

ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS MEDIANTE UN TRATAMIENTO
ACOPLADO CON MICROALGAS Y ELECTRO-OXIDACIÓN A pH CIRCUMNEUTRAL; ESTUDIO
A ESCALA DE LABORATORIO

DEISY DANIELA GÓMEZ GÓMEZ

PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniera Sanitario y Ambiental.

Director: Ing. Carlos Arturo Madera Parra, Ph.D

Codirectora: Ing. Eliana Marcela Jiménez Bambagué, Ph.D

Asesor: Enrique Javier Peña Salamanca Ph.D

Asesor: Ing. Fiderman Machuca Martínez Ph.D

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL AMBIENTE
INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL
SANTIAGO DE CALI
2023



AGRADECIMIENTOS

Primero deseo dar gracias a Dios por permitirme culminar esta etapa de mi vida, por brindarme salud y ser un guía para poder cumplir mis metas, además de permitirme cumplir un sueño que desde muy niña añoraba, que era poder graduarme de la Universidad del Valle, asimismo agradezco a Dios por permitir compartir este logro con mi familia y amigos.

Le agradezco enormemente a mis padres Elizabeth Gómez y Dagoberto Gómez, por brindarme la oportunidad de estudiar, por apoyarme de manera incondicional y alentarme a cumplir mis metas, además de brindarme herramientas que contribuyeron a mi formación personal y profesional, igualmente le agradezco a mis hermanos, abuelos y tíos, por el apoyo y cariño, los amo mucho.

Le agradezco a la Universidad del Valle por el apoyo, por la infraestructura y la financiación del proyecto de investigación, por los conocimientos brindados a lo largo de mi carrera y los espacios que me incentivaban a obtener mayores conocimientos y habilidades necesarias para el largo camino que estoy por recorrer. Del mismo modo agradezco a el programa académico de Ingeniería Sanitaria y Ambiental y a la Escuela de Ingeniería de los Recursos Naturales y del Ambiente por las aulas y laboratorios que me permitieron enamorarme y apasionarme por la carrera que estoy por culminar, me encuentro muy agradecida por todo el apoyo que recibí del personal, de los docentes y los compañeros de la universidad.

Le agradezco EMCALI, por permitirme el ingreso a la PTAR-Cañaveralejo y al laboratorio TZW (Alemania) por su servicio en el análisis de las muestras y asesoramiento. Le agradezco al profesor Ph.D Fiderman Machuca Martínez por su acompañamiento, apoyo en el préstamo de equipos y el ingreso a las instalaciones del laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación, al profesor Ph.D Enrique Javier Peña Salamanca por su accesoria, apoyo en el préstamo de equipos y el ingreso a los Laboratorio de Fisiología Vegetal y Laboratorio de Microbiología Industrial y al profesor Ph. D. Héctor Mario Gutiérrez por en el préstamo de equipos, muchas gracias a todos dos.

Le agradezco al director, Ing. Carlos Arturo Madera Parra Ph.D y la Ing. Eliana Marcela Jiménez Bambagüe Ph.D, quienes, con sus conocimientos, su orientación experta, su paciencia y sabiduría me guiaron a lo largo de todo el proceso de investigación. De igual manera, gracias por haberme brindado y facilitado los medios suficientes para llevar a cabo los objetivos y actividades propuestas en el proyecto, así como a su dirección y aliento constante, logre superar los obstáculos y completar esta tesis con éxito.

Le agradezco a mis compañeros y amigos más cercanos por brindarme su apoyo, compañía, aliento, risas, consejos, alegrías, consuelo y alivio, durante el recorrido de mi carrera me brindaron experiencias y recuerdos invaluable que siempre llevaré en mi corazón. Gracias por ser luz en momentos de oscuridad, por levantarme cuando no creí poder ni alzar la mirada y por creer en mí aun más de lo que yo misma podía, gracias a ustedes este tiempo ha sido más llevadero y ameno, especialmente quiero agradecer a Alejandro Piñeros, Paula Salinas, Stefany García, Juan Camilo Triana, Luisa Ramírez, Manuel Vergara, Yurani Ruiz, Johan Lara, Tatiana Montaña, Duván Cuervo, Sebastián Bucheli y Luisa Peña por su apoyo emocional, su colaboración y su paciencia en los momentos difíciles, los aprecio un montón.

Finalmente agradezco a todas las personas que hicieron parte de este proceso y me acompañaron en este proyecto que ha sido un largo y desafiante camino, y no habría sido posible sin la ayuda y el apoyo de ustedes.

DEDICATORIA

Quiero dedicar este documento a todos los estudiantes que estén pasando por momentos difíciles, como problemas de salud física o mental, quiero decirles que si es posible cumplir sus metas y sueños, que es difícil, pero la constancia y disciplina los llevara lejos, rodeense de personas que los animen, aconsejen y escuchen, pero principalmente ámense y priorícense ustedes mismos, busque la ayuda profesional que requieran y tenga la fuerza de voluntad de salir de ese momento de oscuridad, porque si no lo haces por ti mismo, nadie lo hará por ti.

Recuerden que, para hacer la vida más llevadera, esta se debe vivir un día a la vez.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	8
1. INTRODUCCIÓN	9
2. PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA	11
3. JUSTIFICACIÓN	13
4. ANTECEDENTES	15
5. MARCO TEORICO	20
5.1 Compuestos Farmacéuticos.....	20
5.1.1 Antiepilépticos	21
5.1.3 Tranquilizantes.....	21
5.1.4 Antiinflamatorios	21
5.1.5 Analgésicos	22
5.2 Proceso de Electro-Fenton a pH circumneutral.....	24
5.3 Chlorella.....	25
5.4 Scenedesmus	26
5.5 Closterium	26
5.6 HRAP	26
5.7 Mecanismos de eliminación de los compuestos farmacéuticos.....	26
5.7.1 Fotodegradación.....	26
5.7.2 Biodegradación	27
5.7.3 Sorción	27
6. OBJETIVOS.....	28
6.1 OBJETIVO GENERAL	28
6.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	28
7. METODOLOGÍA	28
7.1 Localización.....	28
7.2 Toma, transporte y almacenamiento de muestra.....	30
7.3 Preparación de cultivo	30
7.4 Diseño experimental.....	30
7.4.1. Tratamiento 1 (Microalgas y Electro-oxidación).....	31
7.4.1.1. T 1-1 Microalgas.....	31
7.4.1.2. T 1-2 Electro-oxidación a pH Circumneutral.....	31
7.4.2. Tratamiento 2 (Electro-oxidación y Microalgas).....	32
7.4.2.1. T 2-1 Electro-oxidación a pH Circumneutral.....	32

7.4.2.2. T 2-2 Microalgas.....	33
7.4.3. Conteo Celular	34
7.5 Variable respuesta	34
7.6 Determinación de compuestos farmacéuticos.....	35
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
8.1 Funcionamiento General de los acoples	37
8.1.1 pH y Alcalinidad.....	37
8.1.2 Oxígeno disuelto y H ₂ O ₂	38
8.1.3 Conductividad eléctrica.....	39
8.1.4 Hierro total, ion ferroso Fe ²⁺ e ion férrico Fe ³⁺	40
8.1.5 DQO.....	41
8.2 Comportamiento de parámetros fisicoquímicos durante el tiempo de electrolisis	41
8.3 Comportamiento del crecimiento microalgal.	45
8.4 Eficiencias de eliminación de los compuestos farmacéuticos	47
8.4.1 Eficiencias de eliminación para el grupo de compuestos antiepilépticos.	49
8.4.2 Eficiencias de eliminación para el grupo de compuestos Hipolipemiantes.	50
8.4.3 Eficiencias de eliminación para el grupo de compuestos Analgésicos y antiinflamatorios.	52
8.4.4 Eficiencias de eliminación para el grupo de compuestos Vasodilatadores	53
8.5 Promedio de las eficiencias de eliminación de los compuestos farmacéuticos para cada configuración	54
9. CONCLUSIONES.....	56
10. RECOMENDACIONES.....	57
11. REFERENCIAS	58
12. ANEXOS.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Sistemas algales evaluados, fármacos de interés y eficiencia de eliminación.	18
Tabla 2. Sistemas de acople biológico y procesos de oxidación avanzada.	19
Tabla 3. Composiciones fisicoquímicas de los compuestos farmacéuticos.	22
Tabla 4. Compuestos farmacéuticos a medir.	34
Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos medidos al finalizar cada tratamiento de los acoples.	37
Tabla 6. Concentración de los compuestos farmacéuticos al inicio y fin de cada tratamiento	47
Tabla 7. Eficiencias de eliminación para el grupo de Antiepilépticos	50
Tabla 8. Eficiencias de eliminación para el grupo de Hipolipemiantes	51
Tabla 9. Eficiencias de eliminación para el grupo de Analgésicos y antiinflamatorios.	53
Tabla 10. Eficiencias de eliminación para el grupo de Vasos dilatadores	54
Tabla 11. Mediciones del H_2O_2 durante el tiempo de electrolisis	72
Tabla 12. Parámetros medidos durante el tratamiento de electrolisis	72

