

EVALUACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO DEL PROCESO FOTO-FENTON  
A PH CIRCUMNEUTRAL PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS  
FARMACÉUTICOS EN AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA

MARÍA FERNANDA RANGEL DELGADO  
ISABEL QUINTERO MARTINEZ

TRABAJO DE GRADO

Director: Ing. Carlos Arturo Madera Parra Ph. D  
Co Directora: Ing. Eliana Marcela Jiménez Bambagüe M.Sc

Asesor: Ing. Fiderman Machuca Martinez Ph. D

UNIVERSIDAD DEL VALLE  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL AMBIENTE  
INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL SEDE CALI  
SANTIAGO DE CALI  
2022

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a Dios por direccionar nuestro camino y nuestras habilidades para alcanzar un logro más en nuestra carrera. A nuestros directores, Ing. Carlos Arturo Madera Parra Ph. D y la Ing. Eliana Marcela Jiménez Bambagüe M.Sc, quienes con sus conocimientos nos guiaron a través de cada una de las etapas de la investigación. Su apoyo y confianza en nuestro trabajo ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en nuestra formación. Les agradecemos habernos facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas en el proyecto y también, por sus siempre atentas y rápidas respuestas a las diferentes inquietudes surgidas durante el desarrollo del mismo, lo cual se ha visto reflejado en los buenos resultados obtenidos. ¡Muchas gracias!

Queremos extender nuestro agradecimiento a los profesores Fiderman Macucha Martinez ph.D y Hector Mario Gutiérrez. M. Sc por brindarnos todos los recursos y herramientas que fueron necesarios para llevar a cabo el proceso de investigación, brindando el acceso completo al laboratorio de docencia y procesos avanzados para tratamientos biológicos y químicos- GAOX. No hubiésemos podido arribar a estos resultados de no haber sido por su incondicional ayuda.

A la Universidad del Valle por potenciar nuestras capacidades y brindarnos las herramientas para crecer en conocimientos y enriquecer nuestras habilidades, siendo el sendero de oportunidades y experiencias significativas e inolvidables. A la empresa EMCALI por facilitar los permisos de ingreso a la PTAR Cañaveralejo, al laboratorio TZW de Karlsruhe (Alemania) por el análisis de las muestras y a todos los que indirecta o directamente hicieron parte de nuestro trabajo.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido para nuestros compañeros y familia, por apoyarnos aun cuando nuestros ánimos decaían. En especial, queremos hacer mención a nuestros padres, Beatriz Martinez, Dora Delgado y Hugo Rangel que siempre estuvieron ahí para darnos palabras de apoyo y un abrazo reconfortante para renovar energías. Por ser nuestro ejemplo y nuestra inspiración, Gracias.

Muchas gracias a todos.

## LISTA DE CONTENIDO

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMEN                                                                                             | 6  |
| 1. INTRODUCCIÓN                                                                                     | 7  |
| 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA                                                                       | 8  |
| 3. JUSTIFICACIÓN                                                                                    | 10 |
| 4. OBJETIVOS                                                                                        | 12 |
| 4.1. Objetivo General                                                                               | 12 |
| 4.2. Objetivos Específicos                                                                          | 12 |
| 5. ANTECEDENTES                                                                                     | 13 |
| 6. MARCO TEÓRICO                                                                                    | 19 |
| 6.1. Compuestos Farmacéuticos                                                                       | 19 |
| 6.2. Características Físicoquímicas de los compuestos                                               | 19 |
| 6.3. Efectos sobre organismos                                                                       | 21 |
| 6.4. Foto-Fenton                                                                                    | 21 |
| 6.5. Variables de control del proceso de Foto-Fenton                                                | 22 |
| 6.5.1. pH                                                                                           | 22 |
| 6.5.2. Temperatura                                                                                  | 22 |
| 6.6. Agente Quelante                                                                                | 23 |
| 6.7. Tipos de agentes quelantes                                                                     | 23 |
| 6.7.1. Ácido Oxálico                                                                                | 23 |
| 6.7.2. Ácido Cítrico                                                                                | 24 |
| 6.7.3. Ácidos húmicos                                                                               | 24 |
| 7. METODOLOGÍA                                                                                      | 25 |
| 7.1. Área de estudio                                                                                | 25 |
| 7.2. Toma y preservación de muestras                                                                | 26 |
| 7.2.1. Caracterización del efluente de la PTAR de Cañaveralejo                                      | 27 |
| 7.3. Diseño experimental para seleccionar las mejores condiciones de operación                      | 29 |
| 7.4. Evaluación de eliminación de compuestos farmacéuticos mediante Foto-Fenton a pH circumneutral. | 32 |
| 7.5. Determinación de compuestos farmacéuticos                                                      | 33 |
| 7.6. Compuestos farmacéuticos                                                                       | 34 |
| 7.7. Análisis de datos                                                                              | 35 |
| 8. RESULTADOS                                                                                       | 36 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.1. Selección de las mejores condiciones de operación del proceso Foto-Fenton a pH circumneutral          | 36 |
| 8.2. Seguimiento del proceso Foto-Fenton a pH circumneutral con las condiciones operaciones seleccionadas. | 39 |
| 8.3. Eficiencias de eliminación compuestos farmacéuticos                                                   | 44 |
| 8.4. Influencia de Covid-19 en la presencia y concentración de compuestos                                  | 51 |
| 9. CONCLUSIONES                                                                                            | 54 |
| 10. RECOMENDACIONES                                                                                        | 55 |
| 11. REFERENCIAS                                                                                            | 56 |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Concentración de compuestos farmacéuticos en el efluente de la PTAR-C y en el Río Cauca en su entrada y salida por Santiago de Cali. .... | 10 |
| <b>Tabla 2.</b> Costos del tratamiento Foto-Fenton para tratar el efluente de la PTAR Cañaveralejo.....                                                   | 12 |
| <b>Tabla 3.</b> Estudios Foto-Fenton pH circumneutral.....                                                                                                | 14 |
| <b>Tabla 4.</b> Características Fisicoquímicas de los compuestos.....                                                                                     | 20 |
| <b>Tabla 5.</b> Características fisicoquímicas del agua residual .....                                                                                    | 27 |
| <b>Tabla 6.</b> Presencia de iones inorgánicos en el agua residual .....                                                                                  | 28 |
| <b>Tabla 7.</b> Tratamientos para la metodología superficie respuesta .....                                                                               | 30 |
| <b>Tabla 8.</b> Nuevo rango de tratamientos .....                                                                                                         | 31 |
| <b>Tabla 9.</b> Grupo de compuestos farmacéuticos reportados por el laboratorio .....                                                                     | 34 |
| <b>Tabla 10.</b> Concentraciones iniciales y finales de los compuestos Antiepilépticos/Tranquilizantes .....                                              | 44 |
| <b>Tabla 11.</b> Concentraciones iniciales y finales de los compuestos Analgésicos/Antiinflamatorios.....                                                 | 46 |
| <b>Tabla 12.</b> Concentraciones iniciales y finales de los agentes hipolipemiantes .....                                                                 | 48 |
| <b>Tabla 13.</b> Comparación concentraciones compuestos .....                                                                                             | 51 |
| <b>Tabla 14.</b> Casos de COVID-19 mes de agosto y septiembre .....                                                                                       | 52 |
| <b>Tabla 15.</b> Compuesto con mayor concentración al inicio y final de tratamiento .....                                                                 | 53 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Mapa de localización de la PTAR-Cañaveralejo (3°28'15 N" 76°28'42" W). .... | 25 |
| <b>Figura 2.</b> Ubicación laboratorio GAOX, Univalle. ....                                  | 26 |
| <b>Figura 3.</b> Almacenamiento y transporte de muestras .....                               | 26 |
| <b>Figura 4.</b> Esquema de tratamiento.....                                                 | 29 |
| <b>Figura 5.</b> Unidad experimental.....                                                    | 30 |
| <b>Figura 6.</b> Esquema para los nuevos rangos de tratamiento .....                         | 31 |
| <b>Figura 7.</b> Ensayos para nuevo rango de tratamientos .....                              | 32 |
| <b>Figura 8.</b> Ensayos para tratamiento seleccionado.....                                  | 32 |
| <b>Figura 9.</b> Procedimiento para DQO y DBO .....                                          | 33 |
| <b>Figura 10.</b> Filtración y envasado de muestras .....                                    | 33 |
| <b>Figura 11.</b> Eficiencia de eliminación y configuración. ....                            | 36 |
| <b>Figura 12.</b> Eficiencias de eliminación COT .....                                       | 38 |
| <b>Figura 13.</b> Variación de pH en el tiempo.....                                          | 40 |
| <b>Figura 14.</b> Variación de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en el tiempo .....              | 41 |
| <b>Figura 15.</b> Variación de DQO en el tiempo .....                                        | 43 |
| <b>Figura 16.</b> Eficiencias de eliminación grupo Antiepilépticos/Tranquilizantes .....     | 45 |
| <b>Figura 17.</b> Eficiencias de eliminación grupo Analgesicos/Antiinflamatorios .....       | 47 |
| <b>Figura 18.</b> Eficiencias de eliminación grupo agentes hipolipemiantes.....              | 49 |

## LISTA DE ANEXOS

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Anexo 1.</b> Resultados ensayos preliminares .....                      | 64 |
| <b>Anexo 2.</b> Reportes parámetros PTAR Cañaveralejo .....                | 66 |
| <b>Anexo 3.</b> Curva de calibración de hierro y cubetas .....             | 69 |
| <b>Anexo 4.</b> Resultados con condiciones operaciones seleccionadas ..... | 71 |
| <b>Anexo 5.</b> Gráficos de contorno y superficie respuesta .....          | 72 |

## RESUMEN

Se ha demostrado que la presencia de contaminantes emergentes de origen farmacéutico en el agua genera impactos negativos en la salud humana y animal. Una de las principales razones que asegura la presencia de estos contaminantes es que las barreras de tratamiento en una planta de aguas residuales no son suficientes para su eliminación. Es por esto que se ve en la necesidad de buscar un tratamiento adicional que permita su eliminación.

En el presente trabajo se evaluó el proceso de Foto-Fenton a pH circumneutral usando ácido húmico como agente quelante. Se aplicó la metodología de superficie respuesta (MSR) para definir las mejores condiciones de operación en términos de la relación molar  $\text{Fe}^{+3}$ : ácido húmico (1:2 a 1:10) y concentración de peróxido (50 a 150 mg/L), usando la eficiencia de remoción de COT como variable de respuesta; sin embargo debido a que no se encontró un resultado concluyente desde el punto de vista estadístico se seleccionó la condición de operación a partir de las eficiencias de eliminación de COT más altas (relación molar 1:6.8 para  $\text{Fe}^{+3}$ : ácido húmico y 100 mg/L para  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Esto teniendo en cuenta que el 50% de los datos de eliminación de COT fueron negativos, asociado a la adición de ácido húmico, a la fluctuación en el contenido de materia orgánica debido a que se trabajó con agua residual real sin acondicionamiento previo y la influencia del método de detección analítica para determinar COT.

Como unidad experimental se usaron erlenmeyers de 250 ml, operando bajo condiciones batch, sometidos a agitación constante y bajo una lámpara de luz fluorescente (SYLVANIA F325 - 32W T8 Luz Día) funcionando durante un periodo de 3 horas. Los ensayos a escala de laboratorio se realizaron con muestras de efluente de la PTAR Cañaveralejo.

Se aplicó el tratamiento con la condición de operación seleccionada tomando como variable respuesta la eficiencia de eliminación de compuestos farmacéuticos. Los resultados arrojaron eficiencias de eliminación máximas para diclofenaco de 92%, ibuprofeno de 51%, naproxeno 38%, y paracetamol de 50% pero también, unos resultados no tan favorables para gabapentina de 19% y gemfibrozil de 18%. Los resultados de eficiencias de eliminación de compuestos farmacéuticos fueron variables y bajos en comparación con otros estudios similares, lo cual se pudo asociar con la complejidad del agua residual, la presencia de interferentes y la baja concentración de hierro en el efluente de la PTAR-C.

### Palabras clave:

Foto-Fenton a pH circumneutral, agente quelante, ácidos húmicos, contaminantes emergentes, compuestos farmacéuticos, fármacos, agua residual doméstica, escala de laboratorio, metodología superficie respuesta.

## 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de compuestos farmacéuticos (CF) en el ambiente acuático se ha convertido en un motivo de preocupación debido a los posibles impactos negativos que pueden generar en la salud humana y en los organismos vivos de los ecosistemas acuáticos, entre ellos se ha encontrado que pueden causar alteraciones morfológicas, metabólicas y sexuales en peces, así como alteraciones hormonales y reducción en el porcentaje de espermatozoides en humanos (Røste *et al.*, 2003). Aunque a la fecha se han puesto en evidencia algunos potenciales efectos asociados a estos compuestos, se considera que las investigaciones aún son escasas, por lo que las normas para controlar su presencia en los ambientes acuáticos están siendo estudiadas para su implementación.

Una de las principales razones que genera la presencia de estos microcontaminantes en las fuentes hídricas es que las barreras de tratamiento en las plantas de tratamiento de aguas residuales no están diseñadas para su eliminación. En el año 2018, Madera, C. *et al.* (2018) midieron la concentración de CF en el efluente de la PTAR Cañaveralejo (Cali-Colombia), encontrando concentraciones de hasta 27000 ng l<sup>-1</sup> de estos compuestos. A pesar de que la planta cuenta con procesos como coagulación, floculación y sedimentación existen características fisicoquímicas de los CF que definen el carácter hidrofílico o hidrofóbico de las sustancias y la fuerza que tienen de disociarse, como son el coeficiente de partición octanol-agua (menores a 3 log Know), peso molecular y constante de disociación ácida que hacen que estos compuestos tiendan a disolverse en el agua y no pueden ser removidos en la PTAR (Jiménez-Bambague *et al.*, 2020).

Como se pudo evidenciar en el estudio mencionado anteriormente, los tratamientos que se dan en las PTARs sean físicos o biológicos presentan problemas de eliminación, esto ha motivado la evaluación de tratamientos químicos como los procesos de oxidación avanzada (AOPs siglas en inglés de Advanced Oxidation Processes), los cuales presentan mayores ventajas debido a su capacidad de generar especies radicales oxidantes; como el radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ), especie con un elevado potencial de oxidación (Parsons, S. 2004).

Teniendo en cuenta las altas eficiencias de los AOPs en el tratamiento de microcontaminantes de origen farmacéutico en las aguas residuales (de casi el 100% en algunos casos (Dong *et al.*, 2019. Oller & Malato, 2014), mediante este trabajo de investigación se evaluó el proceso Foto-Fenton a pH circumneutral a escala de laboratorio para la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el efluente de agua residual de la PTAR de Cañaveralejo de Cali.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La presencia de CF humanos y veterinarios en diferentes cuerpos de agua en todo el mundo se ha convertido en un grave problema ambiental (Mansour, D. *et al.*, 2015). Su presencia se deriva de actividades agropecuarias, industriales, hospitalarias y domésticas. En el agua residual doméstica la contaminación por CF proviene de la excreción humana después de la administración de medicamentos, que llegan a plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) y en las condiciones más críticas son descargados directamente a las fuentes hídricas.

Algunos estudios han puesto en evidencia los potenciales impactos negativos en el ser humano. Según Flippin *et al.* (2007) los CF como la carbamazepina; son capaces de influir en las hormonas esteroides sexuales, pueden manipular la vía de la ciclooxigenasa, enzima que participa en la producción de eicosanoides (importantes reguladores de la reproducción). Del mismo modo, se ha encontrado que los CF reducen significativamente el porcentaje de espermatozoides móviles en el semen, e inducen anomalías en el cuello y cabeza de los espermatozoides (Røste *et al.*, 2003), producen retraso en el descenso testicular, separación prepucial y bajan los niveles de testosterona (Andretta *et al.*, 2014).

También, compuestos como: ibuprofeno y paracetamol en niveles de riesgo, pueden causar alteraciones morfológicas, metabólicas y sexuales en la biota acuática e interrupción en actividades de degradación por parte de los microorganismos en una PTAR (Bottoni *et al.*, 2010). Existe evidencia de que pueden alterar las comunidades microbianas, inhibiendo su crecimiento, reduciendo su actividad en el suelo y afectando la tasa de desnitrificación de las bacterias. Los CF también suelen ser resistentes a la biodegradación y tienen una vida media larga en el ambiente (Xiong, *et al.*, 2018).

A nivel de Colombia, no se han realizado estudios que permitan percibir el riesgo a la salud asociado a CF, sin embargo, la presencia de estos en los cuerpos hídricos se atribuye a los problemas de contaminación por aguas residuales domésticas e industriales en las principales ciudades del país, ya que según el Plan Director de Agua y Saneamiento Básico (2018-2030), se estima que solo el 42% de las aguas residuales domésticas en Colombia son tratadas (MVCT, 2017).

Aunado a lo anterior, es de indicar que la mayoría de los tratamientos convencionales de aguas residuales como lodos activados o reactores anaerobios de flujo ascendente no son competentes en la eliminación de compuestos farmacéuticos, dado que no han sido diseñados con ese objetivo (Tejada *et al.*, 2014). Lo que resulta en la acumulación y persistencia de estos compuestos en el ambiente, amenazando los ecosistemas acuáticos y terrestres (Zhang. *et al.*, 2015), así como la salud de las poblaciones que consumen el agua de las fuentes donde se acumulan estos compuestos.

En un estudio realizado por Madera, C. *et al.* (2018), se determinó la presencia de microcontaminantes en el ciclo urbano del agua en la ciudad de Cali, se eligieron como puntos de muestreo, el río Cauca (agua superficial), la PTAP de Puerto Mallarino (agua potable) y la PTAR Cañaveralejo (agua residual). Los resultados mostraron que los compuestos más relevantes, en términos de presencia y concentración en el ciclo urbano del agua fueron 10,11-dihydro-10,11-dihidroxicarbamazepina (principal metabolito de la carbamazepina), ibuprofeno, naproxeno, gemfibrozilo, paracetamol, sulfametoxazol, estronas, 4-iso-nonilfenol y bisfenol A en concentraciones de hasta 27000 ng l<sup>-1</sup>.

La presencia de CF en el río Cauca, en su paso por la ciudad de Cali, puede estar asociada a que la PTAR Cañaveralejo no está diseñada para eliminar este tipo de microcontaminantes. En el estudio realizado por Jiménez-Bambague *et al.*, (2020), se reportaron eficiencias de eliminación inferiores al 30% en compuestos como paracetamol, naproxeno, ibuprofeno, ketoprofeno, gemfibrozilo y ácido fenofibrico. Las características fisicoquímicas de los CF, como el coeficiente de partición octanol-agua (menores a 3 log Know), peso molecular y constante de disociación ácida hacen difícil su fijación sobre los sedimentos y por tanto no se ven afectados por el proceso de coagulación-floculación con que cuenta la planta. Es por esto que se ve en la necesidad de buscar otros tipos de tratamientos que permitan eliminar estos compuestos.

Teniendo en cuenta esto, el presente trabajo, tuvo como propósito evaluar a escala de laboratorio un tratamiento alternativo del agua residual (es este caso, un proceso de oxidación avanzada) para la eliminación de los compuestos farmacéuticos presentes en el efluente de la PTAR de Cañaveralejo de Cali, pertenecientes a los grupos terapéuticos analgésicos/antiinflamatorios (Ibuprofeno, Naproxeno, Paracetamol, Diclofenaco, Ketoprofeno), antiepilépticos y tranquilizantes (Carbamazepina, Gabapentina, CBZ-Diol) e hipolipemiantes (Ácido fenofibrico, Gemfibrozilo). A partir de esta condición se deriva la siguiente pregunta de investigación

¿Cuál es el efecto que tiene el tratamiento Foto-Fenton a pH circumneutral en la eliminación de compuestos farmacéuticos de los grupos terapéuticos analgésicos, antiinflamatorios, antiepilépticos, hipolipemiantes y tranquilizantes presentes en el efluente de la PTAR-C, Cali-Colombia?

### 3.JUSTIFICACIÓN

Los actuales sistemas de tratamiento no están diseñados para remover compuestos farmacéuticos por lo que pueden estar presentes en los efluentes de las plantas de tratamiento, en distintos cuerpos de agua e incluso en el agua potable a muy bajas concentraciones. Esta situación se presenta en el ciclo urbano de la ciudad de Cali, en la Tabla 1 se muestran las concentraciones reportadas por Madera, C. *et al.* (2018) de algunos compuestos encontrados en el efluente de la PTAR Cañaveralejo y en el Río Cauca en la entrada y salida a la ciudad de Santiago de Cali.

**Tabla 1.** Concentración de compuestos farmacéuticos en el efluente de la PTAR-C y en el Río Cauca en su entrada y salida por Santiago de Cali.

| Tipo                            | Compuestos        | Concentración a la salida de la PTAR-C (ng/L) | Concentración Río Cauca (ng/L) |             |
|---------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|-------------|
|                                 |                   |                                               | Entrada Cali                   | Salida Cali |
| Antiepilépticos/Tranquilizantes | Carbamazepina     | 132                                           | <LD                            | 16.0        |
|                                 | Gabapentina       | 338                                           | <LD                            | 37.3        |
|                                 | CBZ-Diol          | 818                                           | 21.0                           | 77.0        |
| Analgésicos/antiinflamatorios   | Ibuprofeno        | 2720                                          | 13.5                           | 229         |
|                                 | Naproxeno         | 5840                                          | 30.6                           | 411         |
|                                 | Paracetamol       | 13555                                         | 48.8                           | 1670        |
|                                 | Diclofenaco       | 184                                           | <LD                            | 39.8        |
|                                 | Ketoprofeno       | 82.3                                          | <LD                            | <LD         |
| Agentes Hipolipemiantes         | Ácido fenofíbrico | 124                                           | <LD                            | 14.0        |
|                                 | Gemfibrozilo      | 4820                                          | 24.8                           | 234         |

LD: Límite de detección

Fuente: Madera, *et al.*, (2018)

Según lo anterior se hace necesario buscar alternativas de tratamiento para los CF debido a que los procesos que se llevan a cabo en la PTAR-C (cribado, coagulación, desarenadores y sedimentadores primarios) no son suficientes. A nivel internacional se han evaluado diferentes tecnologías para la eliminación de CF, La aplicación de procesos avanzados de oxidación (AOP) proporciona una opción de atenuación viable y eficaz debido a la oxidación de una amplia gama de compuestos orgánicos traza. Varios AOPs, especialmente los que implican ozonización e irradiación UV, ya están bien establecidos y funcionan a gran escala en instalaciones de tratamiento de agua potable y reutilización de agua residual (Miklos. *et al.*,2018)

Por tal motivo se eligió el proceso Foto-Fenton que usa como catalizador Hierro y como especie precursora el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) para la generación de radicales hidroxilo ( $OH^\bullet$ ) altamente oxidantes, debido a que es uno de los procesos más estudiados, y que ofrece altas eficiencias de eliminación de microcontaminantes alcanzando valores hasta del 98% (Miralles-Cuevas,. *et al.* 2018, Maniakova, G. et al. 2021, Gonçalves et al. 2020). Además, Stefan, M. (2018) reporta que la luz aumenta significativamente la velocidad de reacción, por lo que

puede estar completa en unos pocos minutos en lugar de varias horas. Aunado a eso, el hierro es uno de los metales más abundantes de la corteza terrestre y puede estar presente de forma natural en el sistema que se está tratando.

Los catalizadores basados en hierro generalmente no son tóxicos y son asequibles, mientras que muchos otros catalizadores metálicos potencialmente adecuados tienden a ser tóxicos y son más caros que los catalizadores basados en el hierro. El peróxido de hidrógeno es relativamente fácil de transportar y manipular, además de ser benigno para el medio ambiente en forma diluida (Stefan, M. 2018).

Sin embargo, según Parson (2004), los AOPs tienen como desventaja que pueden ser costosos a gran escala principalmente porque son ineficientes en el uso de recursos (insumos y energía), en algunos casos necesita mano de obra especializada y la necesidad de operar en un rango de pH estrecho (2.8–3.5) (Clarizia, *et al.* 2017). Los costos pueden ser reducidos con la implementación de luz solar y el acople con tratamientos biológicos.

Para el caso del Foto-Fenton, la ubicación en el trópico de la ciudad de Cali donde hay condiciones de temperatura, fotoperiodos y radiación estables casi todo el año, facilita el uso de la luz solar para realizar el proceso en caso de que a futuro se considere la evaluación de este a escala piloto o escala real, además del aprovechamiento del residual de hierro presente en el agua residual de la PTAR Cañaveralejo (en promedio 2.26 mg/L Fe total). También se elige operar el proceso a pH circumneutral con la aplicación de un agente quelante para evitar o disminuir la necesidad del acondicionamiento de pH.

