

Artigo

Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público

Tiburtius, E. R. L.;* Scheffer, E. W. O.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (5), 1144-1159. Data de publicação na Web: 8 de agosto de 2014<http://www.uff.br/rvq>**Triclosan: Fate in the Environment and Perspectives in the Treatment of Public Water Supply**

Abstract: In recent years there has been a great concern with the pollutants emerging from the group of compounds that are found in the environment at concentrations ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$. Among these, we highlight the compound triclosan, 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, which, due to its antimicrobial action, is used in personal care products with bactericidal action and as preservative in cosmetics. The reduction in the quality of drinking water as a consequence of incomplete removal of pharmaceuticals and personal care products is of great concern since exposure to these products may affect biological organisms. This paper focuses on the discharge of triclosan into water bodies, their fate and toxicity in the environment as well as the conventional treatments and new alternatives for water treatment process.

Keywords: Triclosan; pollutants emerging; treatment of water supply.

Resumo

Nos últimos anos há uma grande preocupação com os poluentes do grupo de compostos emergentes que são encontrados no meio ambiente em concentrações de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Dentre estes, podemos destacar o composto triclosan, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, que, devido a sua ação antimicrobiana, é utilizado cada vez mais em produtos de higiene pessoal com ação bactericida e em cosméticos como conservante. A redução da qualidade de água de abastecimento como consequência da remoção incompleta de fármacos e produtos de higiene pessoal tem gerado grande preocupação, uma vez que a exposição a esses produtos pode afetar organismos biológicos. Este trabalho aborda o aporte de triclosan em águas superficiais, seu destino e toxicidade no meio ambiente, os tratamentos convencionais e as novas alternativas para a remediação de águas de abastecimento.

Palavras-chave: Triclosan; poluentes emergentes; tratamento de águas de abastecimento.

* Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Química, Bloco L, Campus Uvaranas, Av. General Carlos Cavalcanti 4748, CEP 84030-900, Ponta Grossa-PR, Brasil.

✉ erltiburtius@uepg.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140075](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140075)

Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público

Elaine Regina L. Tiburtius,* Elizabeth W. O. Scheffer

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Química, Bloco L, Campus Uvaranas, Av. General Carlos Cavalcanti 4748, CEP 84030-900, Ponta Grossa-PR, Brasil.

* erltiburtius@uepg.br

Recebido em 19 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 6 de agosto de 2014

1. Introdução
2. Contaminação de águas superficiais por triclosan
3. Destino e toxicidade do triclosan no meio ambiente
4. Tratamento convencional de águas de abastecimento
5. Alternativas para o tratamento de águas
6. Conclusões

1. Introdução

A qualidade de vida da população tem melhorado de forma contínua e sustentada na maioria dos países no último século, graças ao progresso em diferentes setores, assim como aos avanços tecnológicos que vêm repercutindo no aumento da expectativa de vida das pessoas. Neste sentido, as tecnologias aplicadas ao desenvolvimento de novos produtos químicos ou suas novas formas de veiculação e uso têm contribuído de maneira significativa para esse quadro. No entanto, o aumento do consumo, e, portanto, o aporte de compostos em quantidades cada vez maiores no meio ambiente, tem representado um novo desafio, principalmente com respeito à preservação dos recursos hídricos. Podem ser destacados, nesse grupo, os produtos de higiene pessoal e os fármacos que estão

entre as substâncias denominadas “poluentes emergentes”, por serem novos contaminantes, cujas concentrações no ambiente ainda não foram regulamentadas, e que anteriormente não eram detectados ou não tinham sido considerados um risco.¹⁻⁴

A entrada destes compostos no meio ambiente deve-se, principalmente, ao tratamento ineficiente de esgotos domésticos e industriais, ao descarte inadequado de resíduos e à disposição de lodos em solos.^{5,6} Pesquisas recentes têm demonstrado a presença de poluentes emergentes em diversos compartimentos ambientais tais como águas superficiais, solos e sedimentos, além de águas de escoamento superficial.⁷

Entre os poluentes emergentes merece destaque o composto triclosan, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxy)fenol, que devido a sua ação antimicrobiana é utilizado cada vez mais

em produtos de higiene pessoal como sabonetes bactericidas, desodorantes, enxaguatórios bucais, cremes dentais, como conservante em produtos cosméticos como shampoos e cremes hidratantes para pele e cabelos e também como aditivo em filmes de embalagens de alimentos para prevenir o crescimento bacteriano e estender a vida do polímero.⁸

O uso indiscriminado de produtos com ação antimicrobiana pode resultar em quadros clínicos de resistência e a presença de triclosan, já detectada como micropoluente em mananciais, pode contribuir para este fato. Segundo Pusceddu, há relatos de concentrações de triclosan na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e Estações de Tratamento de Água (ETAs) no

mundo todo, inclusive no Brasil.⁹ Até mesmo no leite materno humano, em níveis de $20\text{--}300 \text{ ng g}^{-1}$, e em amostras de plasma e urina, em concentrações de $0,01\text{--}38 \text{ ng mL}^{-1}$, foi possível detectar a presença de triclosan.¹⁰⁻¹³

A avaliação de riscos tem demonstrado que o triclosan em águas superficiais pode afetar uma grande variedade de organismos aquáticos. Também tem sido apontado que a resistência ao triclosan pode promover o desenvolvimento de resistência concomitante a outros agentes antimicrobianos clinicamente importantes através de mecanismo cruzado ou de co-resistência.¹⁴ Mais um aspecto relevante refere-se à sua degradação, pois o triclosan pode sofrer fototransformação produzindo 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina que é reconhecidamente carcinogênico (Figura 1).

