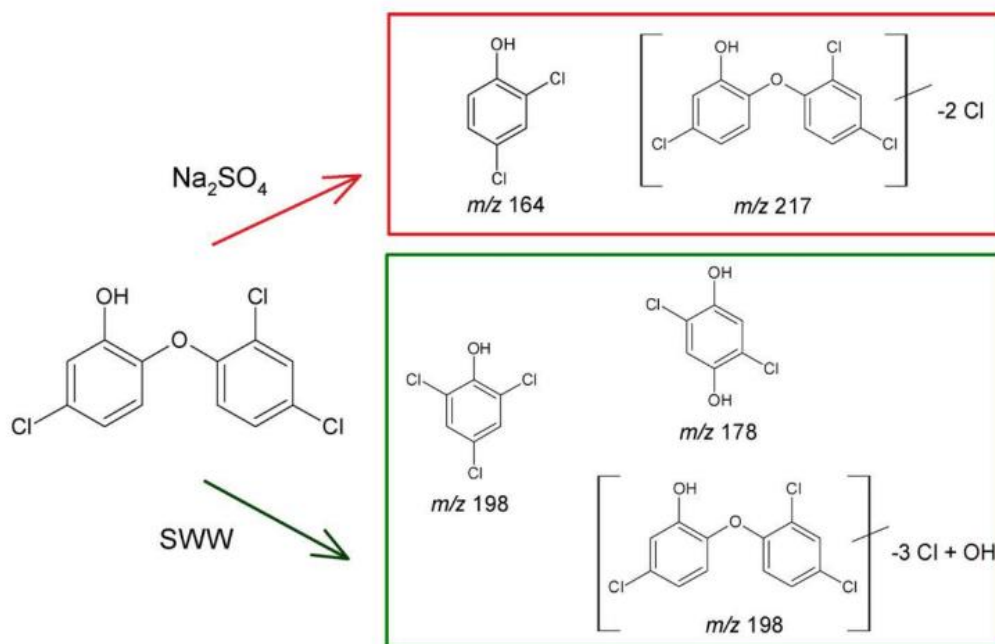


Imagen 16 -Degradación de TCS por medio de electrolitos de Na_2SO_4 y SWW. Fuente: (García-Espinoza, y otros, 2019)

Del Na_2SO_4 se obtiene como subproducto 2,4-diclorofenol, y un intermedio que sugiere la pérdida de dos átomos de cloro. Mientras que de SWW se identifica la diclorohidroquinona (m/z , 178); así como también la generación de triclorofenol o la pérdida de tres átomos de cloro y la introducción acoplada de un grupo hidroxilo (García-Espinoza, y otros, 2019).

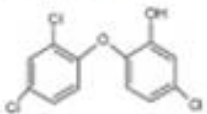
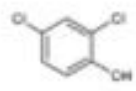
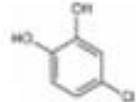
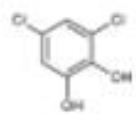
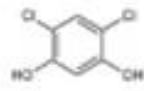
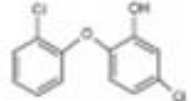
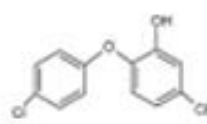
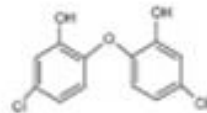
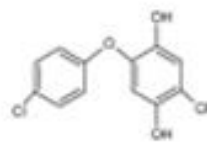
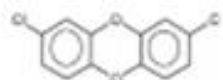
No.	Name	Structure
1	5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol (TCS)	
2	2,4-dichloro phenol	
3	4-chlorobenzene 1,2-diol/4-chlorocatechol	
4	3,5-dichlorobenzene-1,2-diol	
5	4,6-dichlorobenzene-1,3-diol	
6	5-chloro-2-(2-chlorophenoxy)phenol	
7	5-chloro-2-(4-chlorophenoxy)phenol	
8	2,2'-oxibis(5-chlorophenol)	
9	2-chloro-5-(4-chlorophenoxy)benzene-1,4-diol	
10	2,8-dichloro-dibenzo 1,4-dioxine	

Imagen 17 -Contaminantes secundarios obtenidos como consecuencia de la degradación de TCS por medio de electrolitos de Na_2SO_4 y SWW. Fuente: (García-Espinoza, y otros, 2019)

2) Fotocatálisis asistida por TiO_2 : se basa en el uso de radiación UV de semiconductores como el TiO_2 para destruir muchos de los contaminantes orgánicos, entre ellos el TCS (Rafqah, Wong-Wah-Chung, Neliu, Einhorn, & Sarakha, 2006). A través de condiciones aerobias en las que se introduce aire por medio de burbujeo y empleando un reactor UV fotocatalítico de escala laboratorio en el que el TiO_2 actúa como catalizador, se puede confirmar la degradación del contaminante en estudio por medio de tres vías: adición de radicales de hidroxilo en el anillo no fenólico de TCS, extracción de protones por radicales de hidroxilo e interacción directa con foto generación de electrones.

- ❖ *Adición de radicales de hidroxilo al anillo aromático*: es la ruta principal para la degradación de contaminantes, basada en la adición de radicales hidroxilos al anillo aromático de la fracción no fenólica de la molécula de TCS. Se destaca 2,4-diclorofenol como un compuesto principal de los subproductos. Este subproducto también se puede degradar en diclorobenceno. Otra vía de degradación es a través de los radicales de hidroxilo que atacan a los carbonos sustituidos con átomos de Cl de la fracción no fenólica.
- ❖ *Extracción de protones a través de radicales hidroxilos*: se caracteriza por un protón de extracción del grupo OH de la formación fenólica TCS, presenta una menor contribución a la degradación de TCS o derivados de dioxina.
- ❖ *Interacción directa de electrones fotogenerados con TCS*: se basa en la degradación de TCS por interacción directa con electrones generados por foto irradiación UV en la superficie de TiO_2 . O generando subproductos de clorados que se oxidan en ácidos carboxílicos y HCl. Se puede demostrar que la oxidación del contaminante original tiene lugar con la generación de intermedios clorados orgánicos. Por lo que aplicar fotocatalisis, en condiciones adecuadas de trabajo para tratamientos de aguas residuales con contenido de TCS es una alternativa ecológica factible (Constantin, Nitoi, Cristea, & Constantin, 2017).