Estas condiciones hacen que el proceso Foto-Fenton sea favorable, pues el uso del hierro residual de la PTAR-C se refleja en un reactivo menos que se tendría que adicionar al igual que el uso de la radiación solar. Así mismo, los reactivos como el peróxido de hidrógeno son asequibles, los tiempos de reacción son cortos, entre 60 – 120 minutos (Sánchez, C. 2015) y el proceso posee una alta efectividad para oxidación de la materia orgánica.

De acuerdo a lo anterior, se realiza un aproximado de costos (Tabla 2) para el efluente de la PTAR Cañaveralejo que corresponde a  $6.3 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ , basado en algunos estudios reportados en la literatura (Miralles-Cuevas *et al.*, 2017, Sánchez Pérez *et al.*, 2020). Evidenciándose un panorama favorable si se llegase a plantear un tratamiento a escala real.

**Tabla 2.**Costos del tratamiento Foto-Fenton para tratar el efluente de la PTAR Cañaveralejo.

| Componente        |                       |         |              |         |                               |          |               |
|-------------------|-----------------------|---------|--------------|---------|-------------------------------|----------|---------------|
| Inversión Inicial |                       |         | Electricidad |         | Reactivos                     |          | Mantenimiento |
| Reactor           | Bombeo y dosificación | MEC     | Mezclado     | Bombeo  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Quelante |               |
| 76€               | 28.04€                | 273.06€ | 0.48€        | 117.05€ | 93.78€                        | 0.82€    | 1.37€         |

MEC= costos principales (equipos, obra civil, control e instrumentación, instalación eléctrica)

Por otro lado, el proceso Foto-Fenton ha sido evaluado en agua sintética (Souza, B., *et al.* 2014, Ling., *et al.* 2017, Buitrago, J. *et al.* 2018) y en agua residual real (Miralles., *et al.* 2014, Klammerth, 2011, Trovó & Nogueira. 2011, Pereira., *et al.* 2014) mostrando resultados favorables. Se plantea este estudio exploratorio a escala de laboratorio a fin de determinar las eficiencias de remoción que se pueden alcanzar en el agua residual de la PTAR de Cañaveralejo.

El proceso Foto-Fenton a pH circumneutral se considera una alternativa viable para tratar los contaminantes farmacéuticos de interés (Tabla 1) presentes en el efluente de la PTAR Cañaveralejo y en otras plantas de tratamiento con condiciones similares, ya que contribuye a disminuir la dispersión de concentraciones relativamente elevadas de CF en el río Cauca y otros cuerpos hídricos y de esta manera contribuir a mitigar los efectos adversos sobre la biota acuática y los seres humanos por estos compuestos.

## 4.OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo General

Evaluar el proceso Foto-Fenton a pH circumneutral a escala de laboratorio para eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el efluente de la PTAR Cañaveralejo, Cali-Colombia.

### 4.2. Objetivos Específicos

- Establecer las condiciones de operación más favorables para el proceso Foto-Fenton a pH circumneutral en términos de agente quelante y peróxido de hidrógeno tratando el efluente de la PTAR Cañaveralejo.
- Determinar la capacidad de eliminación del proceso Foto-Fenton a pH circumneutral de los compuestos farmacéuticos pertenecientes a los grupos terapéuticos analgésicos/antiinflamatorios, hipolipemiantes, antiepilépticos y tranquilizantes presentes en el efluente de la PTAR de Cañaveralejo.

## 5.ANTECEDENTES

El proceso de oxidación Fenton fue estudiado desde el siglo XIX y descubierto por primera vez por el británico Henry John Horstman Fenton en 1894. En su investigación observó que el peróxido de hidrógeno en conjunto con un catalizador de iones ferrosos oxidó el ácido tartárico produciendo ácido dihidroxi maleico, un ácido abundante en la naturaleza que es fácilmente metabolizable por microorganismos. Sin embargo, el proceso Fenton como un tratamiento para aguas residuales fue estudiado treinta años después (Zhang & Zhou, 2019).

El uso de Foto-Fenton está restringido a valores de pH ácidos en el agua, lo que resulta un problema, ya que puede afectar los procesos biológicos en la fuente receptora. Este inconveniente se puede superar agregando agentes quelantes que permiten realizar el proceso a pH circumneutral. Sin embargo, la comprensión correcta del proceso de quelación, la actividad compleja y la resistencia junto con el mecanismo de producción de radicales deben tenerse en cuenta para preparar un Foto-Fenton eficaz con hierro complejado (Ahile, *et al.* 2020).

En la Tabla 3 se presentan algunos estudios realizados sobre el uso de Foto-Fenton a pH circumneutral para eliminar CF, sus implicaciones, variaciones y resultados.

**Tabla 3.** Estudios Foto-Fenton pH circumneutral.

| Tecnología                                                                                                                                                  | Tipo de matriz                                                     | Compuestos farmacéuticos                                                                                                                                                                                         | Eliminación                                                                   | Agente quelante/ dosis o relación molar                                                                                                                                                              | Observaciones                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Referencias                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| <p>Foto-Fenton a pH circumneutral</p> <p>Escala: Planta piloto</p> <p>España, 2010</p>                                                                      | <p>agua residual enriquecida con contaminantes emergentes (CE)</p> | <p>15 CE: acetaminofeno, antipirina, atrazina, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, flumequina, hidroxi-bifenilo, ibuprofeno, isoproturón, ketorolaco, ofloxacina, progesterona, sulfametoxazol y triclosán.</p> | <p>8% - 62%</p> <p>Ofloxacina y otros por debajo del límite de detección.</p> | <p>Ácido Oxálico<br/>HA: ácidos húmicos</p> <p><b>[HA]:</b> 10 mg/L<br/><b>[HA]:</b>25 mg/L<br/><b>[HA]:</b>50mg/L</p>                                                                               | <p><b>Q:</b> NA<br/><b>Tiempo Reacción:</b> 150 min<br/><b>V:</b> 35 L<br/><b>[Fe+3]:</b> 5 mg/L<br/><b>[Fe+2]:</b> NA<br/><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b> 50 mg/L<br/><b>Radiación:</b> NA<br/><b>Temperatura:</b> NA<br/><b>Tipo:</b> colector parabólico compuesto<br/><b>pH:</b> 6.5 - 7.5</p>                     | <p><a href="#">Klamerth, N., et al. 2011</a></p>                       |
| <p>Nanofiltración / Foto-Fenton solar pH circumneutral</p> <p>Escala: laboratorio</p> <p>Planta piloto colector parabólico compuesto</p> <p>España,2014</p> | <p>Agua residual enriquecida con CF</p>                            | <p>Carbamazepina<br/>Flumequina<br/>Ibuprofeno<br/>Ofloxacina<br/>Sulfametoxazol</p>                                                                                                                             | <p>&gt; 90%</p> <p>Todos los compuestos</p>                                   | <p>EDDS<br/>Citrato</p> <p><b>[Fe+3:EDDS]=</b> 1:2<br/><b>[Fe +3:Citrato]=</b> 1:4</p>                                                                                                               | <p><b>Q:</b> NA<br/><b>Tiempo Reacción:</b> 96 min<br/><b>V:</b> 1 L - 22 L<br/><b>[Fe+3]:</b> 0,1 - 0,2 mM<br/><b>[Fe+2]:</b> NA<br/><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b> 1,5 mM<br/><b>Radiación:</b> NA<br/><b>Temperatura:</b> NA<br/><b>Tipo:</b>Reactor cilíndrico (d=10 cm, h=20 cm)<br/><b>pH:</b> 6 - 7</p>        | <p><a href="#">Miralles-Cuevas, et al. 2014</a></p>                    |
| <p>Foto-Fenton a pH circumnutral</p> <p>Escala: laboratorio</p>                                                                                             | <p>Solución sintética</p>                                          | <p>Sulfametoxazol</p>                                                                                                                                                                                            | <p>82,2 %</p>                                                                 | <p>EDTA<br/>NTA<br/>Ácido Oxálico<br/>Ácido Tartárico</p> <p><b>[EDTA:Fe+3]=</b> 0.5:1<br/><b>[ NTA: Fe+3] =</b> &gt;1,5: 1<br/><b>[Ácido Oxálico]=</b>20: 1<br/><b>[Ácido Tartárico]=</b> 10: 1</p> | <p><b>Q:</b> 1 mL/min<br/><b>Tiempo Reacción:</b> 120 min<br/><b>V:</b> 2 L<br/><b>[Fe+3]:</b> 0,089 Mm/L<br/><b>[Fe+2]:</b> NA<br/><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b> 0.294 mM<br/><b>Radiación:</b> NA<br/><b>Temperatura:</b>25.0 ± 0.8 °C<br/><b>Tipo:</b> Reactor cilíndrico (d=11 cm; h=23 cm)<br/><b>pH:</b> 7</p> | <p><a href="#">De Luca, A., Dantas, R. &amp; Esplugas, S. 2014</a></p> |

| Tecnología                                                                                                      | Tipo de matriz     | Compuestos farmacéuticos | Eliminación | Agente quelante/ dosis o relación molar                       | Observaciones                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Referencias                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| <p>Foto-Fenton pH circumneutral</p> <p>Escala: laboratorio, Planta piloto</p> <p>Portugal, 2014</p>             | Agua Residual      | Oxitetraciclina          | > 98%       | <p>Ferri Carboxilato</p> <p><b>[Fe:Oxalato]= 1:3</b></p>      | <p><b>Q:</b> NA</p> <p><b>Tiempo Reacción:</b> 50 min</p> <p><b>V<sub>i</sub>:</b> reactor= 270 mL</p> <p>Planta= 5,1 L</p> <p><b>[Fe+3]:</b> 2 mg/L</p> <p><b>[Fe+2]:</b> NA</p> <p><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b> 10 - 30 mg/L</p> <p><b>Radiación:</b> 16,2 W/m<sup>2</sup></p> <p>lámpara y solar</p> <p><b>Temperatura:</b> 35° C</p> <p><b>Tipo:</b> Colector solar parabólico</p> <p><b>pH:</b> 3 - 6</p>                           | <a href="#">Pereira., et al. 2014</a>  |
| <p>Foto-Fenton solar pH circumneutral</p> <p>Escala: laboratorio</p> <p>Planta piloto</p> <p>Portugal, 2014</p> | Solución sintética | Diclofenaco              | 60%         | <p>Ferrioxalato</p> <p><b>[Fe:Oxalato]= 1:3, 1:6, 1:9</b></p> | <p><b>Q:</b>Escala laboratorio=0,55 L</p> <p><b>Tiempo Reacción:</b> 60 min</p> <p><b>V<sub>i</sub>:</b> Laboratorio = 1.6 L</p> <p>; Planta= 5,1 L</p> <p><b>[Fe+3]:</b> 2 mg/L</p> <p><b>[Fe+2]:</b> NA</p> <p><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b> 1,9 mM</p> <p><b>Radiación:</b> 27,8 - 59,9 W/m<sup>2</sup></p> <p><b>Temperatura:</b> 15 - 45°C</p> <p><b>Tipo:</b> Colector solar parabólico</p> <p><b>pH:</b> 4 - 6</p>                 | <a href="#">Souza, B., et al. 2014</a> |
| <p>Foto-Fenton Solar</p> <p>Escala: laboratorio</p>                                                             | Solución sintética | Carbamazepina            | 71%         | <p>Citrato férrico</p> <p><b>[Citrato]: 26 µM</b></p>         | <p><b>Q:</b> NA</p> <p><b>Tiempo Reacción:</b> 20 min</p> <p><b>V<sub>i</sub>:</b> 250 mL</p> <p><b>[Fe+3]:</b> NA</p> <p><b>[Fe+2]:</b> 12 µM</p> <p><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b> NA</p> <p><b>Radiación:</b> 302,4 mJ/ cm<sup>2</sup></p> <p>irradiación ultravioleta</p> <p><b>Temperatura:</b> 22 ± 2 ° C</p> <p><b>Tipo:</b> Reactor cilíndrico (h=6,5 cm, d=7,5 cm)</p> <p><b>pH:</b> 7</p> <p><b>Peroximonosulfato:</b> 100 M</p> | <a href="#">Ling., et al. 2017</a>     |

| Tecnología                                                                                               | Tipo de matriz     | Compuestos farmacéuticos                                                         | Eliminación                                              | Agente quelante/ dosis o relación molar                                                                                                                        | Observaciones                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Referencias                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <p>Foto-Fenton a pH circumneutral</p> <p>Escala: Laboratorio</p> <p>Colombia,2018</p>                    | Solución sintética | Diurón y amoxicilina                                                             | <p>Diurón entre 40 y 60 %</p> <p>AMX entre 40 y 60 %</p> | <p>Fluoruros (F. ), carbonatos (CO<sub>3</sub> =) y ácidos húmicos (HA)</p> <p>[F]: 0,1 - 1 mg/L</p> <p>[CO<sub>3</sub>]: 100 mg/L</p> <p>[HA]: 2 - 5 mg/L</p> | <p>Q: NA</p> <p>Tiempo Reacción: 60 min</p> <p>V. : 100 mL</p> <p>[Fe+3]: NA</p> <p>[Fe+2]: NA</p> <p>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 9,7 - 15,2 mg/L</p> <p>Radiación: 300 W/m<sup>2</sup> simulador solar</p> <p>Temperatura: 35°C</p> <p>Tipo: Reactor de vidrio Pyrex</p> <p>pH: 7</p> <p>[Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]: 0,84 - 1,6 mg/L</p> | <a href="#">Buitrago, J. et al. 2018</a>     |
| <p>Foto-Fenton a pH circumneutral</p> <p>Escala: laboratorio</p> <p>España 2020</p>                      | Agua Residual      | Propranolol                                                                      | con EDDS 99,6% con EDTA 47,3%                            | <p>EDDS</p> <p>EDTA</p> <p>[EDTA:Fe+3]= 1:1</p> <p>[EDTA:Fe+3]= 1,5:1</p> <p>[EDDS:Fe+3]= 1:1</p>                                                              | <p>Q: NA</p> <p>Tiempo Reacción: V. : 100 mL</p> <p>[Fe+3]: NA</p> <p>[Fe+2]: NA</p> <p>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 150 mg/L</p> <p>Radiación: 300 W/m<sup>2</sup> simulador solar</p> <p>Temperatura: 35°C</p> <p>Tipo: NA</p> <p>pH: 7</p>                                                                                                                | <a href="#">Lopez-Vinent, N. et al. 2020</a> |
| <p>Foto-Fenton a pH circumneutral</p> <p>Escala: laboratorio</p> <p>Planta piloto</p> <p>España 2020</p> | Agua Residual      | acetaminofén, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol y trimetoprima | 80%                                                      | <p>EDDS</p> <p>[EDDS:Fe+3]= 1:2</p>                                                                                                                            | <p>Q: NA</p> <p>Tiempo Reacción: 30 min</p> <p>V. : NA</p> <p>[Fe+3]: NA</p> <p>[Fe+2]: NA</p> <p>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 50 mg/L</p> <p>Radiación: NA</p> <p>Temperatura: 30°C</p> <p>Tipo: reactor</p> <p>pH: 6.5 - 7.5</p>                                                                                                                           | <a href="#">Maniakova, G. et al. 2021</a>    |

| <b>Tecnología</b>                                                                              | <b>Tipo de matriz</b>                                                                             | <b>Compuestos farmacéuticos</b>                                                        | <b>Eliminación</b>                                                       | <b>Agente quelante/ dosis o relación molar</b>                                  | <b>Observaciones</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>Referencias</b>                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Foto-Fenton heterogeneo recubrimiento con HA<br><br>Escala: Laboratorio<br><br>Italia, 2020    | Solución sintética y Agua Residual (después de prefiltración para sólidos y filtración a 0,45 µm) | Bisfenol A, 4- clorofenol, carbamazepina, Ibuprofeno, Bisfenol A, 5- tolilbenzotriazol | 80% Bisfenol A, Carbamazepina, 5-tolilbenzotriazol<br><br>35% Ibuprofeno | HA: ácidos húmicos<br><br>[Fe <sub>3</sub> O:HA]= 1:0,25<br>1:0,5<br>1:2<br>1:4 | <b>Q:</b> NA<br><b>Tiempo Reacción:</b> 1-60 min<br><b>V:</b> 50 mL<br><b>[Fe+3]:</b> NA<br><b>[Fe+2]:</b> NA<br><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b><br><b>Radiación:</b> Simulador luz solar<br><b>Temperatura:</b> 45°C<br><b>Tipo:</b> Celdas de vidrio Pyrex<br><b>pH:</b> 3 - 5                       | <a href="#">Gonçalves et al. 2020</a>  |
| Foto-Fenton recubrimiento con HA<br><br>Escala: Laboratorio<br><br>Italia, 2020                | Solución sintética                                                                                | Bisfenol A                                                                             | 90%                                                                      | HA: ácidos húmicos<br><br>[Fe <sub>3</sub> O:HA]= 100 mg/L                      | <b>Q:</b> NA<br><b>Tiempo Reacción:</b> NA<br><b>V:</b> 1 L<br><b>[Fe+3]:</b> NA<br><b>[Fe+2]:</b> NA<br><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b> 20 mM<br><b>Radiación:</b> Luz solar natural<br><b>Temperatura:</b> NA<br><b>Tipo:</b> NA<br><b>pH:</b> 3 - 6,5                                               | <a href="#">Costamagna et al. 2020</a> |
| Foto-Fenton a condiciones naturales de pH, HA<br><br>Escala: laboratorio<br><br>Colombia, 2019 | Solución sintética                                                                                | Amoxicilina y Diuron                                                                   | 55% - 85%                                                                | HA: ácidos húmicos<br><br>[HA]: 0,3 - 5 mg/L                                    | <b>Q:</b> NA<br><b>Tiempo Reacción:</b> NA<br><b>V:</b> 1 L<br><b>[Fe+3]:</b> 0,05 - 1,06 mg/L<br><b>[Fe+2]:</b> NA<br><b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:</b> 0,5 - 17,9 mg/L<br><b>Radiación:</b> Luz solar simulada<br><b>Temperatura:</b> <38°C<br><b>Tipo:</b> botellas cilíndricas Pyrex<br><b>pH:</b> 7 | <a href="#">Buitrago et al. 2020</a>   |

De la Tabla 3, se puede observar que en la mayoría de los estudios emplearon tratamiento Foto-Fenton solar/pH circumneutral (Miralles, *et al.* 2014, Pereira, *et al.* 2014, Souza, B., *et al.* 2014, De Luca, A., Dantas, R. & Esplugas, S. 2014, Klamerth, N., *et al.* 2011, Buitrago, J. *et al.* 2018), A demás, se encuentran algunos Foto-Fenton Solar trabajando con pH ácidos (Ling, *et al.* 2017). De estos estudios se reportó que una de las limitaciones del proceso es debida principalmente al pH por la necesidad de condiciones ácidas para un buen funcionamiento para evitar la precipitación de complejos de hierro. Por su parte Pereira, *et al.* (2014) y Souza, B., *et al.* (2014) coinciden en que la velocidad de la reacción aumenta a medida que se incrementa la concentración de hierro y la temperatura.

Souza, B., *et al.* (2014) determinaron ventajas al usar el oxalato como agente quelante en el proceso de degradación del diclofenaco, este agente logró la mineralización del compuesto en un pH 6 en una solución sintética, sin embargo, en el estudio realizado por Klamerth, N., *et al.*, (2011) para agua residual, donde se comparó el oxalato con los ácidos húmicos, el rango de pH en el que se mantiene soluble el hierro con la ayuda del oxalato es reducido, por debajo de 3 UN, mientras que los ácidos húmicos trabajan a valores apegados al rango circumneutral (6.5 a 7.5 und) y presenta buenas eficiencias de eliminación para los 15 compuestos estudiados, por lo tanto, este último fue escogido como el mejor agente quelante para las condiciones del estudio.

De Luca, A., *et al.*, (2014), estudiaron la eficiencia del proceso Foto-Fenton a pH circumneutral con cuatro agentes quelantes diferentes, EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), NTA (ácido nitrilotriacético), Ácido oxálico (AO) y ácido tartárico (AT). Donde el EDTA y NTA con hierro (III) presentaron mayores eficiencias. También encontraron que la relación quelante-hierro para estos agentes puede ser de 1:1 o 2:1 mientras que en agentes que tienen menor fuerza para quelar metales como el AO y AT, se requieren relaciones grandes del tipo 10:1.

Ling, *et al.* (2017) encontraron que al tratar Carbamazepina usando la configuración  $Fe^{+2}$  como catalizador, citrato como quelante y peroximonosulfato (PMS) en lugar de  $H_2O_2$  la degradación se reduce en aproximadamente un 13% y 34% en presencia de  $Br^-$  (hasta 5 ppm) y alcalinidad (hasta 180 ppm), respectivamente.

Gonçalves *et al.* (2020) evaluaron la sostenibilidad del proceso Foto-Fenton debido a que este tipo de procesos impulsados por luz consumen mucha energía y requieren una buena cantidad de insumos químicos. Identificaron los puntos críticos del uso de partículas de magnetita recubiertas con ácido húmico ( $Fe_3O_4/HA$ ) como quelante y Foto-Fenton heterogéneo como catalizador para la remediación de aguas. Encontraron que la adición de sustancias húmicas a las partículas permite mejorar la eficacia del catalizador sin aumentar los impactos ambientales.

Así mismo, Costamagna *et al.* (2020) Sintetizaron partículas de magnetita (MP) recubiertas con diferentes cantidades de ácido húmico (HA), preparadas por el método de coprecipitación. Se investigó la capacidad de esos materiales para promover los procesos de Fenton y similares a los de Foto-Fenton utilizando 4-

clorofenol como sustrato estándar. El recubrimiento de HA aumentó la eficiencia del catalizador e influyó en la formación de  $H_2O_2$ . Los MP/HA de mejor desempeño mostraron una alta eficiencia para la reducción de CF, a saber, carbamazepina, ibuprofeno, bisfenol A y 5-tolilbenzotriazol también en aguas residuales reales.

Buitrago, . et al (2020) compararon dos tipos de tratamiento, en presencia y ausencia de ácidos húmicos para demostrar la eliminación de los compuestos diuron y amoxicilina. El tratamiento sin HA bajo el pH a 3 UN, mientras que el que tiene HA mantiene el pH en el rango circumneutral. La eliminación de los compuestos se da en bajas concentraciones de hierro y peróxido (Tabla 3). Este estudio aprovechó el hierro presente en el agua natural, indicando que se pueden oxidar especies como CF a través de Foto-Fenton.

## 6.MARCO TEÓRICO

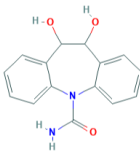
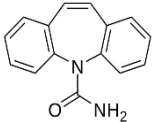
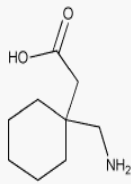
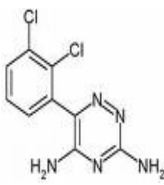
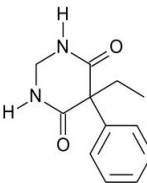
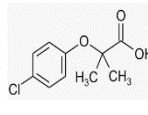
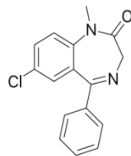
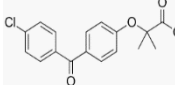
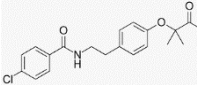
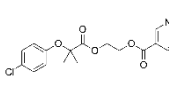
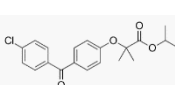
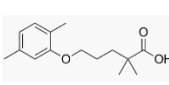
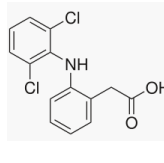
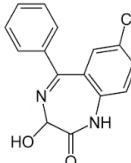
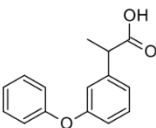
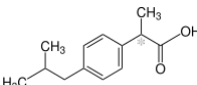
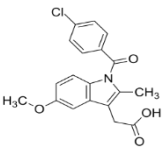
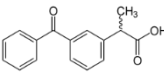
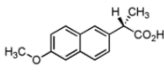
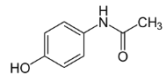
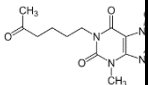
### 6.1. Compuestos Farmacéuticos

Incluye un amplio grupo de compuestos químicos empleados en el cuidado de la salud humana y animal. La gran mayoría de estos compuestos se excreta sin metabolizar después de su uso y/o aplicación, llegando a las aguas residuales, ya que no hay una eliminación completa en las plantas de tratamiento. Entre los compuestos farmacéuticos se incluyen antibióticos, analgésicos, antidepresivos, antidiabéticos, entre otros (Peña-Guzman, . *et al.* 2019). Estos se encuentran en el ambiente en bajas concentraciones de  $ng\ L^{-1}$  a  $\mu gL^{-1}$ , y pueden ser perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, ya que pueden causar diversos efectos en los organismos, tales como toxicidad crónica, disrupción endocrina y bioacumulación (Virkytyte *et al.*, 2010 citado en Patiño *et al.*, 2014).

