

Tecnologías de Remediación de Contaminantes Orgánicos Persistentes y Contaminantes de

Interés Emergente

Tania Madroñero Medina

Trabajo de Grado para Optar Título de Especialista en Química Ambiental

Director

PhD. Fabian Alirio Ríos Angarita

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Especialización en Química Ambiental

Bucaramanga

2021

Tabla de Contenido

Introducción	9
1. Generalidades	13
1.1 Contaminantes Orgánicos Persistentes	13
1.1.1 Sustancias Tóxicas Persistentes	13
1.1.2 Pesticidas y Herbicidas	14
1.1.3 Fenoles	20
1.1.4 Antibióticos	20
1.1.1 Sustancias no intencionales.....	21
1.2 Contaminantes de Interés Emergente	24
1.3 Legislación	25
1.3.1 Convenio de Estocolmo	25
1.3.2 Colombia y el Convenio de Estocolmo	28
2. Tratamientos Convencionales.....	30
2.1 Suelos	31
2.1.1 Procesos térmicos de eliminación de alta temperatura	33
2.1.2 Tecnologías reductivas o sin combustión	34
2.2 Aguas	40
3. Tecnologías No Convencionales	42
3.1 Procesos de Oxidación Avanzada	42

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES

3.1.1 Ozonación	42
3.1.2 Procesos Fenton	47
3.2 Nanotecnologías	49
3.2.1 Andamios metal-orgánicos MOFs	49
3.3 Tecnologías electrocinéticas EKSR	51
3.4 Biorremediación	53
3.4.1 Métodos microbiológicos.....	54
3.4.2 Fitorremediación	57
3.4.3 Micorremediación	59
4. Conclusiones.....	61
Referentes bibliográficos	63

Lista de Tablas

Tabla 1. COP producidos de manera intencional.....	26
Tabla 2. Tecnologías reductivas para eliminación de COP	34
Tabla 3. Aplicación de ozonación a diferentes aguas industriales.....	45
Tabla 4. Remoción de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos mediante oxidación de Fenton	47
Tabla 5. Remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante tecnologías Fenton + biorremediación	49
Tabla 6. Desempeños de absorción de MOF para algunos COP	50
Tabla 7 Tecnologías electrocinéticas para la eliminación de pesticidas en suelo.....	52
Tabla 8. Remediación de algunos COP por medio de bioaumentación.....	55
Tabla 9. Nutrientes usados en bioestimulación para remediar COP	55
Tabla 10. Eliminación de COP mediante fitorremediación	57
Tabla 11. Inóculos fúngicos usados para eliminación de COP	60

Lista de Figuras

Figura 1. Estructuras del aldrin (izquierda) y dieldrin (derecha).....	15
Figura 2 Estructura del mirex.	16
Figura 3 Estructura del endrin.....	16
Figura 4 Estructura del clordano.....	17
Figura 5 Estructura del heptacloro.....	18
Figura 6 Estructura del hexaclorobenceno.....	19
Figura 7 Estructura del Toxafeno.	20
Figura 8 Estructura del Bifenilo.....	23
Figura 9 Estructura del dibenzo- <i>p</i> -dioxina.	23
Figura 10 Clasificación de tecnologías de eliminación de COP.....	32
Figura 11 Procesos híbridos de ozonación.....	44

Lista de abreviaturas

BPA	Bisfenol A
CE	Contaminantes de Interés Emergente
COD	Demanda Química de Oxígeno
COT	Carbono Orgánico Total
COP	Contaminantes Orgánicos Persistentes
DQO	Demanda Química de Oxígeno
HAP	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
HCB	Hexaclorobenceno
MOF	Andamios Organometálicos
MON	Materia Orgánica Natural
MTBE	Metil-tert-butil eter
PCB	Bifenilos Policlorados
PCDD	Dioxinas
PCDF	Furanos
PFC	Perfluoroclorados
RESPEL	Residuos Peligrosos
TAME	terciary amine methyl ether
UNEP	Programa Ambiental de las Naciones Unidas
UNIDO	División de Desarrollo Industrial de las Naciones Unidas

Resumen

Título: Tecnologías de Remediación de Contaminantes Orgánicos Persistentes y Contaminantes de interés emergente¹.

Autor: Tania Madroñero Medina²

Palabras Clave

Contaminantes orgánicos persistentes, contaminantes de interés emergente, eficiencia.

Descripción:

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP) y los nuevos contaminantes de interés emergente (CE), por sus características físicas de persistencia en el ambiente además de los efectos nocivos a la salud humana y medio ambiente representan actualmente y en el futuro, una amenaza para la disponibilidad de los recursos suelo y agua, ante esto se ve necesario investigar tecnologías cada vez más efectivas capaces de remover diferentes tipos de estos contaminantes. Se han identificado inicialmente los COP de la Convención de Estocolmo, los contaminantes de interés emergente y se han indagado las diferentes tecnologías que existen en la actualidad y aquellas que aún se encuentran en fase de investigación. Las tecnologías convencionales por estar ya establecidas comercialmente presentan una ventaja económica sobre las no convencionales o en fase de desarrollo, sin embargo, las tecnologías convencionales no brindan una remoción efectiva de estos contaminantes. No se identificó una tecnología superior a las demás en todos los criterios considerados; sin embargo, se identifica que el uso de varias de estas de manera secuencial presenta los mejores resultados de remoción.

¹ Trabajo de grado.

² Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director PhD Fabian Alirio Ríos Angarita.

Abstract

Title: Remediation Technologies for Removal of Persistent Organic Pollutants and Pollutants of Emerging Concern³.

Author: Tania Madroñero Medina⁴

Keywords

Persistent Organic Pollutants, Pollutants of Emerging Concern, Efficiency.

Description:

Persistent organic pollutants POP and contaminants of emerging concern, due to their physical characteristics and persistence in the environment, in addition to the harmful effects on both human health and the environment, represent a current a future threat to the availability of soil and water resources. Consequently, it is necessary to investigate more effective technologies capable of removing different kinds of these pollutants. In this work, POPs of the Stockholm Convention and pollutants of emerging concern have been initially identified, also current different technologies and those that are still in the research phase have been outlined. Conventional technologies already are commercially established present an economic advantage over non-conventional ones or those in the development phase, however, conventional technologies do not provide an effective removal of these pollutants. No prevalent technology was identified in all the criteria considered; however, it was identified that the use of several of these in a sequential manner presented the best removal results.

³ Posgraduate Diploma Thesis

⁴ Faculty of Science. School of Chemistry. Director PhD Fabian Alirio Diaz Angarita.

Introducción

Los Contaminantes Orgánicos Persistentes -en adelante COP, por sus siglas- y los Contaminantes Emergentes -en adelante CE- comprometen la disponibilidad y la calidad de recursos como el agua y el suelo, afectando directamente a la sociedad y su entorno natural, tanto actualmente como en el futuro. Cuando estos contaminantes son descargados al medio ambiente se toman medidas inmediatas y mediatas que, si bien favorecen la contención de la contaminación, no la eliminan.

La recuperación de recursos naturales debido a la contaminación se ha vuelto un aspecto de vital importancia debido a la disminución de la calidad y disponibilidad de estos. La contaminación de estos recursos tiene su origen principalmente en las dinámicas de producción y consumo de la civilización humana

La industrialización de los procesos productivos inherentes a la civilización humana y sus dinámicas de producción y consumo en la actualidad ha conllevado a la contaminación de los recursos naturales, deteriorando su calidad y limitando su disponibilidad. La diversificación y tecnificación de los procesos productivos ha significado la generación de contaminantes cada vez más complejos, lo que se traduce en una mayor dificultad a la hora de recuperar los recursos contaminados. La ineficiencia de los procesos y las malas prácticas de transporte y manipulación constituyen las más destacadas causas de descarga de sustancias contaminantes al ambiente.

Para dar solución a esta problemática se han estudiado y desarrollado tecnologías físicas y químicas que permiten la eliminación de este tipo de contaminación; sin embargo, muchas de estas

presentan el riesgo de generar de manera involuntaria dioxinas y furanos como subproductos, siendo estas sustancias consideradas en la actualidad como las más tóxicas en el planeta.

Por otro lado, se ha estudiado ampliamente el uso de biotecnologías, que refieren al uso de organismos vivos para la degradación de contaminantes. Los microorganismos como algunas bacterias son capaces de remediar exitosamente COP asociados a hidrocarburos; sin embargo, su acción es limitada cuando la contaminación involucra COP diferentes, como los hidrocarburos clorados, herbicidas, pesticidas, con metales pesados, entre otros. Una alternativa también biológica emplea las enzimas lignolíticas propias de los denominados hongos de la pudrición blanca, que les brindan un mayor espectro de acción, razón por la cual se perfilan como los agentes de biorremediación apropiados en situaciones de contaminación con COP variados.

Es necesario trasladar todas las tecnologías existentes a un marco común que permita su comparación objetiva, ya que, todas estas tecnologías presentan ventajas y desventajas dependiendo de la perspectiva de análisis (costo, generación de subproductos, escalas); por esta razón, se propone una revisión de estas tecnologías y el desarrollo de un esquema de evaluación en la que converjan criterios clave que determinan el desempeño de cada una.

Planteamiento del problema

La tecnificación y sofisticación de los procesos productivos de la sociedad ha traído consigo también la aparición de contaminantes cada vez más complejos y difíciles de tratar, estos se han hallado de manera ubicua en todos los recursos naturales, como el suelo y el agua, representando un peligro para los ecosistemas y la salud humana por sus características de toxicidad, bioacumulación y permanencia, entre otras. En general, a los contaminantes con las características descritas, se les denomina Contaminantes Orgánicos Persistentes COP.

Los COP son compuestos con propiedades de persistencia y toxicidad tales que comprometen la calidad y la disponibilidad de los recursos naturales que afectan. Aunque se han desarrollado mecanismos para la eliminación/tratamiento de dichos contaminantes, las técnicas usualmente se enfocan en el traslado de la contaminación de un recurso a otro, y aunque la contaminación se contiene, no se elimina.

Para dar solución a esta problemática se han estudiado y desarrollado tecnologías físicas y químicas que permiten la eliminación de este tipo de contaminación; sin embargo, muchas de estas presentan el riesgo de generar dioxinas y furanos como subproductos (Weber & Sakurai, 2001), que son consideradas las más tóxicas del planeta, produciéndose de manera involuntaria a partir de precursores que son los demás contaminantes de este género (Fiedler, 2003).

Al momento, se han desarrollado bastantes tecnologías eficientes para eliminar este tipo de contaminación, sin embargo, en su mayoría no han alcanzado escala piloto o gran escala, o, cuando se escalan no muestran las eficiencias logradas a nivel de laboratorio, lo que disminuye significativamente las alternativas de remediación de proyectos/contingencias reales que involucren COP. Por otro lado, las tecnologías que son funcionales a gran escala, luego que están

establecidas comercialmente, generalmente usan procesos de eliminación convencionales, que por un lado son propensas a formar contaminantes más peligrosos y por otro, no eliminan los denominados contaminantes emergentes.

En la actualidad la contaminación por COP sigue siendo un tema preocupante, más en países en vía de desarrollo, donde los procesos de tratamiento de contaminación no se aplican o los que se aplican son muy limitados; esto se explica debido al alto costo asociado a las tecnologías comercialmente establecidas y por la falta de herramientas legislativas que garanticen que las industrias asuman la responsabilidad sobre sus pasivos ambientales.

1. Generalidades

1.1 Contaminantes Orgánicos Persistentes

Los contaminantes orgánicos persistentes COP son aquellos que tienen gran estabilidad en su estructura y por esto se degradan con dificultad en el ambiente, así, su permanencia es indefinida, acumulándose en los ecosistemas y bioacumulándose en los organismos vivos. Algunos de estos han sido desarrollados y usados por el hombre para diferentes actividades; por ejemplo, en la agricultura, se han usado pesticidas organoclorados. Otro ejemplo son los bifenilos policlorados, que han sido usados ampliamente como fluidos dieléctricos en transformadores eléctricos.

En el Convenio de Estocolmo se definieron inicialmente doce sustancias químicas como COP, sin embargo, esta información se actualiza de manera periódica, y a la fecha se han incluido muchos más compuestos con las mismas características de persistencia y peligrosidad que los doce iniciales. Los COP pueden clasificarse entonces en cuatro grupos más amplios:

1.1.1 Sustancias Tóxicas Persistentes

Las sustancias tóxicas persistentes son un grupo de compuestos altamente tóxicos y resistentes a la biodegradación en el ambiente natural. En su mayoría son compuestos aromáticos de dos o más anillos bencénicos que generalmente tienen sustituyentes de cloro (Vallack *et al.*, 1998). En sí las sustancias tóxicas persistentes comprende un grupo más grande de compuestos además de los COP, estos son una subclase de PBT que son propensos a transportarse en la atmósfera y a depositarse a grandes distancias.