TABLA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Vista satelital de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Cañaveralejo	29
Ilustración 2. Diseño experimental del tratamiento 1 y 2.....	30
Ilustración 3. Inoculación de las unidades experimentales.....	31
Ilustración 4. Montaje Tratamiento 1-2 electro-oxidación	32
Ilustración 5. Montaje Tratamiento 2-1 electro-oxidación.....	33
Ilustración 6. Montajes del T1-1, T2-2 y el Blanco	33
Ilustración 7. Especies de microalgas presentes en el inóculo mixto.	34
Ilustración 8. Empacado de las muestras.....	35

TABLA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Comportamiento del peróxido de hidrógeno en el tiempo durante el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral.	42
Gráfica 2. Comportamiento del oxígeno disuelto en el tiempo durante el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral.	43
Gráfica 3. Comportamiento del pH en el tiempo durante el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral.	43
Gráfica 4. Comportamiento de la conductividad el tiempo durante el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral.	44
Gráfica 5. Evolución del crecimiento microalgal de inóculo mixto durante 7 días	46

TABLA DE ECUACIONES

Ecuación 1.....	24
Ecuación 2.....	24
Ecuación 3.....	24
Ecuación 4.....	34
Ecuación 5.	36
Ecuación 6.....	38
Ecuación 7.....	39
Ecuación 8.....	42
Ecuación 9.....	42
Ecuación 10.....	44
Ecuación 11.....	44
Ecuación 12.....	44
Ecuación 13.....	44
Ecuación 14.....	44
Ecuación 15.....	44

RESUMEN

La presencia de microcontaminantes como los compuestos farmacéuticos en cuerpos de agua, es debido a la cultura de la automedicación y la creciente industrialización de las farmacéuticas. Junto con las bajas o nulas eficiencias de eliminación de estos compuestos por parte de las tecnologías convencionales para el tratamiento de las aguas residuales, situación que ha generado preocupación en las últimas décadas sobre su impacto en la vida acuática y la salud humana, por lo que se han investigado otras tecnologías adicionales de tratamiento para su eliminación, aunque estas pueden mineralizar totalmente los compuestos farmacéuticos tienden a ser costosas, es por ello que su combinación con un tratamiento biológico reduce los costos operativos.

El objetivo de este estudio fue evaluar a escala de laboratorio la mejor configuración de dos tratamientos acoplados que combinan un sistema algal con un proceso de electro-oxidación a pH circumneutral para la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) Cañavalejo de la ciudad de Santiago de Cali (Colombia). En el proceso de electro-oxidación para ambas se llevó a cabo utilizando ánodos y cátodos de electrodo de diamante dopado con boro (celda BDD/BDD) con una intensidad de corriente de 0,3 A y un tiempo de electrolisis de una hora. El tratamiento con microalgas para ambos acoples tuvo una duración de 7 días en un cuarto ambiental bajo condiciones controladas como una irradiancia de 2,14 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ y aireación continua mediante una bomba eléctrica con una velocidad de flujo de 1 L/min. Los acoples se denominaron tratamiento 1 (T1) y tratamiento 2 (T2), la configuración del T1 consta de un proceso de electro-oxidación como pos-tratamiento del sistema basado en microalgas y el T2 viceversa, es decir, consistió en colocar el proceso de electro-oxidación como pre-tratamiento del sistema con microalgas.

El estudio realizó en las instalaciones de la Universidad del Valle (edificio E27 y E20), se tomaron muestras para cada acople después de cada tratamiento biológico basado en microalgas y del proceso de electro-oxidación dando un total de 5 muestras durante todo el estudio, incluyendo la del efluente de la PTAR-Cañavalejo con el fin de conocer las concentraciones de los compuestos farmacéuticos, por el paso de cada tratamiento. La preparación de las muestras consistió en una doble filtración utilizando filtros de fibra de vidrio y de membrana de celulosa con porosidades de 1,5 y 0,45 μm respectivamente. Posteriormente, las muestras fueron envasadas en termos de acero inoxidable y conservadas en refrigeración a una temperatura de 4°C hasta su envío al laboratorio DVGW-Technologiezentrum Wasser en Karlsruhe, Alemania, en donde se llevó a cabo el análisis químico para identificar los compuestos farmacéuticos y sus concentraciones.

Ambos tratamientos acoplados mostraron eficiencias de eliminación entre el 68-99% para el grupo de compuestos pertenecientes a los analgésicos y antiinflamatorios (paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, ketoprofeno y naproxeno). Las eficiencias de eliminación más altas se presentaron para los compuestos como el paracetamol y el ibuprofeno, con valores >99%. Sin embargo, la configuración del T1 presentó una mejor eficiencia de eliminación de compuestos farmacéuticos en comparación con el T2, con una eliminación promedio de 50,0% vs. 43,0%, respectivamente. Este estudio demostró que el tratamiento bioelectroquímico acoplado a un sistema natural biológico es eficiente en la eliminación de los compuestos farmacéuticos estudiados y que el T1 es la mejor configuración debido a que el tratamiento con microalgas redujo la presencia de carga orgánica e inorgánica en un 63%, lo que permitió que el proceso de electro-oxidación eliminara los compuestos farmacéuticos recalcitrantes, es decir los que son difíciles de eliminar o remover mediante procesos biológicos.

Palabras Clave: Electro-Oxidación; Microalgas; Tratamiento Acoplado; Bioelectroquímico; Diamante dopado con boro; Electro-Fenton a pH circumneutral.

1. INTRODUCCIÓN

En la década de los 70s se reportaron las primeras investigaciones sobre los denominados contaminantes emergentes o también llamados microcontaminantes, las cuales evidencian un gran interés sobre su presencia y sus posibles efectos nocivos en el ambiente acuático (Hignite & Azarnoff, 1977). Estos microcontaminantes se han clasificado en seis grupos: retardantes de llama bromados, parafinas cloradas, pesticidas polares, compuestos perfluorados, fármacos, productos de higiene personal y drogas (Virkutyte & Varma, 2010).

Los fármacos son los contaminantes emergentes que más interés han originado, siendo objeto de estudios más exhaustivos desde la década de los 90s, los cuales se utilizan ampliamente en todo el mundo para el control de enfermedades tanto en humanos como en animales. Se estima un uso aproximado de 3000 sustancias diferentes como ingredientes farmacéuticos (Rodríguez-Narvaez et al., 2017). Estos compuestos suelen ser fácilmente transportados a cuerpos de aguas superficiales y subterráneas a través de la descarga de agua residual doméstica, hospitalaria e industrial, debido a la baja eficiencia de eliminación de microcontaminantes en las PTAR convencionales (Correia & Marcano, 2015; Jiménez-Bambague et al., 2020).

A pesar de que las concentraciones de los compuestos farmacéuticos detectadas en el medio acuático suelen oscilar entre ng/L y µg/L, su pseudopersistencia, toxicidad, bioacumulación y biorreactividad pueden generar un riesgo para el ecosistema acuático y la salud humana (Bu et al., 2013; Rodríguez-Narvaez et al., 2017). Diferentes autores han demostrado los efectos negativos que pueden generar los compuestos farmacéuticos como el ibuprofeno, el diclofenaco y la carbamazepina en la salud de la flora y fauna de los ecosistemas acuáticos, induciendo daños a embriones y en órganos como el riñón, el hígado y las branquias, además de alteraciones en el crecimiento de peces, algas y pequeños crustáceos (Gutiérrez-Noya et al., 2020; Santos et al., 2010).