### 6.2. Características Fisicoquímicas de los compuestos

En la Tabla 4 se presentan algunas características fisicoquímicas de un grupo de compuestos farmacéuticos, información como: Peso molecular (PM), Grado de acidez (**pKa**), log Coeficiente de Partición Octanol-Agua (**log Kow**), log constante de disociación (**log Kd**) y el Número de registro (**CAS**)

**Tabla 4.**Características Físicoquímicas de los compuestos.

| Características físicoquímicas de los compuestos                                                                       |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                       |                                                                                       |                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Estructura</b>                                                                                                      |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>Nombre Solubilidad en el agua:</b><br><b>CAS:</b><br><b>PM:</b><br><b>pKa:</b><br><b>log Kow:</b><br><b>log Kd:</b> | <b>CBZ-Diol</b><br>-<br>35079-97-1<br>270.29<br>-<br>0,13<br>0,84                   | <b>Carbamazepina</b><br>112<br>298-46-4<br>236.28<br>13.9<br>2.45<br>1.41           | <b>Gabapentina</b><br>4491<br>60142-96-3<br>171.24<br>3.68<br>-1.10<br>-            | <b>Lamotrigina</b><br>139.1<br>84057-84-1<br>256.10<br>-<br>2.57<br>-               | <b>Primidona</b><br>500<br>125-33-7<br>218.26<br>-<br>0,91<br>-                       | <b>Ácido clofibrico</b><br>528.5<br>882-09-7<br>214.65<br>-<br>2.57<br>0.70           | <b>Diazepam</b><br>50.0<br>439-14-5<br>284.75<br>3.4<br>2.82<br>1.64                  |
| <b>Estructura</b>                                                                                                      |    |    |    |   |    |    |    |
| <b>Nombre Solubilidad en el agua:</b><br><b>CAS:</b><br><b>PM:</b><br><b>pKa:</b><br><b>log Kow:</b><br><b>log Kd:</b> | <b>Ácido fenofibrico</b><br>-<br>42017-89-0<br>318.76<br>-<br>4.00<br>-             | <b>Bezafibrato</b><br>0.355<br>41859-67-0<br>361.83<br>-<br>4.25<br>2.23            | <b>Etofibrato</b><br>13.5<br>31637-97-5<br>363.8<br>-<br>3.43<br>-                  | <b>Fenofibrato</b><br>0.418<br>49562-28-9<br>360.84<br>-<br>5.19<br>-               | <b>Gemfibrozilo</b><br>10.9<br>25812-30-0<br>250.34<br>4.5<br>4.77<br>0.95            | <b>Diclofenaco</b><br>2.37<br>15307-86-5<br>296.16<br>4.51<br>4.51<br>1.04            | <b>Oxazepam</b><br>20<br>604-75-1<br>286.72<br>-<br>2.24<br>-                         |
| <b>Estructura</b>                                                                                                      |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>Nombre Solubilidad en el agua:</b><br><b>CAS:</b><br><b>PM:</b><br><b>pKa:</b><br><b>log Kow:</b><br><b>log Kd:</b> | <b>Fenoprofeno</b><br>166.1<br>29679-58-1<br>242.27<br>7.3<br>3.90<br>-             | <b>Ibuprofeno</b><br>21.0<br>15687-27-1<br>206.29<br>4.91<br>3.97<br>2.66           | <b>Indometacina</b><br>0.937<br>53-86-1<br>357.8<br>4.5<br>4.27<br>-                | <b>Ketoprofeno</b><br>51<br>22071-15-4<br>254.29<br>4.45<br>3.12<br>1.2             | <b>Naproxeno</b><br>15.9<br>22204-53-1<br>230.27<br>4.15<br>3.18<br>2.34              | <b>Paracetamol</b><br>14000<br>103-90-2<br>151.17<br>9.38<br>0.46<br>1.92             | <b>Pentoxifilina</b><br>77000<br>6493-05-1<br>278-31<br>-<br>0.29<br>-                |

Fuente: Jiménez-Bambague et al, 2020

### 6.3. Efectos sobre organismos

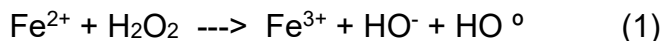
Los compuestos farmacéuticos generan impactos en el ser humano y la biota acuática que van desde influencias en hormonas, enzimas, reducción del porcentaje de espermatozoides, así como alteraciones morfológicas, metabólicas y sexuales en especies de peces (Røste *et al.*, 2003).

Se ha encontrado que la presencia de antibióticos en el agua genera que los microorganismos patógenos desarrollen resistencia a estos compuestos, así mismo, se puede presentar una inhibición de microorganismos degradantes presentes en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Bottoni *et al.*, 2010). Los CF pueden generar efectos biológicos tóxicos como estrogenicidad, mutagenicidad y genotoxicidad (Valdés *et al.*, 2016, Peña *et al.* 2019). De hecho, se ha informado de la feminización del pez macho, debido a la exposición a compuestos disruptores endocrinos, que pueden causar anomalías reproductivas y alteraciones del desarrollo en especies altamente sensibles durante una exposición crónica (Silva *et al.*, 2018 citado en Peña-Guzman *et al.* 2019).

### 6.4. Foto-Fenton

El proceso de Foto-Fenton es uno de los procesos de oxidación avanzada (AOP) más estudiados y aparece como una alternativa atractiva para eliminar los contaminantes emergentes. Se ha encontrado que los procesos de Foto-Fenton son efectivos para eliminar varias clases de contaminantes, como pesticidas, colorantes, insecticidas, CF, nitrobenzeno, clorofenoles y bifenilos policlorados. Además, la posibilidad de emplear energía solar en estos procesos ayuda a mejorar su sostenibilidad económica y ambiental (Clarizia, *et al.* 2017)

La reacción Foto-Fenton se puede resumir brevemente de la siguiente manera: el hierro actúa como catalizador oxidándose y reduciéndose cíclicamente, el hierro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) reacciona con el peróxido de hidrógeno en una reacción muy rápida que produce radicales hidroxilo y se oxida a hierro férrico, ec. (1) . El hierro férrico puede absorber la luz en el rango UV-Vis, también produce radicales hidroxilos y nuevamente se reduce a hierro ferroso, ec. (2) . La reducción de hierro férrico también puede tener lugar en la oscuridad, ec. (3). La presencia de radiación UV-VIS mejora la velocidad del proceso ya que la reacción (2) es mucho más rápida que la reacción (3). Por lo tanto, este proceso depende en gran medida de la concentración de hierro y de la irradiación, ambos son factores importantes en el diseño del reactor y la operación del proceso (De la Obra, *et al.* 2017).



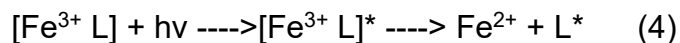


## 6.5. Variables de control del proceso de Foto-Fenton

### 6.5.1. pH

Un inconveniente de los procesos de Fenton en general, es la necesidad de condiciones ácidas (pH entre 2 - 4 unidades) para evitar la precipitación de complejos de hierro. Esta situación no es práctica porque en la mayoría de los casos, el pH de las aguas residuales es neutro o alcalino. En los procesos homogéneos, el rendimiento de Foto-Fenton a pH superior a 3 se ve afectado negativamente y este comportamiento ha sido explicado sobre la base de una descomposición acelerada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en agua y oxígeno, la disminución de potencial de oxidación de radicales  $^\bullet\text{OH}$  y la precipitación de hidróxido férrico (Hurtado, L., *et al.* 2019).

Según Clarizia *et al.*, (2017) la baja eficiencia que afecta los procesos de Foto-Fenton a pH neutro puede evitarse agregando adecuadamente agentes complejantes de hierro (agentes quelantes). Como se señala en la reacción (4), tales compuestos (L) deberían ser capaces de formar complejos estables con  $\text{Fe}^{3+}$ , que (i) absorban significativamente la luz UV-visible y (ii) experimenten reacciones fotoquímicas que conduzcan a iones  $\text{Fe}^{2+}$ .



### 6.5.2. Temperatura

Tratándose de un mecanismo que requiere radicales libres, la iniciación de la reacción de Fenton no requiere de una elevada energía de activación, lo que hace posible que pueda llevarse a efecto en un amplio rango de temperaturas ambiente, si bien con mayor eficiencia a partir de 20 °C. Un aumento de la temperatura favorece, en principio, la velocidad de reacción. Sin embargo, las temperaturas elevadas favorecen también la dismutación del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno. También la solubilidad del oxígeno disuelto, que participa en numerosas etapas de la mineralización de los compuestos orgánicos, disminuye rápidamente con la temperatura (Sánchez, C. 2015).

## 6.6. Agente Quelante

La quelación es la habilidad de un compuesto químico para formar una estructura en forma de anillo con un ion metálico resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes de las del metal original (Zhang & Zhou, 2019). Los iones metálicos existen en solución en una forma altamente hidratada; esto es rodeados por moléculas de agua. Al reemplazo de estas moléculas de agua por una molécula de un agente quelante forman una estructura compleja en anillo, a este proceso se le llama quelación.

Los agentes quelantes se han convertido en una alternativa llamativa ya que reducen costos, por su naturaleza son económicos, benignos, se pueden liberar al medio ambiente sin tratamiento previo y permite trabajar en rangos de pH más amplios. Este puede ser usado para desinfección, eliminación de materia orgánica y microcontaminantes (De Luca *et al.*, 2014).

## 6.7. Tipos de agentes quelantes

En la literatura se encontró el uso de varios agentes quelantes para el proceso Foto-Fenton a pH circumneutral, como EDDS y EDTA siendo estos los más comunes porque presentan buenas eficiencias y permiten trabajar a pH dentro del rango circumneutral (6.5 a 7.5), sin embargo, se han realizado estudios que indican que agentes como EDTA producen toxicidad en organismos fotosintéticos (esta toxicidad depende del elemento quelado), remueve metales tóxicos pesados del lodo del agua residual y sedimentos, tiene un efecto de eutrofización de los cuerpos hídricos, además características recalcitrantes y de baja biodegradabilidad que lo convierten en un elemento contaminante (De Luca *et al.*, 2014). Todas estas características han puesto en consideración su aplicación siendo necesario dirigir la mirada hacia otros agentes más amigables con el ambiente como ácidos oxálicos, ácidos cítricos y ácidos húmicos.

### 6.7.1. Ácido Oxálico

Es un agente quelante para iones metálicos, cuando se une al hierro forma un compuesto llamado ferrioxalato, este complejo permite que el rango de espectro solar se extienda mejorando el rendimiento de la reacción Foto-Fenton además, el proceso ferrioxalato cuenta con un rendimiento cuántico alto de  $Fe^{+2}$  que quiere decir, el número de veces que ocurre un proceso concreto por cada fotón absorbido, logrando mayor eficiencia en la reacción que usando únicamente peróxido de hidrógeno (Ahile *et al.*, 2020).

El oxalato es considerado un agente quelante débil, por lo tanto, debe ser agregado en grandes cantidades para formar el complejo con el hierro, esto se traduce en una desventaja porque aumenta el contenido orgánico del agua y a su vez se convierte en un

contaminante. Los factores que se deben contemplar para elegir este agente son: la biodegradabilidad y la toxicidad alta que puede llegar a tener. El rango de pH en el que puede trabajar se extiende hasta 4 unidades. (Sun & Pignatello, 1992).

### **6.7.2. Ácido Cítrico**

El ácido cítrico es usado como quelante en el ámbito doméstico e industrial principalmente en la industria alimenticia y en detergentes, cuenta con características que le permiten participar en reacciones fotocatalíticas como agente reductor. El  $\text{Fe}^{+3}$  es fuertemente complejoado por el ácido cítrico formando el  $\text{Fe}^{+3}$  - Cit. Los rayos UV y la luz azul promueven la formación del  $\text{Fe}^{+2}$  y la oxidación del ligando, los productos finales son dióxido de carbono, acetona y ácido acetone dicarboxílico, como intermediarios se forman el ácido acético y el acetoacético. Durante la reacción fotoquímica los complejos de carboxilato de  $\text{Fe}^{+3}$ , especies disueltas de  $\text{Fe}^{+2}$ , los radicales superóxido e hidroxilo y los peróxidos de hidrógeno se forman como los intermedios clave; también se produce el radical hidroxilo  $\cdot\text{OH}$ . El ácido cítrico es biodegradable y no tóxico (Seraghni, *et al.* 2012).

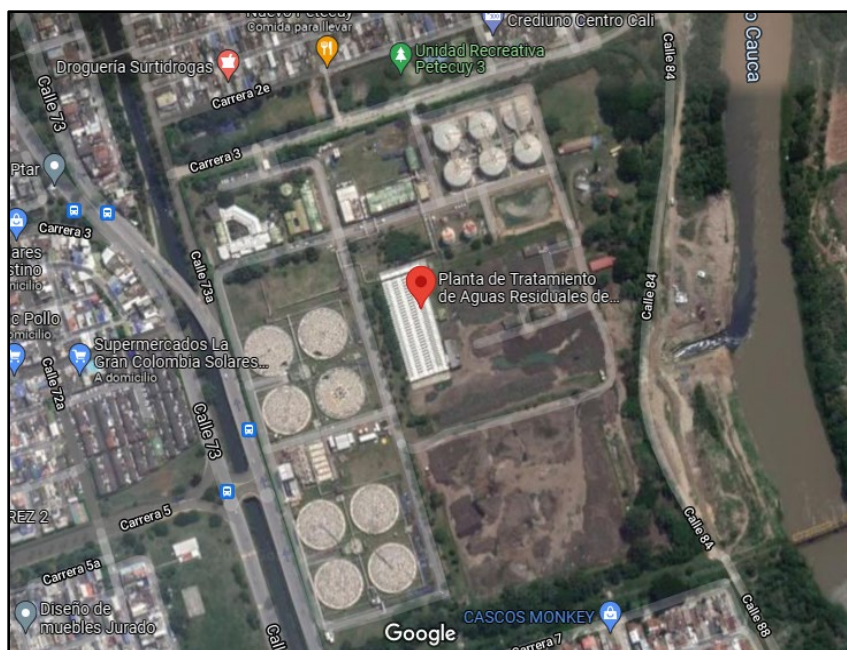
### **6.7.3. Ácidos húmicos**

Los ácidos húmicos son especies complejas compuestas por diferentes tipos de ácidos con grupos fenolato y carboxilo, se caracterizan por ser fotosensibles con la ventaja de producir especies de oxígeno activo para ser transformado en peróxido de hidrógeno, además, pueden donar electrones para reducir  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ . Diversos estudios han demostrado que los ácidos húmicos sometidos al proceso Foto-Fenton arrojan buenos resultados de eliminación para contaminantes emergentes, compuestos aromáticos, pesticidas y colorantes. (Zhang & Zhou, 2019).

## 7. METODOLOGÍA

### 7.1. Área de estudio

El trabajo de investigación se desarrolló con muestra de agua residual doméstica tratada en la planta de tratamiento de aguas residuales Cañaveralejo de Cali Colombia (Figura 1). Esta planta trata un caudal de  $6,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , que equivale al 82.7% de los vertimientos generados en la ciudad de Cali. El proceso consta de un tratamiento primario avanzado que involucra coagulación, floculación y sedimentación, usando cloruro férrico como coagulante y el polímero FLOPAM AN945 como coadyuvante de coagulación (Jiménez-Bambague *et al.*, 2020). El tratamiento mediante Foto-Fenton a pH circumneutral se realizó a escala de laboratorio en el laboratorio de procesos avanzados de oxidación (GAOX) de la Universidad del Valle ( $3^{\circ}22'16'' \text{ N}$   $76^{\circ}31'58'' \text{ W}$ ) (Figura 2).



**Figura 1.** Mapa de localización de la PTAR-Cañaveralejo ( $3^{\circ}28'15'' \text{ N}$   $76^{\circ}28'42'' \text{ W}$ ).

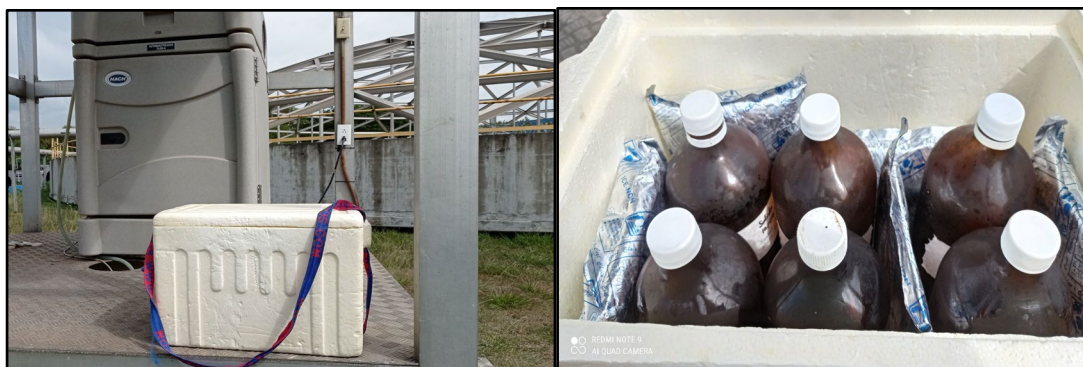
**Fuente:** Google Maps



**Figura 2.**Ubicación laboratorio GAOX, Univalle.  
**Fuente:** Google Maps

## 7.2. Toma y preservación de muestras

Se tomaron muestras puntuales (2 a 3 litros) del efluente de la PTAR Cañaveralejo durante tres meses, con una frecuencia semanal. Las muestras se tomaron los días martes en horas de la tarde con el fin de garantizar la equidistancia en la toma de los datos, se recolectaron en recipientes de vidrio color ámbar y se transportaron en una nevera a 4°C para garantizar la cadena de frío hasta su llegada al laboratorio. Una vez allí, se aplicó el tratamiento mediante el proceso Foto-Fenton a pH circumneutral.



**Figura 3.**Almacenamiento y transporte de muestras

### 7.2.1. Caracterización del efluente de la PTAR de Cañaveralejo

Con datos suministrados por la PTAR Cañaveralejo se muestra un resumen de los resultados obtenidos para diferentes parámetros físico químicos que determinan la calidad del efluente. Los datos se presentan de manera mensual para un periodo de un año entre agosto de 2020 y agosto de 2021.

En la siguiente tabla se muestran los datos para DBO<sub>5</sub>, DQO, sólidos suspendidos totales SST y presencia de grasas y aceites. Estos parámetros dan un estimativo de la materia orgánica y constituyentes orgánicos del efluente. También se muestran los valores de pH máximo y mínimo presentados en cada mes.

**Tabla 5.**Características fisicoquímicas del agua residual

| Año      | Mes        | DBO5<br>(mg/L O <sub>2</sub> ) | DQO<br>(mg/L O <sub>2</sub> ) | SST<br>(mg/L) | Grasas y<br>Aceites<br>(mg/L) | pH máx<br>(UND) | pH mín<br>(UND) |
|----------|------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|
| 2020     | Agosto     | 145.9                          | 283.5                         | 82.8          | 18.9                          | 7.2             | 6.5             |
| 2020     | Septiembre | 146,0                          | 297.7                         | 86.2          | 15.9                          | 7.2             | 6.0             |
| 2020     | Octubre    | 137.9                          | 264.3                         | 70.7          | 19.3                          | 9.0             | 6.1             |
| 2020     | Noviembre  | 147.5                          | 296.3                         | 83.4          | 15.9                          | 7.5             | 6.4             |
| 2020     | Diciembre  | 147.9                          | 270.1                         | 66.1          | 19.3                          | 7.4             | 6.6             |
| 2021     | Enero      | 146.9                          | 259.7                         | 55.0          | 17.16                         | 7.56            | 6.86            |
| 2021     | Febrero    | 146.1                          | 294.3                         | 78.7          | 19.06                         | 7.45            | 6.70            |
| 2021     | Marzo      | 107.7                          | 212.1                         | 54.1          | 12.78                         | 7.50            | 6.58            |
| 2021     | Abril      | 131.0                          | 253.7                         | 61.0          | 15.55                         | 7.22            | 6.57            |
| 2021     | Mayo       | 110.0                          | 232.0                         | 52.9          | 14.33                         | 7.44            | 6.80            |
| 2021     | Junio      | 127.6                          | 250.5                         | 50.3          | 15.00                         | 7.33            | 6.73            |
| 2021     | Julio      | 151.8                          | 300.4                         | 62.7          | 21.38                         | 7.63            | 6.60            |
| 2021     | Agosto     | 143.6                          | 288.7                         | 62.4          | 18.16                         | 7.67            | 6.71            |
| Promedio |            | 137.7                          | 269.5                         | 66.6          | 17.1                          | 7.55            | 6.55            |

Fuente: Área operativa PTAR Cañaveralejo (2021)

Según el artículo 8 de la Resolución 0631 de 2015 Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible Colombia el cual establece los valores límites permisibles para los vertimientos puntuales de las aguas residuales de los prestadores de servicio público de alcantarillado, se evidencia que no se está cumpliendo con los valores establecidos, para DBO<sub>5</sub> de 70 mg/L, DQO de 150 mg/L y grasas y aceites de 10 mg/L. Se observa que el valor máximo de pH obtenido a lo largo de los meses fue de 9 UN mientras que el mínimo fue de 6 UN para octubre y noviembre respectivamente, manteniendo valores cercanos a 7UN.

Igualmente se presentan los valores para algunos iones inorgánicos como cloruros, sulfatos, sulfuros y compuestos de fósforo presentes en el efluente de la PTAR, así mismo, la alcalinidad total y la dureza total, que representan la presencia de iones como carbonatos, bicarbonatos, magnesio que pueden interferir en las reacciones o procesos químicos (Miralles. *et al.* 2014).

**Tabla 6.** Presencia de iones inorgánicos en el agua residual

| Año      | Mes        | Alcalinidad total (mg/L CaCO <sub>3</sub> ) | Dureza total (mg/L CaCO <sub>3</sub> ) | Cloruros (mg/L) | Fósforo Total (mg/L) | Sulfatos (mg/L) | Sulfuros (mg/L) |
|----------|------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| 2020     | Agosto     | 153.3                                       | -                                      | -               | -                    | -               | -               |
| 2020     | Septiembre | 147.4                                       | 89.6                                   | 51.0            | 3.1                  | 70.2            | 1.3             |
| 2020     | Octubre    | 145.0                                       | 90.0                                   | 57.3            | 3.2                  | 69.0            | 1.0             |
| 2020     | Noviembre  | 141.0                                       | 85.3                                   | 51.9            | 3.9                  | 83.0            | 1.0             |
| 2020     | Diciembre  | 132.0                                       | 84.4                                   | 47.4            | 1.9                  | 62.8            | 1.0             |
| 2021     | Enero      | 137.8                                       | 85.8                                   | 52.6            | 3.2                  | 62.4            | 0.9             |
| 2021     | Febrero    | 107.3                                       | 79.3                                   | 53.7            | 3.2                  | 60.8            | 0.7             |
| 2021     | Marzo      | 131.0                                       | 88.8                                   | 49.8            | 2.2                  | 65.8            | <0.4            |
| 2021     | Abril      | 129.0                                       | 85.3                                   | 52.2            | 3.2                  | 70.0            | 0.6             |
| 2021     | Mayo       | 140.0                                       | 88.5                                   | 45.5            | 2.9                  | 44.2            | 0.5             |
| 2021     | Junio      | 111.8                                       | 59.8                                   | 50.1            | 2.7                  | 50.7            | 0.6             |
| 2021     | Julio      | 152.5                                       | 86.8                                   | 49.3            | 3.0                  | 49.8            | 1.3             |
| 2021     | Agosto     | 135.0                                       | 96.8                                   | 55.4            | 3.2                  | 55.0            | 0.9             |
| Promedio |            | 135.6                                       | 85.0                                   | 51.3            | 3.0                  | 62.0            | 0.9             |

Fuente: Área operativa PTAR Cañaveralejo (2021)

Para estos iones que en concentraciones importantes pueden interferir en las reacciones Fenton, se destacan los resultados para cloruros Cl<sup>-</sup> y sulfatos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> donde se tuvo un promedio de 51.3 y 62.0 mg/L respectivamente.