1.1.2 Pesticidas y Herbicidas

Son principalmente usados para el control de plagas agrícolas y urbanas, así como para control de maleza. La mayoría de los pesticidas y herbicidas son tóxicos y persistentemente estables, lo que pone en peligro a los ecosistemas y la salud humana especialmente cuando entran en contacto con agua (Hedegaard *et al.*, 2014; Ignatowicz, 2009). Dentro de estos se encuentran: aldrin, dieldrin, clordano, endrin, heptacloro, mirex, entre otros contemplados en el Convenio de Estocolmo.

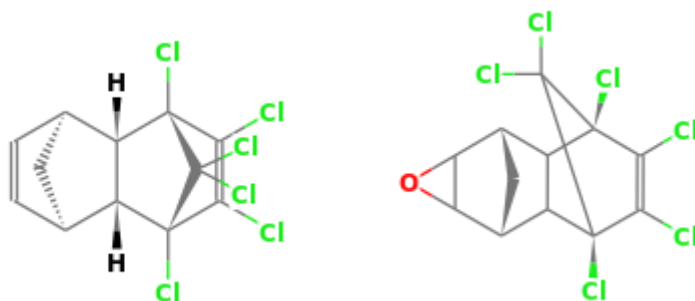
Pesticidas Clorados. Los pesticidas a base de ciclodieno son: aldrin, dieldrin, endrin y mirex. Su uso está prácticamente eliminado. Una característica común en su estructura es la presencia de varios

átomos de cloro en una molécula de forma rígida, entre sus propiedades comunes está la baja solubilidad en agua y la alta solubilidad en lípidos, baja pero significativa presión de vapor y una fuerte resistencia a la degradación. En consecuencia, estos compuestos tienen una amplia distribución y persistencia en el ambiente, además de acumulación en la biota (Zitko, 2003).

Aldrin y Dieldrin. El Aldrin es un producto que contiene 95 % de 1,2,3,4,10,10- hexacloro-1,4,4 a,5,8,8 a-hexa-hidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno, HHDN; fue preparado inicialmente en 1948 y fue usado principalmente contra insectos en suelo. El Dieldrin, se constituye en un 85 % de 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4 a,5,6,7,8,8 a -octahidro-exo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftaleno, HEOD, y es el resultado de un intento de reducir la volatilidad del Aldrin (Zitko, 2003). La estructura en proyecciones de Lewis de estos compuestos se presenta en la figura.

Figura 1

Estructuras del aldrin (izquierda) y dieldrin (derecha)



Nota: tomado de Shen *et al.*, (2012)

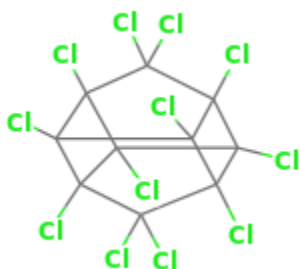
En la década de los 60 se identificó una alta mortalidad de aves, asociada a semillas tratadas con aldrin y dieldrin, la cual fue confirmada por experimentación. Debido a la potencial carcinogenicidad del dieldrin, el uso de estos compuestos fue limitado gradualmente. El metabolismo y la transformación del aldrin y dieldrin en el ambiente es bien compleja. En la biota, el aldrin se convierte rápidamente en dieldrin, cuyo epóxido es abierto, conduciendo al dihidroxiieldrin, el cual puede ser conjugado y excretado; sin embargo, ciertas bacterias cuando se incuban en nitrógeno convierten el dieldrin a aldrin (Kitamura *et al.*, 1999). Cuando se exponen a la luz, ambos se convierten a los respectivos foto-compuestos, que son más tóxicos a biota acuática y a mamíferos que los pesticidas precedentes (Zitko, 2003).

Mirex. Esta sustancia fue introducida en 1958 como un veneno para hormigas, es el único pesticida a base de ciclodieno que también tiene aplicación industrial cuatro veces mayor como retardante de llama del Decolorano (Huckins *et al.*, 1982), siendo esta aplicación la mayor causante de contaminación por esta sustancia; un derivado del mirex, el clordecone es también un pesticida. La producción de mirex está descontinuada desde 1976.

El mirex es un sólido cristalino blanco e inodoro, es insoluble en agua, pero soluble en solventes orgánicos. Se compone de 10 átomos de carbono y 12 átomos de cloro distribuidos como se muestra en la figura (Waters *et al.*, 1977).

Figura 2

Estructura del mirex

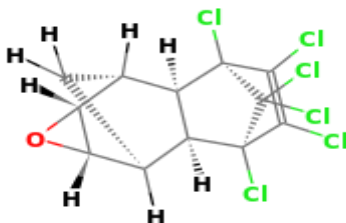


Nota: tomado de Shen *et al.*, (2012)

Endrin. El endrin fue usado inicialmente en 1951; su uso es similar a aquel del aldrin y dieldrin. Fue particularmente efectivo contra las plagas que afectan las plantaciones de algodón y en el trópico. Esta sustancia es mucho más tóxica que los otros dos pesticidas, su uso fue cancelado en EE.UU en 1986 y se estima que no es producido en ninguna parte del mundo (Zitko, 2003).

Figura 3

Estructura del endrin.

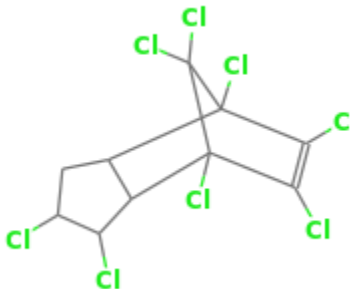


Nota: tomado de Shen *et al.*, (2012)

Clordano. El clordano es un ciclodieno clorado manufacturado para uso como insecticida. El clordano técnico es una mezcla de *cis*-clordano y *trans*-clordano, menos cantidades de heptacloro, nonacloro, dordenos y otros compuestos similares. Se registró por primera vez en Estados Unidos en 1948, y fue ampliamente usado para controlar plagas agrícolas y de estructuras (Wexler & Anderson, 2014). Debido a su potencial carcinogenicidad, toxicidad, persistencia y bioacumulación, se prohibió en muchos países en 1998 (Wexler & Anderson, 2014). El clordano tiene el nombre químico de 1,2,4,5,6,7,8,8-octacloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahidro-4,7-metanoindeno, aunque el clordano comercial es una mezcla de hasta 140 compuestos relacionados. Su estructura de presenta en la siguiente figura.

Figura 4

Estructura del endrin.



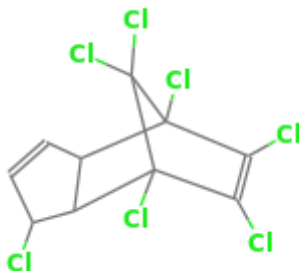
Nota: tomado de Shen *et al.*, (2012)

Heptacloro. El heptacloro, de nombre IUPAC 1,4,5,6,7,8,8-heptacloro-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-metanoindeno, es un diciclopentadieno clorado usado como insecticida en agricultura para eliminar termitas, hormigas e insectos de suelo, de uso restringido desde 1980 aunque se permite el uso en aplicaciones excepcionales. En su forma pura a temperatura ambiente es un sólido cristalino y blanco ligeramente pardo de olor similar al canfor, tiene un rango de fusión

entre 46 °C y 76 °C dependiendo de su composición (Kielhorn & Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, 2006).

Figura 5

Estructura del heptacloro

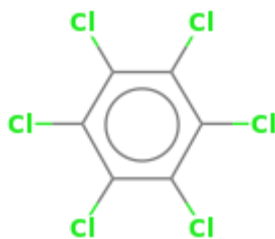


Nota: tomado de Shen *et al.*, (2012)

Hexaclorobenceno. El hexaclorobenceno -HCB fue ampliamente usado para prevenir hongos en cultivos hasta 1965 (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2015), y también fue usado como componente de fuegos artificiales, munición y caucho sintético antes de que se identificara bien su toxicología. El HCB se presenta como un sólido cristalino a temperatura ambiente con un punto de fusión de 231 °C. Es casi insoluble en agua, pero es soluble en éter, acetona, benceno y cloroformo. De acuerdo con la teoría de función de la densidad DFT, su estructura es altamente simétrica con seis sustituyentes de cloro sobre un anillo de benceno (Tong & Yuan, 2012), su estructura se muestra en la figura siguiente.

Figura 6

Estructura del hexaclorobenceno.



Nota: tomado de Shen *et al.*, (2012)

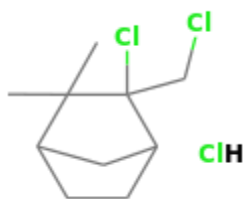
El HCB tiene características de persistencia, bioacumulación, es tóxico y puede migrar grandes distancias (Wang *et al.*, 2010). Debido a su marcada hidrofobicidad, el HCB es fuertemente absorbido en suelos y sedimentos, particularmente cuando hay altas cargas de materia orgánica en el suelo (Tong & Yuan, 2012).

Toxafeno. Esta sustancia fue introducida al mercado por primera vez por la compañía Hércules Co. bajo el nombre de Hércules 3956 como un nuevo insecticida y se registró para uso en más de 277 materias primas agrícolas para controlar 167 pestes de insectos (Saleh, 1991). El Toxafeno es una mezcla compleja de monoterpenos policlorados con un amplio espectro de actividad pesticida. Antes de que fuera prohibido en 1982, fue el insecticida más usado en EE. UU y en varias partes del mundo. Sustituyó al DDT después de que este fuera prohibido en la década de 1970 (Schmitt *et al.*, 1981).

El Toxafeno es una cera sólida con olor terpénico suave, dado que se trata de una mezcla, presenta un rango de fusión entre 70 °C y 90 °C. Es fácilmente soluble en la mayoría de solventes orgánicos, siendo más soluble en hidrocarburos aromáticos que alifáticos (Saleh, 1991).

Figura 7

Estructura del Toxafeno



Nota: tomado de Shen *et al.*, (2012)

1.1.3 Fenoles

El agua residual fenólica se deriva principalmente de la industria petroquímica, de resinas, elaboración de fibras sintéticas, alimentos (Liu *et al.*, 2014), así como en la refinera de petróleos. Los fenoles son considerados peligrosos y carcinogénicos, usualmente con efectos nocivos incluso a bajas concentraciones (Liu *et al.*, 2014). Los contaminantes fenólicos incluyen principalmente compuestos del bisfenol, fenoles, alquil fenoles y esteroides hormonales naturales, que son ampliamente usados en la industria como pesticidas, fármacos, preservantes, fungicidas, entre otros (L. Zhao *et al.*, 2018).

1.1.4 Antibiot ticos

Los antibiot ticos presentes en aguas residuales generalmente provienen de las excreciones con remanentes no absorbidas ni metabolizados de humanas y animales bajo medicación, vertimientos de agua residual de plantas farmacéuticas y hospitales, ganadería y acuicultura. Según su estructura química, esos se clasifican en beta-lactámicos, aminoglicósidos, macrólidos, aminoalcoholes, tetraciclinas, polipéptidos, licosamidos, y polifosfatos, entre otros (Kümmerer, 2009). Se estima que el consumo de antibiot ticos está entre 100.000 y 200.000 toneladas anuales (European Centre for Disease Prevention and Control, 2019)

Los antibióticos son uno de los casos de contaminantes emergentes más estudiados; varios estudios han confirmado la presencia de estos en el ambiente durante los últimos veinte años (Kümmerer, 2009; Rodriguez-Mozaz *et al.*, 2015; Senta *et al.*, 2013; Zuccato *et al.*, 2010), y han concluido que las aguas residuales urbanas son la mayor fuente de antibióticos en el ambiente. También, debido a la remoción incompleta de muchos antibióticos mediante tratamientos convencionales e incluso avanzados (Le-Minh *et al.*, 2010; Marx *et al.*, 2015; Michael *et al.*, 2013; Senta *et al.*, 2011; Watkinson *et al.*, 2007), cantidades residuales de estos se descargan continuamente al ambiente, contaminando tanto suelos como aguas.

Los antibióticos beta-lactámicos son aquellos relacionados con la penicilina, son los antibióticos más antiguos y de mayor uso en el mundo (Cho *et al.*, 2014).

Los aminoglicósidos, son un tipo de antibióticos que pueden ser naturales o sintéticos, son muy potentes y de amplio espectro, actúan como inhibidores de la síntesis proteica. Fueron de los primeros en usarse clínicamente, pero fueron remplazados por las cefalosporinas, carbapenemos y fluoroquinonas en los años 80 (Krause *et al.*, 2016).

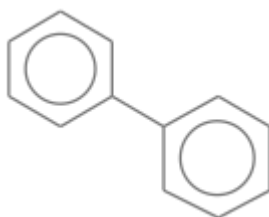
Los antibióticos macrólidos han sido objeto de especial atención, la ONU ha incluido algunos de estos en la lista de vigilancia de sustancias potencialmente peligrosas al medio acuático. Los antibióticos más comunes de este tipo son la eritromicina, la claritromicina y la azitromicina (Senta *et al.*, 2019).