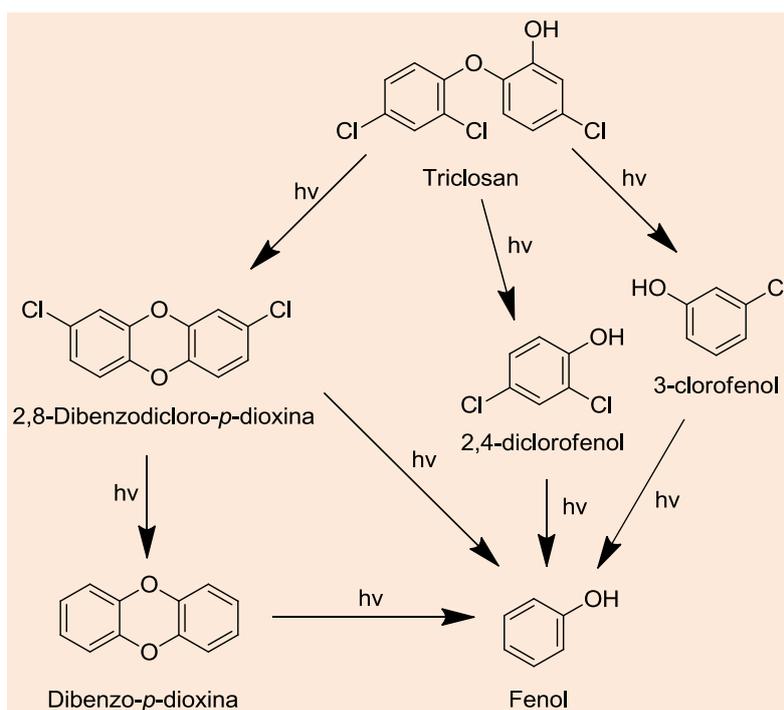


Figura 1. Fototransformação do triclosan via fotólise e fotocatalise^{15,16}

Em ETEs, entretanto, sua remoção é incompleta, e o triclosan pode permanecer tanto no efluente como no lodo gerado. Os processos convencionais de tratamento de águas residuais, tais como os processos físico-químicos e biológicos, restringem-se à remoção a uma parcela da matéria orgânica e

adicionalmente têm o inconveniente de gerar grandes volumes de lodos contaminados por poluentes não degradados.^{17,18} Assim, o uso de biossólidos como fertilizantes e a incompleta remoção durante o tratamento de águas residuais são fatores que contribuem de forma decisiva para a

presença de triclosan no ambiente.¹³

Neste contexto, evidencia-se a necessidade de ampliar o monitoramento da qualidade das águas naturais e residuais, incluindo-se o estudo do comportamento e destino de poluentes emergentes como triclosan, visando assim melhorar a eficiência dos processos utilizados e reduzir os riscos ambientais. Alternativas mais eficazes para o tratamento de efluentes como, por exemplo, os processos oxidativos avançados (POAs) que têm despertado grande interesse nas últimas décadas, podem ser uma opção viável para redução desses contaminantes no ambiente.⁵

2. Contaminação de águas superficiais por triclosan

A contaminação dos recursos hídricos pode ser apontada como um dos grandes problemas tanto nos países desenvolvidos como naqueles em desenvolvimento. A intensificação de assentamentos urbanos cada vez mais próximos dos mananciais de abastecimento público, os baixos índices de coleta e tratamento de esgotos sanitários e a ampliação da oferta de compostos químicos têm como principal implicação a redução da qualidade da água bruta e, conseqüentemente, da qualidade da água para o abastecimento público.¹⁹

Desde a década de 1980, pesquisadores têm registrado, em efluentes de ETEs, a presença de uma grande variedade de compostos orgânicos, associados a formulações de produtos de uso doméstico, industrial e agricultura, em concentrações traços. Estes compostos incluem fármacos, hormônios contraceptivos, produtos de uso de higiene pessoal, antissépticos, detergentes e seus metabólitos, aditivos de gasolina, entre outros, que são coletivamente nomeados de compostos orgânicos emergentes.^{20,21}

Uma grande porcentagem das dosagens de compostos farmacológicos administrados são excretados através da urina e fezes nos esgotos domiciliares.²² Nos ecossistemas aquáticos, estes compostos podem sofrer biodegradações, fotodegradações ou serem acumulados nos sedimentos. O aporte dessas substâncias é motivo de grande preocupação, uma vez que coloca em risco o ambiente, especialmente os sistemas aquáticos e a saúde pública, podendo causar alterações orgânicas como o desenvolvimento de resistência bacteriana, alterações hormonais e diversos problemas ecotoxicológicos. Alguns exemplos de contaminantes emergentes são mostrados na Tabela 1, os quais estão presentes em curso de águas e efluentes em concentrações de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo muitos deles persistentes e prejudiciais pela forma contínua como são introduzidos no ambiente.²³

Tabela 1. Grupo de compostos emergentes encontrados no meio ambiente

<i>Grupo de compostos emergentes</i>	<i>Exemplos</i>
Produtos farmacêuticos	
Antibióticos (uso humano e veterinário)	Trimetropima, sulfametoxazol, eritromicina
Analgésicos	Ácido acetilsalicílico, codeína, ibuprofeno
Fármacos psiquiátricos	Diazepam
Esteroides e hormônios	Estradiol, estrona, estriol, dietilbestrol
Produtos de higiene pessoal	
Compostos ativos de protetores solares	Benzofenona
Antissépticos	Triclosan

Adaptada de Sirtori e colaboradores²⁴

No caso do triclosan, a sua crescente utilização na composição de produtos de higiene pessoal, o descarte inadequado de embalagens e a ineficiência do processo de tratamento de esgoto doméstico e industrial são apontados como as principais causas deste composto ser considerado, nos últimos

anos, um contaminante em potencial.^{25,26}

O triclosan é um composto orgânico, sintético e lipofílico, sua estrutura química é apresentada na Figura 2 e as principais propriedades físico-químicas são mostradas na Tabela 2.

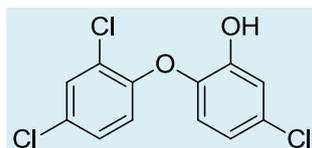


Figura 2. Fórmula estrutural do triclosan²⁷

Tabela 2. Propriedades Físico-químicas do triclosan^{27,28}

Propriedade	Valor
coeficiente de partição octanol /água	K_{ow} 4,8 a pH 7
massa molar	289,5 g mol ⁻¹
pka	8,14
pressão de vapor	4x10 mmHg a 20°C
solubilidade em água	10 mg L ⁻¹

De acordo com a Resolução RDC 79/2000 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA),³⁰ o triclosan é um conservante liberado para ser utilizado em produtos de higiene pessoal na concentração máxima de 0,30 %. Essa concentração está em concordância com a diretiva da União Europeia 76/768/CEE.³¹

3. Destino e toxicidade do triclosan no meio ambiente

Recentemente, Butti e colaboradores estimaram em 350 t a quantidade de triclosan vendida por ano como matéria-prima de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal em todo mundo.³² Al-Rajab e colaboradores relataram que, somente em 2009, os Estados Unidos consumiu até 170 t de triclosan em várias aplicações da indústria.³³