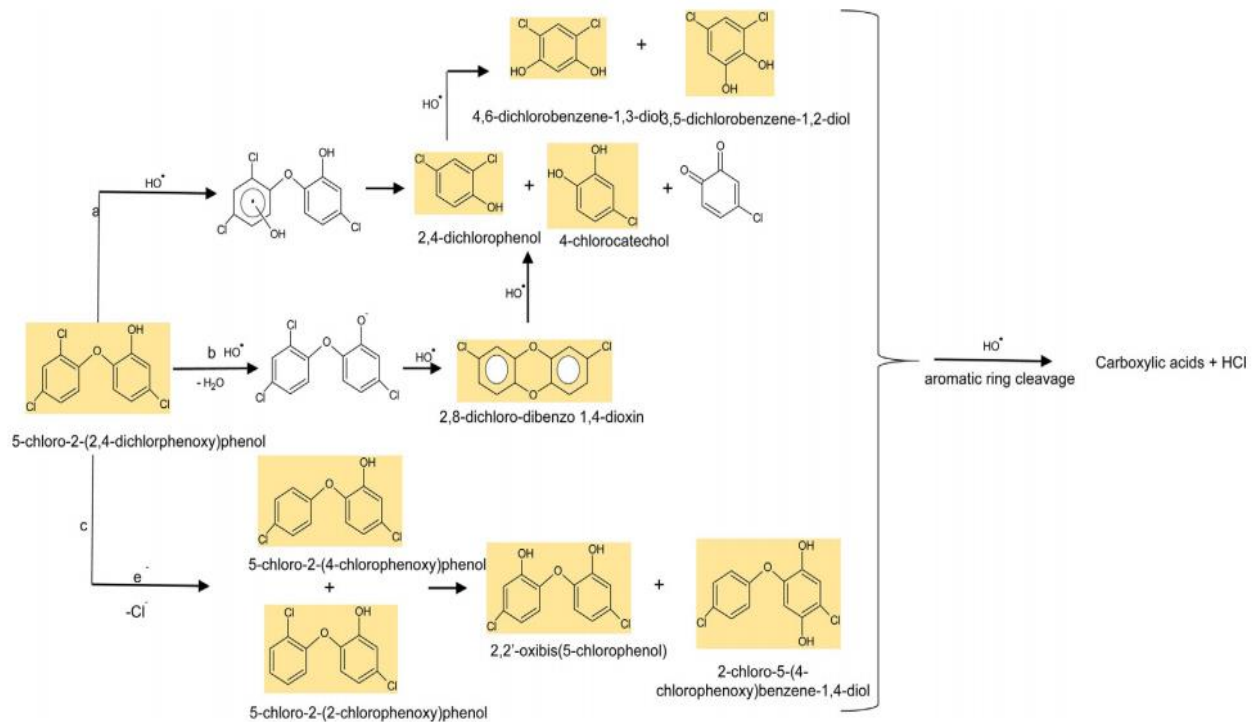


Imagen 18 – Posible modelo de degradación de TCS. Fuente: (Constantin, Nitoi, Cristea, & Constantin, 2017)

3) **Ozonización:** es una técnica prometedora para la eliminación de TCS con aplicación cada vez mayor en el tratamiento de aguas residuales en las plantas de tratamiento de microcontaminantes. La eficiencia de eliminación depende de variables tales como tipo de agua y la dosis de ozono aplicada. La ozonización culmina con la formación de subproductos. Empleando reactores de escala laboratorio en modo discontinuo respecto a las muestras de agua y en modo continuo respecto al O_3 el cual es inyectado por el fondo y difundido a través de una placa de vidrio se puede determinar, que el TCS se transforma en subproductos tales como 2,4-diclorofenol (2,4 DCP) y 4-clorocatecol (4-CC) cuando se produce la ruptura del enlace éter de TCS. Mientras que se obtiene 2,4-dicloroanisól (2,4 DCA) en presencia de fuentes de metilo. La cantidad de ozono requerido para eliminar el TCS se encuentra en función de la concentración inicial de esta sustancia, así como también del tiempo de exposición que depende de la concentración de materia orgánica presente en agua. La eficiencia de la eliminación de las aguas residuales está influenciada por la composición y propiedades de carbono orgánico disuelto. La dosis de ozono necesaria y el tiempo de aplicación se incrementa proporcionalmente a las impurezas presentes en el agua. La ozonización adicional de estos



subproductos y otros compuestos intermedios aromáticos resultan en la formación de ácidos carboxílicos y cloruro.

La ozonización sigue dos vías principales, una directa y otra indirecta. La directa implica la reacción de ozono con los compuestos orgánicos; mientras que la indirecta, es a través de la generación de radicales libres que reaccionan con los compuestos orgánicos. Ambos mecanismos se ven influenciados por el pH, por lo tanto, este parámetro inicial del proceso influye en las cinéticas de las reacciones. De estudios realizados se evidencia que las mayores eficiencias de eliminación de TCS se logran en condiciones de base débil y disminuyen cuando los radicales OH son aparentemente abundantes en el medio ambiente. Esto se debe a la descomposición del ozono en solución para producir más radicales hidroxilos en pH alcalino. Respecto a los subproductos de ozonización se identifica, 4-clorocatecol; 2,4- diclorofenol (compuesto tóxico para los organismos acuáticos causando efectos adversos en este medio) y 2,4-dicloroanisol.