1.1.1 Sustancias no intencionales

Bifenilos Policlorados. Los bifenilos policlorados (PCB) son unos de los contaminantes ambientales más ampliamente estudiados. Los PCB son mezclas de hasta 209 compuestos clorados, los cuales, aunque actualmente no se producen, aún se pueden encontrar en el ambiente (Wexler & Anderson, 2014). Los PCB se obtienen de la cloración del bifenilo y sus productos resultantes se clasifican de acuerdo con el porcentaje de contenido en cloro; los Aroclor 1221, 1232, 1242, 1248 1254 y 1260 son PCB comerciales que antes fueron producidos por Monsanto Chemical Company y contienen 21, 32, 48, 54 y 60 % de cloro, respectivamente (Safe, 1994). La estructura del precursor, el Bifenilo, se muestra en la figura a continuación.

Figura 8

Estructura del bifenilo



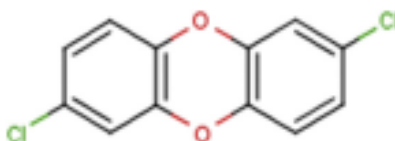
Nota: tomado de Linstrom, (1997)

Los PCB comerciales tienen un amplio rango de propiedades que significan también amplio espectro de aplicaciones, ya que se han usado como solventes orgánicos, plastificantes, pesticidas, adhesivos, aglomerantes, *cutting oils*, antidetonantes, conductores térmicos, fluidos dieléctricos para transformadores y capacitores, lubricantes hidráulicos aislantes (Safe, 1994). Se ha demostrado que los PCB tiene diversos efectos adversos en la salud; estudios han identificado que causan cáncer, pero también efectos no asociados a este, en animales, afectando el sistema inmune, reproductivo, nervioso, endocrino, entre otros (US EPA, 2015).

Dibenzo-p-dioxinas policloradas PCDD y Dibenzo-p-furanos policlorados PCDF. Las dioxinas y furanos son contaminantes ambientales que son detectables a nivel de trazas y que se distribuyen ubicuamente en todos los ecosistemas. A diferencia de otros contaminantes como los PCB o los pesticidas policlorados, entre otros, las dioxinas y los furanos nunca se produjeron intencionalmente y no sirven algún propósito (Heidelore Fiedler, 2003). Usualmente el término dioxinas se usa para referirse a hidrocarburos clorados con la estructura de la dibenzo-p-dioxina (la cual se usa como estructura representativa de estas sustancias); existen en total 75 congéneres de la dibenzo-p-dioxina policlorada y 135 congéneres de dibenzofuranos policlorados; la estructura de las dioxinas se conforma principalmente de dos anillos bencénicos unidos por sus carbonos de posición orto unidos por dos oxígenos (Wexler & Anderson, 2014).

Figura 9

Estructura del dibenzo-p-dioxina



Nota: tomado de Wexler & Anderson, (2014)

Debido a su fuerte carácter lipofílico y su baja solubilidad en agua, las dioxinas y los furanos se unen principalmente a materia particulada y orgánica en suelo y sedimento, en matrices biológicas, se concentran en tejidos grasos. En el aire, debido a que son semivolátiles, pueden existir tanto en forma gaseosa como unidos a partículas (Heidelore Fiedler, 2003).

La presencia de compuestos tipo dioxina ocurre principalmente como resultado de actividades antropogénica. La presencia ubicua de estas sustancias sugiere la existencia de múltiples fuentes, así como una larga cadena de transporte. Las fuentes de estas se identifican como: incineración, combustión, industria y depósitos (Kulkarni *et al.*, 2008).

- Fuentes de incineración: desechos municipales, hospitalarios, residuos peligrosos RESPEL y aguas residuales.
- Fuentes de combustión: Hornos de cemento, quema de madera, vehículos de diésel, instalaciones de combustión de carbón, hornos crematorios.
- Fuentes industriales
- Fuentes en depósitos: Procesos bioquímicos, procesos fotolíticos, incendios forestales, derrames accidentales.

1.2 Contaminantes de Interés Emergente

Los contaminantes emergentes pueden entenderse como sustancias químicas o microorganismos sintéticos o de ocurrencia natural que no son tradicionalmente monitoreados o regulados en el ambiente; sin embargo, se sospecha o tienen un efecto adverso potencial en los ecosistemas y la salud humana (UNESCO, 2015), dependiendo de las investigaciones en su ecotoxicidad y en información de monitoreo relacionada a su ocurrencia, estos podrían regularse a futuro (Gaston *et al.*, 2019).

Debido a su persistencia, estos pueden ser detectados incluso en lugares donde nunca han sido producidos o usados, las fuentes y rutas de estos contaminantes se relacionan cada vez más con los desechos y aguas residuales resultantes de actividades industriales, agrícolas o municipales

(ICPR, 2010). Entre los contaminantes emergentes, o de interés emergente se encuentran (R. U. Halden, 2010):

- Fármacos.
- Productos de aseo personal.
- Hormonas naturales y sintéticas.
- Pesticidas agrícolas.
- Compuestos perfluoroclorados PFC.
- Compuestos organohalogenados persistentes.

1.3 Legislación

1.3.1 Convenio de Estocolmo

El convenio de Estocolmo sobre los Contaminantes Orgánicos Persistentes es un acuerdo internacional adoptado por los representantes de los países participantes el 22 de mayo de 2001 en Estocolmo, Suecia. El convenio entró en vigor a partir del 17 de mayo de 2004.

En mayo de 1995 el consejo de gobierno de la Programa Ambiental de las Naciones Unidas – UNEP, por sus siglas en inglés-, requirió en su decisión 18/32 que sea ejecutado un proceso de evaluación internacional en cuanto a 12 COP iniciales y que el Foro Internacional de Seguridad Química IFCS desarrollase recomendaciones de acciones internacionales para consideración del consejo de gobierno del UNEP y la Asamblea Mundial de Salud – *World Health Assembly*. Así, se conforma un Comité de Negociación Intergubernamental con el objetivo de diseñar un instrumento legal internacional vinculante para implementar acciones internacionales encaminadas a la

minimización de riesgos de los COP mediante la eliminación o reducción de sus emisiones o descargas.

La primera reunión para tal propósito se realizó en Montreal, Canadá en junio de 1998, donde se conformó un grupo de expertos. Las reuniones posteriores se llevaron a cabo en Nairobi, Kenia, en enero de 1999, Génova, Suiza, en septiembre de 1999, en Bonn, Alemania, en marzo de 2000 y en Johannesburgo, Sudáfrica, en diciembre de 2000. El comité de expertos se reunió en dos ocasiones en octubre de 1998 en Bangkok, Tailandia, y en junio de 1999 en Viena, Austria. El convenio fue adoptado y abierto a firmas en la conferencia de plenipotenciarios entre el 22 y 23 de mayo de 2001 en Estocolmo, Suecia (Stockholm Convention, 2001).

COP producidos de manera intencional. El artículo 3 de la Convención de Estocolmo establece las “Medidas para reducir descargas de producciones y usos intencionales”, y requiere a los participantes prohibir o tomar acciones necesarias para eliminar la producción y uso de las sustancias químicas del Anexo A del tratado; adicionalmente, prohíbe su importación y exportación. Las sustancias que figuran en el Anexo A del tratado son:

Tabla 1

COP producidos de manera intencional

Sustancia química	Actividad	Excepción específica
Aldrin	Producción	Ninguna
	Uso	Ectoparasitocida local/Insectocida
Clordano	Producción	Como sea permitido por los participantes registrados

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES

Sustancia química	Actividad	Excepción específica
	Uso	Ectoparasitida local/Insecticida/Termiticida/Termiticida en construcciones y dams/Termiticidas en caminos/Aditivo en aditivos de madera
Dieldrin	Producción	Ninguna
	Uso	En operaciones culturales
Endrin	Producción	Ninguna
	Uso	Ninguna
Heptacloro	Producción	Ninguna
	Uso	Termiticida/Termiticida en estructuras de casas/Termiticida (subterráneo)/Tratamiento de madera/En uso de cajas subterráneas de cables
Hexaclorobenceno	Producción	Como sea permitido por los participantes registrados
	Uso	Intermediario/Intermediario en sitios con sistema cerrado
Mirex	Producción	Como sea permitido por los participantes registrados
	Uso	Termiticida
Toxafeno	Producción	Ninguna
	Uso	Ninguna
Bifenilos Policlorados (PCB)	Producción	Ninguna
	Uso	Artículos en uso de acuerdo con las disposiciones del artículo II del anexo

Nota: tomado de Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, (2001)

COP producidos de manera no intencional. Así mismo, en su artículo 5, el convenio enuncia las “Medidas para reducir o eliminar descargas de COP de producción no intencional”, donde requiere a los participantes del convenio:

- Evaluación de las descargas actuales y proyectadas, e incluir el desarrollo y mantenimiento de inventario fuentes y estimados de descarga.
- Evaluación de la eficacia de las leyes y política.
- Estrategias para cumplir con las obligaciones del tratado, teniendo en cuentas las evaluaciones de descargas y de políticas.
- Pasos para promover la educación y el entrenamiento relacionados con la concienciación de estas estrategias.
- Revisión quinquenal de aquellas estrategias y de su éxito en el cumplimiento de obligaciones del tratado.
- Un cronograma de la implementación del plan de acción incluyendo estrategias y medidas identificadas.

Las sustancias químicas que se especifican en el Anexo C del tratado refieren a COP que se forman sin intención de fuentes antropogénicas, estas son:

- Dibenzo-*p*-dioxinas policloradas y dibenzo- *p*-furanos policlorados (PCDD/PCDF).
- Hexaclorobenceno (HCB) (CAS No. 118-74-1).
- Bifenilos Policlorados.

1.3.2 Colombia y el Convenio de Estocolmo

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES

El gobierno nacional de Colombia firmó El Convenio de Estocolmo el 22 de mayo de 2001, buscando tomar medidas de control en la producción, importación, exportación y uso de COP. El convenio se ratifica en la Ley 1196 del 5 de julio de 2008 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2008). En el 2010 se formula el Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo (PNA), en el cual se establecen acciones para cumplir los compromisos del Convenio. A su vez, este plan se compone de cuatro planes de acción específicos según cada tipo de COP: plaguicidas, PCB, dioxinas y furanos y nuevos COP. En el marco de este plan se realiza:

- Inventario nacional de dioxinas y furanos (2004).
- Evaluación de la capacidad institucional e infraestructura disponible y evaluación del marco regulativo para la gestión de COP en Colombia (2005).
- Inventario preliminar de existencias de PCB en el país (2006)
- Inventario nacional de plaguicidas COP (2006).
- Diseño de la estrategia de divulgación y sensibilización de la comunidad sobre COP y sus efectos sobre la salud y el ambiente (2006).
- Evaluación económica de los impactos sobre la salud (pública y ocupacional) asociados a los COP (2006).
- Evaluación de las implicaciones sociales y económicas del uso y reducción de los COP en Colombia (2006).
- Desarrollo de instrumentos técnicos y metodológicos para el fortalecimiento de la capacidad nacional en la gestión de sitios contaminados con COP Honda-Tolima (Colombia). Reconocimiento del sitio del servicio de erradicación de la Malaria, Municipio de Honda, Departamento del Tolima – Colombia.

Manual del manejo de PCB Colombia. Mediante un proyecto de cooperación entre los gobiernos de Canadá y de Colombia a través de la Agencia Canadiense para el Desarrollo ACDI y el Ministerio del Medio Ambiente de Colombia, se generó un documento referido como “Manual de Manejo de PCBs para Colombia”, reflejando el modelo canadiense, el manual se elabora para servir como documento de apoyo para la gestión de PCB a entidades o individuos que los manejen. Así, este presenta un breve contexto sobre los PCB, describiéndose su origen además de sus propiedades y características de peligrosidad a la salud humana y el ambiente. El manual brinda instrucciones detalladas para la elaboración de inventarios de PCB adicional al manejo y almacenamiento adecuado de estos, de conformidad con la legislación colombiana. En su sección final se especifican métodos de muestreo, criterios pertinentes a la protección de la salud humana/medio ambiente, alternativas de descontaminación – eliminación y planes de respuesta ante emergencias (Proyecto CERI-ACDI-COLOMBIA *et al.*, 1999).

2. Tratamientos Convencionales

La remediación refiere a la eliminación de contaminación de determinada matriz ambiental, como suelo o agua, con el objeto de que alcance condiciones óptimas para determinado uso o función; los referentes más restrictivos son aquellos pensados para evitar efectos sobre la salud humana, en caso de contacto directo a personas, o preservación del ecosistema si se trata de sitios en zonas de conservación ambiental.

Las tecnologías de tratamiento para remediación de recursos que se denominan convencionales son las que se encuentran extensivamente establecidas comercialmente y que se

han aplicado tradicionalmente en la descontaminación o tratamiento de recursos. En cuanto a aguas, el tratamiento convencional comprende tres estadios, primario, secundario y terciario, que incluyen en el primer caso, procesos de coagulación – floculación y/o decantación para la eliminación de sólidos en suspensión; en el segundo caso, un tratamiento biológico (no biorremediación) que busca disminuir la carga orgánica del efluente por medio de microorganismos, y finalmente un tratamiento terciario que ser puede un proceso más especializado de higienización para eliminar microorganismos patógenos, este último generalmente se omite cuando se trata de aguas residuales. Adicionalmente, cuentan con un tratamiento primario, secundario y terciario de los lodos que son generados como subproductos en el proceso de tratamiento del agua.