Há uma preocupação crescente em relação à permanência de triclosan no ambiente e seus impactos adversos, principalmente devido à possibilidade da biotransformação do triclosan em compostos de maior toxicidade e de maior persistência, como as dioxinas e os clorofenóis. Quando em solução aquosa, sob exposição solar e especialmente em pH elevado, o triclosan produz vários tipos de dibenzodioxinas policloradas. Ainda, outros estudos têm sugerido que em certas condições, como, por exemplo, na presença de hipoclorito ou devido reações fotoquímicas, o triclosan pode ser convertido em fenóis clorados (Figura 3), principalmente 2,4-dicloro e 2,3,4-triclorofenol, bifenilas policloradas e derivados hidroxilados, assim como espécies não polares acumulativas semelhantes ao metil-triclosan, já detectado em tecidos de organismos aquáticos expostos em baixas concentrações.²⁵ Essas possíveis transformações somadas à sucessiva

introdução de triclosan em ambientes aquáticos têm aumentado o interesse nos

efeitos a longo prazo pela contínua exposição a baixos níveis de triclosan.³⁴

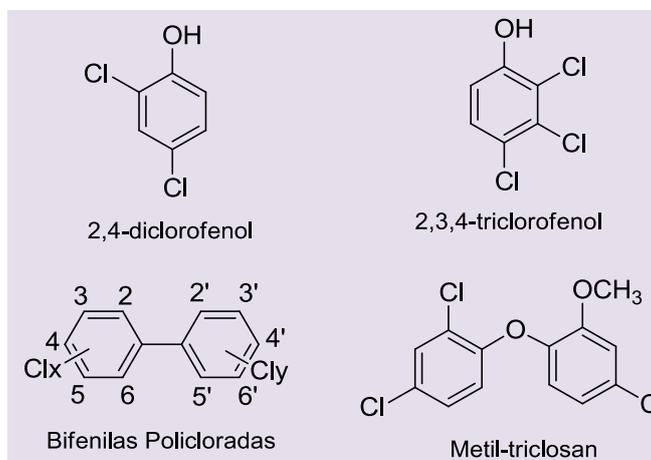


Figura 3. Principais subprodutos de degradação do triclosan

Nos últimos anos, experimentos controlados de laboratórios foram realizados com triclosan e alguns de seus mais fortemente clorados análogos, visando determinar como a exposição a esses produtos químicos pode afetar organismos biológicos. Como atividade bactericida, triclosan impede a síntese dos ácidos graxos pela inibição da enzima ENR, enoil (proteína carreadora de acila) redutase.²⁸ Estudos sugerem que o triclosan pode inibir a biossíntese de ácidos graxos e lipídios em outros organismos, principalmente na biota aquática.³⁵ Também tem sido estudado se a resistência ao triclosan pode promover o desenvolvimento de resistência concomitante a outros antimicrobianos de importância clínica através de mecanismo cruzado ou co-resistência.¹⁴

Desde 1990, cepas de bactérias resistentes a triclosan têm sido produzidas em laboratório por meio da exposição repetitiva ao agente, em concentrações subletais. Uma década depois, em 2000, diversos estudos têm relatado a ocorrência de resistência a triclosan em microorganismos do ambiente aquático, incluindo alguns possivelmente patógenos. Dentre esses, têm sido identificadas bactérias que apresentam resistência cruzada, ou seja, são

resistentes ao próprio triclosan e a vários outros antibióticos.^{32,36}

Em ambientes terrestres, estudos iniciais da fitotoxicidade indicam que lodos contendo triclosan podem causar efeitos negativos no crescimento de plantas, se aplicados em terras agrícolas. Liu e colaboradores verificaram que mudas de arroz foram mais sensíveis aos efeitos ecotoxicológicos de triclosan do que mudas de pepinos, tendo o alongamento da raiz como parâmetro.³⁷ O alongamento da raiz foi mais indicativo do que o crescimento da parte aérea. No entanto, o aprofundamento das pesquisas sobre a fitotoxicidade do triclosan será necessário para uma avaliação do risco concreto deste contaminante. A análise biológica revelou que o triclosan não apresenta efeitos negativos sobre a diversidade funcional da comunidade microbiana do solo. Devido às limitações e pequena variabilidade destes bioensaios, mais indicadores deverão ser incluídos em estudos futuros para maior compreensão do seu impacto no ecossistema do solo.³⁷

4. Tratamento convencional de águas de abastecimento

A remoção incompleta de produtos de higiene pessoal e fármacos por métodos convencionais de tratamento e sua subsequente descarga em córregos e rios tem sido bem documentada.³⁸⁻⁴¹ Segundo Yang, a remoção de triclosan por processos convencionais de tratamento de efluentes é baixa, visto que concentrações de até 75 ng L^{-1} foram frequentemente detectadas em águas superficiais que recebem efluentes de ETEs.¹⁴ O autor ainda destaca que em estudos em 139 pequenos rios de 30 estados dos Estados Unidos conduzidos pelo USGS (United States Geological Survey) indicaram o triclosan como um dos sete compostos orgânicos mais detectados, com média de concentração de 140 ng L^{-1} . O triclosan também foi o composto mais abundante entre todos os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal investigados, com concentração média aproximada de $12,00 \text{ mg kg}^{-1}$ em 110 amostras coletadas de biosólidos, em uma investigação em 32 estados em 2001.

Um dos sistemas de tratamento mais utilizados para efluentes é o de lodo ativado. Os sistemas de lodo ativado são projetados para maximizar a degradação do material orgânico dentro do esgoto, de forma eficaz reduzindo a demanda biológica de oxigênio (DBO) nas águas receptoras. As bactérias são recirculadas durante o processo para aumentar a eficiência biológica do sistema. Esse tipo de tratamento de esgoto tem se tornado particularmente eficaz em remoção de muitos produtos farmacêuticos e de produtos de higiene pessoal, incluindo o triclosan. Estima-se que o tratamento de lodos ativados pode remover 95% do triclosan.⁴² No entanto, a necessidade de disposição do lodo gerado resulta em aporte da quantidade ainda restante de triclosan, após o tratamento.