Del estudio, se puede afirmar que la eliminación de TCS se logra mediante la conversión, no mediante la ozonización. La formación de subproductos y su posterior eliminación depende de las condiciones de pH. Las mayores eficiencias de eliminación de TCS, se presentan en condiciones de base débil. Se requieren 13 mg O₃/mg de TCS. Este tipo de tratamiento puede conducir a la formación de subproductos y en caso de presencia de metano en agua, se puede generar 2,4-DCA. Por lo expuesto, es fundamental ajustar la dosis de ozono y el tiempo de exposición, dependiendo del pH para eliminar TCS y los posibles subproductos de la ozonización del agua (Kemal B.Orhon, 2017).

➤ **Degradación por el empleo de Lodos Activados:**

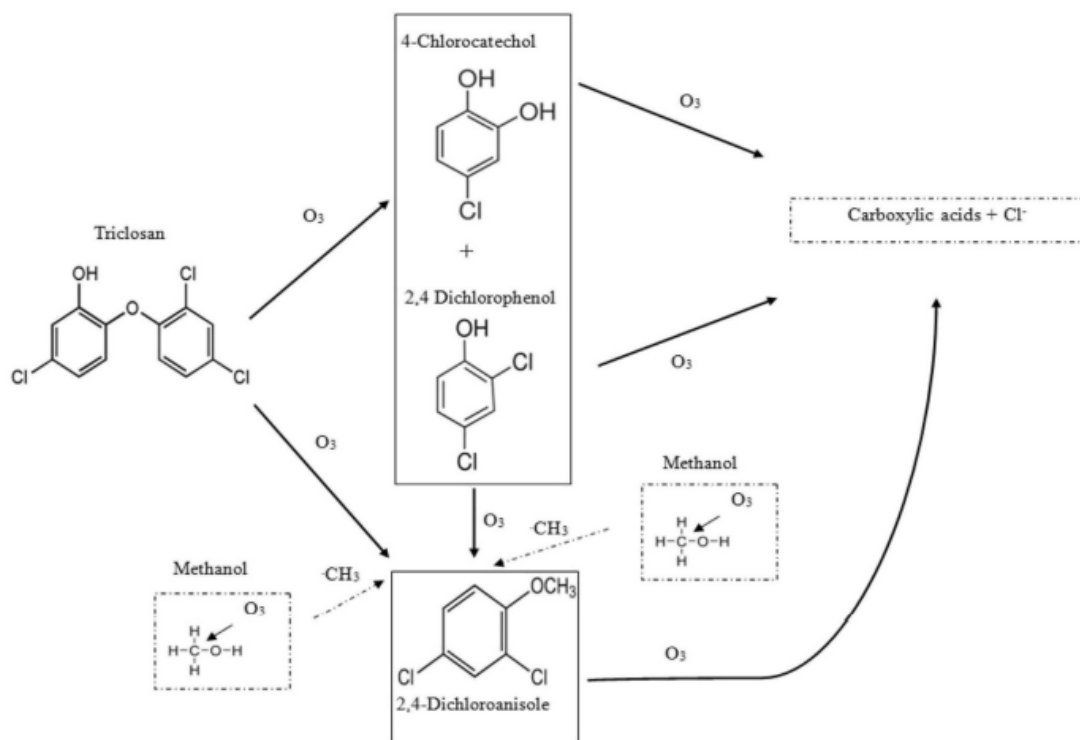


Imagen 19 – Posible modelo de degradación de TCS por medio de ozonización. Fuente: (Kemal B.Orhon, 2017)

Por medio de la simulación del proceso de lodos activados en un ambiente controlado, haciéndolos funcionar aeróbicamente, en el que se emplean reactores de escala de laboratorio alimentándolos con muestras provenientes de EDAR, es posible degradar el TCS. Estudios determinan que el aumento en el tiempo de retención hidráulica (TRH), el tiempo de retención de lodos (SRT) y la temperatura favorecen a la eliminación de este contaminante emergente en las aguas residuales durante el proceso de lodos activados. Existe evidencia que TCS se transforma biológicamente en varios compuestos, entre los que se destaca metil triclosán (MeTCS), 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y 4-clorocatecol (4-CC). Un tratamiento común puede influir en las concentraciones de antimicrobianos y sus productos de transformación en las aguas residuales y consecuentemente su descarga a los cuerpos de agua. A fin de evitar la fotólisis en el empleo de los biorreactores se debe recubrir el mismo con papel aluminio. Se determina que la mayor parte de la concentración total de TCS en los reactores se asocia con la fracción sólidos por presentar un valor log Kow hidrófobo de 4.8. Respecto a las temperaturas, se determina que a 21°C se puede eliminar más del 50% luego de 55 horas y más del 70%, en el mismo periodo de tiempo si la temperatura alcanza los 30°C. De lo mencionado se concluye que la eliminación de la sustancia en el tratamiento de lodos activados se ve favorecida en periodos climáticos de

aumento de temperatura, así como también, incrementando el TRH y SRT. No obstante, también se determinó que, en procesos de desorción de lodos, se ve favorecida la eliminación de TCS en época invernal concurrentemente con la disminución en las tasas de eliminación de biodegradación. Estudios demuestran que MeTCS puede formarse por la degradación biológica de TCS en condiciones aerobias. Subproductos tales como 2,4-DCP y 4-CC se detectan en las muestras de líquidos, pero no en los sólidos. 2,4-DCP se forma a partir de la biodegradación aeróbica de TCS. Especies tales como *Bacillus sp.* pueden degradar este subproducto (2,4-DCP). De lo expuesto se afirma que, por medio del tratamiento de lodos activados se puede degradar TCS tanto en fracción sólida como líquida. Las tasas de degradación de la fracción de sólidos aumentan en los reactores operados a 30°C y el aumento de HRT y SRT da como resultado una eliminación más eficiente. Por otro lado, MeTCS aumenta en concentración en la fracción de sólidos indicando una notable formación del compuesto a partir de la degradación de TCS mientras que en la fracción líquida se presentan 2,4-DCP y 4-CC (Dana L. Armstronga, 2018).