Debido a los efectos nocivos que estos compuestos pueden llegar a generar a los ecosistemas acuáticos, Estados Unidos y países de la Unión Europea han incluido algunos fármacos en la lista de microcontaminantes prioritarios para vigilancia y control (Barbosa et al., 2016; Rubio et al., 2017). Sin embargo, en América Latina, aun no existen regulaciones relacionadas con el control de compuestos farmacéuticos en el ambiente (Bedoya-Ríos, Lara-Borrero, Duque-Pardo, et al., 2018; Rubio et al., 2017).

Las PTAR convencionales no fueron diseñadas para tratar contaminantes emergentes, lo que presenta un gran reto para la eliminación de los mismo. Aunque los sistemas de tratamiento biológico en estas tienen como objetivo reducir la materia orgánica y nutrientes en el agua residual, no suelen ser eficientes a la hora de eliminar compuestos farmacéuticos, especialmente para aquellos con características más recalcitrantes (Dong et al., 2019). Por este motivo, se hace necesario estudiar tratamientos que mejoren las eficiencias de eliminación de estos compuestos mediante procesos posteriores al tratamiento convencional.

Hasta ahora, se han considerado y aplicado diferentes técnicas para el tratamiento de compuestos farmacéuticos de aguas contaminadas y residuales, incluida la degradación biológica, biorreactores de membrana, adsorción, nanofiltración y procesos de oxidación avanzada (Dong et al., 2019; Taoufik et al., 2021).

Entre las diversas tecnologías de tratamiento establecidas para eliminar de manera eficiente microcontaminantes persistentes de los cuerpos de agua, se encuentra los procesos de oxidación avanzada, los cuales ofrecen altas eficiencias de remoción de estos contaminantes (Taoufik et al., 2021), entre las técnicas para este tipo de tratamiento se encuentran la ozonización, el electro-fenton, el foto-Fenton, entre otras, no obstante, estas técnicas se ven obstaculizadas por el alto costo de la energía y su operación, como también de la formación de subproductos que requieren un costo adicional para su tratamiento. Por estas

razones su uso como tratamiento complementario en plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas es aún poco frecuente (Carré et al., 2018).

Por otro lado, los procesos biológicos son los tratamientos de aguas residuales más ecológicos y económicos, sin embargo, presentan bajas eficiencias de eliminación en los contaminantes recalcitrantes como el compuesto farmacéutico denominado carbamazepina, pues el proceso de biodegradación directa no es suficiente para su eliminación, no obstante, los sistemas basados en microalgas se consideran una biotecnología limpia, puesto que las microalgas son organismos fotosintéticos que destacan por su capacidad de convertir la energía solar y una fuente de carbono en biomasa, estas se encuentran principalmente en ambientes acuáticos y logran adaptarse en aguas residuales domésticas e industriales.

Es por lo expuesto previamente, las microalgas se han empleado en diferentes estudios para eliminar compuestos farmacéuticos, entre las especies más utilizadas se encuentran *Chlorella* y *Scenedesmus*. Diversas investigaciones reportan que al emplear microalgas para la eliminación de compuestos farmacéuticos se han alcanzado eficiencias mayores al 50% para fármacos como paracetamol, ibuprofeno y diclofenaco (Escapa et al., 2015, 2016; Gómez & Florez, 2020; Matamoros et al., 2015).

A pesar de las evaluaciones y el empleo de muchos métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas de compuestos farmacéuticos, los más prometedores, económicos y eficaces son los tratamientos que combinan procesos de oxidación avanzada y tratamiento biológico (Casierra-Martinez et al., 2020; Dong et al., 2019; Gimeno et al., 2016; Taoufik et al., 2021).

Teniendo en cuenta la clara evidencia acerca de la presencia de este tipo de microcontaminantes, sus efectos y bajas eficiencias de eliminación en plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, se planteó este estudio con el fin de evaluar dos configuraciones a escala de laboratorio que combinaron un sistema microalgal con el proceso electro-oxidación a pH circumneutral y, viceversa, es decir, el proceso de electro-oxidación como pre-tratamiento seguido del sistema microalgal para la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el efluente de la PTAR Cañaveralejo de la ciudad Santiago de Cali (Colombia).

Este estudio demostró que al acoplar tratamientos biológicos y de oxidación avanzada se logró eliminar de manera satisfactoria materia orgánica y compuestos farmacéuticos de aguas residuales reales, alcanzando eficiencias de eliminación de compuestos farmacéuticos entre el 30 – 99% y de DQO entre el 24% - 63%. De igual manera, se evidenció que el T1, que consta de un proceso electro-oxidación como pos-tratamiento del sistema basado en microalgas, presentó una mejor eficiencia de eliminación de compuestos farmacéuticos y DQO en comparación con el T2, con una eliminación promedio de 50% vs. 43% y 63% vs. 24%, respectivamente.

2. PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA

Los compuestos farmacéuticos son sustancias químicas capaces de modificar la actividad celular en el organismo, produciendo un efecto biológico que puede ser beneficioso o tóxico según la dosis suministrada (Correia & Marcano, 2015). La mayoría de estos fármacos tienden a ser fácilmente transportados y descargados a cuerpos de agua, a causa de su baja o incompleta metabolización en los organismos vivos (Rubio & Delgado, 2015) y dada a su naturaleza hidrófoba y persistente pueden bioacumularse y/o biomagnificarse a través de la red trófica, causando alteraciones en órganos, tejidos, células o biomoléculas de organismos no objetivo (Correia & Marcano, 2015).

Dadas sus bajas concentraciones, el desconocimiento de su presencia y el difícil acceso a las técnicas de medición, pocos microcontaminantes han sido regulados. En el caso de los compuestos farmacéuticos, instituciones internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y las agencias del medio ambiente de Estados Unidos y Europa (EPA y AEMA por sus siglas en inglés), se encuentran desarrollando investigaciones relacionadas a los posibles riesgos y efectos que pueden llegar a causar en los ecosistemas acuáticos (Rubio et al., 2017).

Entre las políticas de la Unión Europea se encuentra la Directiva 2004/27/CE que exige una evaluación del impacto ambiental asociado a medicamentos de consumo humano y en la Directiva 2001/83/CE y el Reglamento CE N° 726/2004, donde se establecen medidas a la hora de controlar y evaluar los impactos ambientales de los compuestos farmacéuticos. Además, se ha elaborado la Lista Norman con más de 1036 sustancias individuales clasificadas en 25 grupos, entre ellas se encuentran contaminantes emergentes con preocupación ambiental como sustancias persistentes, bioacumulativas y tóxicas (PBT); en particular, estos incluyen productos farmacéuticos y de higiene personal (PPCPs) presentes en las aguas residuales municipales y hospitalarias (Rubio et al., 2017).

Del mismo modo, Estados Unidos a través de la EPA, ha generado programas con el objetivo de identificar prácticas eficientes para la eliminación de productos farmacéuticos en los efluentes de industrias, hospitales, hospicios, centros de atención y clínicas veterinarias (USEPA, 2014). Asimismo, se han desarrollado métodos de análisis para alrededor de 100 compuestos farmacéuticos, esteroides, hormonas, entre otras sustancias para el cuidado personal (USEPA, 2007).

En Latinoamérica son pocos los países que han realizado investigaciones relacionadas con detección, efectos y eliminación de compuestos farmacéuticos de la matriz agua, de acuerdo con búsquedas referentes a este tema en Scopus hasta noviembre de 2022, Colombia cuenta con 39 publicaciones, después de Brasil y México que poseen 146 y 69 respectivamente. Sin embargo, ninguno de los anteriores países incluye a los compuestos farmacéuticos dentro de su normatividad.