Nos Estados Unidos, por exemplo, 50% do lodo são aplicados na agricultura, mas o impacto pela presença de triclosan e de seus

metabólitos ainda é pouco conhecido. Como uma parte do triclosan é transferido para o lodo, são encontradas concentrações típicas de mg kg^{-1} em biosólidos, tanto do triclosan como do triclocarban. Portanto, a aplicação de biosólidos em solos, uma prática agrícola comum, é potencialmente uma fonte significativa de triclosan e triclocarban ao meio ambiente. O triclosan e triclocarban também têm sido detectados em águas de escoamento superficial e da drenagem de telhados na área rural.³³ De acordo com Cha e colaboradores, os estudos realizados para a detecção de triclosan e triclocarban em solos agrícolas após a aplicação de biosólidos e plantas municipais, revelaram concentrações maiores de triclosan do que seu principal análogo, o triclocarban, dando indicativos da maior persistência do triclosan no solo.⁴³

Lozano e colaboradores, estudando o destino de triclosan em solos agrícolas após aplicação de biosólidos, destacam que a aplicação generalizada desse material para correção do solo e como fertilizante pode representar, como consequência, uma importante porta para a reentrada de triclosan no meio ambiente, sugerindo a necessidade do aprofundamento dos estudos sobre essa prática.⁴⁴

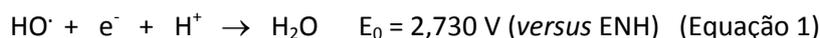
Além disso, no tratamento secundário realizado após o sistema de lodo ativado, é comum o uso de cloro livre para a desinfecção, o que leva à geração de subprodutos reconhecidamente carcinogênicos.⁴⁵ Dentro deste contexto, métodos alternativos de tratamento têm sido desenvolvidos e os processos oxidativos avançados (POA) têm despertado grande interesse da comunidade científica.

5. Alternativas para o tratamento de águas

Processos oxidativos avançados (POAs) representam um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais livres, como, por exemplo, o radical hidroxila (HO^\bullet) (Equação 1). Dependendo da estrutura do

contaminante orgânico, podem ocorrer reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substância contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical.⁵ Estes processos são considerados competitivos para o tratamento de água e para a degradação dos micropoluentes

orgânicos que não são removidos por tratamentos biológicos. Além disso, os POAs podem ser utilizados associados aos processos biológicos no tratamento de águas residuárias como pré-tratamento seguido por uma oxidação parcial e um aumento da biodegradabilidade, ou como pós-tratamento para degradação de substâncias persistentes.⁴⁶



As pesquisas nessa área prosseguem intensas, devido à diversidade de tecnologias envolvidas e ao grande potencial de aplicação. Os POAs incluem a fotocatalise heterogênea e homogênea com base na radiação no ultravioleta próximo (UV), visível e solar, eletrólise, ozonização, reagente de Fenton, ultrassom e oxidação ar úmido e, embora menos convencional, mas em evolução, os processos que incluem a radiação ionizante, micro-ondas, plasma pulsado e reagente ferrato.⁴⁷ Nas últimas décadas a degradação de poluentes orgânicos através de semicondutores tem atraído grande interesse e vários estudos e revisões são encontradas na literatura.⁴⁸⁻⁵¹

Dentre os vários semicondutores, o

dióxido de titânio (TiO₂) tem liderado a fotocatalise devido à estabilidade química, baixo custo e não toxicidade.⁵² Recentemente, o TiO₂ tem despertado muita atenção devido às suas propriedades químicas, elétricas e ópticas. Esse composto apresenta geralmente três diferentes estruturas cristalográficas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal), e bruquita (ortorômbico). Dentre estes, o rutilo (Figura 4a) e anatase (Figura 4b) são comumente os mais usados em fotocatalise e o TiO₂ com estrutura anatase tem mostrado alta atividade fotocatalítica.⁵³ Além disso, o mecanismo de degradação é bem conhecido e entendido e geralmente, envolve as seguintes etapas:⁵⁴

1. Absorção eficiente de fótons ($h\nu \geq EG = 3,2\text{e}$) por TiO₂
 $(\text{TiO}_2) + h\nu \rightarrow \text{e}^-_{\text{BC}} + \text{h}^+_{\text{BV}}$
2. Adsorção do O₂
 $(\text{O}_2)_{\text{ads}} + \text{e}^-_{\text{BC}} \rightarrow \text{O}_2^-$
3. Neutralização dos grupos OH⁻ pelas lacunas foto geradas
 $(\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-)_{\text{ads}} + \text{h}^+_{\text{BV}} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^\cdot$
4. Reação dos compostos orgânicos via sucessivas reações radicalares
 $\text{R} + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$
5. Oxidação pela reação direta com a lacuna
 $\text{R} + \text{h}^+ \rightarrow \text{R}^+ \rightarrow \text{produtos de degradação}$

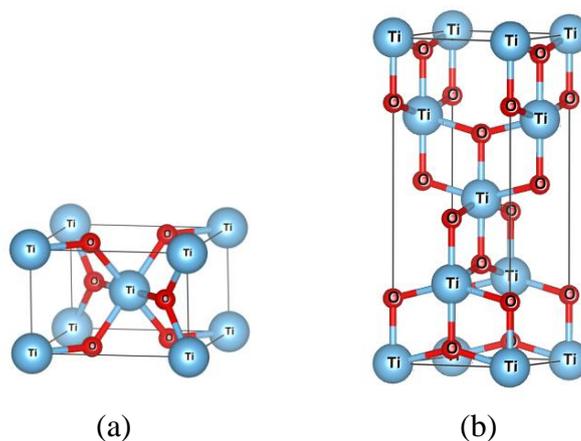


Figura 4. Estruturas Cristalográficas do dióxido de titânio (a) rutilo (b) anatase

Reações de oxidação fotocatalítica em nanopartículas de TiO₂ sob irradiação UV têm sido usadas para decompor substâncias tóxicas presentes no ar e na água desde o início da década de 1990.⁵⁵ Para o uso prático destas reações, as nanopartículas de TiO₂ devem ser imobilizadas em um substrato adequado, já que a separação de nanopartículas é difícil e cara. Assim, muitas técnicas para imobilizar nanopartículas de TiO₂ têm sido desenvolvidas principalmente para substratos inorgânicos, como vidro, alumina, argila e aço inoxidável. Estes substratos são estáveis contra espécie de oxigênio ativo (ex. HO⁻ e O₂), que aparecem na irradiação com luz UV. Por outro lado, muita atenção tem sido dada para imobilizar TiO₂ sobre substratos poliméricos, uma vez que a maioria dos polímeros são degradados por tais espécies de oxigênio ativo.⁵⁵ Recentemente, tem-se reportado a imobilização do TiO₂ em polímeros orgânicos naturais, ou biopolímeros, como alginato e quitosana na forma de filmes ou esferas assim como a sua aplicação em fotocatalise por serem potenciais substitutos para polímeros sintéticos uma vez que a utilização de polímeros obtidos de fontes naturais, tais como os polissacarídeos não prejudicam o meio ambiente e são abundantes.^{56,57}