La caracterización del efluente a partir de los datos presentados en las Tablas 5 y 6 permite conocer la matriz de agua antes de ser sometida al tratamiento y relacionar las concentraciones de sustancias como iones inorgánicos con la eficiencia de eliminación de compuestos farmacéuticos. Además, los datos de pH y DQO iniciales, se pueden comparar con los datos de seguimiento para comprobar si el proceso se mantiene dentro del rango circumneutral y se da una posterior reducción de la DQO.

### 7.3. Diseño experimental para seleccionar las mejores condiciones de operación

Se aplicó una metodología superficie respuesta, con análisis de datos mediante gráficos de contorno a partir de dos factores que fueron dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la relación  $\text{Fe}^{+3}$  :quelante. Se usó ácido húmico (HA) como agente quelante ya que tiene propiedades coloidales e hidrofílicas con una alta capacidad de intercambio iónico (Cadena, 2019), son polímeros naturales que favorecen la formación de agregados, puede unirse a metales pesados y transportarlos de un sitio a otro como intercambiadores catiónicos débilmente ácidos (Kurk & Choppin, 2000, Lubal, et al. 1998), actúan como reguladores de pH (amortiguadores) y presentan una buena capacidad de retención de agua.

Mediante revisión de literatura se definieron los rangos para  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 50 y 150 mg/L y de relación molar  $\text{Fe}^{+3}$ : HA entre 1:2 y 1:10 (Miralles,. *et al.* 2014, De Luca, 2014, Klammerth, 2011, Buitrago., *et al.* 2018, Trovó & Nogueira. 2011, Pereira., *et al.* 2014, Souza, *et al.* 2014). A partir de estos rangos se estimaron los valores axiales (Sin réplicas) y el centro del diseño (triplicado). Adicionalmente, se incluyó el control sin adición de reactivos (Agua residual bajo luz UV), que fue evaluado por duplicado.

La relación  $\text{Fe}^{+3}$ : HA a aplicar se definió a partir de la concentración del residual de hierro de la PTAR de Cañaveralejo, el cual permanece después del tratamiento con cloruro férrico. La determinación del hierro  $\text{Fe}^{+3}$  se realizó mediante técnica de colorimétrica por diferencia de concentración de Fe total y  $\text{Fe}^{+2}$  con Hanna Instruments HI3834-0 iron test kit.

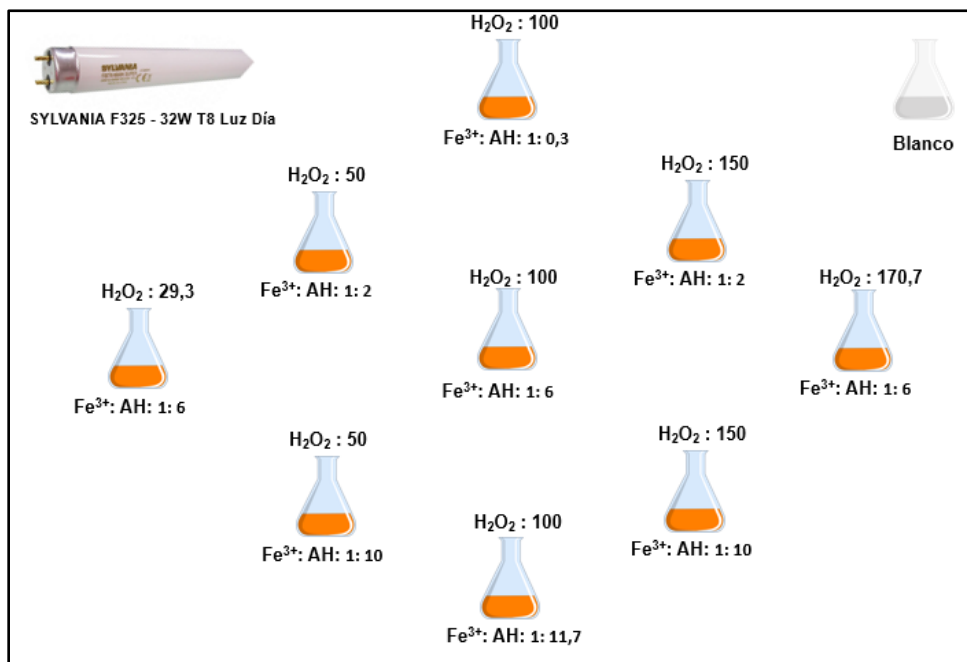


Figura 4. Esquema de tratamiento

**Tabla 7.**Tratamientos para la metodología superficie respuesta

| Diseño 2 <sup>2</sup>         |                   | Axial                         |                   | Central                       |                   |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe+3:<br>quelante | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe+3:<br>quelante | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe+3:<br>quelante |
| 50                            | 1:2               | 29.3                          | 1:6               | 100                           | 1:6               |
| 50                            | 1:10              | 170.7                         | 1:6               | 100                           | 1:6               |
| 150                           | 1:2               | 100                           | 1:0.3             | 100                           | 1:6               |
| 150                           | 1:10              | 100                           | 1:11.7            |                               |                   |

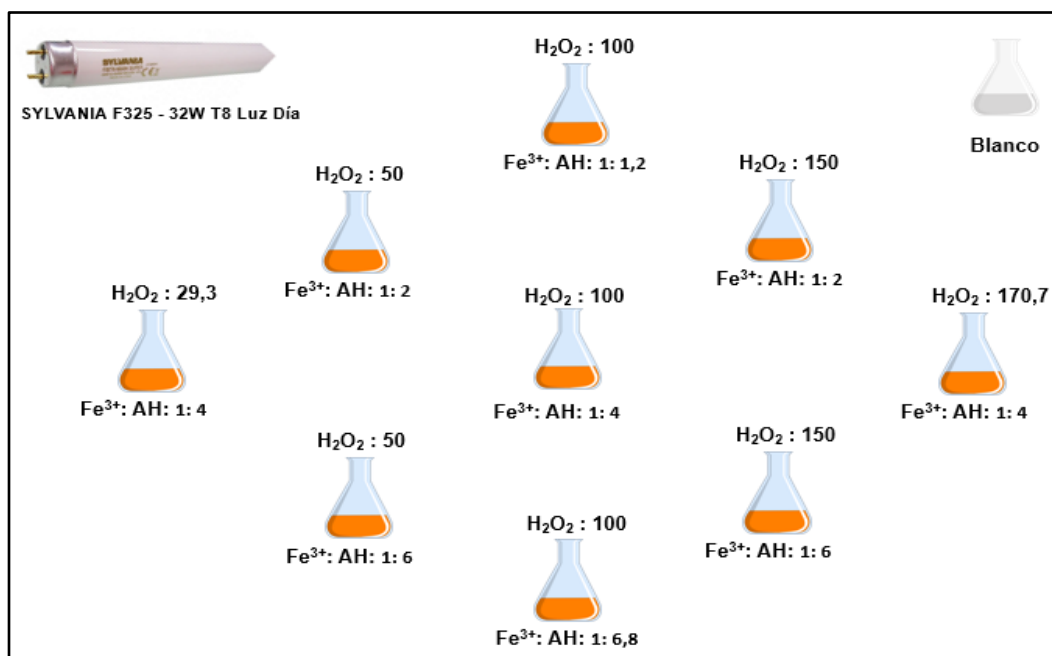
Para definir las mejores condiciones de operación se usó como unidad experimental erlenmeyers de 250 ml, operando bajo condiciones batch, sometidos a agitación constante y bajo una lámpara de luz fluorescente (SYLVANIA F325 - 32W T8 Luz Día) funcionando durante un periodo de 3 horas (Figura 5). En cada unidad experimental se adicionó 250 ml de muestra, la dosis de agente quelante (según concentración de Fe en la muestra) y la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mediante un proceso de aleatorización se organizaron los tratamientos en grupos de cuatro unidades experimentales (49 tratamientos distribuidos en 5 semanas), garantizando las mismas condiciones para cada grupo, en el cual se incluyó el control y réplicas (para el control y tratamiento central) (Figura 4).



**Figura 5.**Unidad experimental

Como variable respuesta se determinó la concentración de COT antes y después de cada tratamiento; además de otros parámetros que tienen influencia en el proceso como: DQO determinada con ASTM D1252-00, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> medido con Metavanadato de amonio y pH antes y después de cada tratamiento y alcalinidad en la muestra sin tratamiento.

Teniendo en cuenta que los resultados no fueron concluyentes desde el punto de vista estadístico, se redujo el rango de evaluación en la relación Fe<sup>3+</sup>: HA tal como se presenta en la Figura 6 y la Tabla 8. Los parámetros y unidades experimentales se evaluaron del mismo modo que en el arreglo descrito anteriormente. Se seleccionó la dosis de operación con base a la eficiencia de eliminación más alta de COT y de acuerdo con información reportada en la literatura (Romero et. al 2016).



**Figura 6.** Esquema para los nuevos rangos de tratamiento

**Tabla 8.** Nuevo rango de tratamientos

| Diseño 2 <sup>2</sup>         |                   | Axial                         |                   | Central                       |                   |
|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe+3:<br>quelante | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe+3:<br>quelante | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe+3:<br>quelante |
| 50                            | 1:2               | 29.3                          | 1:4               | 100                           | 1:4               |
| 50                            | 1:6               | 170.7                         | 1:4               | 100                           | 1:4               |
| 150                           | 1:2               | 100                           | 1:1,2             | 100                           | 1:4               |
| 150                           | 1:6               | 100                           | 1:6,8             |                               |                   |

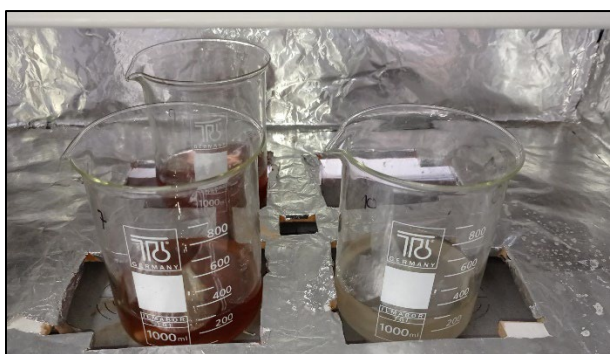
Con estas nuevas condiciones se realizaron ensayos con diferentes combinaciones en las unidades experimentales para un total de 12 tratamientos distribuidas en 4 semanas, con una replica por semana para el control y la combinación central ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 100,  $\text{Fe}^{+3}$ : quelante 1:4).



**Figura 7.**Ensayos para nuevo rango de tratamientos

#### **7.4. Evaluación de eliminación de compuestos farmacéuticos mediante Foto-Fenton a pH circumneutral.**

Para esta fase se tomaron cinco muestras del efluente de la PTAR-C, una por semana de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. En el laboratorio se determinó alcalinidad, Fe total,  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  para cada una de las 5 muestras, a partir de estos resultados se determinaron las dosis de peróxido y quelante para ser usados en el tratamiento seleccionado (100 mg/L [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] y una relación molar  $\text{Fe}^{+3}$ : HA = 1:6.8). El agente quelante se pesó en la báscula del laboratorio y el volumen de peróxido se midió con una micropipeta. En cada erlenmeyer se depositó 250 ml de muestra, la dosis de peróxido y agente quelante determinada, excepto en el erlenmeyer control, al cual no se le adicionó reactivos.



**Figura 8.**Ensayos para tratamiento seleccionado

Se realizó un seguimiento cada 30 minutos por un periodo de 3 horas de los parámetros pH,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y DQO para evaluar el comportamiento de la muestra en este periodo de tiempo.



**Figura 9.**Procedimiento para DQO y DBO

### 7.5. Determinación de compuestos farmacéuticos

Para este análisis las muestras después de tratamiento correspondiente a cada semana (cinco en total) se sometieron a un proceso de filtración en filtros de membrana de 0,45 micras y posteriormente fueron envasadas en termos de acero inoxidable y enviadas al laboratorio TZW de Karlsruhe (Alemania), donde se realizaron los procesos de extracción en fase sólida y cromatografía líquida con espectrometría de masas (HPLC/MS-MS). Se realizó el mismo proceso para las muestras de cada semana sin tratamiento (muestra inicial).



**Figura 10.** Filtración y envasado de muestras

El análisis de compuestos farmacéuticos consistió en un proceso de extracción en fase sólida, en el cual se acidificó 20 ml a un pH de 3 und por adición de ácido clorhídrico. Luego se llevó a cabo la extracción en fase sólida sobre 60 mg de material estrato X (Phenomenex). La elución es hecha con 4 ml de Acetona y 1.5 ml de metano. Después de la elución el solvente es evaporado hasta la sequedad. El residuo seco es reconstituido con 20 µl de una mezcla 50:50 (v:v) de metanol y acetona y 180 µl de agua destilada. Luego, se inyectó una alícuota de 60 µl dentro del sistema HPLC/MS-MS el cual consiste de un cromatógrafo líquido 1260 Infinity de Agilent Technologies acoplado por una interfase electrospray a un espectrómetro de masas API 5500 (AB Sciex).

La separación cromatográfica fue hecha en una columna analítica Zorbax Eclipse XDB-C18 (100mm x 2.1 mm, Agilent Technologies) usando una solución de formiato de amonio acuoso a 5 mM (eluyente A) y una solución de formiato de amonio 2 mM en una mezcla 1:2 (v:v) de metano y acetonitrilo (eluyente B) como solventes de elución. El gradiente de elución comienza a 70% del eluyente A, hasta cambios de 100% de eluyente B en el minuto 3, permanece constante hasta el minuto 7 y se ajustó otra vez a 70% del eluyente A entre el minuto 7 y el minuto 8. Después de 5 minutos de tiempo de equilibrio, comienza la próxima carrera. La tasa de flujo del eluyente es 0.2 ml/min y la temperatura de la columna del horno se estableció a 30°C. La detección es fue hecha en modo negativo o positivo, dependiendo de las propiedades del analito.

## 7.6. Compuestos farmacéuticos

En la Tabla 9 se muestran los compuestos pertenecientes a cada grupo terapéutico que reporta el laboratorio TZW de Karlsruhe (Alemania).

**Tabla 9.** Grupo de compuestos farmacéuticos reportados por el laboratorio

| Grupo terapéutico                                                   | Compuesto                                                                                                   | Grupo terapéutico       | Compuesto                                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Antiepiléptico                                                      | -Carbamazepina<br>10,11-Dihidro-10,11-dihidroxi carbamazepina<br>-Gabapentina<br>-Lamotrigina<br>-Primidona | Agentes hipolipemiantes | Ácido Clofíbrico<br>Ácido Fenofíbrico<br>Bezafibrato<br>Etofibrato<br>Fenofibrato<br>Gemfibrozilo |
| Analgésico,<br>Antipirético,<br>Antiinflamatorio,<br>Antirreumático | -Diclofenaco<br>-Fenoprofeno<br>-Ibuprofeno<br>-Indometacina<br>-Ketoprofeno<br>-Naproxeno<br>-Paracetamol  | Tranquilizantes         | Diazepam<br>Oxazepam<br>Pentoxifilina                                                             |

### **7.7. Análisis de datos**

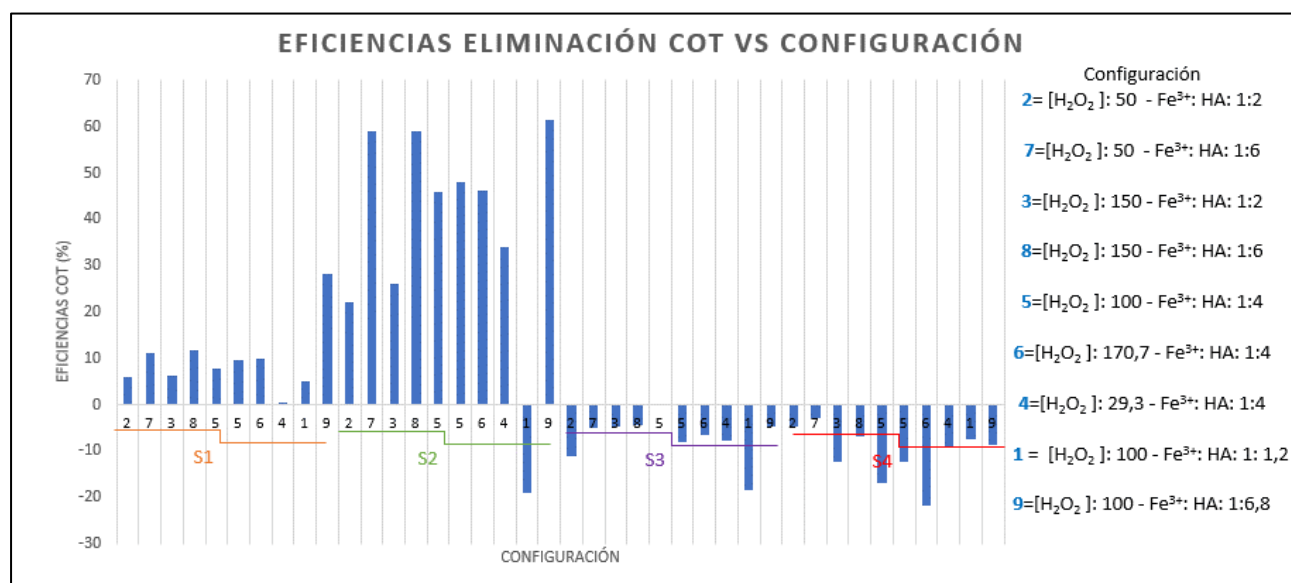
Se realizaron gráficas de superficie y contorno para definir las mejores condiciones de operación en términos de eficiencia de remoción de COT, a partir de la aplicación de la metodología superficie respuesta; sin embargo, los resultados no fueron concluyentes debido a que los gráficos mostraron una tendencia lineal (Anexo 5).

Con los resultados de la condición de operación seleccionada, se aplicó un modelo lineal mixto para evaluar las diferencias entre el control y el tratamiento a través del tiempo, incluyendo cada muestra como un bloque.

## 8. RESULTADOS

### 8.1. Selección de las mejores condiciones de operación del proceso Foto-Fenton a pH circumneutral

Se realizaron ensayos preliminares con los rangos seleccionados con el fin de definir las mejores condiciones de operación para el proceso. Se determinó COT al inicio y final de los tratamientos para definir la eficiencia de remoción. Del total de ensayos realizados (40), el 50 % de los resultados aumentaron la concentración de COT al finalizar el proceso, dando valores negativos al calcular la eficiencia.



**Figura 11.** Eficiencia de eliminación y configuración.

Estos cambios en el COT se asociaron a que el agua residual de la PTAR contiene una elevada concentración de materia orgánica y el proceso Foto-Fenton, al tratarse de un método no selectivo, no permite el control sobre las reacciones de los radicales hidroxilos en la oxidación de materia orgánica (Perez, 2012). Por otro lado, Miralles. *et al.* (2014), encontraron que la cinética del proceso se afecta por la presencia de iones inorgánicos que están presentes en los efluentes de la PTAR, tales como Mg<sup>2+</sup> (150–240 mg/L), Ca<sup>2+</sup>(90–280 mg/L), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (500–1500 mg/L), Cl<sup>-</sup> (1000–1600 mg/L), entre otros, ya que pueden entrar a competir con Fe<sup>3+</sup> por los agentes complejantes. En el efluente de la PTAR-C se presentaron concentraciones promedio de alcalinidad total de 135,6 mg/L, dureza total 85 mg/L (relacionada con los iones de Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>), Sulfatos 62 mg/L y cloruros de 51.3 mg/L (ver Tabla 6), estos últimos se encuentran por debajo de los rangos

anteriormente mencionados, sin embargo, no se descarta la influencia que pudieron tener el proceso.

Igualmente puede estar relacionado a un tratamiento químico insuficiente o a una oxidación parcial que da lugar a intermedios estructuralmente similares al compuesto de partida o a subproductos más simples Lopez & Pic, 2006. Así mismo el método de detección de COT (analizador de Carbono Orgánico Total como NPOC por combustión catalítica) pudo influenciar en los valores detectados. Este equipo convierte el carbono orgánico de una muestra en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) por combustión catalítica. El  $\text{CO}_2$  formado es medido directamente por un detector infrarrojo no dispersivo. Este reporta de manera proporcional la concentración  $\text{CO}_2$  a la concentración de carbono presente en la muestra. Los analizadores de TOC son capaces de medir todas las formas de carbono en una muestra. Pero esto depende de las propiedades del carbono presentes en la matriz (IDEAM, 2020).

El análisis de COT en aguas con presencia de compuestos farmacéuticos es una prueba no específica en el sentido de que informa de manera efectiva la concentración de carbono derivado de material orgánico en el agua, pero no puede discriminar entre diferentes tipos de material orgánico (Harrison, 2015). De acuerdo a esto, se pudo presentar un remanente de los ácidos húmicos en las muestras que altera la detección de COT, debido a que los HA tienen una compleja naturaleza fisicoquímica de carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y otros elementos, así como su grado variable de transformación estructural (humificación) hace que cambien sus propiedades como la solubilidad, la dependencia del pH, la interacción con grupos hidrófobos y la quelación de metales (Boguta *et al*, 2016; Gomes de Melo *et al*, 2016).

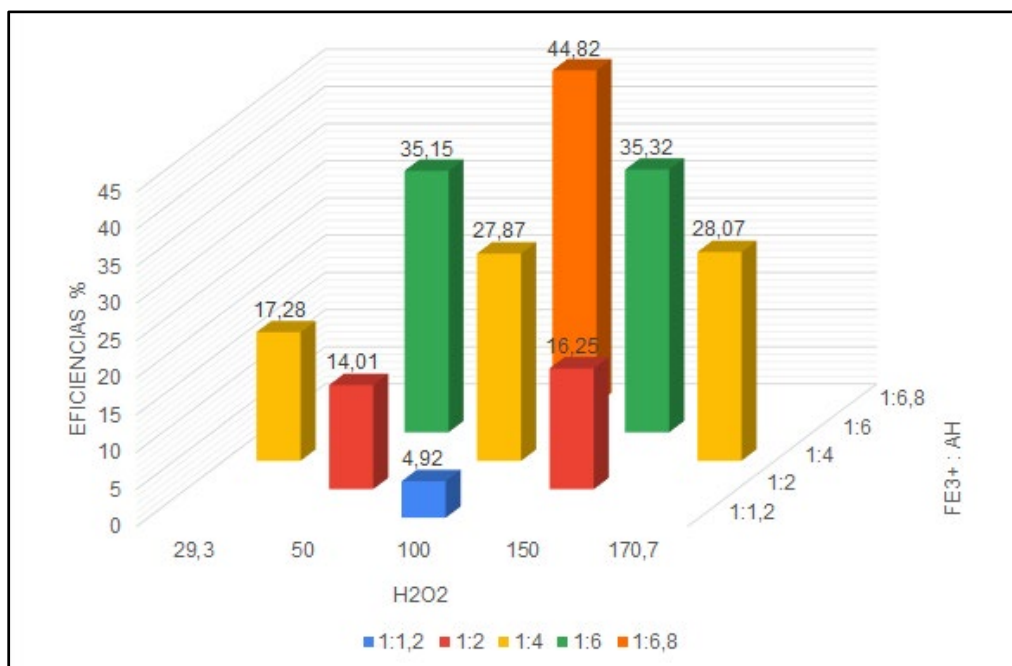
Los HA se consideran generalmente solubles en condiciones neutras a alcalinas pero a pH neutro, la solubilización de HA es solo parcial. Aunque los HA se pueden encontrar disueltos en agua en la naturaleza, no todas las preparaciones sólidas aisladas se disolverán porque los HA no son un solo componente, sino una mezcla de componentes, de los cuales solo algunos son solubles en agua (Gomes de Melo *et al*, 2016). Las características del agua de la PTAR -C que presentan pH cercanos a la neutralidad en promedio de 6.55 (pH min) y 7.55 (pH max), esto pudo influir para alcanzar la solubilidad completa de HA afectando el tratamiento. Además, las concentraciones de HA variaron dependiendo de la concentración de hierro el agua de la PTAR, en una relación  $\text{Fe}^{+3}:\text{HA}$  de 1:6.8, con dosis de hierro  $\text{Fe}^{+3}$  de: S1=2.08 mg/L, S2= 1.73 mg/L, S3=1.13 mg/L y S4=0.27 mg/L, siendo las semanas 1 y 2 las que requirieron una mayor adición de HA.

Buitrago, J. *et al*. (2018), realizaron experimentos en presencia y ausencia de HA, de acuerdo con las concentraciones normalmente encontradas en aguas superficiales y aguas subterráneas que varían entre 2 y 5 mg/L. Se encontró que las pruebas realizadas en presencia de aniones y HA exhibieron una rápida degradación de los contaminantes y que la concentración de 5 mg/L pudo conducir a una formación más alta de complejos HA-Fe. Klammerth, N., *et al*. (2011), usaron concentraciones de 10, 25 y 50 mg/L de HA obteniendo mejores eficiencias para la concentración más alta. Por lo tanto, se puede relacionar con los ensayos realizados (Figura 11) que las concentraciones más bajas de

AH usadas en las semanas 3 y 4 entre 1.38-7.83 mg/L y 0.34 -1.91 mg/L respectivamente, influyeron en que no se generara un tratamiento completo y se formarán intermediarios similares al compuesto (Lopez & Pic, 2006), afectando las concentraciones de COT.