La descarga de fármacos en las fuentes hídricas representa una amenaza desde el punto de vista ecológico, debido a los efectos demostrados sobre la biota acuática. Existen estudios en los cuales se reportan que el ibuprofeno en concentraciones de 1,5 a 11,5 µg/L es capaz de inducir embriotoxicidad y teratogenicidad en *Cyprinus carpio* (carpa común) (Gutiérrez-Noya et al., 2020). En otro estudio con ibuprofeno, se demostró que al exponer *Rhamdia quelen* (bagre negro) a concentraciones menores a 1 µg/L causa a la especie nefrotoxicidad y un efecto inmunosupresor (Mathias et al., 2018).

Para el caso del diclofenaco a concentraciones mayores de 50 µg/L reduce el movimiento espontáneo de *Danio rerio* (pez cebra), asimismo, genera un aumento en la mortalidad de la especie *Salmo trutta f. fario* (trucha marrón) (Schwarz et al., 2017) y en anfibios larvarios concentraciones menores a 4000 µg/L de diclofenaco pueden generar anomalías morfológicas, incluyendo eje corporal significativamente alterado, condrocraneo y esqueleto hiobranquial, anomalías en órganos y vísceras, además, de hipoplasia cardíaca, intestinos mal rotados, intestinos invertidos asimétricamente y colecistitis (Peltzer et al., 2019). Debido a todos estos efectos nocivos generados por los compuestos farmacéuticos en agua dulce, peces marinos y

otros organismos acuáticos se han venido estudiando ampliamente en la última década sobre posibles tecnologías que logren eliminarlos (Huerta et al., 2018).

Investigaciones previas han evaluado diferentes tecnologías para la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en las aguas residuales, puesto que, gran parte de las plantas de tratamiento en los países latinoamericanos son convencionales y presentan bajas eficiencias de eliminación de estos compuestos (García-Gómez et al., 2011). Se ha reportado que las eficiencias pueden variar para compuestos como diclofenaco, ibuprofeno, indometacina, ketoprofeno, carbamazepina y tramadol, donde se encontraron eficiencias menores al 10% y para compuestos hormonales eficiencias hasta o mayores del 90%, dependiendo de la concentración a la cual se encuentre en el agua y a la tecnología de tratamiento empleada (Hernando et al., 2006; Verlicchi et al., 2012).

En Colombia solo se reporta una cobertura en el tratamiento de aguas residuales domesticas del 42,6%, mediante sistemas de tratamiento diseñados para la eliminación de nitrógeno, fosforo, materia orgánica, patógenos, entre otros; a fin de dar cumplimiento con el Decreto 3930 de 2010 y Resolución 631 de 2015, dado que, la normatividad colombiana no incluye la regulación de microcontaminantes como los compuestos farmacéuticos (Jiménez-Bambague et al., 2020).

La Legislación Colombiana no posee ninguna regulación específica sobre fármacos en el medio acuático, únicamente hace alusión a la prevención y gestión empresarial o institucional de los compuestos farmacéuticos dentro del ciclo comercial y productivo. Por medio, de la Resolución 1164 de 2002 se hace referencia a la gestión integral de residuos hospitalarios y mediante la Resolución 371 de 2009 para la implementación de Planes de Gestión de Devolución de Productos Posconsumo de Fármacos o Medicamentos Vencidos (Rubio et al., 2017).

Diferentes ciudades del país como Tumaco, Florencia, Bogotá, Medellín y Cali han realizado estudios relacionados con la detección en matrices de agua y tecnologías para la eliminación de compuestos farmacéuticos. Además, en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) de las tres últimas ciudades mencionadas se evaluó las eficiencias de eliminación de estos microcontaminantes (Bedoya-Ríos, Lara-Borrero, & Enríquez-Hidalgo, 2018; Botero-Coy et al., 2018; Hernández et al., 2015; Madera-Parra et al., 2018; Martínez-Pachón et al., 2021).

Las aguas residuales de la ciudad de Florencia del departamento de Caquetá son vertidas directamente al río La Perdiz y en estas se detectaron la presencia de varios compuestos farmacéuticos. En el análisis de los resultados se revelaron concentraciones de paracetamol que variaron entre 12 y 15 µg/L (Botero-Coy et al., 2018). Asimismo, se reveló la presencia de altas concentraciones de varios compuestos farmacéuticos en las aguas residuales sin tratamiento del Hospital San Andrés en Tumaco, entre ellos, el paracetamol que se encontró a concentraciones que oscilaron entre 10 µg/L y 78 µg/L, esta variabilidad en las concentraciones podría explicarse por los diferentes tratamientos aplicados a los pacientes; otros de los compuestos hallados fue el naproxeno y el diclofenaco con concentraciones mayores a 2,5 y 1 µg/L respectivamente (Botero-Coy et al., 2018).

Para el caso de Bogotá, varios estudios determinaron la presencia de compuestos farmacéuticos en distintos puntos del ciclo urbano del agua en la ciudad (Bedoya-Ríos, Lara-Borrero, & Enríquez-Hidalgo, 2018; Botero-Coy et al., 2018; Hernández et al., 2015; Martínez-Pachón et al., 2021), los compuestos encontrados con mayor frecuencia en las aguas residuales y superficiales de la ciudad fueron el paracetamol, la carbamazepina y su metabolito dihidro-dihidroxiado, el diclofenaco y el ibuprofeno. Igualmente, en un estudio realizado por Botero-Coy et al., (2018), se encontró concentraciones de paracetamol, carbamazepina, diclofenaco y naproxeno en el afluente y efluente de la PTAR de Bogotá y Medellín, sin embargo, el compuesto farmacéutico con mayor concentración en el afluente de ambas PTAR fue el paracetamol con 39,2 µg/L y 9,2 µg/L respectivamente.

En un trabajo previo titulado “*Estudio exploratorio de la presencia de microcontaminantes en el ciclo urbano del agua en Colombia: caso de estudio Santiago de Cali*” de Madera-Parra et al., (2018), se pudo evidenciar que la ciudad de Santiago de Cali aporta una gran cantidad de compuestos farmacéuticos al río Cauca, lo cual, puede estar asociado a la cultura de la automedicación y la prescripción médica continua de los mismos fármacos en diferentes ciudades del país.

La Planta de Tratamiento de Agua Residual Cañaveralejo (PTAR-Cañaveralejo) fue el punto donde se registró el mayor porcentaje de presencia. Esta cuenta con un tratamiento primario avanzado, en donde se reporta una baja eficiencia de eliminación para los compuestos farmacéuticos, encontrando en su efluente concentraciones de hasta 13555 ng/L de paracetamol, 5840 ng/L de naproxeno, 4820 ng/L de gemfibrozilo y 2720 ng/L de ibuprofeno. Según Jiménez-Bambague et al. (2020), estas bajas eficiencias de remoción para los compuestos farmacéuticos son debido a las características fisicoquímicas de los mismos, que hacen difícil su fijación sobre los sedimentos y por tanto no se ven afectados por el proceso de coagulación-floculación llevado a cabo en la PTAR-Cañaveralejo.

Teniendo en cuenta las características de los compuestos farmacéuticos como la persistencia, bioacumulación, baja volatilidad y potencial de toxicidad, al igual que la escasa regulación y procesos de eliminación que existe a nivel nacional y local, y la clara evidencia de la presencia de estos en el efluente de las plantas de tratamiento de aguas residuales (caso, PTAR-Cañaveralejo, en Cali), se planteó evaluar dos configuraciones que acoplaron un sistema microalgal y un proceso de electro-oxidación a pH circumneutral y viceversa, a escala de laboratorio, con el fin de evaluar la configuración que tiene la mayor eficiencia de eliminación de compuestos farmacéuticos pertenecientes al grupo de antiepilépticos, hipolipemiantes, tranquilizantes, vasodilatadores, antiinflamatorios y analgésicos presentes en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo.

Este estudio busca resolver la siguiente pregunta:

¿Cuál configuración de acople con un proceso de electro-oxidación a pH circumneutral como pre o pos-tratamiento de un sistema microalgal, a escala de laboratorio, tiene el mejor desempeño en términos de la eficiencia de eliminación de compuestos farmacéuticos pertenecientes al grupo de antiepilépticos, hipolipemiantes, tranquilizantes, vasodilatadores, antiinflamatorios y analgésicos presentes en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo?