➤ **Eliminación por microalgas en ambiente acuático:**

Estudios evidencian la eficacia de eliminación del TCS por medio del empleo de algas. Este compuesto al ser dechlorado reductivamente por dos especies de algas comunes, permite identificar los productos biotransformados. Entre los mecanismos de eliminación de TCS por las algas, se destacan captación celular y biotransformación. Por medio del empleo de las especies *Chlorella pyrenoidosa* (*C. pyrenoidosa*), *Desmodesmus sp.* y *Scenedesmus obliquus* (*S. obliquus*), se logra una tasa de eliminación de hasta el 99.7% empleando una concentración de TCS de 400 µg/l durante un día. *Chlorella pyrenoidosa* (*C. pyrenoidosa*) por medio de la captación celular elimina el contaminante, mientras que *Desmodesmus sp.* y *Scenedesmus obliquus* lo realizan por medio de la biotransformación. Los metabolitos del TCS resultan de hidroxilación, dechloración reductora o escisión de enlaces de éter.

De diversas investigaciones se proponen vías de degradación de TCS por bacterias en las EDAR, en las que el contaminante se mineraliza en CO₂ y se utiliza como fuente de carbono para el crecimiento, con 2,4-DCP, 2-clorohidroquinona e hidroquinona como los productos. También se observan tres tipos de reacción durante la biodegradación en lodos activados en EDAR incluida la hidroxilación de triclosán, metilación o sulfatación de triclosán, así como la hidrólisis del éter enlace.

Se debe tener presente que las algas son el principal productor en la cadena alimentaria con abundante biomasa en los medios acuáticos. La investigación de la vía metabólica del TCS por algas podría proporcionar información valiosa sobre el destino de la biodegradación y su



potencial bioacumulación y aumento a través de la red trófica. Las especies, de las algas seleccionadas para el estudio, son cultivadas con TCS en concentraciones que varían de 0 a 800 $\mu\text{g/l}$ en 50 ml de medio. Luego de cuatro días de cultivo se analiza el crecimiento. Se determina que para una concentración entre 50-800 $\mu\text{g/l}$, TCS no muestra efectos de inhibición del crecimiento en el alga *S. obliquus* durante el cultivo de 4 días en comparación con la muestra en blanco. Sin embargo, al exponerse a 400 $\mu\text{g/l}$ de triclosán, la inhibición de la tasa de crecimiento es del 47,7% y del 64,8% para *Desmodesmus sp.* y *C. pyrenoidosa*, respectivamente. Los resultados experimentales evidencian variaciones significativas en la sensibilidad al TCS entre las especies de microalgas. *S. obliquus* es resistente a la toxicidad del contaminante, mientras que *Desmodesmus sp.* es parcialmente sensible y *C. pyrenoidosa* sensible a la toxicidad del TCS. Las especies estudiadas tienen la misma densidad celular. Cuando se incubaba TCS con *C. pyrenoidosa*, se logra eliminar en el primer día de cultivo el 62.4% del contaminante. El porcentaje de eliminación de TCS para la especie de *Desmodesmus sp.* en la exposición del primer día es de 92.9% eliminando por completo el contaminante luego del 7 día; mientras que con *S. obliquus* se obtiene un porcentaje de eliminación del 99.7% en el primer día.

Porcentajes adsorbidos por las algas: *C. pyrenoidosa* 59,2% en el 1^{er} día, con un porcentaje final del 55% en 7 días, *Desmodesmus sp.*, 39,9% en el 1 día de cultivo, 14.5% en 4 días y disminuye a 2.8% en 7 días; *S. obliquus*, 2,1% en el 1 día cultivo, y 1% en el cultivo de 7 días. La ruta metabólica para la biodegradación del TCS por las algas es la que se presenta a continuación.