A principal dificuldade enfrentada para a implantação do sistema de TiO₂/UV é o consumo de energia elétrica comparado ao

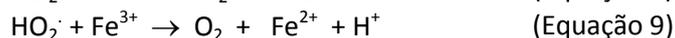
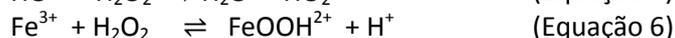
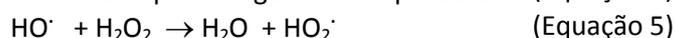
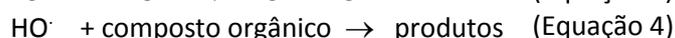
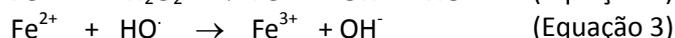
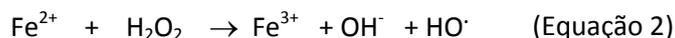
processos convencionais de tratamento tais como biológicos e físico-químicos. O sistema de fotocatalise heterogênea exige alto consumo de energia elétrica devido à necessidade de uma fonte de radiação. Normalmente, usa-se a avaliação dos custos baseado na energia consumida em quilowatt por hora necessária para a degradação de um contaminante por uma ordem de volume (por exemplo, 1 m³) de água ou ar contaminado,⁵⁸ no entanto, outros fatores devem ser levados em consideração, tais como custo de operação, manutenção e reagentes químicos. Por outro lado, a energia exigida para excitação eletrônica pode ser contornada pelo uso de catalisadores dopados com metais estendendo o espectro de absorção na região do visível onde a energia solar pelo ser aplicada,⁵⁹ consequentemente, gastos com energia podem ser minimizados e o sistema de fotocatalise heterogênea pode ser mais atrativo do ponto de vista econômico e ambiental.

A degradação de triclosan foi avaliada por Inoue e colaboradores empregando manganês peroxidase (MnP) lacase e o sistema lacase-mediador com 1-hidrobenzotriazol.⁶⁰ Os resultados do trabalho demonstraram que MnP foi mais eficaz na eliminação do triclosan entre os tratamentos enzimáticos estudados, com concentração reduzida de triclosan de cerca de 94% após 30 minutos de tratamento

sugerindo assim que MnP é eficiente na sua remoção. A utilização de lacase tem grande potencial como biotecnologia pela capacidade de oxidar diversos poluentes orgânicos.⁶¹ Por exemplo, Murigesan e colaboradores,⁶² avaliaram a transformação de triclosan utilizando lacase na presença de mediadores redox e os resultados demonstraram dois mecanismos diferentes na remoção: oligomerização sem mediador redox e clivagem da ligação éter seguida de descloração na presença de mediador redox, sugerindo que a combinação de lacase e mediador redox pode ser a melhor estratégia de degradação.

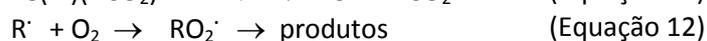
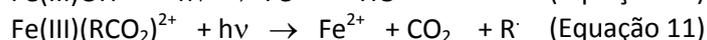
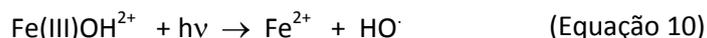
A avaliação dos subprodutos gerados durante o processo de degradação assim como a avaliação da sua toxicidade aguda e crônica utilizando vários bioindicadores é bastante relevante, uma vez que subprodutos gerados durante um processo

de degradação pode apresentar maior risco ao meio ambiente e a organismos aquáticos que os compostos de origem. De acordo com Rodriguez-Gil e colaboradores,⁶³ para avaliar o real efeito de fármacos ao meio ambiente ou a eficiência de diferentes tecnologias de remediação, a quantificação analítica de diferentes compostos deve ser completada com estudos toxicológicos com organismos ecologicamente relevantes. Nas últimas décadas, o tratamento de Fenton surgiu como uma tecnologia viável para remediação de diversas classes de poluentes tais como substâncias recalcitrantes e efluentes tóxicos. O Processo Fenton emprega íons ferrosos e peróxido de hidrogênio sob condições de pH ácido, os íons ferrosos catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio gerando íons férricos e o radical hidroxila (HO[•]). A reação de Fenton pode ser explicada por uma série de reações a seguir:⁶⁴



Tipicamente, o tratamento via sistema Fenton envolve quatro etapas, ajuste do pH, reação de oxidação, neutralização-coagulação e precipitação (centrifugação) e finalmente os compostos orgânicos são removidos tanto por oxidação assim como por coagulação. Com o propósito de melhorar a eficiência do sistema Fenton o processo convencional tem sido aplicado

combinado com energia elétrica, isto é eletro-Fenton e ou radiação UV ou visível e ainda fotoeletro-Fenton. O processo foto-Fenton tem duas características importantes, a redução de íons férricos a ferrosos para produzir radicais hidroxilas adicionais via fotólise e a foto-descarboxilação de carboxilatos férricos.⁶⁵



O sistema tipo-Fenton foi utilizado na remoção do triclosan, utilizando uma solução

aquosa com concentração de 10 mg L⁻¹ e observou-se a conversão completa do

triclosan em menos de 1 h, a 25°C e cerca de 20 min a 50°C com 1 mg L⁻¹ Fe³⁺ e H₂O₂. A partir dos subprodutos gerados, um mecanismo de reação foi proposto e segundo o qual a oxidação de triclosan dá origem a vários intermediários aromáticos principalmente, p-hidroquinona de triclosan e 2,4-diclorofenol que evoluem para ácidos orgânicos de cadeia curta.⁶⁶

A degradação do triclosan foi investigada por Song na presença de BiFeO₃ magnético e nanopartículas (BiFeO₃MNPS) como catalisadoras, em pH 6 e temperatura ambiente.⁶⁷ Os resultados demonstraram que sozinho o composto BiFeO₃ induziu pouca degradação do triclosan, no entanto, com a adição das nanopartículas a remoção aumentou para 82,7% na presença de H₂O₂.