Teniendo en cuenta que la mayoría de resultados de eficiencia de eliminación de COT fueron negativos, no fue posible aplicar los gráficos de superficie y de contorno para determinar las mejores condiciones de tratamiento, esto debido a que los resultados no eran concluyentes por la variabilidad de los datos y el bajo ajuste al aplicar el modelo. Es de indicar que el agua residual de la PTAR de Cañaveralejo es de alta complejidad y variabilidad, por lo tanto, es posible que la metodología superficie respuesta pueda aplicarse, pero con muestreos más continuos y una ventana de observación más amplia, que puede incluir meses o años.

En la Figura 12 se presenta el promedio de eficiencias de eliminación de COT con los resultados de eficiencias obtenidas. Los resultados demuestran que la más alta eficiencia de 44.82% se presentó para 100 mg/L [ $H_2O_2$ ] y una relación molar  $Fe^{+3}$ : HA = 1:6.8. Por lo que se seleccionó este tratamiento como el más óptimo y se realizaron ensayos posteriores con esta combinación.



**Figura 12.** Eficiencias de eliminación COT

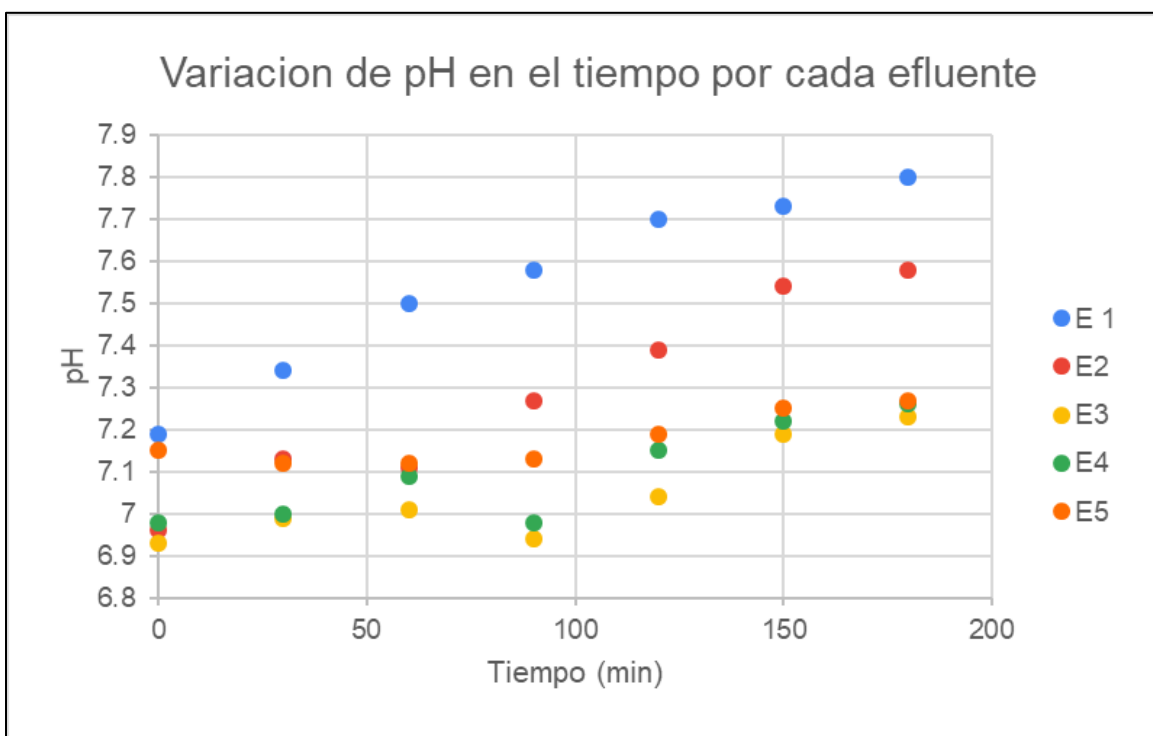
En estudios con condiciones similares al presente trabajo, reportaron que adicional al problema de COT como variable respuesta, mostraron inconvenientes con DQO. A partir de una matriz de agua residual, Chien et al (2011) realizaron diferentes ensayos con un tiempo de 2h, para los cuales se determinó el porcentaje de eliminación de COT a diferentes concentraciones de peróxido de hierro, alcanzando eficiencias de 76% con una concentración de hierro de 1 mM de  $Fe^{+2}$  = (55.84 mg/L) y de peróxido de 9 mM (306,18

mg/L), mientras que con una concentración de hierro de 0,1 mM  $\text{Fe}^{2+}$  (5.584 mg/L) y peróxido de 1 mM (34.02 mg/L) la eficiencia fue de solo el 23%. Comparando la máxima eficiencia de eliminación de COT encontrada en el presente estudio (44.82%), se observa que los resultados son alrededor del doble de la mínima eficiencia reportada por Chein et al (2011), pero con una concentración más baja de hierro y una concentración más alta de peróxido (100 mg/L) y a pH cercano al neutro. Esto puede indicar que la concentración de peróxido tiene una alta incidencia en la eficiencia de eliminación de este parámetro.

Por otro lado, Romero et. al (2016), llevaron a cabo el proceso Foto-Fenton a un pH natural de 6.2 a diferentes concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno durante 60 minutos, encontrando para las concentraciones de  $\text{Fe}^{+2}$ =1 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$ =125 mg/L y  $\text{Fe}^{+2}$ =2.5 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$ =125 mg/L, eficiencia de eliminación de COT de 9.6% y 10.7%, respectivamente. Estas eficiencias de eliminación de COT son tres veces menores a las encontradas en este estudio, pero es importante mencionar que el tiempo de tratamiento es tres veces menor, por lo que es posible que no haya ocurrido una mineralización completa de los contaminantes, indicando que el tiempo es otro parámetro de relevancia que debe tenerse en cuenta en este proceso.

## **8.2. Seguimiento del proceso Foto-Fenton a pH circumneutral con las condiciones operaciones seleccionadas.**

A partir de la selección de las mejores condiciones de operación del proceso Foto Fenton a pH circumneutral con una concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 100 mg/L y una relación molar de  $\text{Fe}^{+3}$ : HA de 1:6.8, se realizaron pruebas en cinco muestras de agua (uno por semana), en el cual se aplicó el tratamiento durante 3 horas. Se realizó un seguimiento cada 30 minutos a los parámetros de pH,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y DQO. En la Figura 10 se presentan los resultados de pH a través del tiempo. El pH es una medida que permite determinar el grado de acidez o alcalinidad de una disolución o una muestra de agua, con él se define la concentración de hidrogeniones que son iones positivos de hidrógeno.

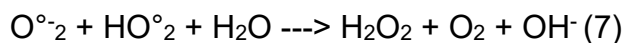
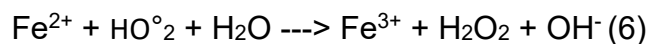
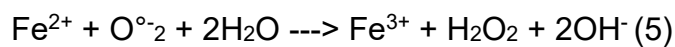


**Figura 13.** Variación de pH en el tiempo

En la figura 13 se puede observar que la variación del pH en el tiempo se mantiene dentro del rango circumneutral (6.5-7,5 UN), que es lo que se espera con la adición del agente quelante. Sin embargo, el comportamiento de pH para el efluente E1 y E2 presenta un incremento más rápido en comparación a los efluentes de las semanas siguientes (E3, E4 y E5).

De acuerdo con algunos autores, la reacción Foto-Fenton genera especies oxidantes que además de mineralizar CF atacan la materia orgánica de forma no selectiva, causando la eliminación de sustancias húmicas presentes en el agua o agregadas como agente quelante, que suministradas en concentraciones bajas ( $<2$  mg/L), pueden reaccionar y removerse más rápidamente a medida que transcurre el tratamiento reduciendo el pH (Buitrago et al. 2020, Klamerth, N., et al. 2011). No obstante, concentraciones superiores a 5 mg/L de sustancias húmicas podrían generar una ligera subida de pH debido a la mayor intensidad de color, bloqueando el paso de fotones, evitando su absorción por especies férricas fotoactivas (Buitrago et al. 2020). Lo anterior se puede relacionar con el comportamiento que presentó el pH en el presente estudio.

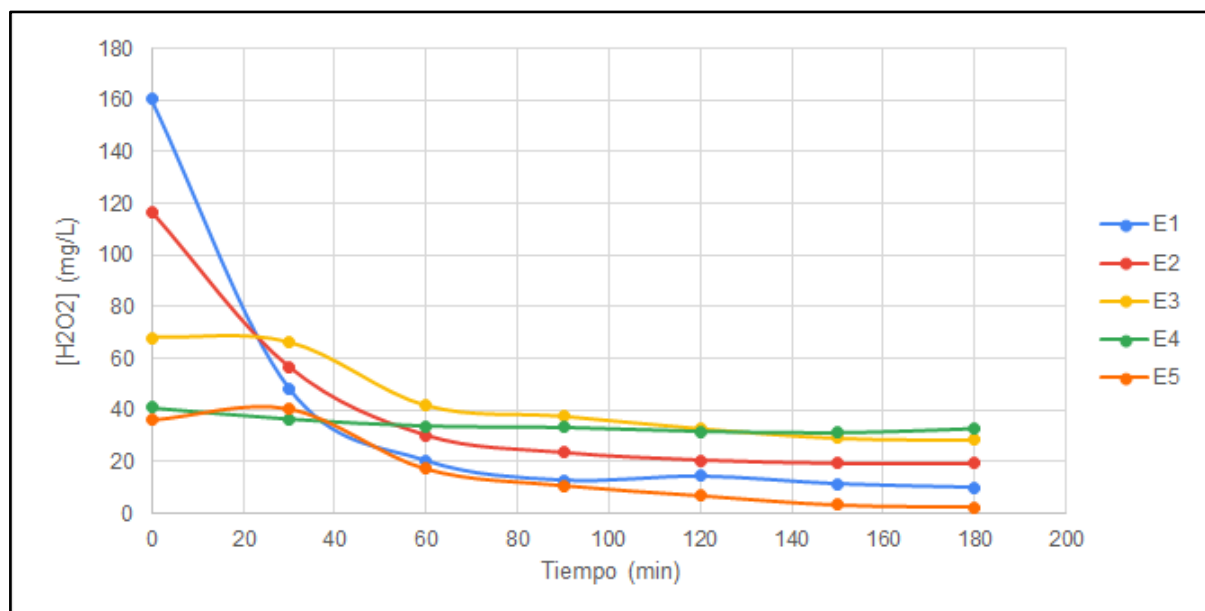
Así mismo, Miralles, et al. (2014) encontraron usando dos agentes complejantes, EDDS y Citrato, un ligero aumento del pH de 5.6 y 6.2 a 6.9 y 7 respectivamente. Este aumento en el pH pudo indicar que las siguientes reacciones están involucradas produciendo iones de hidróxido que se acumulan y basifican el medio.



Por otro lado, es bien sabido que los aniones bicarbonato/carbonato actúan como secuestradores de radicales  $\text{HO}^\bullet$  eficientes que conducen a la formación de radicales carbonatos ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) (Ecuaciones 8 y 9). Esto lo reportan Buitrago, et al. (2020) como explicación del ligero aumento en la concentración de pH en sus experimentos usando ácidos húmicos.



Otra variable de seguimiento en el proceso fue la concentración de peróxido de hidrógeno. En la Figura 14 se presenta la variación de la concentración de peróxido a través del tiempo para cada efluente tratado, al final se estimó que el consumo promedio fue de 76%.



**Figura 14.** Variación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el tiempo

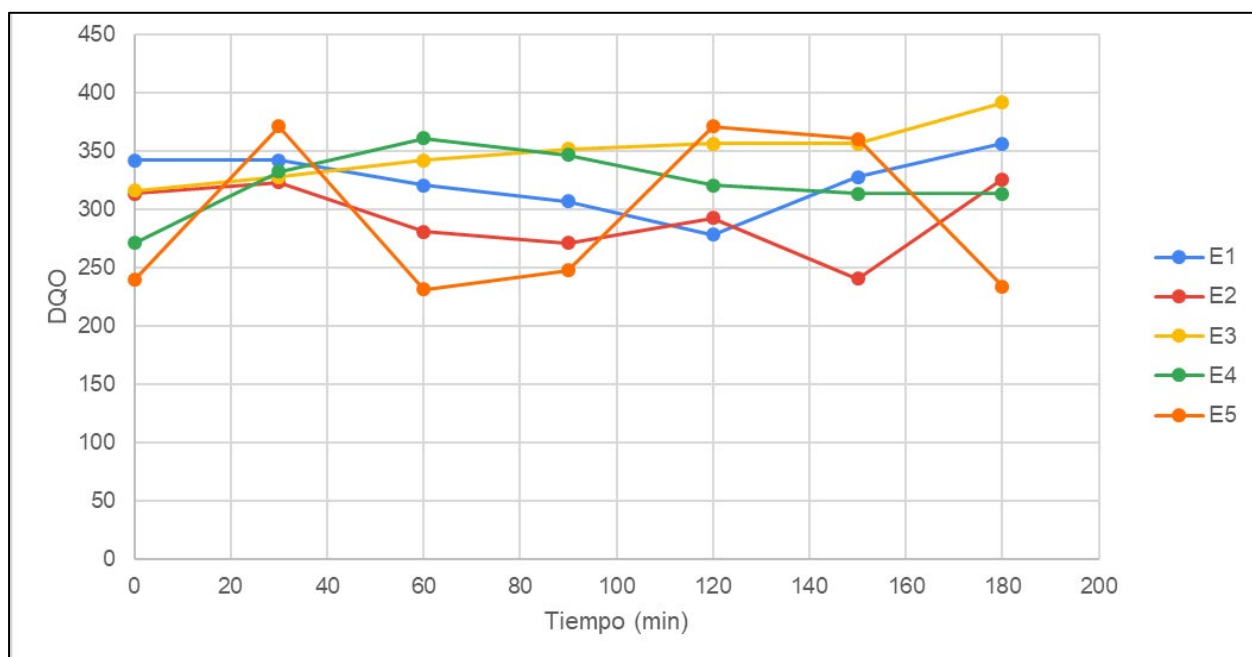
La curva de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) muestra un comportamiento decreciente a través del tiempo para los efluentes E1, E2 y E5. Esto indica que hay un consumo de peróxido agregado. Sin embargo, es posible que no todo el peróxido se haya consumido en la reacción Foto-Fenton, debido a que a pH neutro se puede precipitar una cierta cantidad de hierro y la velocidad real para realizar la reacción puede ser muy diferente debido a la necesidad de una mayor concentración del ligando, y al no cumplir con esta concentración, el peróxido tiende a reaccionar con los demás compuestos presentes en el agua residual, lo que genera su consumo y disminución (De Luca *et al.* 2014).

La presencia de iones como magnesio, calcio, bicarbonatos y carbonatos presentes en el agua residual de la PTAR-C reportados en alcalinidad total, dureza cálcica y dureza magnésica con concentraciones promedio de 135.6 mg/L, 52.7 mg/L y 32.3 mg/L respectivamente, pueden intervenir también en el consumo de peróxido debido a que estos compiten con el  $\text{Fe}^{+3}$  por los agentes complejantes (Miralles. *et al.* 2014). Se generan reacciones en serie y en paralelo como hidroxilación, descarboxilación y deshidrogenación, entre otras que afectan el proceso Foto-Fenton (Cuervo-Lumbaue *et al.* 2019).

La presencia de cloruros y sulfatos en el efluente de la PTAR-C en promedio de 51.3 mg/L y 62 mg/L también pudieron influir en el proceso ya que el hierro puede ser consumido en presencia de cloruros debido a la formación de  $\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$  y  $\text{Fe}(\text{Cl}_2)^+$ , complejos menos reactivos que el  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . Lo mismo sucede al añadir sulfatos, pero en este caso se generan otros complejos como  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  y  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$ . Todos estos complejos reducen considerablemente la concentración de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ , iones esenciales para el correcto desarrollo del proceso. Además, tanto los cloruros como los sulfatos generan otro tipo de radicales mucho menos reactivos que también absorben luz UV impidiendo la formación de  $\text{OH}^\cdot$  (Espinosa, 2021).

Por otro lado, se puede evidenciar en los efluentes E3 y E4 que la diferencia en la concentración inicial y final de peróxido es baja lo que se puede deber a que el proceso Foto-Fenton no se está llevando a cabo adecuadamente o que está presentando interferencias que no permiten reaccionar a los compuestos de interés.

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua, evidencia las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables químicamente (IDEAM, 2007). En la Figura 15 se presentan las concentraciones de DQO obtenidas para cada efluente en el transcurso del tiempo.



**Figura 15.** Variación de DQO en el tiempo

Se observa que los valores de DQO presentan un comportamiento inestable a través del tiempo, donde disminuyen y aumentan su concentración en diferentes períodos, situación que se presentó especialmente en el efluente 5. El efluente 3 presenta un ligero crecimiento después de una hora de tratamiento. Únicamente, el efluente 4 registró una disminución en la concentración entre los 60 y 180 min de duración del ensayo.

Los valores fluctuantes de DQO en las muestras se pueden relacionar con la concentración de peróxido adicionada en el tratamiento. De acuerdo con Camargo *et al.* (2010) el  $H_2O_2$  puede generar una interferencia en las mediciones de DQO, donde a mayor concentración de peróxido mayor es la concentración de DQO. Las concentraciones de peróxido remanentes pueden también estar en constante reacción con los componentes que contiene el agua residual de la PTAR-C como carbonatos, bicarbonatos, cloruros, fosforo, sulfatos y sulfuros, lo que hace que se presenten estas variaciones.

Por lo tanto, es importante poner en consideración este aspecto en caso de que se quiera implementar este tratamiento a una escala mayor y se debe evaluar alternativas para eliminar la concentración de peróxido tales como: descomposición catalizada sobre carbón activado estudiado por Paternina, Arias & Barragan (2009), co-localización de catalizadores bi-enzimáticos como amino oxidasa/catalasa (Araujo et al, 2009; Garcia, 2019).

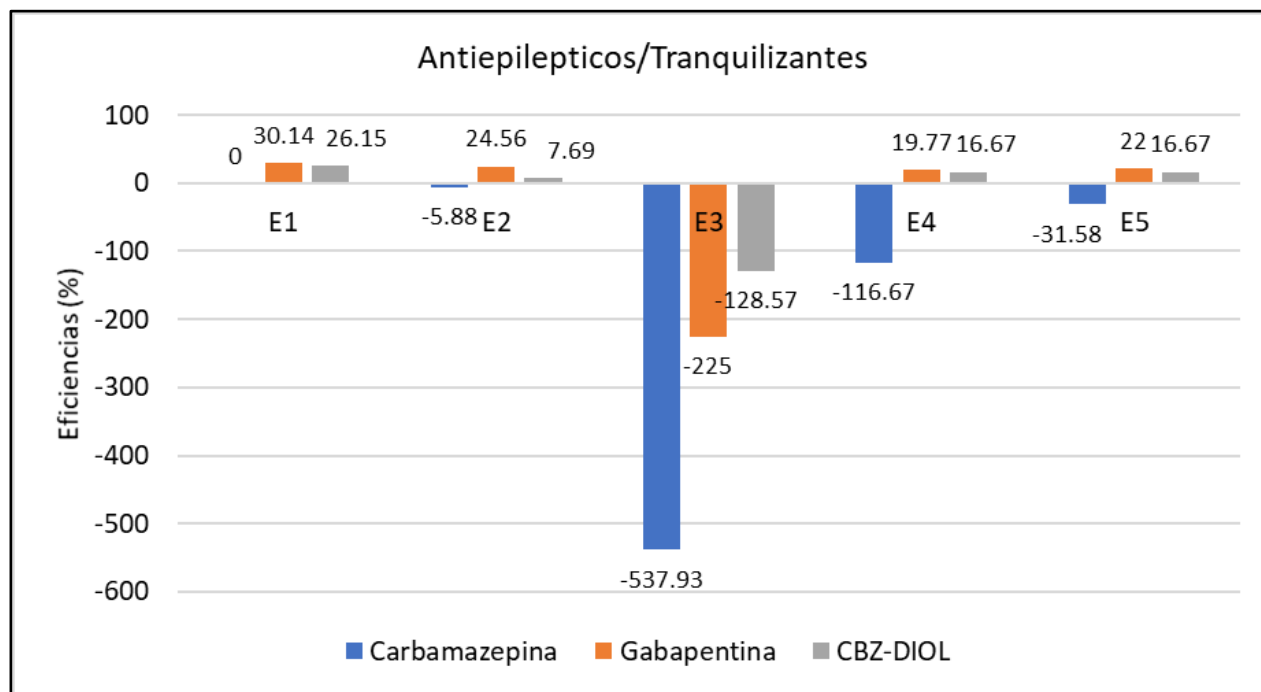
### 8.3. Eficiencias de eliminación compuestos farmacéuticos

En la Tabla 10 se presentan las concentraciones iniciales y finales de los compuestos pertenecientes a los grupos de interés presentes en el efluente de la PTAR de Cañaveralejo por cada efluente.

**Tabla 10.** Concentraciones iniciales y finales de los compuestos Antiepilépticos/Tranquilizantes

| Compuesto     | Efluente | Concentración  |                               |
|---------------|----------|----------------|-------------------------------|
|               |          | Inicial (µg/L) | Después de tratamiento (µg/L) |
| CBZ-DIOL      | E1       | 1.3            | 0.96                          |
|               | E2       | 1.3            | 1.2                           |
|               | E3       | 0.42           | 0.96                          |
|               | E4       | 1.2            | 1                             |
|               | E5       | 1.2            | 1                             |
| Carbamazepina | E1       | 0.19           | 0.19                          |
|               | E2       | 0.17           | 0.18                          |
|               | E3       | 0.058          | 0.37                          |
|               | E4       | 0.18           | 0.39                          |
|               | E5       | 0.19           | 0.25                          |
| Gabapentina   | E1       | 0.73           | 0.51                          |
|               | E2       | 0.57           | 0.43                          |
|               | E3       | 0.2            | 0.65                          |
|               | E4       | 0.86           | 0.69                          |
|               | E5       | 0.5            | 0.39                          |

Con base en las concentraciones halladas se calcula la eficiencia de eliminación para los compuestos por grupo terapéutico para las cinco semanas de ensayo denominadas como E1, E2, E3, E4 y E5 y se realizan las gráficas que se presentan a continuación. Los compuestos a los que no se les reporta eficiencia es porque sus concentraciones iniciales y finales están por debajo del límite de detección analítica (0.05 µg/L), para los compuestos que presentaron una concentración inicial por debajo de este límite se asumió asignarle como concentración el valor correspondiente al límite de detección.



**Figura 16.** Eficiencias de eliminación grupo Antiepilépticos/Tranquilizantes

Para el grupo de Antiepilépticos y tranquilizantes las concentraciones encontradas en el efluente sin tratamiento estuvieron entre 0.058 – 1.3 µg/L y después de tratamiento entre 0.18 – 1.2 µg/L (Ver Tabla 10). Los valores fueron bajos en comparación con los demás grupos de compuestos, esto se puede deber a que no son medicamentos de venta libre y que el consumo es bajo teniendo en cuenta que solo el 1.3 % de la población colombiana padece epilepsia (Ministerio de Salud, 2017).

No se evidencian cambios significativos para las concentraciones de este grupo inicial y final por lo que no se presenta eliminación en el proceso Foto-Fenton, además, en la semana 3 se da un aumento en la concentración de los compuestos después de tratamiento en promedio de 0.43 µg/L por lo que al calcular las eficiencias estas fueron negativas. Este aumento pudo estar relacionado a que se forman intermediarios de las reacciones resistentes al tratamiento que reaccionan muy lentamente con el OH• y a veces pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales (Cahuich, 2016).