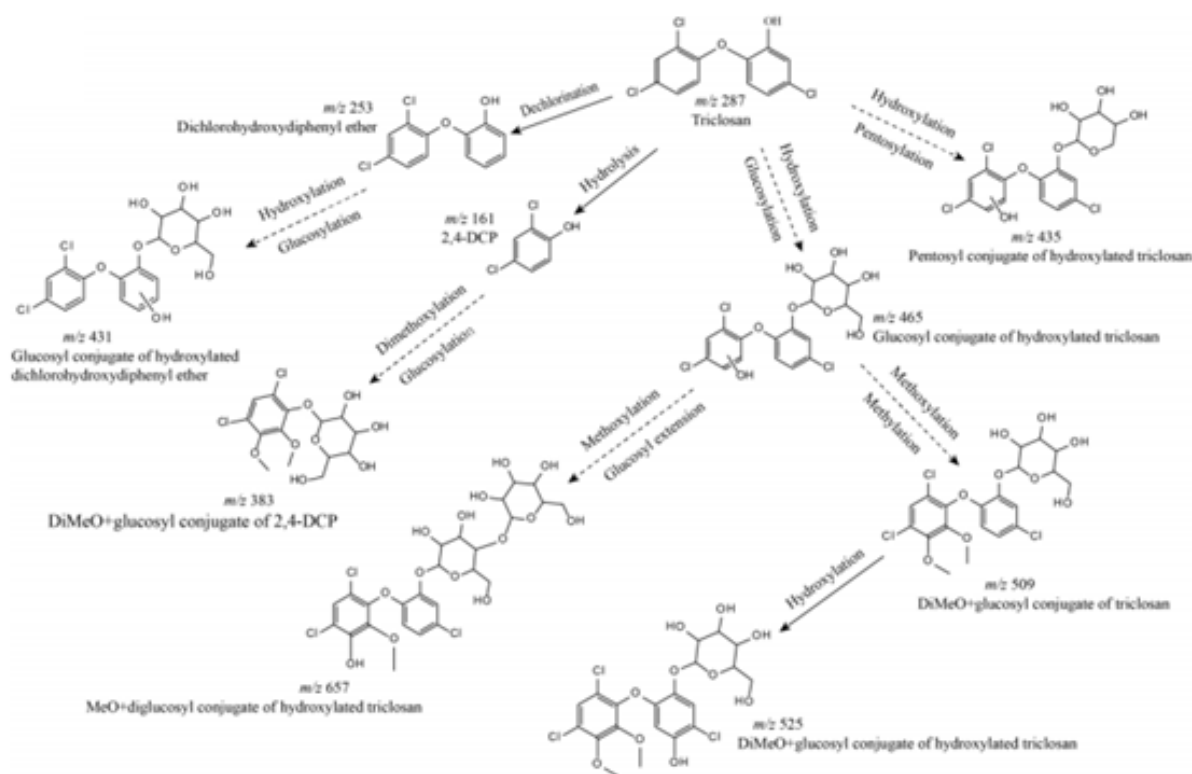


Imagen 20 – Ruta metabólica propuesta para la biodegradación del TCS por las algas. Flecha → significa reacción metabólica de un paso. Flecha con línea punteada significa reacciones metabólicas de varios pasos. Fuente: (Wang, Poon, & Cai, 2018)

Se detectan éter diclorohidroxidifenílico y 2,4 DCP como metabolitos de fase I, mientras que otros metabolitos se identifican como productos de reacciones múltiples de hidroxilación, hidroxilación y metilación consecutivas, glucosilación, xilosilación de TCS, diclorohidroxidifenil éter y 2,4 DCP. El principal metabolito identificado con *C. pyrenoidosa*, es diclorohidroxidifenil éter. Para el alga *Desmodesmus sp.* se detectan 10 metabolitos, de los cuales se cuantifican 6. Mientras que con el alga *S. obliquus*, se detectan 7 metabolitos.

Conocer y comprender la ruta metabólica del contaminante permite evaluar las consecuencias en el ambiente dado que su conversión puede generar subproductos más tóxicos y persistentes. Los experimentos de inhibición del crecimiento muestran que *S. obliquus* no es susceptible a la toxicidad del triclosán, pero las otras dos especies de algas, especialmente *C. pyrenoidosa*, son comparativamente mucho más sensible a ella. Al tratar TCS con algas, se puede eliminar del medio ambiente por procesos microbianos, que incluyen la adsorción, biotransformación, y acumulación en células de algas. Simultáneamente, el contaminante puede estar sujeto a la fotodegradación.



La captación celular es el mecanismo predominante para el agotamiento del TCS por *C. pyrenoidosa*, mientras que la biotransformación explica la eliminación del contaminante por las otras dos especies.

En resumen, *C. pyrenoidosa* tiene un alto potencial para la dechloración de compuestos halogenados, mientras que las otras dos especies pueden utilizarse para la investigación de la reacción entre contaminantes y microalgas en EDAR (Wang, Poon, & Cai, 2018).

De lo expuesto se concluye en la gran diversidad de tratamientos posibles de efectuar para la degradación de este contaminante. Sin embargo, los compuestos secundarios como consecuencia del tratamiento, pueden llegar a ser más nocivos, aún la degradación fotoquímica del triclosán presenta limitaciones respecto al destino ambiental (Liu, y otros, 2020).

Es posible por medio de modelado fotoquímico determinar que la fotólisis directa es la principal vía de transformación si el $\text{pH} > 7$, incluso en presencia de materia orgánica disuelta.

Por otra parte, en lagos y ríos, este contaminante puede transformarse fotoquímicamente por fotólisis directa (absorción de la luz solar) y por procesos fotolíticos indirectos (producción de especies reactivas transitorias tras la absorción de la luz solar por fotosensibilizadores). La fotólisis directa es una importante vía de transformación que conduce a la formación de compuestos potencialmente tóxicos. No obstante, este proceso se ve inhibido por el ácido húmico presente en el ambiente, debido a la competencia por la absorción de luz y probablemente a los efectos de retro-reducción (Liu, y otros, 2020).

Los análisis de isótopos específicos de compuestos es una herramienta válida para probar la ocurrencia de procesos de degradación, sin embargo, aún no se han empleado para dilucidar los mecanismos de reacción de fotodegradación del TCS (Liu, y otros, 2020).



9. TÉCNICAS APLICADAS AL ANÁLISIS FORENSE

Se informa que el material disponible del TCS en la química forense es muy escueto ya que, muchos de los métodos desarrollados son para compuestos específicos con fines de evaluación de riesgo y no para aplicaciones forenses ambientales.

La ciencia forense ambiental surge, casi contemporáneamente con la detección de los contaminantes emergentes, en la década de 1980 como consecuencia de los marcos legislativos para permitir que las partes, estados o individuos, busquen compensar la contaminación o lesiones debidas a daños al medio ambiente. Este entorno legal requiere mantener un registro estricto y defender datos, por lo que el análisis en algunos casos puede limitarse a los datos que se obtienen de laboratorios certificados, ya que emplean métodos analíticos estándar validados. Estos métodos implican tener un control de calidad, que a menudo incluye la acreditación según la norma ISO 17025 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayos y calibración, la cual garantiza que los laboratorios respetan procedimientos adecuados, evaluando el desempeño para la calidad de los datos (Megson D. , y otros, 2016).

Las investigaciones forenses generalmente, implican establecer la fuente de un evento de contaminación, ejemplo: derrame químico directo, almacenamiento de productos, lixiviación entre otros.