2.1 Suelos

Debido a las características de hidrofobicidad de los COP, con frecuencia el suelo es el último receptor de estos (Haritash & Kaushik, 2009), pese a que se ha investigado y desarrollado ampliamente tecnologías de remediación en suelos, la incineración y la disposición en celada de seguridad siguen siendo las técnicas más usadas para suelos contaminados con PCB o PCDD/F aunque sean costosas y resulten en formación de subproductos (Venny et al., 2012).

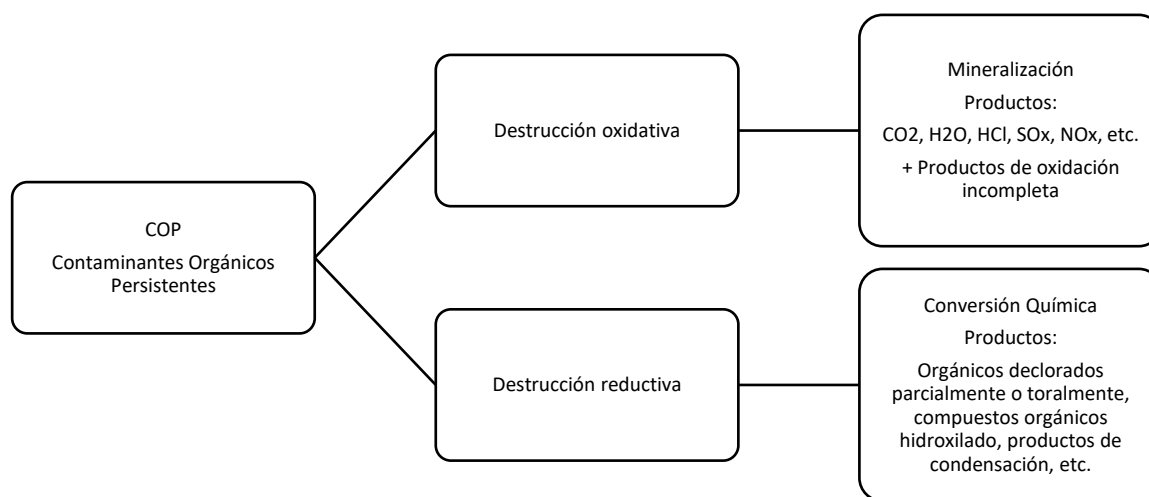
Al tratarse de matrices sólidas o húmedas, los procesos de tratamiento usados para desechos sólidos o lodos son aplicables a los suelos secos y húmedos. La División de Desarrollo Industrial de las Naciones Unidas – UNIDO por sus siglas en inglés- establece que las tecnologías de eliminación de COP deberían lograr la destrucción irreversible o la transformación de estos en moléculas no COP; adicionalmente, sugiere que estas i) sean aplicables en casos de alta concentración de COP (depósito/almacenamiento), ii) garanticen la destrucción completa y eficiente de los COP, sobre esto, se aclara que sólo las tecnologías químicas y físicas pueden lograr

tal efecto mientras que la biorremediación no es apropiada para la remediación de altas concentraciones, y finalmente iii) deberían garantizar que no se generen o liberen nuevas formas de COP como resultado del proceso (Zinoviev et al., 2007).

El documento clasifica las tecnologías en aquellas basadas en incineración y en tecnologías de no combustión. Por otro lado, Weber (2007) las clasifica según la reacción involucrada, en procesos oxidativos y reductivos; los primeros hacen referencia a procesos llevados a cabo a altas temperaturas como la incineración y la pirólisis, mientras que los segundos son los que la UNIDO refiere como tecnologías de no combustión o tecnologías alternativas. Dentro de la clasificación propuesta por Weber, algunos pueden ser operados bajo ambas condiciones -oxidativas y reductivas-, como las tecnologías de biorremediación, o usan la oxidación como proceso secundario para favorecer la reducción, como es el caso de las tecnologías fotocatalíticas (Weber, 2007).

Figura 10

Clasificación de tecnologías de eliminación de COP



Nota: tomado de Weber, (2007).

2.1.1 Procesos térmicos de eliminación de alta temperatura

Estos procesos de eliminación usan la degradación térmica para la remediación de COP; por lo general, una temperatura de combustión de 850 °C y un tiempo de residencia de 2 segundos son suficientes para destruir todas las moléculas orgánicas halogenadas, incluyendo PCB y PCDD/PCDF (Weber, 2007). El principal inconveniente del uso de estas tecnologías es la formación de PCDD/PCDF para los cuales se han identificado al menos tres rutas de formación:

- Formación de PCDD/PCDF en la zona de alta temperatura.
- Emisión de precursores de PCDD/PCDF en procesos de alta temperatura y formación de PCDD/PCDF en la zona de enfriamiento.
- Formación de PCDD/PCDF vía degradación de productos de destrucción térmica incompleta en la zona de enfriamiento (Síntesis De novo).

Las dioxinas pueden ser fácilmente obtenidas, a partir de cualquier sustrato orgánico no necesariamente relacionada con estas; sus rutas de formación aún no se han caracterizado por completo pero se han logrado documentar detalladamente tres mecanismos (Zhang & Buekens, 2016):

- Procesos pirogénicos de alta temperatura, especialmente aquellos que involucran nubes anóxicas remanentes de la llama de combustión. Reacciones térmicas rápidas de los precursores en diferentes gases reactivos.
- Rutas de precursores estructuralmente relacionados, como la condensación de dos especies cloróxicas o clorofenólicas, o clorofenol con clorobenceno; la oxidación de PCB, PCDF, o la cloración de la di-benzo-*p*-dioxina y dibenzofurano.

- Síntesis De novo, que consiste en la cloración y oxidación catalítica a baja temperatura de materiales carbonáceos.

2.1.2 Tecnologías reductivas o sin combustión

Entre las tecnologías de no combustión, o reductivas, la UNIDO compendia 15 tecnologías en la Revisión y Evaluación de Tecnologías de no-Combustión para la eliminación de COP (Zinoviev et al., 2007); para el alcance del presente trabajo, se han seleccionado 8 tecnologías para un estudio más detallado, las tecnologías no seleccionadas se descartaron en tanto se menciona que tiene alto potencial de formación de subproductos como dioxinas.

Tabla 2

Tecnologías reductivas para eliminación de COP

Tecnología	Nombre	Ventajas	Desventajas
Ball	Dehalogenación	Muy bajo riesgo de	Ruido y vibración.
Milling	mecanoquímica	formación de nuevos	Relativamente largos
	Dehalogenación	contaminantes como	tiempos de reacción.
	por reacción	dioxinas, debido al	Requerimientos Eléctricos
	mecanoquímica	ambiente reductivo a bajas	Altos.
		temperaturas.	Se limita a desechos sólidos,
		Bajo riesgo de liberación de	secos y de baja
		contaminantes, por la buena	concentración de COP.
		contención. El proceso	
		puede ser fácilmente parado	
		en un período de tiempo	
		corto.	
		Seguridad alta debido a las	
		condiciones del proceso,	
		ausencia de reacciones	

Tecnología	Nombre	Ventajas	Desventajas
		fuertes que puedan salirse de control Se producen bajas emisiones gaseosas.	
BCD	Descomposición catalítica básica	Tecnología robusta, de buena contención y ambientalmente seguro, no involucra procesos de oxidación que conduzcan a formación de PCDD/F. Conceptos móviles y disponibilidad a diferentes escalas para proyectos en campo, evitando el transporte de los residuos. Abarca un amplio rango de residuos, incluyendo PCB, dioxinas cloradas, pesticidas en suelo, soluciones orgánicas, residuos acuosos, etc.. Tecnología de larga trayectoria en diferentes países.	Limitada por altos contenidos de agua, arcilla, otros compuestos orgánicos y acidez alta. Sin embargo, los costos son altos para tratamiento de residuos de soluciones orgánicas y acuosas. No es costo-efectiva para altos volúmenes de suelos contaminados. Deben disponerse las sales, los residuos carbonáceos, orgánicos sólidos, aceites usados y filtros de carbón. Tales residuos pueden contener hidrocarburos clorados e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Proceso complejo y de trabajo arduo, se requiere personal entrenado. Altas temperaturas y líquidos inflamables que pueden ser peligro de ignición, aunque

Tecnología	Nombre	Ventajas	Desventajas
			el riesgo disminuye con la escala de la planta.
CerOX	Oxidación electroquímica mediada por Ce	Bajo potencial de formación de dioxinas. Condiciones de operaciones poco exigentes: temperatura inferior a 100 °C y presión atmosférica. Puede tratar variedad de desechos, incluyendo radioactivos de bajo nivel, fármacos, biotecnológicos y desechos de industrias energéticas. Unidades compactas, fáciles de mover e instalar.	Existe aún incertidumbre sobre el tratamiento sobre COP, ya que no hay experiencias comerciales a gran escala para desechos de COP. Obstrucción de la membrana catalítica por las remanentes de partículas sólidas presentes en el electrolito, por ejemplo después del tratamiento de orgánicos que contengan materia inorgánica. La tecnología no es apropiada para desechos con alta concentración de COP, debido a su baja solubilidad en agua. Alto requerimiento energético, que no se justifica en caso de tratamiento de desechos con bajo contenido de COP.
GeoMelt		Unidades fácilmente transportadas al sitio de tratamiento.	Necesidad de disponer grandes volúmenes de escoria vitrificada.

Tecnología	Nombre	Ventajas	Desventajas
		Bajo costo. Operación simple, no requiere otros reactivos/materiales además del suelo. El producto vitrificado del ICV es fácilmente transportado y contenido y puede ser re usado o dispuesto después del tratamiento. La eficiencia no depende mucho del tipo de desecho. Capaz de procesar simultáneamente mezclas de material orgánico, inorgánico y radioactivo. El proceso se puede ajustar a grandes cargas de escombros, minimizando la necesidad de operaciones de reducción de tamaño y manejo de sólidos.	Su uso se limita a suelos, no se pueden procesar grandes cantidades de químicos que no estén mezclados con suelos. No aplica para suelo húmedo, requiere una unidad de secado. No es segura o efectiva para tratamiento de desechos volátiles. Requerimientos eléctricos altos. Formación de dioxinas y furanos muy probable. Se necesita un tratamiento de gas muy eficiente. No existen suficientes datos para probar la factibilidad económica de la aplicación en COP, especialmente en altas concentraciones. Eficiencia de eliminación relativamente baja.
GPCR	Reducción química en fase gaseosa	Eficiencias de eliminación altas y en general bajo impacto ambiental Historia de operación comercial alta y bien	El uso de hidrogeno requiere seguridad tanto ara transporte como para manejo. El licor del <i>scruber</i> cáustico

Tecnología	Nombre	Ventajas	Desventajas
		documentada, influyendo aplicación en COP. Cantidades de residuos producidos relativamente bajas. Gases producidos pueden ser reusados. Puede manejar prácticamente cualquier tipo de residuos. Puede adaptarse a cualquier escala, transportarse con facilidad.	necesita ser tratado y dispuesto. Consumo de energía, ya que el desecho necesita ser evaporado y calentado a altas temperaturas. El proceso puede no ser costo-efectivo para desechos con baja concentración o en operaciones a pequeña escala.
HydroDec	hidrodecloración	Por su naturaleza, el proceso excluye el riesgo de formación de dioxinas y furanos. Bajas emisiones (alta contención), la reacción primaria ocurre en un ciclo cerrado. El proceso permite reusar el material tratado (PCB). La tecnología catalítica es susceptible de mejora. Alto DE demostrado.	Limitado a usarse en líquidos y bajas concentraciones de COP (residuos en estado sólido requieren dilución en un solvente orgánico). Costo alto, especialmente para COP diferentes a los PCB. El uso de hidrógeno gaseosos requiere controles y seguros adecuados para evitar la formación de mezclas explosivas de aire e hidrógeno. Los catalizadores se pueden envenenar, especialmente si

Tecnología	Nombre	Ventajas	Desventajas
			los residuos tienen impurezas. No existe registro de una operación a gran escala.
SET	Tecnología de solvatación electrónica	Proceso reductivo no térmico, no hay riesgo de formación de dioxinas. Sistemas cerrados - bajas emisiones equipos modulares y escalables Amplio rango de desechos tratables Costo relativamente bajo Requerimientos eléctricos medios -bajos.	Uso de sodio y amonio altamente reactivos y tóxicos. No se puede aplicar a desechos acuosos o húmedos. Uso de presiones elevadas, riesgo de emisiones de amoniaco y otros componentes. La solución es altamente corrosiva, lo que puede impactar la estructura del reactor y otros componentes. Se puede formar aminas tóxicas. Los residuos sólidos y de sales requieren disposición.
SR	Reducción con sodio	Equipos de operación simple y portable Ambiente reductivo y baja temperatura previenen la formación de dioxinas. Muy pocas emisiones. Bajo costo.	Limitado a PCB y desechos orgánicos líquidos. Puede tratar eficientemente sólo soluciones disueltas de COP tal que se alcance un alto DE. El desecho debe ser secado

Tecnología	Nombre	Ventajas	Desventajas
		Los PCB tratados pueden reusarse. Tecnología desarrollada, disponible en diferentes configuraciones en el mercado.	El sodio metálico reacciona violentamente con el agua y otras sustancias para producir hidrogeno gaseoso explosivo, deben tenerse precauciones de seguridad para el manejo del sodio durante el almacenamiento, transporte y operación del proceso.