3. JUSTIFICACIÓN

La presencia de contaminantes emergentes en el ambiente se ha convertido en un tema de interés mundial, dentro de esta categoría se encuentran los compuestos farmacéuticos, los cuales, son liberados continuamente al ambiente acuático a través de la descarga de aguas residuales. Los compuestos farmacéuticos son diseñados para producir efectos a concentraciones muy bajas y dirigirse a rutas conservadoras evolutivas específicas, por ello se ha aumentado la preocupación sobre sus posibles efectos nocivos a los ecosistemas acuáticos. Entre los efectos adversos, se incluye; disrupción endocrina, reducción de la diversidad de macroinvertebrados, desarrollo de resistencia bacteriana e inhibición de la proliferación celular en organismos acuáticos. Además, algunos compuestos farmacéuticos tienen la capacidad de acumularse en la red alimentaria (Huerta et al., 2018).

El enfoque más adecuado para minimizar la presencia de productos farmacéuticos en el agua residual y reducir la exposición de estos a los organismos acuáticos, consiste en prevenir o reducir su paso al medio acuático, en la medida que sea razonablemente viable. Esto se puede lograr mediante una combinación de medidas preventivas tales como: más información al público sobre el uso y la eliminación racional de los productos farmacéuticos (por ejemplo, evitar arrojar por el inodoro medicamentos no utilizados y no emplear la automedicación); la capacitación de los prescriptores y la ejecución sistemática de programas de recuperación de medicamentos (OMS, 2012). Sin embargo, en concordancia con el plan para la

seguridad del agua basado en el principio de control de contaminantes en la fuente, sería apropiado tratar de mejorar los métodos de tratamiento de aguas residuales convencionales con el fin de suprimir de la principal vía de entrada en el medio acuático a los productos farmacéuticos y otros contaminantes de interés (OMS, 2012).

Teniendo en cuenta la presencia de estos compuestos en el ambiente, sus potenciales efectos sobre la biota acuática y las bajas eficiencias de eliminación de los tratamientos convencionales de agua residual, se hace necesario evaluar alternativas de tratamiento que mejoren las eficiencias de eliminación desde la fuente de generación, tal como lo recomienda la OMS, (2012). En el estudio realizado por Madera-Parra et al., (2018), se reveló la presencia de estos compuestos farmacéuticos en el ciclo urbano de Cali y colocan de manifiesto la necesidad de implementar un tratamiento complementario en el efluente de la PTAR Cañaveralito.

Por lo anterior, se hace necesaria la búsqueda de tratamientos alternativos. De acuerdo con Guerra et al. (2019), los procesos de oxidación avanzada (AOP) se consideran una tecnología de tratamiento de agua altamente competitiva para la eliminación de esos compuestos farmacéuticos que no se pueden tratar mediante técnicas convencionales debido a su alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad. Aunque la oxidación química y la oxidación electroquímica para la mineralización completa suele ser costosa, se informa ampliamente que su combinación con un tratamiento biológico reduce los costos operativos.

La tecnología electro-fenton (EF) representa una combinación del proceso electroquímico y la oxidación Fenton. Sus mecanismos principales en la degradación de los contaminantes son la reacción de Fenton en la solución y la oxidación directa en la superficie del ánodo. Una de las ventajas de este proceso es la generación in-situ del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), lo cual reduce el coste del tratamiento y elimina los inconvenientes asociados a la producción, transporte y almacenamiento, este compuesto reacciona con los iones ferrosos (Fe^{2+}) u otro agente quelante, para dar lugar a los radicales hidroxilo ($OH^\bullet$) que se caracterizan por poseer un alto potencial de oxidación y reacciona de forma no selectiva con los contaminantes orgánicos para asegurar su completa mineralización. Además, en este proceso la regeneración de iones Fe^{2+} por electro-reducción de Fe^{3+} en el cátodo reduce la producción de lodos de hierro. Como resultado, el proceso electro-fenton se considera una alternativa favorable al proceso Fenton convencional para la descontaminación de aguas residuales (Kuleyin et al., 2021).

A pesar de los diversos estudios realizados en la combinación de un proceso de oxidación y un sistema biológico, no se han registrado estudios que combinen microalgas y electro-oxidación a pH circumneutral para la eliminación de compuestos farmacéuticos, siendo las microalgas investigadas con gran interés debido a su alta capacidad para eliminar nutrientes, metales pesados, patógenos y bacterias (Abdelfattah et al., 2022; Zhou et al., 2023)

Tecnologías como las lagunas algales poseen eficiencias entre el 40 y mayor al 90% para analgésicos y antiinflamatorios (Matamoros et al., 2015; Matamoros & Bayona, 2006; Zhou et al., 2023). Otras ventajas que incluyen las microalgas son; el aprovechamiento de la energía solar, las cantidades relativamente pequeñas de insumos operativos, el respeto al medio ambiente, su papel en la fijación y rotación del carbono, su producción simultánea de productos de alto valor como nutraceuticos y cosméticos, alimentos de bajo valor, productos para acuicultura y biomasa para la producción de biocombustibles (Matamoros et al., 2015)

Las microalgas pueden crecer en agua de baja calidad, como efluentes de aguas residuales, utilizando los nutrientes presentes en estas y liberando oxígeno durante la fotosíntesis (García-Galán et al., 2019). Al mismo tiempo, el oxígeno producido favorece la respiración de las bacterias heterotróficas, que pueden degradar la materia orgánica, esta simbiosis conduce al mejoramiento de la calidad del agua como subproducto. Sin embargo, estas requieren de condiciones específicas para su crecimiento y buen funcionamiento, en el caso de la luz solar, esta toma un papel determinante en consecuencia de que las microalgas son organismos fotosintéticos, ya sea la luz solar o una fuente artificial, se debe cuidar que la luz irradie todo el sistema, para incentivar la producción de biomasa.

Colombia al ubicarse en el trópico americano dispone como ventaja fotoperiodos medios de 12 h de luz y 12 h de oscuridad. Asimismo, la intensidad e inclinación de la luz solar es mayor que en las regiones ubicadas fuera del trópico. Otra ventaja es que la temperatura media anual se ubica entre 15 y 30 °C según la zona (Daniel et al., 2017). De acuerdo con J.-Q. Xiong et al. (2016) y Yu et al. (2014), *Parachlorella* y *Scenedesmus* son unas de las especies de microalgas comúnmente utilizadas para la biorremediación de aguas residuales y compuestos farmacéuticos por características tales como; alta tasa de crecimiento, alta productividad, mayor tolerancia a posibles contaminantes como iones metálicos y compuestos tóxicos presentes en el agua.

En el ciclo hídrico urbano de Cali, se observa la presencia y concentración significativa de varios compuestos farmacéuticos. Uno de los puntos que más preocupación generó es respecto al aporte de compuestos farmacéuticos al río Cauca es en la PTAR Cañaveralejo, dado que en su efluente se han encontrado concentraciones >900 ng/L para compuestos como carbamazepina, paracetamol, ibuprofeno y naproxeno (Jiménez-Bambague et al. 2020), los últimos dos mencionados representan una amenaza individual alta para la biota acuática del río Cauca, es por ello que estudios previos recomiendan desarrollar proyectos en donde se evalúen diferentes tecnologías orientadas en la eliminación de estos compuestos presentes en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo (Madera-Parra et al., 2018, Jiménez-Bambague et al. 2020).

Debido a lo anteriormente expuesto y dado a que la información relacionada con las tecnologías de eliminación en Latinoamérica es poca, surgió el presente estudio el cual tiene como fin evaluar un tratamiento acoplado por sistema algal y proceso electro-oxidación a pH circumneutral para la eliminación de compuestos farmacéuticos detectados en la PTAR de Cañaveralejo, centrándonos en estudiar 22 compuestos farmacéuticos perteneciente a los siguientes grupos: Hipolipemiantes (gemfibrozilo, bezafibrato, etofibrato, ácido clofibrato y fenofibrato), Antiepilépticos (carbamazepina, carbamazepina-Diol, gabapentina, lamotrigina y primidona), Tranquilizantes (venlafaxina, oxazepam y diazepam), Vasodilatadores (pentoxifilina), Antiinflamatorios y Analgésicos (ibuprofeno, diclofenaco, fenoprofeno, indometacina, ketoprofeno, naproxeno y paracetamol) a escala de laboratorio.