La determinación de contaminantes emergentes en aplicaciones forenses requiere de métodos selectivos que cubran una amplia gama de analitos diana² a fin de que se puedan identificar y cuantificar su riesgo.

En las investigaciones forenses ambientales pueden presentarse múltiples fuentes de contaminación generando que la identificación de la fuente sea un verdadero desafío (Megson D. , y otros, 2016)

Entre las metodologías se destacan:

➤ **Modelos:**

Es una técnica relativamente moderna parte de la base de un modelo ya existente denominado Global News el cual es explícito y se emplea para analizar tendencias futuras en la exportación fluvial de nitrógeno, fósforo, carbono y sílice, así como para simular la dispersión de agentes patógenos transmitidos por el agua. La adecuación de este modelo para TCS permite simular el transporte de los ríos a las desembocaduras de

² Son sustancias conocidas con propiedades químicas, físicas y de otro tipo conocidas. Se sabe o se cree que están en muestras, y deben determinarse para cumplir con los objetivos del programa de análisis ambiental. (Budde, 2002)

las costas. Se puede simular distintos escenarios generados suposiciones sobre el comportamiento de esta sustancia teniendo presente distintos factores tales como crecimiento demográfico, conexión a alcantarillado, implementación plantas de tratamiento de efluentes, retención del río, procesos de sedimentación, adsorción, y biodegradación.

Por tratarse del primer modelo para calcular escenarios históricos y futuros para la exportación de TCS a las zonas costeras por los ríos presenta incertidumbre vinculados con la tendencia del uso de este compuesto en un futuro, conectividad de alcantarillado, y fuentes de aporte, hidrología, turbidez, pH, caudales, etc. No obstante, deja precedencia para futuros acondicionamientos respecto a esta técnica.

➤ **Marcadores Químicos:**

Permiten identificar y caracterizar el origen de las fuentes de contaminación en aguas superficiales principalmente de fuentes difusas. Los marcadores en aguas superficiales se encuentran supeditados a las condiciones específicas del sitio, siendo estos válidos en zonas de descargas directas, pero se duda de su efectividad en cuerpos de agua que no reciben dichas descargas (Tran, y otros, 2019).

Por otra parte, se encuentran los biomarcadores, estos pueden contribuir a la detección de TCS en determinaciones ambientales, entre la bibliografía consultada se emplean las uñas tanto de manos como de pies por reflejar una exposición acumulativa a largo plazo realizando una extracción líquido-líquido seguido de una cromatografía líquida con dilución isotópica (TCS marcado con $^{13}\text{C}_{13}$) en tándem y espectrometría de masas (Shi, Liu, Zhang, & Shao, 2013). Esta técnica puede ser viable para realizar una trazabilidad del contaminante en un futuro.

Otro de los posibles usos que pueden ser factibles para detecciones forenses es por medio de muestreadores integradores químicos orgánicos polares pasivos (POCIS), estos permiten secuestrar y concentrar contaminantes orgánicos antropogénicos, se destaca por la simplicidad de su uso y por la sensibilidad de detectar bajas concentraciones. Se emplea un adsorbente dentro de una membrana microporosa (Gautam, Carsella, & Kinney, 2014).

Por otro lado, existe evidencia de un trazador empleado para la determinación del contaminante en estudio, pero se limita a un escenario puntual en EE. UU, una fábrica que sintetizaba TCS junto con 2-h-benzotriazol, (C10-BTZ) el cual es empleado como absorbente de la luz ultravioleta y aditivo estabilizador en plásticos y otros materiales.

C10-BTZ fue sintetizado en la planta química que produjo TCS localmente siendo utilizado como trazador en la zona puntual de Bahía de Narragansett – EE.UU (Cantwell, y otros, 2010).

➤ **Geocronología:**

Analizando núcleos de sedimentos de estuarios puede ser posible reconstruir las tendencias temporales y espaciales de acumulación del TCS algunos estudios han evidenciado conservación a largo plazo (Cantwell, y otros, 2010). Si bien la información se halla supeditada a un estudio realizado en los EE. UU es posible plantearlo como antecedentes para estudios futuros. Entre las limitaciones que inicialmente se presentan se puede mencionar desconocimiento de la extensión espacial y temporal de la carga de TCS en los estuarios urbanizados, grado de conservación de este contaminante y posible difusión del mismo como consecuencia del tráfico marítimo. Para la geocronología de sedimentos, se pueden emplear para los núcleos modelos de tasa de suministro constante (CRS) o de concentración inicial constante (CIC) que se ajusta a las actividades de ^{210}Pb (Appleby y Oldfield, 1992 citado en (Cantwell, y otros, 2010)) y/o mediante el uso de datos estratigráficos (Bopp y col., 1982 citado en (Cantwell, y otros, 2010)). El sedimento por las actividades de plomo de ^{210}Pb en las secciones centrales pueden ser determinadas por espectroscopía alfa y por espectroscopía gamma (Smith, 2007 citado en (Cantwell, y otros, 2010)).

Las determinaciones se pueden ver afectadas por cambios en las mareas. Por otro lado, la carga de TCS en los sedimentos, se encuentran en función de la magnitud y concentración de los efluentes de las EDAR y de las aguas de alcantarillados; así como también de, las características químicas de las aguas receptoras y de los sedimentos; y de procesos físicos tales como, mareas que favorecen la dilución y el transporte.

En líneas generales, determinar la técnica forense para la determinación de contaminantes emergentes no es sencilla, ya que hay variedad de métodos acreditados y no acreditados disponibles pudiendo no ser sencilla la elección. La decisión dependerá de cada caso, teniendo presente límites de detección, sensibilidad, selectividad, costos de análisis, etc. (Megson D. , Reiner, Jobst, Dorman, & Robson, 2016)



10. CONCLUSIONES

Del trabajo de investigación se concluye que esta sustancia presenta severos riesgos para la salud y el ambiente. También se destaca la peligrosidad relacionada con los contaminantes secundarios, siendo más nocivos que el contaminante estudiado.