Nota: Adaptado de Zinoviev et al., (2007)

2.2 Aguas

Un proceso de tratamiento convencional de agua consta generalmente de tratamientos preliminares, primarios, secundarios y terciarios. En el tratamiento preliminar se remueven los sólidos y materiales de gran tamaño, generalmente consta de cribado, eliminación de arena y en algunos casos disminución de tamaño de partícula.

En el tratamiento primario se busca la remoción de los sólidos orgánicos e inorgánicos sedimentables por medio de floculación y sedimentación usando agentes coagulantes y floculantes; en este proceso también se elimina el material flotante. Durante este tratamiento se elimina entre el 25 al 50 % de la demanda bioquímica de oxígeno DBO₅, hasta el 70 % de sólidos suspendidos totales y alrededor de un 65 % de grasas y aceites; adicionalmente, también hay remoción de nitrógeno y fósforo orgánicos, además de metales pesados asociados a los sólidos (Pescod, 1992).

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES

En el tratamiento secundario se retiran los sólidos suspendidos y material orgánico remanente, en general, en esta etapa se elimina materia orgánica disuelta o coloidal susceptible de biodegradación por medio de microorganismos aeróbicos, produciéndose más microorganismos y elevando la relación de compuestos inorgánicos.

El tratamiento terciario se emplea para contaminantes específicos que no se pueden remover mediante el tratamiento secundario y estos deben ser removidos, como nitrógeno, fósforo, sólidos suspendidos adicionales, compuestos orgánicos refractarios, metales pesados y sólidos disueltos, entre otros.

El paso final es la desinfección, que usualmente se logra con la inyección de una solución de cloro.

Los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales no son suficientes para una remoción adecuada de COP, y aunque varios procesos físicos, químicos y biológicos se han investigado aplicados al tratamiento de agua residual con COP, muchos presentan desventajas y no se pueden implementar a gran escala, tal es el caso de la precipitación, el lodo formado contiene sustancias peligrosas; y en la adsorción, dado que no hay destrucción del contaminante, el adsorbente debe ser regenerado. Las tecnologías de membrana como la ósmosis inversa, la nanofiltración y la ultrafiltración han sido usadas también, sin embargo, además de ser costosas, por su naturaleza puramente física, no resultan en una remoción completa del contaminante, de manera similar a los tratamientos biológicos aerobios y anaerobios (Gaur *et al.*, 2018).

Las tecnologías de tratamiento para contaminantes orgánicos persistentes usualmente también eliminan CE, sin embargo, una característica diferente de los CE es que pueden

considerarse contaminantes desde concentraciones muy bajas o aún no se ha determinado una concentración límite de referencia; por lo tanto, los objetivos de remediación y con estos las eficiencias de remediación no se pueden definir con exactitud para ningún proceso. Sin embargo, es posible estimar la remoción de estos contaminantes mediante el análisis de carbono orgánico total (COT).

3. Tecnologías No Convencionales

Una característica que comparten todos los contaminantes de interés emergente es la resistencia a las tecnologías convencionales de tratamiento, tanto para aguas como en suelo. En aguas, estos contaminantes no se ven afectados significativamente por los procesos de tratamiento de aguas residuales, o incluso las de potabilización de aguas; en suelos y residuos sucede similarmente, ya que estos usualmente se disponen en celdas de seguridad o son incinerados.

3.1 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada refieren a la remoción de contaminantes orgánicos y Materia Orgánica Natural (MON) mediante la combinación de oxidantes, principalmente ozono (O_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), con diferentes catalizadores o radiación (UV, luz solar o artificial) (Sillanpää *et al.*, 2018). La eficiencia a condiciones ambientales está determinada por la generación de radicales hidroxilo ($OH^\bullet$), especies bastante reactivas que reaccionan de manera no selectiva con moléculas orgánicas; estos pueden ser generados bien sea por fotólisis, ozono, peróxido de hidrógeno o irradiación (Glaze *et al.*, 1987; Sillanpää & Matilainen, 2015).

3.1.1 Ozonación

El ozono (O_3) es un oxidante fuerte que es frecuentemente usado en la desinfección de agua y agua residual mediante oxidación (Sillanpää *et al.*, 2018). Cuando el ozono se genera a un pH alto se combina el ozono con peróxido de hidrógeno, se forman radicales OH por la descomposición desde la molécula de O_3 en medio acuoso (Glaze *et al.*, 1987). El ozono reacciona directamente de manera molecular o indirectamente por la formación de oxidantes secundarios (Malik *et al.*, 2020).

Ormad *et al.*, (1997) estudió la degradación de monoclorobenceno, 1,2,4-TCB, Tetradifon y diclorobenzofenona por medio de O_3 y el sistema O_3/H_2O_2 ; para tal efecto se realizó un experimento a escala de laboratorio en un reactor cerrado de 4 l, tiempo de tratamiento de 60 minutos y una dosificación de O_3 de 0-1,5 g O_3 /l. El tetradifon y la diclorobenzofenona fueron completamente oxidados; sin embargo, en general, la mineralización fue muy limitada a bajas dosis de O_3 . En el caso del DDT (diclorodifeniltricloroetano) se formaron subproductos de ozonación que no se degradaron por completo, en contraste el tetradifon y la diclorobenzofenona se oxidaron por completo en el sistema O_3/H_2O_2 .

Por su parte Sona *et al.*, (2006), estudiaron la degradación de contaminantes de interés emergente (sulfametoxazol, ipromida, MTBE -*methyl tertiary butyl ether*- y TAME -*terciary amine methyl ether*-) por medio de un proceso híbrido de ozonación con rayos UV y H_2O_2 , con el objeto de mejorar la remoción obtenida al usar ozonación únicamente. La tecnología más eficiente para la remoción de estos compuestos fue la combinación de ozonación con UV; por otro lado, el uso de H_2O_2 no mejoró la eficiencia en forma significativa. Adicionalmente, se identificó la generación de subproductos de oxidación potencialmente cancerígenos en el caso de la descomposición del MTBE y TAME.

Figura 11

```

graph TD
    A[Procesos de ozonación híbridos] --- B[Ozonación nano catalizada]
    A --- C[O3/UV]
    A --- D[Ozonación catalítica]
    A --- E[O3/H2O]
    A --- F[O3/EC]
    D --- G[Homogénea]
    D --- H[Heterogénea]
    H --- I[Óxidos metálicos]
    H --- J[Carbón activado]
    H --- K[Metales en soportes]
    H --- L[Fotocatalización]
  
```

El uso de sistemas híbridos de ozonación acoplados a otras tecnologías ofrece una remoción efectiva de contaminantes en amplios rangos de condiciones de operación, sin embargo, las técnicas no son económicamente viables cuando se busca tratar grandes volúmenes de agua

(Malik *et al.*, 2020). En la tabla 3 se muestran algunos casos de aplicación de ozonación para remoción de contaminantes persistentes en aguas industriales.

Tabla 3

Aplicación de ozonación a diferentes aguas industriales

Tipo de contaminante	Condiciones experimentales	Desempeño
Agua residual biológica-mente tratada de una planta textil	Flujo de alimentación = 5 m ³ /h Dosis de ozono = 35 mg/L COD=147,7 mg/L Temperatura =35,5 °C - 45°C Tiempo de reacción =1,27 h pH= 7,4 - 7,9 r _{ox} = 0,0472	Remoción de 50 % del color con dosis de 10 mg O ₃ /L
Agua residual con colorante (Sirius Blue SBRR)	Solución de color = 2000 mL concentración = 400 mg/L Tasa de flujo O ₃ - aire = 120 L/h (4,21 mg/L a 24,03 mg/L) Temperatura =20 °C Tiempo de reacción = 26 min pH= 8,0 r _{ox} = 0,03	90.58 % de remoción de color
17β-estradiol y bisfenol A en medio acuoso	Volumen de muestra = 250 mL Concentraciones iniciales E ₂ =0,40 mM pH E ₂ = 6,25 ± 0,05 pH BPA =5,25 ± 0,05 Temperatura = 20°C Tiempo de reacción = 80 min r _{ox} = 0,016	Conversión completa de E ₂ , para la cantidad de O ₃ aplicada de 15,78E-3 durante 55 min. La remoción completa de BPA se logró con 18,67E-3 mmol/min durante 80 min.
Colorante de antraquinona (Azul reactivo 19)	Volumen de muestra = 1L Concentración inicial =200 mg/L Dosis de ozono = 25 mg/L Temperatura = 25 °C Tiempo de reacción = 18 min	100 % de remoción de color

Tipo de contaminante	Condiciones experimentales	Desempeño
	pH = neutro $r_{OX} = 0,125$	
agua residual textil de tri-cromo	Volumen de muestra = 500 mL Dosis de ozono = 7 mg/min (naranja reactivo 96: 1 mL/L, Azul reactivo 49: 0,5 g/L y reactivo 0,5 g/L) Temperatura = 20°C Tiempo de reacción = 50 min pH = 7,0 $r_{OX} = 0,7$	Remoción completa de color
Agua residual concentrada de nanofiltración de industria de papel	Volumen de muestra = 1 L Dosis de ozono = 1100 mg/L COD = 1312 mg/L Temperatura = 20°C Tiempo de reacción = 5 - 10 min pH = 7,9 $r_{OX} = 0,834$	Reducción del 20 % del DQO como remoción de turbidez superior al 50 % junto con color y lignina.
Solución acuosa con fenol	Volumen de muestra = 2 L Concentraciones de fenol: 25, 50, 75 y 100 mg/L Concentraciones de ozono: 2, 4 y 6 g/Lh Tiempo de reacción = 2 h Temperatura = 20 °C pH = 9,0 $r_{OX} = 30$	El ataque inicial de la molécula de ozono produce inicialmente la formación de sub-productos. La degradación del fenol se incrementa con el aumento de la concentración de O ₄ especialmente para las concentraciones de 50 mg/L y 75 mg/L- Algunos compuestos orgánicos como el catecol, hidroquinona, p-benzoquinona pueden ser oxidados completamente con ozono hacia CO ₂ y H ₂ O, pero la destrucción de algunos compuestos orgánicos requiere un tiempo de ozonación largo y dosis altas.
Agua residual con colorantes	Volumen de muestra = 1 L Dosis de ozono = 34,08 mg/L	La tasa de DBO ₅ /DQO incrementó de 0,102 a 0,406. La DQO y el color del

Tipo de contaminante	Condiciones experimentales	Desempeño
azo reactivo brillante rojo X-3B	COD inicial = 400 mg/L Temperatura = 20°C - 25 °C Tiempo de reacción = 120 min pH = 11,0 r _{ox} = 0,085	efluente fueron inferiores a 40 mg/L y 20 unidades Pt-Co- La eficiencia de decoloración promedio y remoción fue de 97 % y 90 % respectivamente
Agua residual de producción de vino	Volumen de muestra = 9 L Dosis de ozono = 100,1 mg/min COD inicial = 4650 mg/L Tiempo de reacción = 180 min pH = 4,0 r _{ox} = 0,43	12 % de remoción de DQO

Nota: tomado de Malik *et al.*, (2020)

3.1.2 Procesos Fenton

El proceso Fenton convencional involucra la combinación de peróxido de hidrógeno con un catión de hierro como catalizador; en solución acuosa, el reactivo de Fenton (H₂O₂, con Fe²⁺ o Fe³⁺) genera radicales hidroxilo mediante la reacción de Fenton (Ecuación (1)) o la reacción en la Ecuación 2. La optimización de las condiciones de reacción puede conducir a una mineralización completa de la materia orgánica (Moncayo-Lasso *et al.*, 2008).



Tabla 4

Remoción de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos mediante oxidación de Fenton

Fuente; concentración; % C orgánico	(H₂O₂:Fe²⁺) ;(H₂O₂: suelo)	Concen- tración H₂O₂	pH; Temperatura (°C); tiempo; tratamiento	% de re- moción
Carbón; 1000 mg/kg HAP; 2,32 -24,28	1%:10 mM; N. A	0,33	3; ambiente; 336 h; agi- tación	0 - 85
Creosota; 0,5 - 657 mg/kg HAP; N. A	10 mol: 1 mol; 0,043- 0,172:1 w/w	N. A	1,5 - 4,5; 30:0,5; reactor de teflón oscuridad	> 99,8
Creosota; 75 - 1600 mg/kg HAP; N. A	1107 mol: 1 mol; 2:1 v/w	N. A	nad; 25:24; baño rotato- rio 175 rpm oscuridad	72 - 93

Nota: tomado de Venny et al., (2012)

Cuando el proceso se modifica de tal forma que el Fe³⁺ se convierte en Fe²⁺ por fotólisis, se produce lo que se le llama reacción foto-Fenton como se muestra en la siguiente ecuación (Nguyen *et al.*, 2020).