Também o ferro no estado de oxidação VI, devido a sua função dupla como oxidante e subsequente coagulante, tem grande potencial no tratamento de água e foi testado para degradação do triclosan. Recentemente foi demonstrado que o ferro IV mostra-se efetivo na remoção de contaminantes ricos em elétrons e substâncias recalcitrantes. Yang e colaboradores demonstraram que Fe (VI) pode ser aplicado no tratamento de águas residuárias contendo triclosan.¹⁴ O triclosan foi completamente degradado pelo Fe (VI) com uma estequiometria de 10:1 (Fe (VI): triclosan). Igualmente importante, a oxidação pelo Fe (VI) levou a produtos menos tóxicos conforme testes de inibição com alga *P. subcapitata*.

Em geral, os processos oxidativos avançados levam à completa mineralização dos compostos orgânicos. No entanto, quando a degradação não se completa podem surgir compostos intermediários de maior toxicidade que os compostos de origem.⁶⁸ Recentemente, a avaliação da ecotoxicidade dos POA durante a aplicação para o tratamento de poluentes industriais tem atraído significativo interesse.⁶⁹

Liu e colaboradores avaliaram a degradação de triclosan utilizando processo fotoeletroquímico e também a toxicidade.⁷⁰

Neste trabalho, a degradação do triclosan foi bastante eficiente com taxas de degradação de 78,7% em 30 minutos de tratamento. Por outro lado, a avaliação da toxicidade por meio de teste com bactéria luminescente demonstrou que nos primeiros 10 minutos de tratamento a toxicidade diminui e posteriormente, aumenta ocorrendo a estabilidade em 30 minutos. Tal fato demonstra, claramente, que intermediários tais como 2,8-diclorodibenzodioxina são mais tóxicos e estáveis que o triclosan.

Recentemente, Gao e colaboradores utilizaram cálculos teóricos para avaliar o potencial de risco do triclosan e dos seus produtos de degradação.⁷¹ De acordo com estes autores os cálculos teóricos podem corroborar com resultados experimentais e ajudar pesquisadores a estimar o potencial de risco do triclosan e seus produtos de degradação no meio aquático. Os resultados deste estudo revelaram que intermediários mais tóxicos que o triclosan podem ser gerados, portanto, os riscos associados aos produtos de degradação não podem ser ignorados e em particular os efeitos crônicos frente a diferentes organismos aquáticos. Entretanto, neste mesmo trabalho, os autores concluem que os processos oxidativos avançados são uma tecnologia bastante eficiente e promissora para eliminar triclosan em águas para abastecimento público e residuárias, sendo condição imprescindível à geração contínua de HO[•] durante a aplicação do sistema oxidativo avançado.

6. Conclusões

Nas últimas décadas, a produção de uma grande variedade de compostos químicos tem trazido grandes benefícios à população, entretanto, parte destes compostos e seus metabolitos são introduzidos direta e indiretamente no ambiente, levando à contaminação de solos e águas. Recentemente, os poluentes do grupo dos emergentes, como o triclosan, têm gerado

grande preocupação visto que ainda pouco se sabe sobre os efeitos deletérios que podem trazer aos organismos quando na exposição crônica em baixas concentrações. A presença destes compostos no ambiente deve-se diretamente à baixa eficiência na sua remoção por processos convencionais de tratamento. Assim, o conhecimento e desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para a remediação de águas e efluentes contaminados corroboram para a implantação de processos de tratamento que permitam a geração final de compostos inócuos tais como CO₂ e água, o que vai de encontro com as novas diretrizes da química, isto é, a busca de processos mais eficientes, menos agressivos ao ambiente, com redução na geração de resíduos e de custos. É importante destacar que os custos de implementação, operacionais e de manutenção estão relacionados com o volume a ser tratado, com a configuração dos reatores e com as características do poluente. Dentre os processos aqui relacionados, o sistema Fenton normalmente apresenta o menor custo de investimento, uma vez que pode ser operado em sistema homogêneo e sem o uso de lâmpadas. As vantagens operacionais do sistema Fenton o tornam bastante competitivo em relação aos processos convencionais de tratamento, mas, ao mesmo tempo, surge a necessidade de uma avaliação criteriosa quanto aos produtos da degradação do triclosan e de sua toxicidade frente aos vários níveis tróficos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Heberer, Th.; Reddersen, K. Mechilinski, A. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Science and Technology* **2002**, *46*, 81. Disponível em: <http://www.geol.lsu.edu/blanford/NATORBF/14%20Pharmaceuticals%20and%20RBF/Heberer%20T%20et%20al%20Water%20Sci.%20and%20Tech.2002.pdf>. Acesso em: 1 de Agosto de 2014.
- ² Polar, J. A. The Fate of Pharmaceuticals After Wastewater Treatment. *Florida Water Resources Journal* **2007**, *6*, 26. Disponível em: http://www.fwrj.com/TechArticle07/0607%20FWRJ_tech1.pdf. Acesso em: 25 de Outubro de 2012.
- ³ Sodré, F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. *Water, Air, & Soil Pollution* **2010**, *206*, 57. [CrossRef]
- ⁴ Cruz, L. H.; Henning, F. G.; Santos, A. B.; Peralta-Zamora, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclorofenaco em solução aquosa. *Química Nova* **2010**, *33*, 1270. [CrossRef]
- ⁵ Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova* **2007**, *30*, 400. [CrossRef]
- ⁶ Ying, G.-G.; Kookana, R. S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. *Environmental International* **2007**, *33*, 199. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷ Cha, J.; Cupples, A. M. Triclocarban and triclosan biodegradation at field concentrations and the resulting leaching potentials in three agricultural soils. *Chemosphere* **2010**, *81*, 494. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸ Garcia, A. J. C.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2011.
- ⁹ Pusceddu, F. H. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2009.
- ¹⁰ Adolfsson- Erić, E. M.; Pettersson, M.; Parkkonen, J.; Sturve, J. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden. *Chemosphere* **2002**, *46*, 1485. [CrossRef]
- ¹¹ Allmyr, M.; Adolfsson, E. M.; McLachlan, M. S.; Sandborgh, E. G. Triclosan in plasma and milk from Swedish nursing mothers and their exposure via personal care products. *Science Total Environmental* **2006**, *372*, 87. [CrossRef] [PubMed]