Por otro lado, el uso continuo y sostenido en el tiempo de productos destinados a la higiene y desinfección, permiten sospechar el riesgo de las consecuencias desfavorables en los ecosistemas acuáticos relacionados con este tipo de sustancia.

Respecto a la legislación se destaca a nivel mundial y nacional los límites máximos de TCS aceptados para determinados productos. Sin embargo, no se presenta regulación sobre los valores aceptados para los cuerpos receptores.

La región del golfo San Jorge no es la excepción en lo referido a la falta de reglamentación respecto a las concentraciones de TCS tanto, en los efluentes líquidos que son previamente tratados, como en las aguas de las costas del ejido urbano. Por tal motivo, sería conveniente proponer más legislación para la provincia del Chubut en pos del cuidado de la biodiversidad marina, vinculada con los controles respecto a los tratamientos de aguas residuales, la reutilización de la misma y la necesidad de regular estrictamente el uso de componentes sintéticos para la industria regional.

Finalmente, dada la variedad de tratamientos referidos a la sustancia Triclosán, se presenta como desafío interesante poder desarrollar pruebas a escala laboratorio relacionadas con los procesos de oxidación avanzada.



11. AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

- La Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, por brindar la posibilidad de carreras de posgrado principalmente para aquellos que nos vemos limitados a realizar capacitaciones y/o formaciones en otras regiones de nuestro país.
- Las y los docentes por su dedicación y predisposición en los distintos módulos.
- Mi directora, la Doctora Adriana Pajares, por las observaciones, sugerencias, el incentivo y el apoyo para poder llevar a cabo la escritura del trabajo.
- Virginia Falcón; alumna de grado de la Carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la UNPSJB, por generar el contacto con el personal de la SCPL de la ciudad de Comodoro Rivadavia a fin de poder llevar a cabo una entrevista.
- La Licenciada Belén Olveira, de la SCPL por la información suministrada en la entrevista llevada a cabo el día 6 de abril de 2021, respecto a los efluentes líquidos de la ciudad de Comodoro Rivadavia.
- La Ingeniera Silvina Grill, responsable del Laboratorio de Aguas del municipio, por el asesoramiento brindado.
- Mi familia y amigos, por ser mi sostén incondicional y por su paciencia infinita.
- Y muy especialmente a mis compañeras de la Especialización, por su apoyo y acompañamiento en cada módulo, por los momentos compartidos y por lo mucho que me enseñaron.

12. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alice Hontela, H. R. (2014). Personal care products in the aquatic environment: a case of study on the effects of triclosan in fish. En *Organic Chemical Toxicology of Fishes* (págs. 411-437). Elsevier.
- Alshishani, A., Saaid, M., Basheer, C., & Saad, B. (2019). High performance liquid chromatographic determination of triclosan, triclocarban and methyl-triclosan in wastewater using mini-bar micro-solid phase extraction. *Microchemical Journal*, Volume 147, Pages 339-348.
- *Argentina.gob.ar.* (26 de febrero de 2021). Obtenido de <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/ley-25688-81032>
- *Argentina.gob.ar.* (28 de febrero de 2021). Obtenido de https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/plan_nacional_agua_.pdf
- Ashley Hinthner, C. M. (2011). Effects of Triclocarban, Triclosan, and Methyl Triclosan on Thyroid Hormone Action and Stress in Frog and Mammalian Culture Systems. *Environmental Science & Technology*, 5395-5402.
- Azzouz, A., Rascón, A. J., & Ballesteros, E. (2016). Simultaneous determination of parabens, alkylphenols, phenylphenols, bisphenol A and triclosan in human urine, blood and breast milk by continuous solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Volume 119, Pages 16-26.
- *Boletín Oficial. gob.ar.* (24 de febrero de 2021). Obtenido de <https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/156502/20161226>
- Budde, W. L. (2002). *ScienceDirect*. Obtenido de <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/target-analyte>
- Cantwell, M. G., Wilson, B. A., Zhu, J., Wallace, G. T., King, J. W., Olsen, C. R., . . . Smith, J. P. (2010). Temporal trends of triclosan contamination in dated sediment cores from four urbanized estuaries: Evidence of preservation and accumulation. *Chemosphere*, Volume 78, Issue 4, Pages 347-352.
- Chu, S., & Metcalfe, C. D. (2007). Simultaneous determination of triclocarban and triclosan in municipal biosolids by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Volume 1164, Issues 1–2, Pages 212-218.
- Claudia Sola-Gutiérrez, S. S.-R. (2020). Critical review on the mechanistic photolytic and photocatalytic degradation of triclosan. *Journal of Environmental Management* .