La reacción se puede llevar a cabo también por diferencia de potencial, proceso conocido como electro-Fenton, donde los cationes Fe²⁺ se generan por reducción eléctrica del Fe³⁺, como se muestra en la reacción.



Aunque los procesos Fenton tienen altas eficiencias y reacciones no selectivas, una de las principales desventajas es la condición ácida requerida para la reacción, ya que tanto para Fenton homogéneo, electro-Fenton y foto-Fenton se necesita un pH entre 2 y 4 (Nguyen *et al.*, 2020). Adicionalmente se producen lodos de hierro que necesitan ser tratados, lo que incrementa notablemente los costos de operación.

Tabla 5

Remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos mediante tecnologías Fenton + biorremediación

Tecnología	Fuente; concentración mg/kg	Condiciones de tratamiento	% de remoción
Oxidación Fenton-like y atenuación natural	arena y turba; 1419,5 -2370,5 mg/kg HAP	Incubación aeróbica (4 - 8 semanas) sin agitación 20°C en oscuridad. Sin ajustes de pH luego de la oxidación	Incremento al 94 % con oxidación + atenuación
Fenton convencional + biorremediación aeróbica	creosota arenosa - suelo contaminado con combustible; 1203 mg/kg HAP	Oxidación fenton ($H_2O_2:Fe^{2+}$ 10,20,40-60:1) 0,5 h luego secuencia aeróbica escala bench proceso batch	70 % con un incremento de 30 % gracias a la biodegradación
Electrofenton en celda electrocinética	Caolinita con hierro; 500 mg/kg HAP	ánodo y cátodo: 10 % H_2O_2 , 5981 mg/kg Fe; 0,1 M $NaSO_4$; pH 3,5; gradiente 3 V/cm; 14 días	99%

Nota: tomado de Venny et al., (2012)

3.2 Nanotecnologías

El uso de nanomateriales para el tratamiento de agua está limitado actualmente a su exploración como absorbentes (Tofighy & Mohammadi, 2011), medios filtrantes (Brady-Estévez et al., 2008), desinfectantes (Dankovich & Gray, 2011; Li et al., 2008; Musico et al., 2014); y agentes reactivos (Chen et al., 2003; Crane & Scott, 2012). Aunque estos procesos presentan un potencial para operaciones a gran escala, no habido un progreso notable en comparación con otras aplicaciones de la nanotecnología (Adeleye *et al.*, 2016).

3.2.1 Andamios metal-orgánicos MOFs

Los andamios organometálicos MOFs son una nueva clase de materiales porosos, también denominados polímeros de coordinación porosos, que se componen de iones metálicos y ligandos orgánicos. Debido a su gran estructura, alta cristalinidad, porosidad permanente, área superficial y tamaño de poro variables, los MOF han mostrado un gran potencial para su aplicación en diversos campos, incluyendo separación y absorción de gases, catálisis, luminiscencia, biomedicina, conductividad protónica, sensores, entre otras (Dadan *et al.*, 2019). En comparación con los materiales porosos tradicionales como las zeolitas, arcillas o sílica mesoporosa, los catalizadores de MOFs muestran ventajas sobresalientes: diversidad estructural y componentes ajustables, estructuras bien definidas que permiten definir las reacciones a nivel molecular, ambientes porosos mutables (hidrofílico, hidrofóbico) y sinergia catalítica.

Los materiales porosos son potenciales candidatos para la remoción por absorción de varios COP en agua. La aplicación de materiales convencionales como materiales carbonados, zeolitas, aluminosilicatos, materiales mesoporosos, etc., se ve limitado por bajas áreas superficiales, funcionalidades confinadas y no son flexibles a ser modificadas. Por otro lado los MOFs, son promisorios ya que son muy porosos, tienen gran área superficial, geometría de poro adaptable, y son estructuras fácilmente ajustables (Z. Zhao *et al.*, 2011).

Tabla 6

Desempeños de absorción de MOF para algunos COP

Analito	MOF	Concentración (mg/L)	Qm (mg/kg) /Eficiencia (%)
Naranja de metilo	MIL-101(Cr)	50	114
Azul de metileno	NH ₂ -MIL101(Al)	40	762

Analito	MOF	Concentración (mg/L)	Qm (mg/kg) /Eficiencia (%)
Uranina	MIL-101(Cr)	75,3	126,9
Ácido ftálico	ZIF 8	100	654
Glifosato	UiO-67 (Zr)	5,4 - 72	540
Fenol	CNT@MIL-68 (Al)	1000	117
Bisfenol A	MIL-53(Cr)	5 - 80	421
BPA			
P-NITROFE-NOL	NH2-MIL-101(Al)	100 - 1000	192,7
Nitrofurazona	zR6o4(oh)8(h2o)4(CTTA)8/3 (but-12)	100-1600	N. A
Tetraciclina	In2S3@MIL-125(Ti)	46	119,2

Nota: Adaptado de Pi *et al.*, (2018)

3.3 Tecnologías electrocinéticas EKSR

En la remediación electrocinética, un campo eléctrico se aplica directamente sobre el suelo contaminado usando electrodos bajo la superficie. Esta corriente inicia simultáneamente otros procesos químicos (calentamiento, cambios en la viscosidad, etc.), electroquímicos (oxidación y reducción del agua, etc.), químicos (intercambio iónico, disolución de precipitados, etc.) y electrocinéticos (electroósmosis, electromigración, electroforesis, etc.). Con un cambio significativo en el suelo (Rodrigo *et al.*, 2014) esta tecnología ha demostrado también ser efectiva en la remoción de CE (Guedes & Ribeiro, 2014) y es factible en su aplicabilidad a mayores escalas que las de laboratorio (López-Vizcaino *et al.*, 2019).

En la siguiente tabla se muestran los resultados de algunos arreglos de lavado electrocinético con otras tecnologías y las eficiencias de remoción logradas. El uso de secuencias

de diferentes tecnologías presenta porcentajes de remoción significativamente más altos respecto del uso de una única tecnología.

Tabla 7

Tecnologías electrocinéticas para la eliminación de pesticidas en suelo

Contaminante/tipo de suelo/rango de concentración	Tecnología	Condiciones de operación	Máxima eficiencia reportada
2,4 D (ácido 2,4 diclorofenoxiacético) / limo franco arcilloso	Lavado electrocinético + biorremediación	Dimensiones del reactor: 22x7x4 cm ³ / ánodo de fieltro de carbono/cátodo de acero inoxidable/0,5 M Na ₂ HPO ₄ (ácido nítrico adicionado al cátodo/	87%
HCB/caolín enriquecido/no disponible	Lavado electrocinético asistido con β-CD/Fenton	Escala laboratorio (dimensiones del reactor: 28x22x10 cm ³)/solución de lavado 1% β -CD y sulfato ferroso/15% peróxido de hidrógeno/electrodos de aleación titanio-platino/15 días/30 V	64%
HCB/caolín enriquecido/100-500 mg*kg⁻¹	Lavado electrocinético + ultrasonido	Columna de suelos: 20 cm longitud y 10 cm de diámetro/electrodos de titanio/solución anolítica: 0,01 M NaOH o 0,01 M Na ₂ CO ₃ /30 V/Máxima	74%

Contaminante/tipo de suelo/rango de concentración	Tecnología	Condiciones de operación	Máxima eficiencia reportada
		potencia del procesador ultrasónico: 200 W	
PCP/caolín enriquecido/100 mg*kg ⁻¹	lavado electrocinético	Escala laboratorio, dimensiones de la columna: 13,5 cm longitud, 3,8 cm de diámetro/electrodos de grafito/solución n electrolítica: 0,006 M NaHCO ₃ +0,002 M CaCl ₂ +0,001 M MgCl ₂ /2V cm ⁻¹	Decloración de PCP de 58 a 78 %; 70-81 % de PCP removido del suelo

Nota: Adaptado de Rodrigo et al.,(2014)

Se logran mayores eficiencias cuando se usan dos o más tecnologías en secuencia para la remoción de un contaminante; en este caso las mayores eficiencias fueron reportadas para el acople de lavado electrocinético y biorremediación, el cual alcanzó una eficiencia de remoción de 87 % de 2,4 D (ácido 2,4 diclorofenoxiacético).

3.4 Biorremediación

La biorremediación es una técnica que usa organismos vivos para remover o neutralizar contaminantes. La biorremediación se define como el proceso mediante el cual, bajo condiciones controladas, organismos vivos, principalmente microorganismos, son usados para degradar biológicamente la contaminación e hacia un estado inocuo a niveles de contaminación considerados aceptables. Normalmente se usan bacterias, hongos o plantas, dependiendo del organismo usado la remediación biológica puede ser fitorremediación (plantas) y micorremediación cuando se usa un hongo (Vijaya Kumar, 2017).

3.4.1 Métodos microbiológicos

Debido a la versatilidad y diversidad de los microorganismos en diferentes condiciones, el uso de estos en biorremediación se ha incrementado e investigado más en años recientes, se ha demostrado que es posible remover efectivamente contaminantes como metales pesados, hidrocarburos, polímeros, gases de efecto invernadero, entre otros (Das & Dash, 2014).

Los microorganismos tienen un papel clave en la regulación de ciclos biogeoquímicos, y sobreviven a condiciones extremas como temperaturas bajo cero, acidez y altas presiones (Seigle-Murandi *et al.*, 1996); son responsables de la fijación del carbono, nitrógeno y los metabolismos del azufre y el metano (Das *et al.*, 2006).

El éxito de la remediación microbiológica se atribuye a tres mecanismos comunes que son la bioaumentación, la bioestimulación y la bioventilación (Lim *et al.*, 2016).

Bioaumentación. La bioaumentación se define como la mejora del desempeño de las poblaciones de microorganismos a través de la adición de bacterias genéticamente modificadas con actividades catabólicas específicas, cepas bacterianas aisladas o enriquecimiento del consorcio

para incrementar la tasa de degradación (Abdulsalam & Omale, 2009); esto es, una fuente externa de bacterias degradadoras es añadida a la población microbiana existente para estimular la tasa de degradación (Boopathy, 2000).

Tabla 8

Remediación de algunos COP por medio de bioaumentación

Contaminante	Cepa microbiana	Desempeño
Glifosato	<i>Comamonas odonto-termitis</i> P2	90 % tras 10 h de reacción
Acetamiprida	<i>Fusarium</i> CS-3	99,6 % (50 mg/L) en 96 h
Clorprofam	<i>Bacillus licheniformis</i> NKC-1	100 % en 144 h
2-cloro-4-nitrofenol	<i>Cupriavidus</i> CNP-8	100 % (3,2 mM) en 24 h
Metil paration	<i>Burkholderia zhejiangensis</i> CEIB	100%
S4-		

Nota: tomado de Mishra *et al.*, (2020)

Bioestimulación. La bioestimulación involucra el ajuste de parámetros ambientales tales como nutrientes limitantes en fertilizantes de liberación lenta, biosurfactantes y biopolímeros (Prince *et al.*, 2003), que pudieran estimular la tasa de degradación de los microorganismos del sitio afectado.

Tabla 9

Nutrientes usados en bioestimulación para remediar COP

Nutrientes	Contaminantes
estiércol y residuos animales	Atrazina y alaclor
lodo activado	Atrazina y simazina
residuos de plantas, semillas	Alclor, metoalclor, atrazina y trifluralin

Nutrientes	Contaminantes
Celulosa, paja, compost	Atrazina
Harina de maíz, rai-grás, arena avícola	Cianazina y fluometuron
estiércol de vacas lecheras	Atrazina
Paja de maíz	Metabentiazuron
Nitrato de amonio, nitrato de potasio y fosfato de amonio	Atrazina
Fósforo	2,5 di cloro benzonitrilo y atrazina
Nitrato de amonio, nitrato de potasio y fosfato de amonio	R-mecoprop
Nitrato y fósforo	Isoproturon
Caldo de soya	Diclofop
Manitol	Atrazina
Demanda mínima de nutrientes (aminoácidos, glucosa y fosfato)	Ácido 2,4 dicloro fenoxiacético, ácido metilclorofenoxi-propionico

Nota: tomado de Goswami et al., (2018)

Bioventilación. El *bioventing* refiere a la adición de oxígeno a los sólidos con el objetivo de estimular el crecimiento de los microorganismos. La presencia de oxígeno es necesaria para generar condiciones aeróbicas para los microorganismos, ya que dichas condiciones mejoran el metabolismo de la materia orgánica y generar más energía (Lim *et al.*, 2016).

3.4.2 Fitorremediación

La fitorremediación, también conocida como biorremediación asistida por plantas, es un método de remediación de suelo removiendo contaminantes usando plantas y sus raíces, transformando, trasladando, encapsulando, extrayendo o degradando los contaminantes presentes en sedimento, suelo, agua subterránea, agua superficial e incluso el aire (Chigbo & Batty, 2014; Samardjieva *et al.*, 2014; Susarla *et al.*, 2002). La presencia de plantas promueve la degradación de contaminantes debido a la presencia de enzimas en la raíz que pueden alterar y degradar químicamente los contaminantes (Merkl *et al.*, 2005).