- ¹² Hovander, L.; Malmberg, T.; Athanasiadou, M.; Athanassiadis, I.; Rahm, S.; Bergman, A.; Wehler, E. K. Arch. Identification of hydroxylated PCB metabolites and other phenolic halogenated pollutants in human blood plasma. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2002**, *42*, 105. [CrossRef] [PubMed]
- ¹³ James, M. O.; Li, W.; Summerlot, D. P.; Rowland-Faux, L.; Wood, C. E. Triclosan is a potent inhibition of estradiol and estrone sulfonation in sheep placenta. *Environment International* **2010**, *36*, 942. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁴ Yang, B.; Ying, G.-G.; Zhao, J.-J.; Zhang, L.-J.; Fang, Y.-X.; Nghiem, L. D. Oxidation of triclosan by ferrate: Reaction kinetics, products identification and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *186*, 227. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁵ Latcha, D. E.; Packerb, J. L.; Arnoldb, W. A.; McNeilla, K. Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, *158*, 63. [CrossRef]
- ¹⁶ Sanchez-Prado, L.; Llompart, M.; Lores, M.; Garcia-Jares, C.; Bayona, J. M.; Cela, R. Monitoring the photochemical degradation of triclosan in water by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. *Chemosphere* **2006**, *65*, 1338. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁷ Oturan, M. A.; Oturan, N.; Edelah, M. C.; Podvorica, F. I.; Kacemi, E. K. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *171*, 127. [CrossRef]
- ¹⁸ Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. Caderno Temático, **2004**, 3, 4. Disponível em: http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno_3.pdf. Acesso em: 24 de Agosto de 2012.
- ¹⁹ Pádua, V. L. *et al.* Programa de Pesquisa em Saneamento Básico 5 (PROSAB), 1ª Ed., ABES, Rio de Janeiro, 2009.
- ²⁰ Gibs, J.; Stackelberg, P. E.; Furlong, E. T.; Meyer, M.; Zaugg, S. D.; Lippincott, R. L. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. *Science of Total Environmental* **2007**, *373*, 240. [CrossRef] [PubMed]
- ²¹ Camacho-Munoz, D.; Martín, J.; Santos, J. L.; Aparicio, I.; Alonso, E. Concentration evolution of pharmaceutically active compounds in raw urban and industrial wastewater. *Chemosphere* **2014**, *111*, 70. [Crossref] [PubMed]
- ²² Ramaswamy, B. R.; Sahn mugam, G.; Velu, G.; Rengarajan, D. G.; Larsson, J. GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179*, 684. [CrossRef] [PubMed]
- ²³ Klammerth, N.; Rizzo, L.; Malato, S.; Maldonado, M. I.; Aguera, A.; Fernandez-Alba, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at mg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research* **2010**, *44*, 545. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁴ Sirtori, C.; López, A. M. A.; Rodriguez, S. M. Evaluacion Analítica de Processo de Transformación Biológica, Foto-Química y Fotocatalítica de Fármacos en Água, Editorial Ciemat, Madrid, 2010.
- ²⁵ Lima, E. M. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2009.
- ²⁶ Behera, S. K.; Oh, S.-Y.; Park, H.-S. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179*, 684. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁷ Latosinska, J. N.; Tomczak, M. A.; Kasprzak, J. Thermal stability and molecular dynamics of triclosan in solid state studied by ³⁵Cl-NQR spectroscopy and DFT calculations. *Chemical Physics Letters* **2008**, *462*, 284. [CrossRef]
- ²⁸ Ricart, M.; Guasch, H.; Alberch, M.; Barceló, D.; Bonnineau, C.; Geiszinger, A.; Farré, M.; Ferrer, J.; Ricciardi, F.; Romani, A. M.; Morin, S.; Proia, L.; Sala, L.; Sureda, D.; Sabater, S. Triclosan persistence through wastewater treatment plants and its potential toxic effects on river biofilms. *Aquatic Toxicology* **2010**, *100*, 346. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁹ Morral, D.; McAvoy, D.; Schatowitz, B.; Inauen, J. Jacob, M. Hauk, A.; Eckhoff, W. A

- field study of triclosan loss rates in river water (Cibolo Creek, TX). *Chemosphere* **2004**, *54*, 653. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁰ Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/guia/html/79_2000.pdf. Acesso em: 18 de setembro 2012.
- ³¹ Silva, A. R.; Nogueira, J. M. F. New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices. *Talanta* **2008**, *74*, 1498. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³² Buthi, J. M.; Ross, M. R.; McNeil, K.; Arnold, W. A. Removal and formation of chlorinated triclosan derivatives in wastewater treatment plants using chlorine and UV disinfection. *Chemosphere* **2011**, *84*, 1238. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³³ Al-Rajab, A. J.; Sabourin, L.; Scott, A.; Lapen, D. R.; Topp, E. Impact of biosolids on the persistence and dissipation pathways of triclosan and triclocarban in an agricultural soil. *Science of the Total Environment* **2009**, *407*, 5978. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁴ Canosa, P.; Rodríguez, I.; Rubi, E.; Cela, R. Optimization of solid-phase conditions for the determination of triclosan and possible related compounds in water samples. *Journal of Chromatography A* **2005**, *1072*, 107. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁵ Leiker, T.; Abney, S. R.; Goodbred, S. L.; Rosen, M. Identification of methyl triclosan and halogenated anologues in male common carp (*Cyprinus carpio*) from Las Vegas Bay and semipermeable membrane devices from Las Vegas wash, Nevada. *Science Of Total Environmental* **2009**, *407*, 2102. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁶ Melo, C. F. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- ³⁷ Liu, F.; GuoYing, G.; Yang, L.-H.; Zhou, Q.-X. Terrestrial ecotoxicological effects of the antimicrobial agent triclosan. *Ecotoxicology Environmental Safety* **2009**, *72*, 86. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁸ Zhao, L.-J.; Zhang, Q.-Q.; Chen, F.; Wang, L.; Ying, G.-G.; Liu, Y.-S.; Yang, B.; Zhou, L.-J.; Liu, S.; Su, H.-C.; Zhang, R.-Q. Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: Implications for controlling of urban domestic sewage discharge. *Water Research* **2013**, *47*, 395. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁹ Tizaoui, C.; Grima, N.; Hilal, N. Degradation of the antimicrobial triclocarban (TCC) with ozone. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2011**, *50*, 637. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Sirés, I.; Oturan, N.; Oturan, M. A.; Rodriguez, R. M.; Garrido, J. A.; Brillas, E. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5493. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Coogan, M. A.; Edziyie, R. E.; La Point, T. W.; Venables, B. J. Algal accumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream. *Chemosphere* **2007**, *67*, 1911. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴² Wilson, B.; Chen, R. F.; Cantwell, M.; Gontz, A.; Zhu, J.; Olsen, C. R. The partitioning of triclosan between aqueous and particulate bound phases in the Hudson in the Hudson River estuary. *Marine Pollution Bulletin* **2009**, *59*, 207. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴³ Cha, J.; Cupples, A. M. Detection of the antimicrobials triclocarban and triclosan in agricultural soils following land application of municipal biosolids. *Water Research* **2009**, *43*, 2522. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁴ Lozano, N.; Rice, C. P. R.; Ramirez, M.; Torrents, A. Fate of triclosan in agricultural soils after biosolid applications. *Chemosphere* **2010**, *78*, 760. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁵ Bokare, V.; Murugesan, K.; Kim, Y.-M.; Jeon, J.-R.; Kim, E.-J.; Chang, Y. S. Degradation of triclosan by an integrated nano-bio redox process. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 6354. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁶ De la Cruz, N. Gimenez, J.; Esplugas, S.; Grandjean, D. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research* **2012**, *46*, 1947. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁷ Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. Removal of residual pharmaceuticals from