Para el fármaco Carbamazepina, Klammerth, N., et al. (2011) y Miralles-Cuevas, et al. (2014), encontraron resultados similares donde las eficiencias de eliminación fueron solo de 2% y 6% respectivamente. Sin embargo, Ling et al. (2017) y Gonçalves et al. (2020) encontraron porcentajes de eliminación de Carbamazepina de 71% y 80%, estas mayores eficiencias pudieron estar relacionadas a que en el primer estudio se usó agua sintética y en el segundo se usó agua residual después de una etapa de prefiltración aproximada, realizada a través de un papel de filtro de grado cualitativo (Whatman) para eliminar los sólidos suspendidos grandes y se filtró utilizando un filtro hidrofílico de

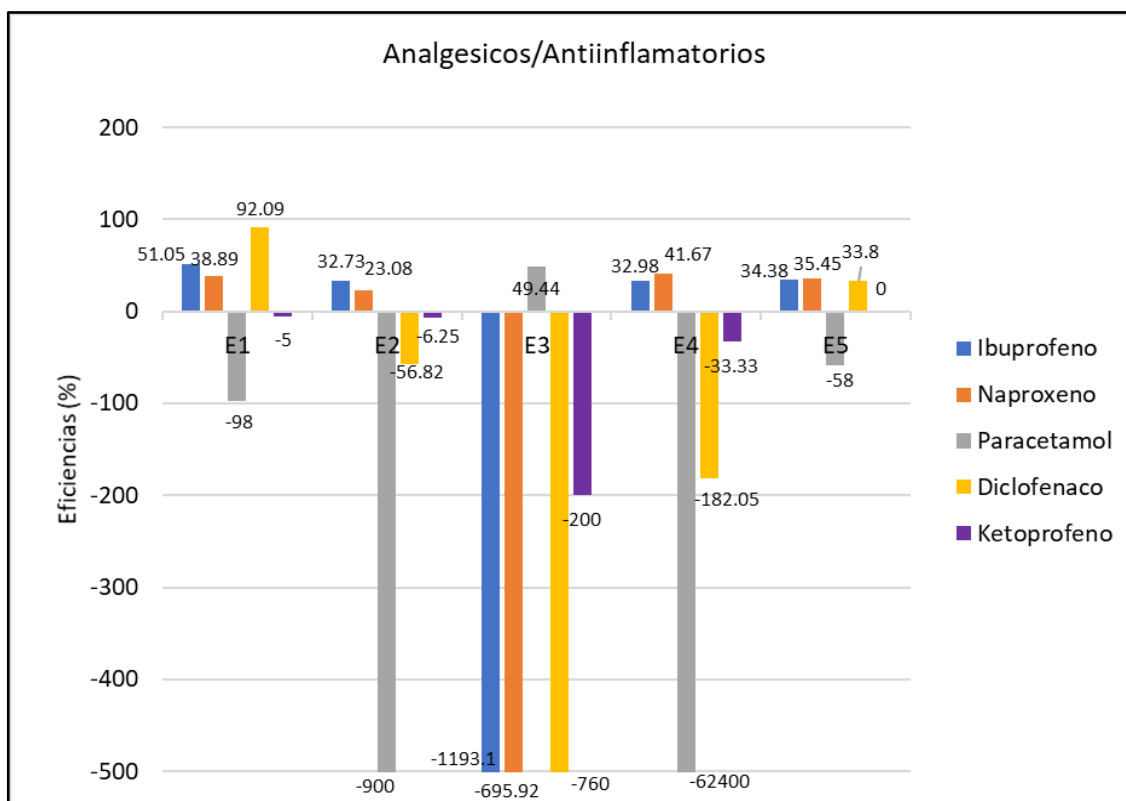
poliamida Sartolon de 0,45  $\mu\text{m}$  (Sartorius Biolab) lo que evito la mayoría de interferencias en el proceso.

En la Tabla 11 se presentan las concentraciones halladas antes y después de tratamiento para los compuestos analgésicos y antiinflamatorios.

**Tabla 11.** Concentraciones iniciales y finales de los compuestos Analgésicos/Antiinflamatorios

| Compuesto   | Efluente | Concentración               |                                            |
|-------------|----------|-----------------------------|--------------------------------------------|
|             |          | Inicial ( $\mu\text{g/L}$ ) | Después de tratamiento ( $\mu\text{g/L}$ ) |
| Ibuprofeno  | E1       | 19                          | 9.3                                        |
|             | E2       | 11                          | 7.4                                        |
|             | E3       | 0.58                        | 7.5                                        |
|             | E4       | 9.4                         | 6.3                                        |
|             | E5       | 6.4                         | 4.2                                        |
| Naproxeno   | E1       | 18                          | 11                                         |
|             | E2       | 13                          | 10                                         |
|             | E3       | 0.98                        | 7.8                                        |
|             | E4       | 12                          | 7                                          |
|             | E5       | 11                          | 7.1                                        |
| Paracetamol | E1       | <0.05                       | 0.099                                      |
|             | E2       | <0.05                       | 0.5                                        |
|             | E3       | 180                         | 91                                         |
|             | E4       | 0.16                        | 100                                        |
|             | E5       | 50                          | 79                                         |
| Diclofenaco | E1       | 8.6                         | 0.68                                       |
|             | E2       | 0.44                        | 0.69                                       |
|             | E3       | <0.05                       | 0.43                                       |
|             | E4       | 0.39                        | 1.1                                        |
|             | E5       | 0.71                        | 0.47                                       |
| Ketoprofeno | E1       | 0.2                         | 0.21                                       |
|             | E2       | 0.16                        | 0.17                                       |
|             | E3       | <0.05                       | 0.15                                       |
|             | E4       | 0.12                        | 0.16                                       |
|             | E5       | 0.14                        | 0.14                                       |

A partir de las concentraciones halladas se graficó las eficiencias de eliminación después del proceso Foto-Fenton para el grupo de compuestos analgésicos/ antiinflamatorios.



**Figura 17.** Eficiencias de eliminación grupo Analgesicos/Antiinflamatorios

Se puede observar que los medicamentos pertenecientes al grupo de compuestos analgésicos/antiinflamatorios presentan remociones más altas (entre 23.08% - 92.09%) en comparación a los compuestos del grupo hipolipemiantes o antiepilépticos. Lo anterior puede estar relacionado con las características fisicoquímicas de cada compuesto como el coeficiente de partición octanol-agua, que para los contaminantes ibuprofeno, naproxeno, paracetamol y ketoprofeno es mayor a 3 lo que hace que sean menos solubles en el agua (Jiménez *et al.*, 2020) y por consiguiente puedan reaccionar en mayor cantidad con los radicales OH.

La gran mayoría de fármacos son ácidos y bases débiles, por lo que su distribución depende del pH del medio y la constante de acidez ( $K_a$ ) (Tejada *et al.*, 2014), la constante  $pK_a$  de estos compuestos está entre un valor de 4 y 5 (a excepción del paracetamol cuyo valor es de 9.38) lo que indica que se presenta disociación a pH ácidos y debido a que la muestra mantuvo un pH circumneutral, esta disociación es poca lo que pudo influir en una mejor reacción Foto-Fenton.

Sin embargo, para algunos compuestos se presenta un aumento en la concentración después de tratamiento con altos valores de Ibuprofeno (E3=Inicial:0.58 Final:7.5  $\mu\text{g/L}$ ), naproxeno (E3=Inicial:0.98 Final:7.8  $\mu\text{g/L}$ ) y paracetamol (E4=Inicial:0.16 Final:100  $\mu\text{g/L}$ , E5=Inicial:50 Final:79  $\mu\text{g/L}$ ) (Ver Tabla 11), el aumento de la concentración después de llevado a cabo el proceso Foto-Fenton puede estar relacionado a la formación de

compuestos intermediarios debido a que cuanto mayor es la cantidad inicial de contaminantes, mayor es el número de intermediarios, los cuales reaccionan con los radicales  $\cdot\text{OH}$ , oxidándose y dejando un menor número de  $\cdot\text{OH}$  disponibles para degradar la sustancia de interés (Hong et al., 2007).

En el estudio realizado por Hernández, T. (2015), identifica los intermediarios generados para algunos compuestos debido a degradación fotocatalítica. La principal ruta de degradación que genera la mayoría de los compuestos es la hidroxilación, provocando el rompimiento del anillo isoxazólico y la fragmentación de la molécula. Obteniendo para naproxeno los productos de transformación 2-metoxi-6-vinilnaftaleno, 1-(6-metoxinaftaleno-2-il) etanona, 1-(7-hidroxi-6-metoxinaftaleno-2-il) etanona y para el compuesto Paracetamol 4-aminofenol, N-(3,4-dihidroxifenil) acetamida.

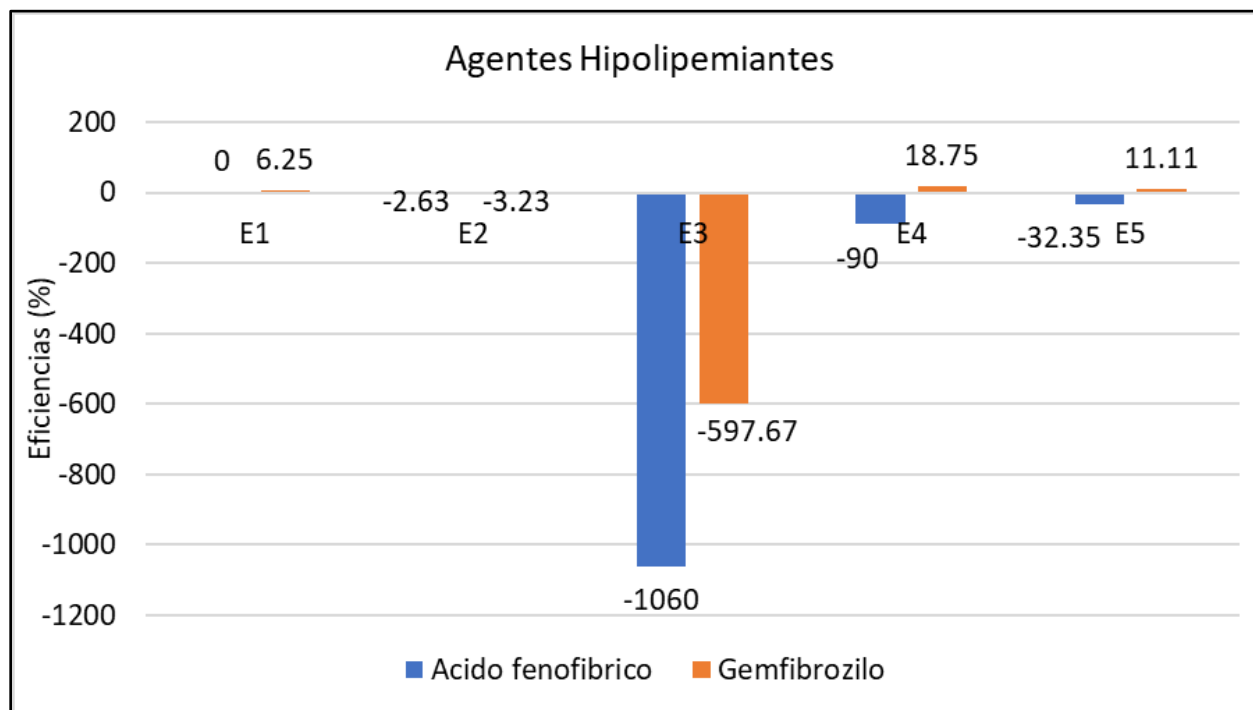
Para el compuesto ketoprofeno no se evidencia eliminación ya que los valores iniciales y finales son muy cercanos entre sí, esto pudo estar relacionado a lo encontrado por Klammerth, et al. (2011) a una mayor concentración de HA ( $\geq 50$  mg/L) la tasa de degradación de CF es más lenta, debiéndose posiblemente al hecho de que HA entren a competir con los CF por los radicales  $\cdot\text{OH}$ . Además, en el efluente 3 para este compuesto el valor inicial se encuentra por debajo del límite de detección y se reporta un valor después de tratamiento de  $0.15 \mu\text{g/L}$ , esta variación de las concentraciones (inicial y final) puede también estar relacionado a la incertidumbre del método de cuantificación, ya que el laboratorio DVGW-Technologiezentrum Wasser maneja una incertidumbre en los resultados en un rango de 20 y 30%, es decir  $0.20 \mu\text{g/L}$  y  $0.21 \mu\text{g/L}$  (Sacher, F. personal communication, 2022).

En la Tabla 12 se presentan las concentraciones iniciales y finales para el grupo de agentes hipolipemiantes por cada efluente.

**Tabla 12.** Concentraciones iniciales y finales de los agentes hipolipemiantes

| Compuesto         | Efluente | Concentración               |                                            |
|-------------------|----------|-----------------------------|--------------------------------------------|
|                   |          | Inicial ( $\mu\text{g/L}$ ) | Después de tratamiento ( $\mu\text{g/L}$ ) |
| Ácido Fenofibrico | E1       | 0.35                        | 0.35                                       |
|                   | E2       | 0.38                        | 0.39                                       |
|                   | E3       | <0.05                       | 0.58                                       |
|                   | E4       | 0.3                         | 0.57                                       |
|                   | E5       | 0.34                        | 0.45                                       |
| Gemfibrozilo      | E1       | 3.2                         | 3                                          |
|                   | E2       | 3.1                         | 3.2                                        |
|                   | E3       | 0.43                        | 3                                          |
|                   | E4       | 3.2                         | 2.6                                        |
|                   | E5       | 2.7                         | 2.4                                        |

En la Figura 18 se muestra las eficiencias de eliminación para los agentes hipolipemiantes.



**Figura 18.** Eficiencias de eliminación grupo agentes hipolipemiantes

Los compuestos gemfibrozilo y ácido fenofibrico son usados para disminuir los niveles de colesterol y de triglicéridos de la sangre, estos presentaron eficiencias para gemfibrozilo entre E1=6.25% y E4=18.75%. El ácido fenofibrico presentó una tendencia de aumento en la concentración después de tratamiento, las diferencias más significativas se evidencian en el efluente 3 donde el gemfibrozilo pasó de 0.43 µg/L a 3 µg/L, y el ácido fenofibrico estuvo por debajo del límite de detección al inicio y después de tratamiento presentó una concentración de 0.58 µg/L (ver Tabla 12).

La ventaja de usar el agua residual de la PTAR Cañaveralejo es la presencia de hierro residual, que representa un reactivo menos que comprar para el tratamiento, con una concentración promedio de aproximadamente 2.26 mg/L Fe total. En diferentes estudios (Kowalska et al, 2021, Carra et al. 2014, Rivas et al. 2015, citados en Cabrera et al, 2021) se usaron concentraciones de hierro de 0.054mM (3.01 mg/L), 5.5 mg/L y 10 mg/L, comprobando que una concentración mayor de hierro logra un porcentaje de eliminación de contaminantes emergentes mayor, permitiendo la reducción del hierro férrico a hierro ferroso y una posterior generación de radical hidroxilo, siendo especies importantes en la reacción Foto-Fenton. En los efluentes tratados de las semanas 3 y 5 se presentó una concentración de hierro por debajo del promedio (1.76 y 1.47 mg/L) lo que puede atribuirse como una razón para la baja eficiencia de eliminación de los microcontaminantes de tipo analgésico, antiepiléptico e hipolipemiantes.

En general para todos los grupos farmacéuticos en el efluente 3, se puede observar un comportamiento donde las concentraciones de los compuestos fueron mayores después de tratamiento, destacándose altas concentraciones de los compuestos ibuprofeno 7,5

$\mu\text{g/L}$ , naproxeno  $7.8 \mu\text{g/L}$ , paracetamol  $91 \mu\text{g/L}$ . Este aumento de la concentración de los compuestos después del tratamiento pudo estar relacionado a la liberación del compuesto por rompimiento de flocs debido a la acción mecánica a la hora de agitar las muestras.

Serna-Galvis et al. (2019) al aplicar ultrasonido en diferentes compuestos, encontraron un aumento de la concentración a través del tiempo para los compuestos tratados en el estudio (diclofenaco, sulfametoxazol, ciprofloxacino y norfloxacino). Debido a que el efluente contiene sólidos en suspensión, algunos contaminantes son absorbidos por dichos sólidos, los compuestos no iónicos tienden a absorberse en gran medida en la materia orgánica a través de interacciones de van der Waals (Serna-Galvis et al, 2019).

Este aumento en la concentración se puede relacionar en función de los efectos físicos y químicos de la acción física del ultrasonido (es decir, turbulencia y alto cizallamiento en el medio líquido por fenómenos de cavitación) induce la reducción de tamaño de los sólidos y la liberación de contaminantes adsorbidos, en consecuencia, aumenta la concentración de sustancias liberadas (Serna-Galvis et al. 2019). Por lo anterior, una concentración final mayor de CF después de tratamiento estaría relacionada a este fenómeno, ya que la muestra final está sometida a un proceso de agitación durante el periodo de tratamiento a diferencia de la muestra inicial.

La fotodegradación es uno de los mecanismos que influye en gran medida en la eliminación de CF. Los diferentes efectos de la irradiación UV incluyen la transformación de compuestos orgánicos en otras sustancias por rotura de enlaces químicos, inducen la disociación de compuestos con oxígeno y la formación de radicales altamente reactivos que son capaces de degradar contaminantes orgánicos (Sanchez, 2007).

La fotodegradación directa pudo verse afectada por la presencia de contaminantes que bloquean la luz, reduciendo el número de fotones, lo que conduce a una reducción en la velocidad de la reacción fotocatalítica. Así, el proceso general depende de la concentración optimizada de cada especie presente en el sistema. Igualmente, el exceso de catalizador conduce a la dispersión desfavorable de la luz y restringe la penetración de la luz en la solución (Upadhyaula & Chaudhary, 2022). En ese sentido, se considera que la fotodegradación directa fue menos probable debido a que la presencia de HA pudo ocasionar un bloqueo en el paso de la luz. (Zhang & Zhou, 2019).

Lin y Reinhard (2005) evaluaron el tipo de fotodegradación que más favoreció a los compuestos gemfibrozil, ibuprofeno, ketoprofeno, naproxeno y propranolol, encontrando que la fotólisis directa tuvo más influencia sobre la eliminación de ketoprofeno con una vida media de 2.5 minutos. Por otro lado, la fotólisis indirecta influyó en la degradación de propranolol y naproxeno con una vida media de 1.1 minutos y 1.4 horas, respectivamente, y de gemfibrozilo e ibuprofeno con una vida media de 15 horas. Para el caso de los compuestos analgésicos, diclofenaco y paracetamol se ha demostrado que presentan una mayor eliminación bajo el mecanismo de fotólisis directa (Ardila et al. 2019; De Laurentiis et al. 2014).

Relacionado a lo anterior, el carácter de la matriz usada al ser agua residual real influyó en el proceso de fotodegradación directa que pudiera sufrir la muestra tratada, debido a todos los componentes que posee (materia orgánica, iones inorgánicos, etc) que generan un bloqueo de la irradiación UV, generando transformación incompleta y por ende mayor cantidad de intermediarios. Así mismo, la concentración de los compuestos pudo reducir la velocidad de la reacción fotocatalítica (Sanchez, 2007).

#### 8.4. Influencia de Covid-19 en la presencia y concentración de compuestos

Se realiza una comparación de la detección de compuestos en el efluente de la PTAR-C con el estudio realizado por Jiménez, Madera & Peña (2018, 2020), los resultados se muestran a continuación.

**Tabla 13.** Comparación concentraciones compuestos

|                                     |                   | <b>Madera et al<br/>(2018)</b>         | <b>Jiménez, Madera<br/>&amp; Peña (2020)</b> | <b>Este estudio<br/>(2021)</b> |
|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>Punto de muestreo</b>            |                   | Efluente PTAR-C                        | Efluente PTAR-C                              | Efluente PTAR-C                |
| <b>Época de muestreo</b>            |                   | Septiembre 2015-<br>Mayo 2016          | Agosto 2018 –<br>Enero 2019                  | Agosto –<br>Septiembre 2021    |
| <b>Tipo de muestreo</b>             |                   | Puntual                                | Compuesto 24 h                               | Puntual                        |
| <b>Grupo Terapéutico</b>            | <b>Compuesto</b>  | <b>Concentraciones promedio (µg/L)</b> |                                              |                                |
| Antiepilépticos/<br>Tranquilizantes | Carbamazepina     | 0.132                                  | 0.23                                         | 0.1576                         |
|                                     | Gabapentina       | 0.338                                  | 0.75                                         | 0.572                          |
|                                     | CBZ-Diol          | 0.818                                  | 1.53                                         | 1.084                          |
| Analgesico/<br>Antiinflamatorio     | Ibuprofeno        | 2.72                                   | 4.67                                         | 9.276                          |
|                                     | Naproxeno         | 5.84                                   | 6.30                                         | 10.996                         |
|                                     | Paracetamol       | 13.5                                   | 0.06                                         | 46.052                         |
|                                     | Diclofenaco       | 0.18                                   | 0.42                                         | 2.038                          |
|                                     | Ketoprofeno       | 0.082                                  | 0.17                                         | 0.134                          |
| Agente<br>Hipolipemiente            | Ácido fenofibrico | 0.124                                  | 0.57                                         | 0.284                          |
|                                     | Gemfibrozilo      | 4.82                                   | 2.77                                         | 2.526                          |

Como se puede evidenciar, los compuestos que presentan los cambios más significativos en su concentración son: ibuprofeno, naproxeno, paracetamol y diclofenaco. Esto puede estar asociado al pico de contagio COVID-19 y su relación al consumo de medicamentos para librar los síntomas de la enfermedad, lo que genera cambios en la matriz de estudio.

Durante el mes de agosto se desarrollaron actividades de reactivación económica, académica y cultural que convocaron a la comunidad a una integración progresiva y en diferentes espacios, llevando a los habitantes de la ciudad a cambios en los hábitos de comportamiento y consumo. El retorno a las actividades académicas con apertura de colegios y escuelas y de espacios deportivos como el estadio Pascual Guerrero pudieron generar una subida en los casos COVID-19 positivos como se muestra en la Tabla 14 (Alcaldía de Santiago de Cali).

**Tabla 14.** Casos de COVID-19 mes de agosto y septiembre

| <b>Fecha</b> | <b>Nuevos casos reportados Cali</b> | <b>Casos acumulados Cali</b> | <b>Casos acumulados Colombia</b> |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 03/08/2021   | 815                                 | 262.058                      | 4.807.979                        |
| 10/08/2021   | 401                                 | 265.478                      | 4.846.955                        |
| 17/08/2021   | 970                                 | 269.526                      | 4.874.169                        |
| 24/08/2021   | 392                                 | 272.656                      | 4.894.702                        |
| 31/08/2021   | 229                                 | 273.844                      | 4.909.086                        |
| 07/09/2021   | 120                                 | 274.740                      | 4.921.410                        |

Fuente: Gobernación del Valle del Cauca (2021)

El aumento gradual de casos propició el uso de medicamentos de venta libre en Colombia como; paracetamol, naproxeno, diclofenaco, entre otros, teniendo en cuenta que se prescriben varios de estos para combatir los efectos del COVID- 19 y que la duración promedio de los síntomas es de una semana, lo que genera una acumulación progresiva de los mismos en el ARD y por consiguiente, su elevada presencia en el efluente de la planta de tratamiento.

También se tiene en cuenta las secuelas que el virus deja en los pacientes, lo que genera un uso continuo de estos medicamentos. Así mismo, para los meses de agosto y septiembre se presentó una gran acogida de las jornadas de vacunación en la ciudad de Cali, lo que generó un consumo de medicamentos en su mayoría paracetamol y naproxeno debido a los efectos secundarios que las vacunas generan. En la Tabla 15 se relaciona el compuesto con concentración más alta al inicio y el compuesto con concentración más alta después de tratamiento por cada efluente, se evidencia que la mayoría corresponde a estos dos (2) compuestos.

**Tabla 15.** Compuesto con mayor concentración al inicio y final de tratamiento

|    | Max Inicial (µg/L) |     | Max Final (µg/L) |     |
|----|--------------------|-----|------------------|-----|
| E1 | Ibuprofeno         | 19  | Naproxeno        | 11  |
| E2 | Naproxeno          | 13  | Naproxeno        | 10  |
| E3 | Paracetamol        | 180 | Paracetamol      | 91  |
| E4 | Naproxeno          | 12  | Paracetamol      | 100 |
| E5 | Paracetamol        | 50  | Paracetamol      | 79  |

Ante este panorama, la presencia de compuestos farmacéuticos en el agua residual en Cali puede tender al aumento mientras no se supere la emergencia sanitaria, debido a la fácil propagación del virus, la aparición de nuevas cepas y los efectos secundarios de la vacunación, lo que aumenta el consumo de fármacos y la automedicación.

## 9. CONCLUSIONES

Los resultados de la metodología superficie respuesta no fueron concluyentes desde el punto de vista estadístico usando COT como variable respuesta en el proceso Foto-Fenton a pH circumneutral con HA como agente quelante. No obstante, a partir de un 50% de los datos de las eficiencias de COT y de acuerdo con los datos reportados en la literatura se definieron dosis óptimas de 100 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y una relación molar de 1:6.8 para Fe<sup>+3</sup>: HA para el agua residual PTAR Cañaveralejo.