Tabla 10

Eliminación de COP mediante fitorremediación

Contaminante	Planta	Mecanismo	Lugar
Lindano	<i>Brassica napus</i>	Absorción/translocación	Brote
	<i>Zea mays</i>		
	<i>Coffea liberica</i>	Absorción	Raíz
Hexaclorobenceno	<i>Picea abies</i>	Translocación	Espinas
	<i>Oryza sativa</i>		Todas partes
Dieldrin	<i>Glycine soja</i>	Translocación	Brotes
	<i>Rhizophora mangle</i>		
	<i>Lolium perenne</i>	Absorción	
Endrin, Heptacloro	<i>Glycine max</i>	Translocación	Brotes
DDT	<i>Vigna unguiculata</i>	Absorción y translocación	Brotes
	<i>Phragmites australis, Oryza sativa</i>		
		Absorción	Raíz

Contaminante	Planta	Mecanismo	Lugar
	<i>Lolium perenne</i> <i>Lpomoea batatas</i>		
Heptacloro epóxido	<i>Forage crops</i>	Translocación	Brotes
T-clordano	<i>Forage crops</i>	Translocación	Brotes
DDE	<i>Lolium perenne</i> <i>Phaseolus coccineus</i> <i>Cucurbita pepo</i>	Absorción	Raíz
Clordano	<i>Daucus carota</i> , <i>Beta vulgaris</i> , <i>Solanum tuberosum</i> <i>Spinacia oleracea</i> , <i>Lactuca sativa</i> , <i>Cucurbita andreana</i> , <i>Taraxacum</i>	Absorción	Raíz
2,2-Bis(p-clorofenil)-1,1 dicloroetileno	<i>Cucurbita andreana</i> , <i>Cucurbita pepo</i>	Translocación	Brote
PCB	<i>Phragmites australis</i> , <i>Oryza sativa</i>	Absorción/translocación	Brote
Eteres de bifenilo polibromados	<i>Nicotiana tabacum</i> , <i>Solanaceae</i>	Translocación	Brote
Aldrin	<i>Ipomoea batatas</i>	Absorción	Raíz
Organocloruro	<i>Ipomoea batatas</i> , <i>Colocasia esculenta</i> , <i>Ipomoea batata</i>	Acumulación	Raíz

Nota: tomado de Arslan et al., (2017)

Fitoestabilización. En la fitoestabilización, la zona de raíz actúa como un estabilizador para inmovilizar la contaminación en suelo, así previniendo que los contaminantes en el suelo migren a través de él por la erosión, lixiviación o dispersión. Un sistema extenso de raíces es requerido para la fitoestabilización ya que la absorción y la acumulación de hidrocarburos ocurre en la zona de la raíz, la membrana (Germida *et al.*, 2002).

Fitovolatilización. Ocurre a través de la absorción de contaminantes por medio de las raíces de la planta, la metabolización y transporte a través de la planta en diferentes formas y finalmente la volatilización desde las superficies de la planta; este método es sólo apropiado para componentes volátiles.

Rizodegradación. Se define como la degradación del suelo a través de actividad microbiana mejorada en la zona de la rizosfera del suelo, que tiene aproximadamente un grosor de 1 a 5 mm desde la superficie. Los microorganismos favorecen la planta proporcionando las vitaminas aminoácidos y citoquininas necesarias para incrementar el crecimiento de la planta, mientras que las raíces de la planta proveen un hábitat para los microorganismos degradadores (Germida *et al.*, 2002).

3.4.3 **Micorremediación.**

Los hongos son organismos con características morfológicas, fisiológicas y genéticas muy particulares. Se encuentran de manera ubicua y son capaces de colonizar ambientes naturales (suelo, aire, agua). Debido a sus características de adaptación, los hongos han desarrollado propiedades biorremediadoras únicas; prácticamente todos los compuestos orgánicos naturales son degradados por uno o más tipos de hongos por medio de la producción de enzimas como amilasas, lipasas y proteasas, que les permiten usar sustratos tales como almidones, grasas y proteínas; otras

especies usan pectina, celulosas y hemicelulosas como fuentes de carbono. Algunos pueden degradar polímeros naturales complejos que son resistentes a ataque bacteriano como la queratina, quitina y lignina (Vijaya Kumar, 2017). De acuerdo el tipo de biodegradación, la micorremediación se pueden clasificar como:

- Degradación fúngica lignolítica.
- Biosorción fúngica del suelo.
- Degradación fúngica micorrícica.

Degradación fúngica lignolítica. Los hongos de la pudrición blanca son un grupo ecofisiológico que incluye los basidiomicetos, los cuales son organismos capaces de una despolimerización y mineralización amplia de la lignina. Estos hongos producen una o más enzimas lignolíticas con baja especificidad al sustrato, lo que les permite degradar un amplio rango de xenobióticos. Su superioridad sobre las bacterias se atribuye a la naturaleza extracelular de las enzimas (Cabana *et al.*, 2007).

Tabla 11

Inóculos fúngicos usados para eliminación de COP

Contaminante	Inóculo fúngico
Alaclor	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>
Atrazina	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>
Benomil	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>
Cresol	<i>Rhodotolura aurantiaca</i>

Contaminante	Inóculo fúngico
Dibenzodioxina	<i>Pleurotus florida</i>
	<i>P. chrysosporium</i>
	<i>Dichomitus squalens</i>
HAP	<i>P. chrysosporium</i>
	<i>Phanerochaete sordida</i>
	<i>Pleurotus ostreatus</i>
	<i>Trametes versicolor</i>
	<i>Trametes hirsutus</i>
	<i>Keuhneromyces mutabilis</i>
Pentaclorofenol	<i>Agrocybe aegerita</i>
	<i>P. chrysosporium</i>
	<i>P. sordida</i>
	<i>Lentinula edodes</i>
	<i>T. versicolor</i>
Trinitrotolueno	<i>P. ostreatus</i>
	<i>Pleurotus pulmonarius</i>
Ácido 2,4,5 tricloro-fenoxiacético	<i>P. chrysosporium</i>
	<i>P. chrysosporium</i>

Nota: tomado de Peralta et al., (2017)

4. Conclusiones

- Se identificaron y describieron los contaminantes orgánicos persistentes originalmente mencionados en la Convención de Estocolmo.
- Se identificaron y describieron las características físicas y químicas de los contaminantes orgánicos persistentes y los contaminantes de interés emergente.

- Se identificaron aspectos como mineralización, eficiencia de remoción, costo y factibilidad a gran escala para evaluar las tecnologías no convencionales para eliminación de COP y CE.
- Se observó que ninguna tecnología puede por sí sola alcanzar una mineralización completa de los contaminantes, por otro lado, las tecnologías asistidas por ultrasonido y electricidad resultaron ser mucho más costosas en términos de costos de operación que las tecnologías convencionales y las biológicas.
- Se han realizado pocos estudios para evaluar la factibilidad económica a gran escala de las tecnologías no convencionales estudiadas, menos se han estudiado a gran escala el acople de diferentes tecnologías en secuencia.
- Para el desarrollo de tecnologías más efectivas Se requiere una investigación de las diferentes tecnologías de remediación, su alcance individual y sus potencialidades a incorporarse a un proceso de remediación de distintas etapas se requiere. Esto, atendiendo a la realidad de que la mayoría de las veces, la contaminación es asociada a múltiples contaminantes de diferentes características, y que algunos pueden ser removidos exitosamente mediante algunas técnicas, pero permanecer al ser sometidos a otras, bien sean biológicas o química/físicas. Una remediación en secuencia, que se valga de diferentes agentes remediadores, tanto biológicos como químicos podría ser la solución para recuperar cabalmente matrices gravemente contaminadas con diversos COP.

Referentes bibliográficos

- Abdulsalam, S., & Omale, A. B. (2009). Comparison of biostimulation and bioaugmentation techniques for the remediation of used motor oil contaminated soil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 52(3), 747-754. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132009000300027>
- Adeleye, A. S., Conway, J. R., Garner, K., Huang, Y., Su, Y., & Keller, A. A. (2016). Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, 286, 640-662. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.105>
- Arslan, M., Imran, A., Khan, Q. M., & Afzal, M. (2017). Plant–bacteria partnerships for the remediation of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4322-4336. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4935-3>
- Boopathy, R. (2000). Factors limiting bioremediation technologies. *Bioresource Technology*, 74(1), 63-67. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00144-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00144-3)
- Brady-Estévez, A. S., Kang, S., & Elimelech, M. (2008). A Single-Walled-Carbon-Nanotube Filter for Removal of Viral and Bacterial Pathogens. *Small*, 4(4), 481-484. <https://doi.org/10.1002/smll.200700863>
- Cabana, H., Jones, J. P., & Agathos, S. N. (2007). Elimination of Endocrine Disrupting Chemicals using White Rot Fungi and their Lignin Modifying Enzymes: A Review. *Engineering in Life Sciences*, 7(5), 429-456. <https://doi.org/10.1002/elsc.200700017>
- Chen, J., Liu, M., Zhang, L., Zhang, J., & Jin, L. (2003). Application of nano TiO₂ towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method. *Water Research*, 37(16), 3815-3820. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00332-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00332-4)
- Chigbo, C., & Batty, L. (2014). Phytoremediation for co-contaminated soils of chromium and benzo[a]pyrene using *Zea mays* L. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 3051-3059. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2254-0>

- Cho, H., Uehara, T., & Bernhardt, T. G. (2014). Beta-Lactam Antibiotics Induce a Lethal Malfunctioning of the Bacterial Cell Wall Synthesis Machinery. *Cell*, 159(6), 1300-1311. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2014.11.017>
- Crane, R. A., & Scott, T. B. (2012). Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 112-125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
- Dadan, L., Xu, H.-Q., Jiao, L., & Jiang, H.-L. (2019). Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities. *Energy Chemistry*, 1(1). <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100005>
- Dankovich, T. A., & Gray, D. G. (2011). Bactericidal Paper Impregnated with Silver Nanoparticles for Point-of-Use Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 45(5), 1992-1998. <https://doi.org/10.1021/es103302t>
- Das, S., & Dash, H. R. (2014). 1—Microbial Bioremediation: A Potential Tool for Restoration of Contaminated Areas. En S. Das (Ed.), *Microbial Biodegradation and Bioremediation* (pp. 1-21). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800021-2.00001-7>
- Das, S., Lyla, P. S., & Khan, S. A. (2006). Marine microbial diversity and ecology: Importance and future perspectives. *Current Science*, 90(10), 1325-1335.
- European Centre for Disease Prevention and Control. (2019). *Antimicrobial consumption—Annual Epidemiological Report for 2019*. <https://www.ecdc.europa.eu/en/publications-data/surveillance-antimicrobial-consumption-europe-2019>
- Fiedler, Heidelore. (2003). Dioxins and Furans (PCDD/PCDF). En H. Fiedler (Ed.), *Persistent Organic Pollutants* (pp. 123-201). Springer. https://doi.org/10.1007/10751132_6
- Gaston, L., Lapworth, D. J., Stuart, M., & Arnscheidt, J. (2019). Prioritization Approaches for Substances of Emerging Concern in Groundwater: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, 53(11), 6107-6122. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04490>

- Gaur, N., Narasimhulu, K., & Y, P. (2018). Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. *Journal of Cleaner Production*, 198, 1602-1631. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.076>
- Germida, J. J., Frick, C. M., & Farrell, R. E. (2002). Phytoremediation of oil-contaminated soils. En A. Violante, P. M. Huang, J.-M. Bollag, & L. Gianfreda (Eds.), *Developments in Soil Science* (Vol. 28, pp. 169-186). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(02\)80015-0](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(02)80015-0)
- Glaze, W. H., Kang, J.-W., & Chapin, D. H. (1987a). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering*, 9(4), 335-352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>
- Goswami, M., Chakraborty, P., Mukherjee, K., Mitra, G., Bhattacharyya, P., Dey, S., & Tribedi, P. (2018). Bioaugmentation and biostimulation: A potential strategy for environmental remediation. *Journal of Microbiology & Experimentation*, 6(5), 223-231. <https://doi.org/10.15406/jmen.2018.06.00219>
- Guedes, P., & Ribeiro, A. B. (2014). Electrokinetic remediation of six emerging organic contaminants from soil. *Chemosphere*, 117, 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.017>
- Halden, R. U. (2010). Introduction to Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations. En Rolf U. Halden (Ed.), *Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations* (pp. 1-6). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1048.ch001>
- Haritash, A. K., & Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
- Hedegaard, M. J., Arvin, E., Corfitzen, C. B., & Albrechtsen, H.-J. (2014). Mecoprop (MCP) removal in full-scale rapid sand filters at a groundwater-based waterworks. *Science of The Total Environment*, 499, 257-264. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.052>