aqueous systems by advanced oxidation process. *Environmental International* **2009**, *35*, 402. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁴⁸ Augugliaro, V.; Bellardita, M.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Yurdaka, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13*, 224. [[CrossRef](#)]

⁴⁹ Saravanan, P.; Pakshirajan, K.; Prabirkumar, S. Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysis in presence of sunlight. *Journal of Hydro-environment Research* **2009**, *3*, 45. [[CrossRef](#)]

⁵⁰ Malato, S.; Fernandez-Albanes, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* **2009**, *147*, 1. [[CrossRef](#)]

⁵¹ Litter, M. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, *23*, 89. [[CrossRef](#)]

⁵² Gao, J.; Luan, X.; Wang, B.; Li, K.; Kang, P.; Han, G. Preparation of Er³⁺:YAlO₃/Fe-doped TiO₂-ZnO and its application in photocatalytic degradation of dyes under solar light irradiation. *Desalination* **2011**, *268*, 68. [[CrossRef](#)]

⁵³ Lei, Z.; Lian, J.-S. Effect of substrate temperature on structural properties and photocatalytic activity of China. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2007**, *17*, 772. [[CrossRef](#)]

⁵⁴ Zhang, W.; Zou, L.; Wang, L. Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *371*, 1. [[CrossRef](#)]

⁵⁵ Matsuzawa, S.; Maneerat, C.; Hayata, Y.; Hirakawa, T.; Negishi, N.; Sano, T. *Applied Catalysis B* **2008**, *83*, 39. [[CrossRef](#)]

⁵⁶ Zhu, H.; Jiang, R.; Fu, Y.; Guan, Y.; Yao, J.; Xiao, L.; Zeng, G. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination* **2012**, *286*, 41. [[CrossRef](#)]

⁵⁷ Souza, K. V. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2009.

⁵⁸ Mahamuni, N.N.; Adewuyi, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry* **2010**, *17*, 990. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁵⁹ Olaya, M. E.; Pirkarami, A.; Soleimani, M.; Bahmaei, M. Photoelectrocatalytic degradation of acid dye using Ni-TiO₂ with the energy supplied by solar cell: Mechanism and economical studies. *Journal of Environmental Management* **2013**, *121*, 210. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁶⁰ Inoue, Y.; Hata, T.; Kawai, S.; Okamura, H.; Nishida, T. Elimination and detoxification of triclosan by manganese peroxidase from White rot fungus. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *180*, 764. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁶¹ Fernández-Fernández, M.; Sanromán, M. A.; Moldes, D. Recent developments and applications of immobilized laccase. *Biotechnology Advances* **2013**, *31*, 1808. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁶² Murigesan, K.; Chang, Y. Y.; Kim, Y. M.; Jean, J. R.; Kim, E. J.; Chang, Y. S. Enhanced transformation of triclosan by laccase in the presence of redox mediators. *Water Research* **2010**, *44*, 298. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁶³ Rodriguez-Gil, J. L.; Catalá, M.; Alonso, S. G.; Moroto, R. R.; Vlacárcel, Y.; Segura, Y.; Molina, R.; Melero, J. A.; Martinez, F. Heterogeneous photo-Fenton treatment for the reduction of pharmaceutical contamination in Madrid rivers and ecotoxicological evaluation by a miniaturized fern spores bioassay. *Chemosphere* **2010**, *80*, 381. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁶⁴ Masomboon, N.; Ratanatamskub, C.; Lu, M. C. Chemical Oxidation of 2,6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *176*, 92. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁶⁵ Hermosilla, D.; Cortijo, M.; Huang, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment* **2009**, *407*, 3473. [[CrossRef](#)]

- ⁶⁶ Munoz, M.; Pedro, Z. M.; Casas, J. A.; Rodriguez, J.J. Triclosan breakdown by Fenton-like oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *198*, 275. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁷ Song, Z.; Wang, N.; Zhu, L.; Huang, A.; Zhao, X.; Tang, H. Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *198*, 379. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁸ Abdul, J. M.; Colville, A.; Lim, R.; Vigneswaran, S.; Kandasamwaran, J. Use of duckweed (*Lemma disoerma*) to assess phytotoxicity of the products of Fenton oxidation of metsulfuron methyl. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2012**, *83*, 89. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁹ Karci, A.; Arslon-Alaton, I.; Bekbolet, M.; Ozhan, G.; Alpertunga, B. H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonyphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *241*, 43. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁰ Liu, H.; Cao, X.; Liu, G.; Wang, Y.; Zhang, N.; Li, T.; Tough, R. Photoelectrocatalytic degradation of triclosan on TiO₂ nanotube arrays and toxicity change. *Chemosphere* **2013**, *93*, 160. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷¹ Gao, Y.; Ji, Y.; Li, G.; Na, T. Mechanism, kinetics and toxicity assessment of Oh-initiated transformation of triclosan in aquatic environments. *Water Research* **2014**, *49*, 360. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]