Se encontró un consumo promedio de peróxido (medido usando metavanadato de amonio), aunque no es posible afirmar que todo el peróxido haya sido consumido por el proceso de Foto-Fenton, debido a que la complejidad de la muestra en términos de composición y variabilidad se pudo generar interferencias asociado a la presencia de compuestos como sulfatos, carbonatos, bicarbonato, los cuales pudieron consumir el peróxido y reducir así las eficiencias de eliminación de los compuestos objetivo. Así mismo, las bajas concentraciones de hierro (1.76 – 1.47 mg/L) en comparación a las que usaron en estudios similares también pudieron disminuir las eficiencias del proceso de Foto-Fenton a pH circumneutral debido a que a pH neutro el hierro tiende a precipitar.

El tratamiento Foto-Fenton aplicado a una muestra de agua residual arrojó resultados representativos, mostrando porcentajes de eliminación de 51% para ibuprofeno, 38% naproxeno, 92% diclofenaco, 50% paracetamol a pesar de que se realizó en una matriz tan compleja y variable como lo es el agua residual real.

Con la dosis seleccionada (Fe<sup>+3</sup>: HA = 1:6,8 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=100 mg/L) se obtuvo eficiencias de eliminación superiores al 40% en compuestos como ibuprofeno, naproxeno, siendo el grupo de analgésicos antiinflamatorios el que obtuvo las eficiencias más altas con una eficiencia promedio de 31.86%.

Se encontró según lo consultado en la literatura, que un incremento en la concentración de compuestos farmacéuticos después de realizar el tratamiento, puede estar relacionado a una posible formación de intermediarios debido a una reacción incompleta y fragmentación de los compuestos originales. Factores físicos como turbulencia y cizallamiento afectan la muestra, reduciendo el tamaño de los sólidos y por consiguiente liberando los contaminantes absorbidos por estos.

Otra razón por la cual se pudo presentar un incremento después de tratamiento en la concentración de medicamentos como: paracetamol, naproxeno y diclofenaco en el agua fue la formación de intermediarios por altas concentraciones de los compuestos en el agua residual relacionadas al consumo de estos debido al pico de contagio COVID-19 que atravesó la ciudad durante el mes de agosto de 2021 a causa a la reactivación económica, académica, cultural y jornadas de vacunación.

## 10. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar estudios adicionales de Foto-Fenton donde se aplique la metodología superficie respuesta con más de dos niveles definiendo muy bien los rangos de trabajo para determinar las dosis óptimas de Fe:quelante y  $\text{H}_2\text{O}_2$  usando diferentes agentes quelantes como por ejemplo oxalato, citrato y EDDS; además se sugiere usar la concentración de compuestos farmacéuticos como variable respuesta.

Realizar ensayos adicionando hierro a la concentración inicial de la PTAR de Cañaveralejo, esto podría contribuir a mejorar la eficiencia de eliminación de los compuestos farmacéuticos.

A futuro y si las condiciones técnicas y económicas lo permiten medir la presencia de compuestos intermediarios de los principales compuestos farmacéuticos detectados.

Debido a las variaciones que sufrió las mediciones de DQO se recomienda realizar un acondicionamiento de la muestra antes de los análisis, quitando el remanente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que puede seguir generando reacciones de oxidación.

## 11. REFERENCIAS

- Ahile, U. J., Wauna, R. A., Itodo, A. U., Sha'Ato, R., & Dantas, R. F. (2020). A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. *Science of the Total Environment*, 710, 134872. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134872>
- Andretta, R. R., Okada, F. K., Paccola, C. C., Stumpp, T., De Oliva, S. U., & Miraglia, S. M. (2014). Carbamazepine-exposure during gestation and lactation affects pubertal onset and spermatoc parameters in male pubertal offspring. *Reproductive Toxicology*, 44, 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.09.009>
- Araujo, R. Casal, M & Cavaco-Paulo, A. (2009). Application of enzymes for textile fibres processing. *Biocatalysis and Biotransformation*. 26(5), 332-349 DOI:[10.1080/10242420802390457](https://doi.org/10.1080/10242420802390457)
- Ardila, P.L.K., da Silva, B.F., Spadoto, M., Rispoli, B.C.M. & Azevedo, E.B. (2019). Which route to take for diclofenac removal from water: Hydroxylation or direct photolysis?. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111879. <https://doi.org.bdu.univalle.edu.co/10.1016/j.jphotochem.2019.111879>
- Boguta, P., D'Orazio, V., Sokołowska, Z. & Senesi, N. (2016). Effects of selected chemical and physicochemical properties of humic acids from peat soils on their interaction mechanisms with copper ions at various pHs. *Journal of Geochemical Exploration*. 168, 119 - 126. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.06.004>
- Bottoni, P., Caroli, S., & Caracciolo, A. B. (2010). *Pharmaceuticals as priority water contaminants*. 2248. <https://doi.org/10.1080/02772241003614320>
- Buitrago, J., Sanabria, J., Gutiérrez-Zapata, H. M., Pizzio, L., Javier, F., Céron, U., Osorio-vargas, P. (2018). Degradación de contaminantes emergentes (amoxicilina y diurón) mediante Fenton y foto-Fenton a pH circunneuro y bajas concentraciones de hierro. Evaluación del efecto de matriz. 1–13. [https://www.ina.gov.ar/ifrh-2018/pdf/IFRH\\_2018\\_paper\\_45.pdf](https://www.ina.gov.ar/ifrh-2018/pdf/IFRH_2018_paper_45.pdf)
- Buitrago, J., Sanabria, J., Gutiérrez-zapata, H., Céron, U., Garcia-Barco, A., Osorio-vargar, P & Renjifo-Herrera, J. (2020). Photo-Fenton process at natural conditions of pH, iron, ions, and humic acids for degradation of diuron and amoxicillin. *Environmental Science and Pollution Research*, 27:1608–1624 <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-019-06700-y>
- Cabrera, A ; Miralles, S; Sanches, S; Salasar, R. (2021) .Application of solar photo-Fenton in raceway pond reactors: A review. *Science of The Total Environment*. 800. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149653>
- Cadena, L. Los ácidos húmicos: componente estructural del carbón usado como alternativa natural en diversos tratamientos farmacológicos. Estado del arte. Universidad distrital Francisco José de Caldas.

<https://repository.udistrital.edu.co/bitstream/handle/11349/23434/CadenaYangumaLibeth2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Cahuich, J. (2016). Tratamiento de agua residual de una empresa procesadora de cítricos por fotocátalisis heterogénea y foto-fenton solar. Maestría en Ciencias con orientación en Química Analítica Ambiental. Universidad Autónoma De Nuevo León. <http://eprints.uanl.mx/14014/1/1080237765.pdf>
- Camargo, T., Pires, M., Azevedo, C. (2010). Monitoramento da fotodegradação do corante Acid Black 1 via processo Fenton modificado. *XI Salão de Iniciação Científica PUCRS*. [https://www.researchgate.net/profile/Marcia-Pires/publication/266481418\\_Monitoramento\\_da\\_fotodegradacao\\_do\\_corante\\_Acid\\_Black\\_1\\_via\\_processo\\_Fenton\\_modificado/links/5552900a08ae6943a86d74f9/Monitoramento-da-fotodegradacao-do-corante-Acid-Black-1-via-processo-Fenton-modificado.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Marcia-Pires/publication/266481418_Monitoramento_da_fotodegradacao_do_corante_Acid_Black_1_via_processo_Fenton_modificado/links/5552900a08ae6943a86d74f9/Monitoramento-da-fotodegradacao-do-corante-Acid-Black-1-via-processo-Fenton-modificado.pdf)
- Chien-Wei Chen, Nalinrut Masomboon, Jin Anotai, Ming-Chun Lu, A. (2011). Statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, Volume 159, Issues 1–3, Pages 116-122, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.063>
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., & Andreozzi, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
- Costamagna, M., Gonçalves, N., & Bianca, A. (2017). Environmental Assessment of Humic Acid Coated Magnetic Materials Used as Catalyst in Photo-Fenton Processes. *Catalysis*, 10(7), 771. <https://doi.org/10.3390/catal10070771>
- Cuervo-Lumbaque, E. Salmoria, D. Klein, T. Lopes, E. Arguello, J & Sirtori, C. (2019). Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. *Catalysis Today*. 328, 259-266. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.006>
- De la Obra, I., Ponce-Robles, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Malato, S., & Sánchez Pérez, J. A. (2017). Microcontaminant removal in secondary effluents by solar photo-Fenton at circumneutral pH in raceway pond reactors. *Catalysis Today*, 287, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.028>
- De Laurentiis, E., Prasse, C., Ternes, T.A., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Sarakha, M., Brigante, M. & Vione, D. (2014). Assessing the photochemical transformation pathways of acetaminophen relevant to surface waters: transformation kinetics, intermediates, and modeling. *Water Research*, 53, 235–248. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.016>
- De Luca, A., Dantas, R. F., & Esplugas, S. (2014). Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water Research*, 61, 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>

- Dong, W., Jin, Y., Zhou, K., Sun, S., Li, Y., & Chen, X. (2019). Efficient degradation of pharmaceutical micropollutants in water and wastewater by FeIII-NTA-catalyzed neutral photo-Fenton process. *Science of the Total Environment*, 688, 513–520. <https://doi-org.bd.univalle.edu.co/10.1016/j.scitotenv.2019.06.315>
- Espinosa, E. (2021). Efecto De Los Iones Cloruro Y Sulfato En El Proceso De Degradación Foto-Fenton De Contaminantes. Grado en ingeniería química. Escola d'Enginyeria de Barcelona Est. [https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/358682/TFG\\_SERGI\\_ESPINOSA\\_BES.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/358682/TFG_SERGI_ESPINOSA_BES.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Flippin, J. L., Huggett, D., & Foran, C. M. (2007). Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. *Aquatic Toxicology*, 81(1), 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2006.11.002>
- Garcia, M. (2019). Ingeniería de catalizadores bi-enzimáticos de amino oxidasa y catalasa: eliminación de aminas biógenas en vino. Trabajo de doctorado. Universidad Autónoma de Madrid. <https://repositorio.uam.es/handle/10486/688460>
- Gobernación del Valle del Cauca. (2021). Boletines Covid-19 año 2021. <https://www.valledelcauca.gov.co/documentos/13020/boletines-covid-19-ano-2021/>
- Gonçalves, N., Minella, M., Fabbri, D., Calza, P., Malitesta, C., Mazzotta, E., & Bianco, A. (2020). Humic acid coated magnetic particles as highly efficient heterogeneous photo-Fenton materials for wastewater treatments. *Chemical Engineering Journal*, 390, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124619>
- Gomes de Melo, B., Lopes-Motta, F., Andrade-Santana, M. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C*. 62, 967-974. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.001>
- Harrison, T. (2015). ICH Q2: el desafío de medir el carbono orgánico total en sistemas de agua farmacéutica modernos. *Beckman coulter. Life sciences*. [https://media.beckman.com/-/media/pdf-assets/application-notes/toc-ich-q2-qbd-1200-challenge-measuring-modern-2017.pdf?la=es&country=CO&hash=DBA02DF3EE0AD63DDB067C7B06B693CB463163C8&\\_ga=2.131675527.925605345.1637720245-1685392518.1636987391](https://media.beckman.com/-/media/pdf-assets/application-notes/toc-ich-q2-qbd-1200-challenge-measuring-modern-2017.pdf?la=es&country=CO&hash=DBA02DF3EE0AD63DDB067C7B06B693CB463163C8&_ga=2.131675527.925605345.1637720245-1685392518.1636987391)
- Hernández, T. (2015). Degradación Fotocatalítica De Fármacos De Un Efluente Hospitalario: Identificación De Los Intermediarios Y Subproductos De Reacción. Trabajo de doctorado, Universidad Autónoma De Nuevo León. <http://eprints.uanl.mx/21463/1/1080314045.pdf>
- Hong, S., Zhang, H., Duttweiler, C.M., & Lemley, A.T. (2007). Degradation of methyl tertiarybutyl ether (MTBE) by anodic Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 144 (1-2), 29-40.
- Hurtado, L., Romero, R., Mendoza, A., Brewer, S., Donkor, K., Gómez-Espinosa, R. M., & Natividad, R. (2019). Paracetamol mineralization by Photo Fenton process catalyzed by

- a Cu/Fe-PILC under circumneutral pH conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 373(December 2018), 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.012>
- IDEAM. (2007). Demanda química de oxígeno por reflujo cerrado y volumetría. Versión 05.
- IDEAM. (2020). Instructivo De Ensayo. Determinación De Cot Por Combustión Catalítica A Alta Y Detección Por Infrarrojo No Dispersivo. Epa 9060 A Epa 4151.
- Klamerth, N., Malato, S., Maldonado, M. I., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. (2011). Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. *Catalysis Today*, 161(1), 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.074>
- Jiménez-Bambague, E. M., Madera-Parra, C. A., & Peña-Salamanca, E. J. (2020). Eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el agua residual doméstica mediante un tratamiento primario avanzado. *Ingeniería Y Competitividad*, 22(1), 10. <https://doi.org/10.25100/iyc.v22i1.8794>
- Kowalska, K., Roccamante, M., Cabrera Reina, A., Plaza-Bolaños, P., Oller, I., Malato, S., (2021) Pilot-scale removal of microcontaminants by solar-driven photo-Fenton in treated municipal effluents: Selection of operating variables based on lab-scale experiments, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 9, Issue 1, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104788>
- Kurk, D. & Choppin, G. (2000). Determination of Co(II) and Ni(II)-humate stability constants at high ionic strength NaCl solutions. *Radiochimica Acta*, 88(9-11), 583-586. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.583>
- Ling, L., Zhang, D., Fan, C., & Shang, C. (2017). A Fe(II)/citrate/UV/PMS process for carbamazepine degradation at a very low Fe(II)/PMS ratio and neutral pH: The mechanisms. *Water Research*, 124, 446–453. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.066>
- Lin, A.Y.C. & Reinhard, M. (2005). Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 24(6), 1303–1309. <https://doi.org/10.1897/04-236r.1>
- López-Vinent, N. Cruz-Alcalde, A. Gutierrez, C. Marco, P. Gimenez, J. & Esplugas, S. (2020). Micropollutant removal in real WW by photo-Fenton (Circumneutral and acid pH) with BLB and LED lamps. *Chemical engineering Journal*. 379. <https://www.sciencedirect.com.bd.univalle.edu.co/science/article/pii/S1385894719318194>
- Lubal, P. Siroky, D. Fethch, D. Havel, J. (1998). The acidobasic and complexation properties of humic acids: Study of complexation of Czech humic acids with metal ions. *Talanta*. 47 (2), 401-412. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00143-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00143-X)

- Lopez, A & Pic, J. (2006). Desarrollo de un proceso de oxidación avanzada basado en ozono para degradar compuestos recalcitrantes en agua. <https://www.researchgate.net/profile/Alberto-Lopez-Lopez/publication/267414961>
- Madera-Parra, C. A., Jiménez-Bambague, E. M., Toro-Vélez, A. F., Lara-Borrero, J. A., Bedoya-Ríos, D. F., & Duque-Pardo, V. (2018). Estudio exploratorio de la presencia de microcontaminantes en el ciclo urbano del agua en Colombia: Caso de estudio Santiago de Cali. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34(3), 475–487. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.03.10>
- Mansour, D., Fourcade, F., Soutrel, I., Hauchard, D., Bellakhal, N., & Amrane, A. (2015). Relevance of a combined process coupling electro-Fenton and biological treatment for the remediation of sulfamethazine solutions - Application to an industrial pharmaceutical effluent. *Comptes Rendus Chimie*, 18(1), 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.05.005>
- Maniakova, G., Salmerón, I., Aliste, M., Polo-López, M., Oller, I., Malato, S., Rizzo, L. (2021) Solar photo-Fenton at circumneutral pH using Fe(III)-EDDS compared to ozonation for tertiary treatment of urban wastewater: Contaminants of emerging concern removal and toxicity assessment, *Chemical Engineering Journal*, Volume 431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133474>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Ministerio de salud. (2017). Epilepsia: mucho más que convulsiones, Boletín de prensa No 016 de 2017. <https://www.minsalud.gov.co/Paginas/Epilepsia-mucho-mas-que-convulsiones.aspx>
- Miralles, S., Oller, I., Pérez, J. A. S., & Malato, S. (2014). Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. *Water Research*, 64, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.032>
- Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Sanches Perez, J. & Malato, S. (2017). Strategies for reducing cost by using solar photo-Fenton treatment combined with nanofiltration to remove microcontaminants in real municipal effluents: Toxicity and economic assessment. *Chemical Engineering Journal*, 318, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.031>
- Ministerio de vivienda, ciudad y territorio (2017). Colombia supera la meta de tratamiento de agua residual en el país. [en línea]. <http://www.minvivienda.gov.co/sala-de-prensa/noticias/2017/diciembre/colombia-supera-la-meta-en-el-tratamiento-de-aguas-residuales-en-el-pais>

- Oller, I. & Malato, S. (2021). Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.*, 29. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100458>
- Parson, S. (2004). *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. [Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de agua residual]. London: IWA publishing.
- Patiño, Y., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes Emergentes En Aguas: Tipos Y Sistemas De Tratamiento. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2),1-20. [en línea]: en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=3236/323631115001>
- Pereira, J. H. O. S., Queirós, D. B., Reis, A. C., Nunes, O. C., Borges, M. T., Boaventura, R. A. R., & Vilar, V. J. P. (2014). Process enhancement at near neutral pH of a homogeneous photo-Fenton reaction using ferricarboxylate complexes: Application to oxytetracycline degradation. *Chemical Engineering Journal*, 253, 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.037>
- Perez, S. (2012). Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada. Universidad Autónoma de Madrid. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=32977>
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, 237(February), 408–423. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>
- Parternina, E. Arias, J & Barragan, D. (2009). Estudio cinético de la descomposición catalizada de peróxido de hidrógeno sobre carbón activado. *Química Nova* 32(4). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400020>
- Røste, L. S., Taubøll, E., Haugen, T. B., Bjørnenak, T., Saetre, E. R., & Gjerstad, L. (2003). Alterations in semen parameters in men with epilepsy treated with valproate or carbamazepine monotherapy. *European journal of neurology*, 10(5), 501–506. <https://doi.org/10.1046/j.1468-1331.2003.00615.x>
- Romero, V. Acevedo, P. Gimenez, J & Esplugas, S. (2016). Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the  $\beta$ -blocker metoprolol. *Water Research*. 88. 449-457. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.035>
- Sacher, F. D. (2022). Consulta laboratorio TZW [Correo electrónico].
- Sánchez, C. (2015) 'Fichas técnicas de etapas de procesos de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria textil Reacciones Fenton Serie: Tratamientos terciarios', *Universidad de la Coruña*, p. 31.
- Sánchez, L. (2007) Estudio de la fotodegradación de compuestos orgánicos mediante microextracción en fase sólida, cromatografía de gases y espectrometría de masas. Trabajo de doctorado. *Universidad de Santiago de Compostela*.

- Sánchez Pérez, J. A., Arzate, S., Soriano-Molina, P., García Sánchez, J. L., Casas López, J. L., & Plaza-Bolaños, P. (2020). Neutral or acidic pH for the removal of contaminants of emerging concern in wastewater by solar photo-Fenton? A techno-economic assessment of continuous raceway pond reactors. *Science of the Total Environment*, 736, 139681. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139681>
- Seraghni, N., Belattar, S., Mameri, Y., Debbache, N., & Sehili, T. (2012). Fe(III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution. *International Journal of Photoenergy*, 2012(III). <https://doi.org/10.1155/2012/630425>
- Serna-galvis, E., Botero-Coy, A., Martinez-Pachon, D., Moncayo-Lazo, A., Ibañez, M.Hernandez, F., & Torres-Palma, R. (2019). Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Research*, 154, 349-360. <https://doi-org.bd.univalle.edu.co/10.1016/j.watres.2019.01.045>
- Souza, B. M., Dezotti, M. W. C., Boaventura, R. A. R., & Vilar, V. J. P. (2014). Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 256, 448–457. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.111>
- Stefan, M. (2018). *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment-Fundamentals And Applications*. [Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de aguas - Fundamentos y aplicaciones]. London: IWA publishing.
- Sun, Y., & Pignatello, J. J. (1992). 'Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH'. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(2), 322–327. <https://doi.org/10.1021/jf00014a031>
- Tejada, C. Quiñonez, E. & Margaret, P. (2014). Contaminantes Emergentes En Aguas: Metabolitos De Fármacos. Una Revisión. Universidad militar Nueva Granada. 10, 80-101. <https://revistas.unimilitar.edu.co/index.php/rfcb/article/view/341/137>
- Trovó, A. G., & Nogueira, R. F. P. (2011). Diclofenac abatement using modified solar photo-Fenton process with ammonium iron(III) citrate. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(6), 1033–1039. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011000600005>
- Upadhyaula, S., Chaudhary, A. (2022). *Advanced Materials and Technologies for Wastewater Treatment*. Abingdon, Oxfordshire. CRC Press. Taylor and Francis group.
- Xiong, J. Q., Kurade, M. B., & Jeon, B. H. (2018). Can Microalgae Remove Pharmaceutical Contaminants from Water? *Trends in Biotechnology*, 36(1), 30–44. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.09.003>
- Zhang, L., Yin, X., & Li, S. F. Y. (2015). Bio-electrochemical degradation of paracetamol in a microbial fuel cell-Fenton system. *Chemical Engineering Journal*, 276, 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.065>

Zhang, Y., & Zhou, M. (2019). A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. *Journal of Hazardous Materials*, 362(September 2018), 436–450. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>