- Huckins, J. N., Stalling, D. L., Petty, J. D., Buckler, D. R., & Johnson, B. T. (1982). Fate of Kepone and mirex in the aquatic environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30(6), 1020-1027. <https://doi.org/10.1021/jf00114a004>
- ICPR. (2010). *Strategy for micro-pollutants—Strategy for municipal and industrial wastewater*. International Commission for the Protection of the Rhine ICPR, Koblenz, Alemania.
- Ignatowicz, K. (2009). Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 953-957. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.061>
- Kielhorn, J., & Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (Eds.). (2006). *Heptachlor*. World Health Organization.
- Kitamura, S., Mita, M., Shimizu, Y., Sugihara, K., & Ohta, S. (1999). Conversion of Dieldrin to Aldrin by Intestinal Bacteria in Rats. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 22(8), 880-882. <https://doi.org/10.1248/bpb.22.880>
- Krause, K. M., Serio, A. W., Kane, T. R., & Connolly, L. E. (2016). Aminoglycosides: An Overview. *Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine*, 6(6), 1-18. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a027029>
- Kulkarni, P. S., Crespo, J. G., & Afonso, C. A. M. (2008). Dioxins sources and current remediation technologies—A review. *Environment International*, 34(1), 139-153. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.07.009>
- Kümmerer, K. (2009). Antibiotics in the aquatic environment—A review—Part I. *Chemosphere*, 75(4), 417-434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
- Le-Minh, N., Khan, S. J., Drewes, J. E., & Stuetz, R. M. (2010). Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*, 44(15), 4295-4323. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.020>
- Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V., Li, D., & Alvarez, P. J. J. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, 42(18), 4591-4602. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.015>

- Lim, M. W., Lau, E. V., & Poh, P. E. (2016). A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil—Present works and future directions. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 14-45. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.023>
- Linstrom, P. (1997). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*. National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Liu, B., Yang, F., Zou, Y., & Peng, Y. (2014). Adsorption of Phenol and *p* -Nitrophenol from Aqueous Solutions on Metal–Organic Frameworks: Effect of Hydrogen Bonding. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(5), 1476-1482. <https://doi.org/10.1021/je4010239>
- López-Vizcaíno, R., Yustres, A., Sáez, C., Cañizares, P., Asensio, L., Navarro, V., & Rodrigo, M. A. (2019). Techno-economic analysis of the scale-up process of electrochemically-assisted soil remediation. *Journal of Environmental Management*, 231, 570-575. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.084>
- Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N., & Mudliar, S. N. (2020). Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: Principles and applications: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101193. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101193>
- Marx, C., Günther, N., Schubert, S., Oertel, R., Ahnert, M., Krebs, P., & Kuehn, V. (2015). Mass flow of antibiotics in a wastewater treatment plant focusing on removal variations due to operational parameters. *The Science of the Total Environment*, 538, 779-788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.112>
- Merkel, N., Schultze-Kraft, R., & Infante, C. (2005). Assessment Of Tropical Grasses And Legumes For Phytoremediation Of Petroleum-Contaminated Soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 165(1), 195-209. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-4979-y>
- Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S., Manaia, C. M., Merlin, C., Schwartz, T., Dagot, C., & Fatta-Kassinos, D. (2013). Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in

- the environment: A review. *Water Research*, 47(3), 957-995.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2010). *Plan Nacional de Estocolmo PNA*. Recuperado 3 de septiembre de 2020, de <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article?id=252:plantilla-asuntos-ambientales-y-sectorial-y-urbana-sin-galeria-18>
- Mishra, B., Varjani, S., Kumar, G., Awasthi, M. K., Awasthi, S. K., Sindhu, R., Binod, P., Rene, E. R., & Zhang, Z. (2020). Microbial approaches for remediation of pollutants: Innovations, future outlook, and challenges. *Energy & Environment*, 0958305X19896781.
<https://doi.org/10.1177/0958305X19896781>
- Moncayo-Lasso, A., Pulgarín, C., & Benítez, N. (2008). Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. *Water Research*, 42(15), 4125-4132. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.014>
- Musico, Y. L. F., Santos, C. M., Dalida, M. L. P., & Rodrigues, D. F. (2014). Surface Modification of Membrane Filters Using Graphene and Graphene Oxide-Based Nanomaterials for Bacterial Inactivation and Removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(7), 1559-1565.
<https://doi.org/10.1021/sc500044p>
- Nguyen, V.-H., Siwaporn, M. S., Kittirote, W., & Puangrat, K. (2020, abril 23). Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs). *Arabian Journal of Chemistry*, 11(13), 8309-8337.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.04.028>
- Ormad, P., Cortis, S., Puig, A., & Ovelheiro, J. L. (1997). Degradation of organochloride compounds by O₃ and O₃H₂O₂. *Water Research*, 31(9), 2387-2391. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00066-3)
- Peralta, R. M., da Silva, B. P., Gomes Côrrea, R. C., Kato, C. G., Vicente Seixas, F. A., & Bracht, A. (2017). Enzymes from Basidiomycetes—Peculiar and Efficient Tools for Biotechnology. En

- Biotechnology of Microbial Enzymes* (pp. 119-149). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803725-6.00005-4>
- Pescod, M. B. (1992). *Wastewater Treatment and Use in Agriculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <https://books.google.com.co/books?id=-BNSAAAAMAAJ>
- Pi, Y., Li, X., Xia, Q., Wu, J., Li, Y., Xiao, J., & Li, Z. (2018). Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). *Chemical Engineering Journal*, 337, 351-371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.092>
- Prince, R. C., Bare, R. E., Garrett, R. M., Grossman, M. J., Haith, C. E., Keim, L. G., Lee, K., Holtom, G. J., Lambert, P., Sergy, G. A., Owens, E. H., & Guénette, C. C. (2003). Bioremediation of Stranded Oil on an Arctic Shoreline. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8(3), 303-312. [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(03\)00036-7](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00036-7)
- Proyecto CERI-ACDI-COLOMBIA, Ministerio de Ambiente de Colombia, & Douglas White & Associates. (1999). *MANUAL DE MANEJO DE PCBs PARA COLOMBIA*. 137.
- Rodrigo, M. A., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2014). Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. *Chemical Reviews*, 114(17), 8720-8745. <https://doi.org/10.1021/cr500077e>
- Rodriguez-Mozaz, S., Chamorro, S., Marti, E., Huerta, B., Gros, M., Sànchez-Melsió, A., Borrego, C. M., Barceló, D., & Balcázar, J. L. (2015). Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Research*, 69, 234-242. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.021>
- Safe, S. H. (1994). Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Environmental Impact, Biochemical and Toxic Responses, and Implications for Risk Assessment. *Critical Reviews in Toxicology*, 24(2), 87-149. <https://doi.org/10.3109/10408449409049308>

- Saleh, M. A. (1991). Toxaphene: Chemistry, Biochemistry, Toxicity and Environmental Fate. En G. W. Ware (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Continuation of Residue Reviews* (pp. 1-85). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3082-3_1
- Samardjieva, K. A., Tavares, F., & Pissarra, J. (2014). Histological and ultrastructural evidence for zinc sequestration in *Solanum nigrum* L. *Protoplasma*, 252(1), 345-357. <https://doi.org/10.1007/s00709-014-0683-3>
- Schmitt, C. J., Ludke, J. L., & Walsh, D. F. (1981). Organochlorine residues in fish: National Pesticide Monitoring Program, 1970-74. *Pesticides Monitoring Journal*, 14(4), 136-206.
- Seigle-Murandi, F., Guiraud, P., Croize, J., Falsen, E., & Eriksson, K. L. (1996). Bacteria Are Omnipresent on *Phanerochaete chrysosporium* Burdsall. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(7), 2477-2481. <https://doi.org/10.1128/AEM.62.7.2477-2481.1996>
- Senta, I., Kostanjevecki, P., Krizman-Matasic, I., Terzic, S., & Ahel, M. (2019). Occurrence and Behavior of Macrolide Antibiotics in Municipal Wastewater Treatment: Possible Importance of Metabolites, Synthesis Byproducts, and Transformation Products. *Environmental Science & Technology*, 13(53), 7463-7472. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01420>
- Senta, I., Matošić, M., Jakopović, H. K., Terzic, S., Curko, J., Mijatović, I., & Ahel, M. (2011). Removal of antimicrobials using advanced wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 319-328. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.021>
- Senta, I., Terzic, S., & Ahel, M. (2013). Occurrence and fate of dissolved and particulate antimicrobials in municipal wastewater treatment. *Water Research*, 47(2), 705-714. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.041>
- Shen, V. K., Siderius, D. W., Krekeberg, W. P., & Hatsch, H. W. (2012, julio 2). *NIST Standard Reference Simulation Website* [Text]. NIST. <https://www.nist.gov/programs-projects/nist-standard-reference-simulation-website>

- Sillanpää, M., & Matilainen, A. (2015). NOM Removal by Advanced Oxidation Processes. En *Natural Organic Matter in Water* (pp. 159-211). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801503-2.00006-9>
- Sillanpää, M., Ncibi, M. C., & Matilainen, A. (2018). Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 208, 56-76. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.009>
- Sona, M., Baus, C., & Brauch, H.-J. (2006). *UV Irradiation versus combined UV/hydrogen peroxide and UV/ozone treatment for the removal of persistent organic pollutants from water*. 8.
- Stockholm Convention. (2001). *History of the negotiations of the Stockholm Convention*. Recuperado 3 de septiembre de 2020, de <http://www.pops.int/TheConvention/Overview/History/Overview/tabid/3549/Default.aspx>
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. (s. f.). Recuperado 3 de diciembre de 2019, de http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/convention_text/UNEP-POPS-COP-CONVTEXT-FULL.English.PDF
- Susarla, S., Medina, V. F., & McCutcheon, S. C. (2002). Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*, 18(5), 647-658. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(02\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(02)00026-5)
- Tofighy, M. A., & Mohammadi, T. (2011). Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 140-147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.008>
- Tong, M., & Yuan, S. (2012). Physiochemical technologies for HCB remediation and disposal: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 229-230, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.092>
- UNESCO. (2015). *Emerging Pollutants in Water and Wastewater*. UNESCO. <https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>

- U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. (2015). *Toxicological Profile for Hexachlorobenzene*.
- US EPA, O. (2015, agosto 19). *Learn about Polychlorinated Biphenyls (PCBs)* [Other Policies and Guidance]. US EPA. <https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcbs>
- Vallack, H. W., Bakker, D. J., Brandt, I., Broström-Lundén, E., Brouwer, A., Bull, K. R., Gough, C., Guardans, R., Holoubek, I., Jansson, B., Koch, R., Kuylenskierna, J., Lecloux, A., Mackay, D., McCutcheon, P., Mocarelli, P., & Taalman, R. D. F. (1998). Controlling persistent organic pollutants—what next? *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 6(3), 143-175. [https://doi.org/10.1016/s1382-6689\(98\)00036-2](https://doi.org/10.1016/s1382-6689(98)00036-2)
- Venny, Gan, S., & Ng, H. K. (2012a). Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal*, 213, 295-317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.005>
- Vijaya Kumar, V. (2017). Mycoremediation: A Step Toward Cleaner Environment. En R. Prasad (Ed.), *Mycoremediation and Environmental Sustainability: Volume 1* (pp. 171-187). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68957-9_10
- Wang, G., Lu, Y., Han, J., Luo, W., Shi, Y., Wang, T., & Sun, Y. (2010). Hexachlorobenzene sources, levels and human exposure in the environment of China. *Environment International*, 36(1), 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.08.005>
- Waters, E. M., Huff, J. E., & Gerstner, H. B. (1977). Mirex. An overview. *Environmental Research*, 14(2), 212-222. [https://doi.org/10.1016/0013-9351\(77\)90033-0](https://doi.org/10.1016/0013-9351(77)90033-0)
- Watkinson, A. J., Murby, E. J., & Costanzo, S. D. (2007). Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41(18), 4164-4176. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.04.005>

- Weber, R. (2007). Relevance of PCDD/PCDF formation for the evaluation of POPs destruction technologies – Review on current status and assessment gaps. *Chemosphere*, 67(9), S109-S117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.094>
- Weber, R., & Sakurai, T. (2001). Formation characteristics of PCDD and PCDF during pyrolysis processes. *Chemosphere*, 45(8), 1111-1117. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00053-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00053-4)
- Wexler, P., & Anderson, B. D. (Eds.). (2014). *Encyclopedia of toxicology* (Third edition). Elsevier/AP, Academic Press is an imprint of Elsevier.
- Zhang, M., & Buekens, A. (2016). De novo synthesis of dioxins: A review. *International Journal of Environment and Pollution*, 60(1/2/3/4), 63. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2016.082115>
- Zhao, L., Wu, Q., & Ma, A. (2018). Biodegradation of Phenolic Contaminants: Current Status and Perspectives. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 111, 012024. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/111/1/012024>
- Zhao, Z., Li, X., Huang, S., Xia, Q., & Li, Z. (2011). Adsorption and Diffusion of Benzene on Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-101 Synthesized by Microwave Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4), 2254-2261. <https://doi.org/10.1021/ie101414n>
- Zinoviev, S., Fornasiero, P., Lodolo, A., & Miertus, S. (2007). *Non-combustion Technologies for POPs Destruction: Review and Evaluation*. International Centre for Science and High Technology.
- Zitko, V. (2003). Chlorinated Pesticides: Aldrin, DDT, Endrin, Dieldrin, Mirex. En H. Fiedler (Ed.), *Persistent Organic Pollutants* (Vol. 30, pp. 47-90). Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/10751132_4
- Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Melis, M., & Fanelli, R. (2010). Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 1042-1048. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.110>