- Constantin, L. A., Nitoi, I., Cristea, N. I., & Constantin, M. A. (2017). Possible degradation pathways of triclosan from aqueous systems via TiO₂ assisted photocatalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 58, Pages 155-162.
- Dana L. Armstrong, N. L. (2018). Degradation of triclosan and triclocarban and formation of transformation products in activated sludge using benchtop bioreactors. *Environmental Research*, Volume 161, pages 17-25.
- Estudio, E. (s.f.). Administrativo. Editorial Estudio.
- Fatemeh Tohidi, Z. C. (2016). Fate and mass balance of triclosan and its degradation products: Comparison of three different types of wastewater treatments and aerobic/anaerobic sludge digestion. *Journal of Hazardous Materials*, 329-340.
- *Fundación Femeba*. (24 de febrero de 2021). Obtenido de <https://www.fundacionfemeba.org.ar/blog/farmacologia-7/post/anmat-prohibe-el-uso-de-ciertas-sustancias-en-productos-antibacteriales-de-higiene-personal-44048>
- García-Espinoza, J. D., Robles, I., Gil, V., Becerril-Bravo, E., Barrios, J. A., & Godínez, L. A. (2019). Electrochemical degradation of triclosan in aqueous solution. A study of the performance of an electro-Fenton reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 7, Issue 4.
- Gautam, P., Carsella, J. S., & Kinney, C. A. (2014). Presence and transport of the antimicrobials triclocarban and triclosan in a wastewater dominated stream and freshwater environment. *Water Research*, Volume 48, Pages 247-256.
- Hontela, A. B. (2011). Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *Journal of Applied Toxicology*, 285-311.
- Jian-Ilin Wu, F. J. (2019). Formation of dioxins from triclosan with active chlorine: A potential risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 128-136.
- Kemal B. Orhon, A. K. (2017). Triclosan removal from surface water by ozonation - Kinetics and by-products formation. *Journal of Environmental Management*, 327-336.
- Kumar, A., Rana, A., Sharma, G., Naushad, M., Dhiman, P., Kumari, A., & Stadler, F. J. (2019). Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 290.
- Liu, Y., Mekic, M., Carena, L., Vione, D., Gligorovski, S., Zhang, G., & Jin, B. (2020). Tracking photodegradation products and bond-cleavage reaction pathways of triclosan using ultra-high resolution mass spectrometry and stable carbon isotope analysis. *Environmental Pollution*, Volume 264.



- Medina S. Jackson-Brownea, G. D. (2019). Early-life triclosan exposure and parent-reported behavior problems in 8-year-old children. *Environment International*, 446-456.
- Megson, D., Reiner, E. J., Jobst, K. J., Dorman, F. L., Robson, M., & Focant, J.-F. (2016). A review of the determination of persistent organic pollutants for environmental forensics investigations. *Analytica Chimica Acta*, Volume 941, Pages 10-25.
- Muhammad Bilal, D. B. (2020). Persistence, ecological risks, and oxidoreductases-assisted biocatalytic removal of triclosan from the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, Volume 735.
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodríguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, 408-423.
- PubChem. (08 de Noviembre de 2021). *National Library of Medicine*. Obtenido de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Rafqah, S., Wong-Wah-Chung, P., Nelieu, S., Einhorn, J., & Sarakha, M. (2006). Phototransformation of triclosan in the presence of TiO₂ in aqueous suspension: Mechanistic approach. *Applied Catalysis B: Environmental* 66, 119-125.
- Rodríguez, M. d. (2008). Desarrollo de metodología analítica para la determinación de triclosán y parabenos. Aplicación al estudio de su distribución y transformación en muestras ambientales. *Tesis Doctoral*. Compostela.
- S/N. (2015). *Ficha de datos de seguridad*.
- S/N. (16 de Febrero de 2021). *Seaweed*. Obtenido de <https://www.seaweed.es/algas/scenedesmus/>
- S/N. (s.f.). *EPA*. (United States Environmental Protection Agency) Recuperado el 06 de julio de 2020, de <https://www.epa.gov/>
- S/N. (s.f.). *Quiminet*. Recuperado el 03 de Julio de 2020, de <https://www.quiminet.com/articulos/que-es-el-triclosan-13323.htm>
- Safety, S. C. (2009). *Opinion on triclosan - antimicrobial resistance*. European commission.
- Shi, Y., Liu, X., Zhang, J., & Shao, B. (2013). Analysis of triclosan and triclocarban in human nails using isotopic dilution liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, Volume 934, Pages 97-101.



- Singer, H. (2002). Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters and Lake Sediments.
- Solá-Gutiérrez, C., San Román, M. F., & Ortiz, I. (2018). Fate and hazard of the electrochemical oxidation of triclosan. Evaluation of polychlorodibenzo p dioxins and polychlorodibenzofurans. *Science of the Total Environment*, 126-133.
- Tejada, C., Quiñonez, E., & Peña, M. (2014). Contaminantes Emergentes en aguas: metabolitos de fármacos. Una revisión. *Facultad de ciencias básicas*, págs. 80-101.
- Tran, N. H., Reinhard, M., Khan, E., Chen, H., Nguyen, V. T., Li, Y., . . . Gin, K. Y.-H. (2019). Emerging contaminants in wastewater, stormwater runoff, and surface water: Application as chemical markers for diffuse sources. *Science of the Total Environment*, Volume 676, Pages 252-267.
- Tukey, M.-F. Y. (2016). Triclosan: A Widespread Environmental Toxicant with Many Biological Effects. *The Annual Review of Pharmacology and Toxicology* , 251-272.
- Wang, S., Poon, K., & Cai, Z. (2018). Removal and metabolism of triclosan by three different microalgal species in aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 342, Pages 643-650.
- Weatherly, L. M., & Gosse, J. A. (2017). Triclosan exposure, transformation, and human health effects. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 447-469.
- Yi Chen Lu, J. H. (2020). A novel strategy for selective removal and rapid collection of triclosan from aquatic environment using magnetic molecularly imprinted nano-polymers. *Chemosphere*, Volume 238.
- Zhang, C. (2007). Fundamental of Enviromental Sampling and Analysis. En C. Zhang, *Fundamental of Enviromental Sampling and Analysis* (págs. 174-176). Wiley.
- Zhi-Feng Chen, H.-B. W.-C.-Y. (2018). Contamination and risk profiles of triclosan and triclocarban in sediments from a less urbanized region in China. *Journal of Hazardous Materials*, 376-383.
- Zúñiga Carrasco, I. R., & Lozano, J. C. (2017). Controversia por el uso de triclosán en los productos antibacteriales de uso común. *Revista Latinoamericana de Infectología Pediátrica*, Volumen 30 - páginas 93-96.