4. ANTECEDENTES

Desde 1970 se han reportado diversos estudios encaminados a evidenciar la presencia de los compuestos farmacéuticos en las matrices de agua como: lagos, lagunas, ríos y mares; además de sus efectos nocivos a la biota acuática. Uno de los primeros artículos fue el de Smith & Grigoropoulos, (1970), donde se menciona a microcontaminantes orgánicos como el acrilonitrilo, benzonitrilo, adiponitrilo y el tolueno como causantes de efectos tóxicos agudos y crónicos sobre peces. Debido a ello en las últimas décadas se han propuesto diversas tecnologías de eliminación para estos contaminantes en las aguas residuales y ambientes acuáticos.

La eficiencia de eliminación de los compuestos farmacéuticos depende de los métodos de tratamiento utilizados. Por ejemplo, las lagunas algales de alta tasa (High Rate Algal Pond - HRAP) fueron desarrolladas en los años 50 para el tratamiento de aguas residuales, el uso de microalgas en estos sistemas facilita la estabilización de la materia orgánica, al ser organismos unicelulares que desarrollan procesos fotosintéticos a partir de diferentes fuentes de carbono y en diversas condiciones, además de establecer consorcios con otros microorganismos como bacterias (el Hamouri et al., 1994; Oswald, 1991). En consecuencia, en la última década se ha realizado investigaciones en donde esta tecnología elimina compuestos farmacéuticos como gemfibrozilo, ibuprofeno, paracetamol, naproxeno, diclofenaco, fenofibrato, ketoprofeno y carbamazepina (De Godos et al., 2012, Escapa et al., 2016 Gómez & Florez 2020 & Jiménez B et al., 2020).

Matamoros et al., (2015) estudió el efecto del tiempo de retención hidráulico (TRH) y la variabilidad estacional para la eliminación de 26 microcontaminantes orgánicos en dos HRAP a escala piloto alimentadas de aguas residuales domésticas, en el estudio se obtuvo altas eficiencias de eliminación para compuestos farmacéuticos como el paracetamol y el ibuprofeno (Tabla 1.) Asimismo, se demostró que existe una relación directa entre el TRH y eficiencia de eliminación, es decir, que a un mayor TRH, ocurre una elevada eliminación de microcontaminantes, además se obtuvo que a condiciones climáticas cálidas y un TRH mayor favorecen mecanismo como la fotodegradación, biodegradación y adsorción.

En Colombia, Jiménez B et al., (2020), evaluaron la eliminación de los siguientes compuestos farmacéuticos: ácido fenofibrico, ibuprofeno, paracetamol, gabapentina, lamotrigina, fenofibrato, gemfibrozilo, diclofenaco, ketoprofeno, naproxeno, pentoxifilina, carbamazepina y su metabolito 10,11-Dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (CBZ-Diol) mediante una laguna algal de alta tasa a escala piloto, fue diseñada como un tratamiento secundario y su puesta en marcha duro 4 meses. Se ubicó en la PTAR de Cañaveralejo y se alimentó del efluente de esta, con un caudal de operación de 0,2 m³/d y TRH de 3 días, además contaba con una rueda de paletas a la entrada con una velocidad de 5 RMP. Entre las familias de microalgas presentes en la laguna se encontraron: *Chlorellas*, *Closteriaceae*, *Radiococcaceae*, *Phacaceae*, *Euglenaceae*, *Cymbellaceae*, *Pinnulariaceae*, *Cryptomonadaceae*, *Desmidiaceae*, *Phormidiaceae* y *Scenedesmus sp.* esta última fue la familia de microalgas que predominó en diversidad de especies y abundancia de células en el biorreactor. Se observó que en este montaje se alcanzaron altas eficiencia de eliminación (> 70%) para los compuestos ácido fenofibrico, ibuprofeno y paracetamol, para compuestos como gabapentina, lamotrigina, fenofibrato, gemfibrozilo, diclofenaco, ketoprofeno, naproxeno y pentoxifilina se alcanzaron eficiencias medias (30 -70%) y bajas (<30%) para la carbamazepina y su metabolito 10,11-Dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (CBZ-Diol).

Igualmente en España, Escapa et al., (2016) realizaron un estudio, en el cual emplearon 3 cepas de algas para la eliminación de diclofenaco, en este se utilizaron fotobiorreactores con agua sintética, al igual que en el estudio anterior la adición del compuesto significó una fuente de carbono orgánico y proporcionó una mayor concentración de biomasa para las cepas, sin embargo, *Scenedesmus obliquus* mostró la mayor eficiencia en la remoción de diclofenaco (Tabla 1.) y en nutrientes (> 87% de nitratos, > 99% de fosfatos) (Escapa et al., 2016).

Gojkovic et al., (2019), probaron con 8 diferentes microalgas en Suecia con el fin de determinar su eficiencia en la eliminación de 19 productos farmacéuticos, entre ellos la carbamazepina, utilizando fotobiorreactores alimentados de aguas sintéticas. De esta forma, encontraron que la *Chlorella vulgaris* 13-1 y la *Chlorella saccharophila* RNY fueron altamente efectivas en la eliminación de los 19 productos farmacéuticos en 12 días.

Por otra parte, la investigación realizada por Gómez & Florez, (2020), buscaba evaluar la eficiencia de eliminación para el diclofenaco empleando *Parachlorella Kessleri* en agua sintética, determinando el efecto del compuesto en el crecimiento y la producción de clorofila-a de la microalga. De esta forma, los investigadores encontraron que al adicionar este medicamento hubo un incremento celular gracias al carbono proporcionado por el diclofenaco. Es así, que se evidenció una correlación directa entre la presencia del alga y la eliminación del compuesto, generando una eficiencia máxima de 55,68% para una dosis de 100 µg/L, dando un precedente sobre la eficiencia de la *Parachlorella* en la eliminación de microcontaminantes en el tratamiento de aguas residuales.

Las microalgas *Parachlorella* y *Scenedesmus* han sido empleadas en la últimas décadas para la biodegradación de diferentes macronutrientes, sin embargo, estas han demostrado ser capaz de biorremediar aguas residuales de los compuestos farmacéuticos, puesto que tiene una alta tasa de crecimiento, una alta productividad y gran tolerancia a diferentes contaminantes como metales, fármacos y toxinas que perduran en el agua (Ali et al., 2018; Escapa et al., 2015, 2016; J. Q. Xiong et al., 2018; J.-Q. Xiong et al., 2016).

En la Tabla 1. se puede observar estudios relacionados con la eliminación de compuestos farmacéuticos, mediante diferentes tecnologías algales, además de presentarse las dimensiones y escalas de los sistemas.

En el tratamiento de aguas residuales se utilizan varios procesos físicos, biológicos y químicos para hacer frente a una variedad de contaminantes, sin embargo, en las aguas residuales se encuentran algunos microcontaminantes, que son recalcitrantes en cierta medida a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, aunque la oxidación biológica es probablemente una de las tecnologías más ventajosas para hacer frente a la remediación de aguas residuales, algunos compuestos no se eliminan eficazmente debido a su alta estabilidad química y/o baja biodegradabilidad (Gimeno et al., 2016). Las tecnologías alternativas disponibles para remover este tipo de contaminantes incluyen el uso de los denominados procesos avanzados de oxidación, dado a que se caracterizan por obtener porcentajes de eliminación >75%, no obstante, este tipo de tecnologías suele ser costosa, además de que pueden crear subproductos no deseados y tóxicos (Lonappan et al., 2016).