## ANEXO 1

### Resultados ensayos preliminares

| Fecha     | Muestra | H2O2<br>(mg/L) | Fe+3/AH | Fe total<br>(mg/L) | Fe+2<br>(mg/L) | Fe+3<br>(mg/L) | pH inicial | pH<br>final | H2O2<br>inicial<br>(mg/L) | H2O2<br>final<br>(mg/L) | DQO<br>final<br>(mg/L) | COT<br>inicial<br>(mg/L) | COT<br>final<br>(mg/L) |
|-----------|---------|----------------|---------|--------------------|----------------|----------------|------------|-------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| 8/6/2021  | 2       | 50             | 1:2     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,28       | 7,97        | 58,37                     | NT                      | 223,87                 | 84,69                    | 79,68                  |
| 8/6/2021  | 7       | 50             | 1:6     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,13       | 7,8         | 78,06                     | 22,20                   | 280,06                 | 84,69                    | 75,23                  |
| 8/6/2021  | 3       | 150            | 1:2     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,08       | 7,86        | 173,66                    | NT                      | 259,83                 | 84,69                    | 79,32                  |
| 8/6/2021  | 8       | 150            | 1:6     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,41       | 8,07        | 162,18                    | NT                      | 280,06                 | 84,69                    | 74,77                  |
| 8/6/2021  | 5       | 100            | 1:4     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,13       | 7,74        | 121,70                    | 19,21                   | 275,56                 | 84,69                    | 77,96                  |
| 8/6/2021  | 5       | 100            | 1:4     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,45       | 8,1         | 112,69                    | NT                      | 196,90                 | 84,69                    | 76,51                  |
| 8/6/2021  | 6       | 170,7          | 1:4     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,14       | 7,78        | 188,71                    | 51,59                   | 322,76                 | 84,69                    | 76,23                  |
| 8/6/2021  | 4       | 29,3           | 1:4     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,13       | 7,79        | 49,07                     | 15,13                   | 302,53                 | 84,69                    | 84,33                  |
| 8/6/2021  | 1       | 100            | 1:2     | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,06       | 7,75        | 122,96                    | 9,56                    | 257,58                 | 84,69                    | 80,52                  |
| 8/6/2021  | 9       | 100            | 1:6,8   | 2,75               | 0,67           | 2,08           | 7,08       | 7,71        | 139,10                    | 25,47                   | 266,57                 | 84,69                    | 60,9                   |
| 29/6/2021 | 2       | 50             | 1:2     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 7,12       | 7,86        | -                         | 0-0,5                   | 259,83                 | 138                      | 107,5                  |
| 29/6/2021 | 7       | 50             | 1:6     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 6,75       | 7,66        | -                         | 0 - 0,5                 | 282,31                 | 138                      | 56,39                  |
| 29/6/2021 | 3       | 150            | 1:2     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 7,06       | 7,72        | -                         | >25                     | 232,86                 | 138                      | 101,9                  |
| 29/6/2021 | 8       | 150            | 1:6     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 7,22       | 7,57        | -                         | >25                     | 230,62                 | 138                      | 56,68                  |
| 29/6/2021 | 5       | 100            | 1:4     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 7,13       | 7,75        | -                         | 0,5-2                   | 257,58                 | 138                      | 74,69                  |
| 29/6/2021 | 5       | 100            | 1:4     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 6,7        | 7,65        | -                         | 10,00                   | 253,09                 | 138                      | 71,77                  |
| 29/6/2021 | 6       | 170,7          | 1:4     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 6,85       | 7,7         | -                         | >25                     | 264,33                 | 138                      | 74,3                   |
| 29/6/2021 | 4       | 29,3           | 1:4     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 6,73       | 7,6         | -                         | 0,00                    | 246,35                 | 138                      | 90,89                  |
| 29/6/2021 | 1       | 100            | 1:2     | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 7,03       | 7,87        | -                         | 5,00                    | 235,11                 | 138                      | 164,3                  |
| 29/6/2021 | 9       | 100            | 1:6,8   | 5,19               | 4,06           | 1,13           | 7,1        | 7,71        | -                         | 0,50                    | 266,57                 | 138                      | 53,05                  |

| Fecha     | Muestra | H2O2<br>(mg/L) | Fe+3/AH | Fe total<br>(mg/L) | Fe+2<br>(mg/L) | Fe+3<br>(mg/L) | pH inicial | pH<br>final | H2O2<br>inicial<br>(mg/L) | H2O2<br>final<br>(mg/L) | DQO<br>final<br>(mg/L) | COT<br>inicial<br>(mg/L) | COT<br>final<br>(mg/L) |
|-----------|---------|----------------|---------|--------------------|----------------|----------------|------------|-------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| 6/7/2021  | 2       | 50             | 1:2     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,91       | 7,9         | 45,16                     | 0,00                    | 320,51                 | 63,21                    | 70,16                  |
| 6/7/2021  | 7       | 50             | 1:6     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,8        | 7,7         | 12,38                     | 2,52                    | 325,01                 | 63,21                    | 66,32                  |
| 6/7/2021  | 3       | 150            | 1:2     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,84       | 7,77        | 145,41                    | 5,34                    | 318,26                 | 63,21                    | 66,19                  |
| 6/7/2021  | 8       | 150            | 1:6     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,91       | 7,65        | 143,90                    | 4,87                    | 298,04                 | 63,21                    | 65,99                  |
| 6/7/2021  | 5       | 100            | 1:4     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,92       | 7,67        | 27,02                     | 0,65                    | 313,77                 | 63,21                    | --                     |
| 6/7/2021  | 5       | 100            | 1:4     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,9        | 7,73        | 95,05                     | 2,94                    | 307,03                 | 63,21                    | 68,2                   |
| 6/7/2021  | 6       | 170,7          | 1:4     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,87       | 7,65        | -                         | 17,33                   | 286,80                 | 63,21                    | 67,24                  |
| 6/7/2021  | 4       | 29,3           | 1:4     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,87       | 7,98        | 10,76                     | 0,00                    | 327,25                 | 63,21                    | 68,05                  |
| 6/7/2021  | 1       | 100            | 1:2     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,88       | 7,82        | 3,88                      | 0,00                    | 309,27                 | 63,21                    | 74,76                  |
| 6/7/2021  | 9       | 100            | 6,8     | 2,36               | 2,09           | 0,27           | 6,81       | 7,74        | 21,13                     | 3,83                    | 351,97                 | 63,21                    | 66,08                  |
| 27/7/2021 | 2       | 50             | 2       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 7,09       | 7,99        | 12,38                     | 1,06                    | 347,16                 | 42,49                    | 44,53                  |
| 27/7/2021 | 7       | 50             | 6       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,99       | 7,86        | 47,93                     | 6,38                    | 316,43                 | 42,49                    | 43,68                  |
| 27/7/2021 | 3       | 150            | 2       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,81       | 7,72        | 116,63                    | 9,20                    | 254,96                 | 42,49                    | 47,76                  |
| 27/7/2021 | 8       | 150            | 6       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,98       | 7,77        | 124,45                    | 18,16                   | 283,33                 | 42,49                    | 45,42                  |
| 27/7/2021 | 5       | 100            | 4       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,74       | 7,6         | 4,76                      | 0,00                    | 290,43                 | 42,49                    | 49,65                  |
| 27/7/2021 | 5       | 100            | 4       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,81       | 7,72        | 116,63                    | 9,20                    | 254,96                 | 42,49                    | 47,76                  |
| 27/7/2021 | 6       | 170,7          | 4       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,68       | 7,64        | 59,08                     | 21,60                   | 347,16                 | 42,49                    | 51,67                  |
| 27/7/2021 | 4       | 29,3           | 4       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,9        | 7,97        | 16,60                     | 2,99                    | 356,62                 | 42,49                    | 46,37                  |
| 27/7/2021 | 1       | 100            | 2       | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,91       | 7,81        | 81,24                     | 0,00                    | 271,51                 | 42,49                    | 45,62                  |
| 27/7/2021 | 9       | 100            | 6,8     | 2,17               | 0,44           | 1,73           | 6,79       | 7,78        | 69,66                     | 9,09                    | 297,52                 | 42,49                    | 46,15                  |

## ANEXO 2

### Reportes parámetros PTAR Cañaveralejo

| Año  | Mes        | DBO5  | DQO   | DBO5/DQO | SST  | SSV  | ST    | SV     | Ssed |
|------|------------|-------|-------|----------|------|------|-------|--------|------|
| 2020 | Enero      | 120,5 | 236,5 | 0,51     | 66,7 | 48,8 | 429,3 | 159,3  | 0,1  |
| 2020 | Febrero    | 145,4 | 292,0 | 0,50     | 83,7 | 58,5 | 480,3 | 164,3  | 0,2  |
| 2020 | Marzo      | 149,5 | 291,6 | 0,51     | 82,5 | 61,1 | 451,3 | 184,3  | 0,3  |
| 2020 | Abril      | 134,4 | 260,3 | 0,52     | 77,5 | -    | -     | -      | -    |
| 2020 | Mayo       | 144,3 | 272,2 | 0,53     | 85,4 | -    | -     | -      | -    |
| 2020 | Junio      | 142,7 | 272,7 | 0,52     | 84,1 | -    | -     | -      | -    |
| 2020 | Julio      | 146,0 | 288,5 | 0,51     | 79,1 | -    | -     | -      | -    |
| 2020 | Agosto     | 145,9 | 283,5 | 0,51     | 82,8 | 46,0 | 396,0 | 138,0  | 0,2  |
| 2020 | Septiembre | 146,0 | 297,7 | 0,49     | 86,2 | 66,0 | 474,3 | 178,0  | 0,3  |
| 2020 | Octubre    | 137,9 | 264,3 | 0,52     | 70,7 | 52,4 | 400,8 | 157,0  | 0,2  |
| 2020 | Noviembre  | 147,5 | 296,3 | 0,50     | 83,4 | 61,2 | 433,6 | 169,0  | 0,5  |
| 2020 | Diciembre  | 147,9 | 270,1 | 0,55     | 66,1 | 50,3 | 435,0 | 179,0  | 0,2  |
| 2021 | Enero      | 146,9 | 259,7 | 0,57     | 55,0 | 42,9 | 401   | 162    | 0,13 |
| 2021 | Febrero    | 146,1 | 294,3 | 0,50     | 78,7 | 60,8 | 441   | 172    | 0,18 |
| 2021 | Marzo      | 107,7 | 212,1 | 0,51     | 54,1 | 37,8 | 346   | 121    | 0,12 |
| 2021 | Abril      | 131,0 | 253,7 | 0,52     | 61,0 | 45,5 | 406   | 138    | 0,12 |
| 2021 | Mayo       | 110,0 | 232,0 | 0,47     | 52,9 | 42,3 | 418   | 148    | 0,14 |
| 2021 | Junio      | 127,6 | 250,5 | 0,51     | 50,3 | 36,0 | 420,5 | 164,75 | 0,11 |
| 2021 | Julio      | 151,8 | 300,4 | 0,51     | 62,7 | 48,9 | 438   | 185    | 0,11 |
| 2021 | Agosto     | 143,6 | 288,7 | 0,50     | 62,4 | 48,4 | 407   | 133    | 0,15 |

| Año  | Mes        | pH máx | pH mín | Alcalinidad total | Acidez | Cloruros | Dureza total | Dureza cálcica | Ortofosfatos |
|------|------------|--------|--------|-------------------|--------|----------|--------------|----------------|--------------|
| 2020 | Enero      | 7,5    | 6,8    | 99,0              | 25,3   | 41,2     | 103,0        | 62,5           | 2,1          |
| 2020 | Febrero    | 7,2    | 6,5    | 150,3             | 36,8   | 45,1     | 91,3         | 45,8           | 2,1          |
| 2020 | Marzo      | 7,3    | 6,9    | 141,0             | 37,7   | 45,0     | 91,0         | 49,7           | 2,2          |
| 2020 | Abril      | 7,2    | 6,0    | -                 | -      | -        | -            | -              | -            |
| 2020 | Mayo       | 7,3    | 5,9    | -                 | -      | -        | -            | -              | -            |
| 2020 | Junio      | 7,2    | 6,4    | -                 | -      | -        | -            | -              | -            |
| 2020 | Julio      | 7,1    | 6,6    | -                 | -      | -        | -            | -              | -            |
| 2020 | Agosto     | 7,2    | 6,5    | 153,3             | 40,8   | -        | -            | -              | -            |
| 2020 | Septiembre | 7,2    | 6,0    | 147,4             | 39,6   | 51,0     | 89,6         | 53,0           | 2,0          |
| 2020 | Octubre    | 9,0    | 6,1    | 145,0             | 34,1   | 57,3     | 90,0         | 61,6           | 2,0          |
| 2020 | Noviembre  | 7,5    | 6,4    | 141,0             | 36,5   | 51,9     | 85,3         | 51,8           | 2,6          |
| 2020 | Diciembre  | 7,4    | 6,6    | 132,0             | 38,9   | 47,4     | 84,4         | 49,0           | 1,9          |
| 2021 | Enero      | 7,56   | 6,86   | 137,80            | 36,76  | 52,64    | 85,80        | 52,20          | 1,74         |
| 2021 | Febrero    | 7,45   | 6,70   | 107,30            | 32,85  | 53,70    | 79,25        | 50,25          | 2,23         |
| 2021 | Marzo      | 7,50   | 6,58   | 131,00            | 45,63  | 49,78    | 88,75        | 58,00          | 1,48         |
| 2021 | Abril      | 7,22   | 6,57   | 129,00            | 38,40  | 52,23    | 85,25        | 52,00          | 2,03         |
| 2021 | Mayo       | 7,44   | 6,80   | 140,00            | 31,88  | 45,48    | 88,50        | 49,75          | 2,18         |
| 2021 | Junio      | 7,33   | 6,73   | 111,75            | 34,45  | 50,10    | 59,75        | 52,25          | 1,94         |
| 2021 | Julio      | 7,63   | 6,60   | 152,50            | 41,48  | 49,25    | 86,75        | 49,75          | 2,13         |
| 2021 | Agosto     | 7,67   | 6,71   | 135,00            | 38,95  | 55,40    | 96,75        | 52,50          | 2,37         |

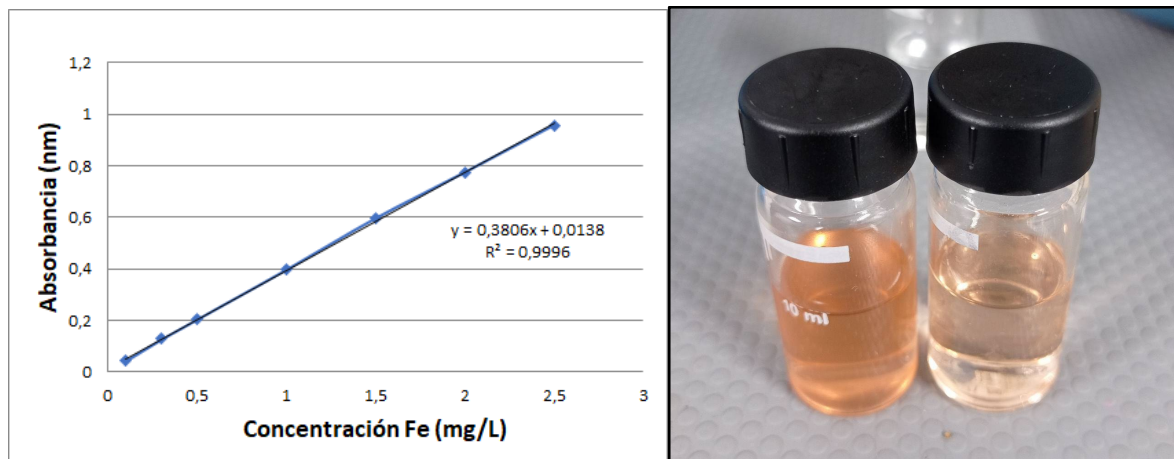
| Año  | Mes        | Color Real $\lambda(620\text{ nm})$ | Color Real $\lambda(525\text{ nm})$ | Color Real $\lambda(436\text{ nm})$ | Fósforo Total | Sulfatos | N Amoniacal | N Total | Sulfuro total |
|------|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------|----------|-------------|---------|---------------|
| 2020 | Enero      | 0,4                                 | 0,6                                 | 1,5                                 | 3,2           | 73,0     | 21,1        | 33,5    | -             |
| 2020 | Febrero    | 0,8                                 | 1,2                                 | 2,5                                 | 3,5           | 72,3     | 23,5        | 34,7    | -             |
| 2020 | Marzo      | 0,5                                 | 0,8                                 | 1,9                                 | 3,2           | 85,3     | 22,3        | 32,2    | -             |
| 2020 | Abril      | -                                   | -                                   | -                                   | -             | -        | -           | -       | -             |
| 2020 | Mayo       | -                                   | -                                   | -                                   | -             | -        | -           | -       | -             |
| 2020 | Junio      | -                                   | -                                   | -                                   | -             | -        | -           | -       | -             |
| 2020 | Julio      | -                                   | -                                   | -                                   | -             | -        | -           | -       | -             |
| 2020 | Agosto     | -                                   | -                                   | -                                   | -             | -        | -           | -       | -             |
| 2020 | Septiembre | 0,6                                 | 1,0                                 | 2,2                                 | 3,1           | 70,2     | 21,4        | 32,2    | 1,3           |
| 2020 | Octubre    | 0,5                                 | 0,9                                 | 1,9                                 | 3,2           | 69,0     | 23,3        | 34,3    | 1,0           |
| 2020 | Noviembre  | 0,4                                 | 0,6                                 | 1,6                                 | 3,9           | 83,0     | 22,7        | 36,4    | 1,0           |

| Año  | Mes       | Color Real<br>$\lambda(620\text{ nm})$ | Color Real<br>$\lambda(525\text{ nm})$ | Color Real<br>$\lambda(436\text{ nm})$ | Fósforo<br>Total | Sulfatos | N<br>Amoniacal | N Total | Sulfuro<br>total |
|------|-----------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|------------------|----------|----------------|---------|------------------|
| 2020 | Diciembre | 0,4                                    | 0,6                                    | 1,6                                    | 1,9              | 62,8     | 21,3           | 30,2    | 1,0              |
| 2021 | Enero     | 0,50                                   | 0,76                                   | 1,73                                   | 3,15             | 62,40    | 23,88          | 32,13   | 0,89             |
| 2021 | Febrero   | 0,40                                   | 0,64                                   | 1,61                                   | 3,16             | 60,75    | 23,28          | 31,30   | 0,712            |
| 2021 | Marzo     | 0,29                                   | 0,48                                   | 1,24                                   | 2,16             | 65,75    | 19,73          | 24,95   | <0,453           |
| 2021 | Abril     | 0,37                                   | 0,56                                   | 1,43                                   | 3,17             | 70,00    | 21,80          | 26,43   | 0,64             |
| 2021 | Mayo      | 0,36                                   | 0,61                                   | 1,54                                   | 2,89             | 44,23    | 22,48          | *       | 0,515            |
| 2021 | Junio     | 0,40                                   | 0,61                                   | 1,51                                   | 2,73             | 50,65    | 22,45          | *       | 0,58             |
| 2021 | Julio     | 0,39                                   | 0,64                                   | 1,63                                   | 3,01             | 49,88    | 23,63          |         | 1,28             |
| 2021 | Agosto    | 0,53                                   | 0,78                                   | 1,75                                   | 3,23             | 55,03    | 24,68          | *       | 0,96             |

| Año  | Mes        | Fenoles<br>Totales | Cianuros<br>Totales | Surfactantes<br>Aniónicos | Grasas y<br>Aceites | Hidrocarburos<br>Totales |
|------|------------|--------------------|---------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------|
| 2020 | Enero      | 0,0                | <0,0240             | 5,2                       | 15,2                | 4,0                      |
| 2020 | Febrero    | 0,0                | <0,0240             | 5,5                       | 16,1                | 4,1                      |
| 2020 | Marzo      | <0,023             | <0,024              | 5,5                       | 14,5                | 4,5                      |
| 2020 | Abril      | -                  | -                   | -                         | -                   | -                        |
| 2020 | Mayo       | -                  | -                   | -                         | -                   | -                        |
| 2020 | Junio      | -                  | -                   | -                         | -                   | -                        |
| 2020 | Julio      | -                  | -                   | -                         | -                   | -                        |
| 2020 | Agosto     | -                  | -                   | 5,2                       | 18,9                | 3,4                      |
| 2020 | Septiembre | 0,0                | <0,0024             | 4,9                       | 15,9                | 4,2                      |
| 2020 | Octubre    | 0,0                | <0,024              | 5,6                       | 19,3                | 5,1                      |
| 2020 | Noviembre  | <0,023             | <0,024              | 5,0                       | 15,9                | 5,4                      |
| 2020 | Diciembre  | <0,023             | <0,024              | 6,1                       | 19,3                | 4,0                      |
| 2021 | Enero      | 0,026              | <0,024              | 5,31                      | 17,16               | 3,54                     |
| 2021 | Febrero    | 0,024              | <0,024              | 5,99                      | 19,06               | 3,76                     |
| 2021 | Marzo      | <0,023             | <0,024              | 5,49                      | 12,78               | 4,33                     |
| 2021 | Abril      | <0,023             | <0,024              | 5,63                      | 15,55               | 4,49                     |
| 2021 | Mayo       | <0,023             | <0,024              | 5,09                      | 14,33               | 4,79                     |
| 2021 | Junio      | <0,023             | <0,024              | 4,83                      | 15,00               | 3,51                     |
| 2021 | Julio      | 0,0260             | <0,024              | 6,58                      | 21,38               | 4,88                     |
| 2021 | Agosto     | <0,023             | <0,024              | 7,34                      | 18,16               | 4,83                     |

### ANEXO 3

Curva de calibración de hierro y cubetas.



## ANEXO 4

### Resultados con condiciones operaciones seleccionadas

| Fecha     | Muestra | Tiempo | Fe+3/AH | H2O2c | Fe total (mg/L) | Fe+2 (mg/L) | Fe+3 (mg/L) | Alcalinidad (mg/L) | pH   | H2O2 (mg/L) | DQO (mg/L) |
|-----------|---------|--------|---------|-------|-----------------|-------------|-------------|--------------------|------|-------------|------------|
| 17/8/2021 | 9       | 0      | 6,8     | 100   | 1,76            | 0,34        | 1,42        | 76,8               | 7,19 | 160,26      | 314,07     |
| 17/8/2021 | 9       | 30     | 6,8     | 100   | 1,76            | 0,34        | 1,42        | 76,8               | 7,34 | 48,55       | 323,52     |
| 17/8/2021 | 9       | 60     | 6,8     | 100   | 1,76            | 0,34        | 1,42        | 76,8               | 7,5  | 20,46       | 280,97     |
| 17/8/2021 | 9       | 90     | 6,8     | 100   | 1,76            | 0,34        | 1,42        | 76,8               | 7,58 | 12,84       | 271,51     |
| 17/8/2021 | 9       | 120    | 6,8     | 100   | 1,76            | 0,34        | 1,42        | 76,8               | 7,7  | 14,41       | 292,79     |
| 17/8/2021 | 9       | 150    | 6,8     | 100   | 1,76            | 0,34        | 1,42        | 76,8               | 7,73 | 11,44       | 240,78     |
| 17/8/2021 | 9       | 180    | 6,8     | 100   | 1,76            | 0,34        | 1,42        | 76,8               | 7,98 | 10,08       | 325,89     |
| 24/8/2021 | 9       | 0      | 6,8     | 100   | 2,32            | 0,64        | 1,68        | 86,4               | 6,96 | 116,89      | 316,43     |
| 24/8/2021 | 9       | 30     | 6,8     | 100   | 2,32            | 0,64        | 1,68        | 86,4               | 7,13 | 56,79       | 328,25     |
| 24/8/2021 | 9       | 60     | 6,8     | 100   | 2,32            | 0,64        | 1,68        | 86,4               | 7,11 | 30,15       | 342,43     |
| 24/8/2021 | 9       | 90     | 6,8     | 100   | 2,32            | 0,64        | 1,68        | 86,4               | 7,27 | 23,53       | 351,89     |
| 24/8/2021 | 9       | 120    | 6,8     | 100   | 2,32            | 0,64        | 1,68        | 86,4               | 7,39 | 20,56       | 356,62     |
| 24/8/2021 | 9       | 150    | 6,8     | 100   | 2,32            | 0,64        | 1,68        | 86,4               | 7,54 | 19,31       | 356,62     |
| 24/8/2021 | 9       | 180    | 6,8     | 100   | 2,32            | 0,64        | 1,68        | 86,4               | 7,58 | 19,31       | 392,08     |
| 31/8/2021 | 9       | 0      | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 6,93 | 68,05       | 271,51     |
| 31/8/2021 | 9       | 30     | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 6,99 | 66,17       | 332,98     |
| 31/8/2021 | 9       | 60     | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7,01 | 41,72       | 361,35     |
| 31/8/2021 | 9       | 90     | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 6,94 | 37,55       | 347,16     |
| 31/8/2021 | 9       | 120    | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7,04 | 32,81       | 321,16     |

| Fecha     | Muestra | Tiempo | Fe+3/AH | H2O2c | Fe total (mg/L) | Fe+2 (mg/L) | Fe+3 (mg/L) | Alcalinidad (mg/L) | pH   | H2O2 (mg/L) | DQO (mg/L) |
|-----------|---------|--------|---------|-------|-----------------|-------------|-------------|--------------------|------|-------------|------------|
| 31/8/2021 | 9       | 150    | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7,19 | 29,06       | 314,07     |
| 31/8/2021 | 9       | 180    | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7,23 | 28,38       | 314,07     |
| 31/8/2021 | 9       | 0      | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 6,98 | 41,05       | 271,51     |
| 31/8/2021 | 9       | 30     | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7    | 36,67       | 354,26     |
| 31/8/2021 | 9       | 60     | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7,09 | 33,90       | 325,89     |
| 31/8/2021 | 9       | 90     | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 6,98 | 33,38       | 299,88     |
| 31/8/2021 | 9       | 120    | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7,15 | 31,82       | 361,35     |
| 31/8/2021 | 9       | 150    | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7,22 | 31,25       | 569,39     |
| 31/8/2021 | 9       | 180    | 6,8     | 100   | 3,88            | 0,27        | 3,60        | 92,16              | 7,26 | 32,86       | 375,53     |
| 7/9/2021  | 9       | 0      | 6,8     | 100   | 1,47            | 0,28        | 1,19        | 117,12             | 7,15 | 36,30       | 239,73     |
| 7/9/2021  | 9       | 30     | 6,8     | 100   | 1,47            | 0,28        | 1,19        | 117,12             | 7,12 | 40,68       | 371,53     |
| 7/9/2021  | 9       | 60     | 6,8     | 100   | 1,47            | 0,28        | 1,19        | 117,12             | 7,12 | 17,28       | 231,66     |
| 7/9/2021  | 9       | 90     | 6,8     | 100   | 1,47            | 0,28        | 1,19        | 117,12             | 7,13 | 10,86       | 247,80     |
| 7/9/2021  | 9       | 120    | 6,8     | 100   | 1,47            | 0,28        | 1,19        | 117,12             | 7,19 | 6,90        | 371,53     |
| 7/9/2021  | 9       | 150    | 6,8     | 100   | 1,47            | 0,28        | 1,19        | 117,12             | 7,25 | 3,30        | 360,77     |
| 7/9/2021  | 9       | 180    | 6,8     | 100   | 1,47            | 0,28        | 1,19        | 117,12             | 7,27 | 2,52        | 234,35     |

## Anexo 5

**Gráficos de Superficie Respuesta relacionando dosis de peróxido y dosis de hierro: quelante.**