A pesar del empleo de muchos métodos para el tratamiento de aguas residuales con presencia de compuesto farmacéuticos, con sus propias ventajas y desventajas, el más prometedor y eficaz es el tratamiento combinado de oxidación avanzada y tratamiento biológico (Taoufik et al., 2021). El foto-Fenton es uno de los procesos de oxidación avanzada más populares y se considera como una posible técnica de tratamiento para eliminar con éxito varios principios activos farmacéuticos y mejorar la biodegradabilidad de las aguas residuales (Trapido et al., 2017). Sin embargo, el proceso de electro-fenton se basa en la conocida reacción de Fenton para la generación in situ de radicales hidroxilos (punto radical OH⁻). A diferencia del proceso Fenton convencional, el Fe²⁺ se regenera continuamente en el cátodo. Significa que inicialmente se agrega una cantidad catalítica de hierro y se regenera constantemente en el cátodo durante todo el tratamiento. Además, la aireación de la solución tratada asegura la producción in situ continua de H₂O₂ a partir de la reducción del oxígeno disuelto en un material de cátodo adecuado. Por lo tanto, el proceso electro-Fenton ha demostrado un gran potencial para la degradación y mineralización de diferentes tipos de contaminantes, incluidos colorantes, pesticidas, productos farmacéuticos, etc (Ganzenko et al., 2020; Huang et al., 2018). Es por ello, que en la Tabla 2 se presenta algunos acoples con foto-fenton o electro-fenton y tratamientos biológicos.

Olvera-Vargas et al., (2016), buscaron la mineralización eficiente y rentable de soluciones acuosas de betabloqueante metoprolol mediante un proceso híbrido que acopla el proceso electro-fenton y un tratamiento biológico aeróbico. Se utilizó el proceso electro-fenton (EF) como pre-tratamiento, en donde se obtuvo un aumento de la relación DBO₅/DQO, logrando pasar de 0,012 a 0,44 después de 1h de tratamiento con EF, junto con una eliminación de carbono orgánico total del 47 % y una disminución significativa de la toxicidad, lo que demuestra la viabilidad de un tratamiento posbiológico. Finalmente, el tratamiento biológico oxidó con éxito el 43% del contenido total del carbono orgánico total. El proceso Bio-EF logró una mineralización general del 90 % de las soluciones de betabloqueante metoprolol, lo que demuestra su potencial para el tratamiento de aguas residuales que contienen residuos farmacéuticos.

Tabla 1. Sistemas algales evaluados, fármacos de interés y eficiencia de eliminación.

Tipo de Tecnología	Tipo de Matriz	País Año	Compuestos Farmacéuticos	Eliminación (%)	Observaciones	Referencia
HRAP	Aguas Residuales Domesticas	España 2015	Paracetamol Ibuprofeno	>90%	TRH: 4 y 8 días Volumen: 0,47 m ³ Profundidad: 0,3m Temperatura ambiente: (28 y 18°C) Irradiación solar: Estacional Uso de paletas: 5 RPM pH: 8-9	(Matamoros et al., 2015)
			Naproxeno	60% a 90%		
			Diclofenaco	40% a 60%		
			Carbamazepina	< a 40%		
HRAP (piloto)	Aguas Residuales Domesticas	Colombia 2020	Ácido fenofibrico Ibuprofeno Paracetamol	>70%	Caudal: 0,2 m ³ /d TRH: 3 días Volumen: 0,6 m ³ Uso de paletas: 5 RPM Especie: <i>Chlorella</i> , <i>Closterium</i> , <i>Euglena</i> , <i>Encyonopsis</i> , <i>Formidio</i> , <i>Pinnularia</i> , <i>Radiococcus</i> , <i>Cosmarium</i> , <i>Cryptomonas</i> y <i>Scenedesmo</i>	(Jiménez B et al., 2020)
			Gabapentina Lamotrigina Fenofibrato Gemfibrozilo Diclofenaco Ketoprofeno Naproxen Pentoxifilina	30 a 70%		
			Carbamazepina CBZ-Diol	< a 30%		
PBR	Sintética (Agua destilada)	España 2016	Diclofenaco	65%/69%/98%	Profundidad: 300 mm Volumen: 300 mL Volumen op: 250 mL Aireación: 0,3 v/v/min Especie de M: <i>Chlorella sorokiniana</i> - <i>Chlorella vulgaris</i> - <i>Scenedesmus obliquus</i> pH: 7,5 TRH: 17 días	(Escapa et al., 2016)
Bioreactor de panel plano	Sintética (metanol)	Suecia 2019	Carbamazepina	<40%	TRH: 10-12 días Volumen op: 1,20L Agitación: Burbujeo 1L/3min pH: 7,2 T: 20°C Especie de M: <i>Chlorella vulgaris</i> 13-1, <i>Chlorella saccharophila</i> RNY, <i>Coelastrum astroideum</i> RW10 Empleo de panel iluminado con un régimen de 12/12h	(Gojkovic et al., 2019)
HRAP	Sintética	Colombia 2020	Diclofenaco	55,68%	Tiempo de exposición: 12, 48 y 96 h Régimen de 12/12h Concentración: 100 y 500 µL TRH: 3d Irradiación: 2,14 µmol/m ² s Temperatura: 26°C Aeración: 1L/min Especie de M: <i>Parachorella Kessleri</i>	(Gómez & Florez, 2020)

Fuente: elaboración propia.

Tabla 2. Sistemas de acople biológico y procesos de oxidación avanzada.

Tipo de Tecnología	Tipo de Matriz	País Año	Compuestos Farmacéuticos	Eliminación (%)	Observaciones		Referencia
Electro-Fenton y el tratamiento biológico aeróbico	Sintética	Francia 2016	Metoprolol	90%	Proceso de Oxidación Volumen: 300 mL Corriente const: 100 mA y 1000 mA pH: 3,0 Catalizador: Fe ²⁺ 0,1 mM Electrodo: BDD Área: 25 cm ² Aireación TRH: 1h	Proceso biológico Volumen: 0,5 L Inoculo: 200 mL Agitación: Mecánica Temperatura: 30 ± 1 °C Aeración: continua TRH: 6 días pH: 7,0	(Olvera-Vargas et al., 2016)
Electro-Fenton y un proceso biológico avanzado	Sintética	Francia 2021	Metronidazol	97%	Proceso de oxidación Volumen: 250 mL Electrodo 3D: 42 cm ³ Ánodo: 31,2 cm ² pH: 3,0 Temperatura: 20 °C Intensidad de cte: 100 mA Electrolito de soporte FeSO ₄ · 7H ₂ O y Na ₂ SO ₄	Proceso biológico Volumen: 250 mL Volumen op: 100 mL Aeración Agitación: 150 rpm TRH: 120 h pH: 7,0 Temperatura: 28 °C	(Aboudalle et al., 2021)
Electro-Fenton y lodos activados	Sintética	Francia 2013	Tetraciclina	69% y 86%	Proceso de oxidación Volumen: 800mL Cátodo: 194 cm ³ Ánodo: 5 cm ² pH: 3,0 Aeración: 45 L/min; t: 30 min Catalizador Fe ²⁺ : 0,5 a 2,0 mmol/L Intensidad de corriente: 50 a 400 mA Agitación: 1500 RPM	Proceso biológico Microorganismos aerobios Volumen Tetraciclina: 400mL Concentración lodos: 0,5g/L Temperatura: 25°C Agitación: 300 RPM pH: 7,0 ± 0,2 TRH: 21 a 25 días	(Ferrag-Siagh et al., 2013)
HSSF CW y Foto-Fenton- Solar (Humedales construidos de flujo subterráneo horizontal)	Agua Residual Domestica	Colombia 2020	Diclofenaco Carbamazepina	<86%	Proceso biológico Volumen: 212,5 L Volumen op: 112,5 L Caudal: 18L/d TRH: 2,5 d Temperatura: 32°C Especie de P: Cyperus ligularis	Proceso de oxidación Volumen: 3L Operación del fotoreactor: 3h pH: 7,2 -7,5 Recirculación: 5 min	(Casierra-Martinez et al., 2020)
Bioreactor de membrana y Electrólisis química de oxidación avanzada	Sintética	Canadá 2018	Carbamazepina Ibuprofeno Estradiol Velanfaxina	97%	Proceso biológico Volumen: 5 L Caudal: 5 mL/min TRH: 18 h Operación: 30 días Temperatura: 20°C pH: 7 unidades	Proceso de oxidación Área electrodo: 20,8 cm ² Electrodo: Nb/BDD pH: 7,0 Intensidad de corriente: 500-2000 mA Electrólisis: 0- 120 min Distancia de electrodos: 1cm	(Ouarda et al., 2018)

Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, en el estudio realizado por Aboudalle et al., (2021) se buscaba mejorar la mineralización de metronidazol, el cual es un antibiótico recalcitrante, mediante el desarrollo de un nuevo proceso combinado de electro-Fenton y un proceso biológico con una matriz sintética. Para el biotratamiento se consideraron diversas estrategias de bioaumento, bioaclimatación y bioestimulación solas o combinadas, además de aislarse dos tipos de cepas *Pseudomonas putida* (cepa A) y *Achromobactersp* (cepa B). El estudio demostró que el bioaumento de lodo activado por las cepas aisladas fue más potente que la bioestimulación por adición de glucosa. Sin embargo, la combinación de las dos estrategias, el bioaumento del lodo activado con un co-cultivo de las dos cepas aisladas y la bioestimulación con glucosa, condujo a los resultados más sorprendentes, puesto que la mineralización de los subproductos de metronidazol alcanzó un rendimiento del 96,1% a las 120 h de cultivo, es decir una eliminación casi total, del 97% si se considera tanto el pre-tratamiento como el proceso biológico.

Ferrag-Siagh et al. (2013), realizaron una investigación con el fin de eliminar tetraciclina por medio de la combinación de un proceso electro-fenton seguido de un sistema biológico. En la primera etapa del experimento se buscó el efecto de algunos parámetros operativos como la concentración de catalizador, la corriente aplicada y la concentración de tetraciclina sobre la cinética de degradación y mineralización del antibiótico, en donde después de 6 horas de electrolisis se llegó a una mineralización del 83% de la tetraciclina y a una degradación total después de 20 min, bajo las siguientes condiciones: 100 mg/L de tetraciclina, a pH 3, una corriente aplicada de 300 mA, una concentración de catalizador de Fe^{2+} de 0,1 mmol/L y una concentración de electrolito Na_2SO_4 de 0,05 mol/L. En la segunda etapa se evaluó la importancia del proceso electro-fenton como pre-tratamiento biológico con lodos activados, de acuerdo con la prueba de biodegradabilidad, se confirmó la relevancia del proceso electro-Fenton como tratamiento inicial ya que, para una concentración inicial de tetraciclina de 100 mg/L y luego de solo 4 h de electrólisis la relación DBO_5/DQO fue de 0,44, es decir más allá del límite de biodegradabilidad. Finalmente, el acoplamiento de ambos procesos mostró que el 69 y el 86% del carbono orgánico total se eliminó en el proceso combinado después de 2 y 4 horas de electrólisis, lo que confirma la eficiencia del proceso combinado.

En Colombia, Casierra-Martinez et al. (2020), estudiaron la eliminación de diclofenaco y carbamazepina provenientes de aguas residuales domesticas mediante un acople de humedal construido de flujo subterráneo horizontal y foto-Fenton-solar. En esta investigación se lograron eficiencias de eliminación de hasta 92% y 86% para el diclofenaco y la carbamazepina, respectivamente, utilizando la relación de 0,1 para $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$, es importante resaltar que no hubo diferencias significativas para las otras relaciones utilizadas (0,3 y 0,8), sin embargo, se lograron eficiencias significativamente mayores cuando el humedal se acopló con foto-fenton- solar (40% solo humedal y >86 % sistema acoplado). Al mismo tiempo, el sistema acoplado mostró una eficiencia de eliminación de materia orgánica y nitrógeno total superior del 61%. La concentración de materia orgánica y nitrógeno total, pH, radiación UV solar y consumo de peróxido no tuvieron un efecto significativo sobre la eficiencia de eliminación de los compuestos farmacéuticos de interés.

5. MARCO TEORICO

5.1 Compuestos Farmacéuticos

Los compuestos farmacéuticos son sustancias complejas utilizadas ampliamente en el mundo, con el fin de tratar, curar o prevenir enfermedades, estos causan cambios fisiológicos temporales en el cuerpo y pueden ser administradas por diferentes medios, entre ellos los más conocidos son por vía oral, inhalación, inyección y de manera intravenosa. Estos compuestos son creados mediante la combinación, mezcla o

alteración de moléculas activas para crear medicinas que traten las necesidades de cada paciente (Balas et al., 2019; Reklaitis, 2017).

Los medicamentos son diseñados con características hidrófobas y persistentes, por lo que pueden bioacumularse y/o biomagnificarse a través de la red trófica, causando alteraciones en órganos, tejidos, células o biomoléculas de organismos no objetivo (Correia & Marcano, 2015).

Aunque existen diferentes compuestos farmacéuticos, la presente investigación se centró en estudiar 22 los cuales son: bezafibrato, carbamazepina, carbamazepina-Diol, diazepam, diclofenaco, etofibrato, fenofibrato, fenoprofeno, gabapentina, gemfibrozilo, ibuprofeno, indometacina, ketoprofeno, lamotrigina, naproxeno, oxazepam, paracetamol, pentoxifilina, primidona, venlafaxina, ácido clofíbrico y fenofíbrico de acuerdo con sus componentes principales se clasifican en los siguientes grupos:

5.1.1 Antiepilépticos

Según el Instituto Nacional del Cáncer, (2021), los antiepilépticos o anticonvulsivos son medicamentos o sustancias que se emplean para prevenir o detener crisis epilépticas. Estos compuestos operan de diferentes formas en los organismos de las personas, llegando alterar eléctricamente la actividad de las neuronas o alternan la química entre ellas (RCH, 2021).

Estos compuestos generalmente son ingeridos por vía oral y pasan al flujo sanguíneo desde el estómago llegando al cerebro, posteriormente es removido de la sangre por medio del hígado y excretado por la orina (RCH, 2021). La carbamazepina, carbamazepina-Diol, gabapentina, lamotrigina y primidona son compuestos que pertenecen a este grupo.

5.1.2 Hipolipemiantes

Son compuestos químicos que tiene la propiedad activa de reducir el nivel de lípidos y lipoproteínas en la sangre. Las lipoproteínas se unen al colesterol y pueden acumularse en los vasos sanguíneos. Los niveles altos de lipoproteínas específicas, lipoproteínas de baja densidad y lipoproteínas de muy baja densidad, se han asociado con un riesgo elevado a desarrollar enfermedades cardiovasculares, incluida la enfermedad de las arterias coronarias, ataque cardíaco y accidente cerebrovascular (Sullivan et al., 2005) .

Existen 5 grupos de estos compuestos químicos, los cuales son las estatinas, ezetimiba, fibratos, niacina y resinas. Entre los compuestos de interés que pertenecen a este grupo se encuentran bezafibrato, gemfibrozilo, etofibrato, fenofibrato, ácido clofíbrico y fenofíbrico.

5.1.3 Tranquilizantes

Los tranquilizantes se emplean para tratar de catalogar diversas clases de compuestos farmacéuticos, estos tienen diferentes propiedades como ansiolíticos, sedantes, relajantes musculares, anticonvulsivos, antiagitantes y antidepresivos (Sullivan et al., 2005). Existen dos clases de tranquilizantes las benzodiazepinas y los neurolépticos, entre los primeros, son conocidos el diazepam (Valium) y el oxazepam, además, en los antidepresivos se encuentra normalmente la venlafaxina.

5.1.4 Antiinflamatorios

Estos compuestos químicos buscan reducir o detener la inflamación en los tejidos, además de compartir acciones terapéuticas para el control del dolor y la fiebre. Existen dos grupos de antiinflamatorios, los corticoides y lo que no tienen esteroides (AINEs) (Divins, 2014), de este segundo grupo se evaluarán el ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, fenoprofeno, diclofenaco y la indometacina.

5.1.5 Analgésicos

Por su parte, los analgésicos o antiálgicos buscan reducir o sanar el dolor de alguna parte concreta del cuerpo humano, igualmente se emplean para tratar la fiebre (Divins, 2015). Existen diferentes tipos de analgésicos, entre ellos los opiáceos mayores y menores, y los analgésicos periféricos, de este último el más conocido es el paracetamol. La mayoría de estos fármacos podrían ser clasificados también como AINEs (antiinflamatorios no esteroideos), es por lo que compuestos como el ibuprofeno y el naproxeno dado a su grupo estructural poseen propiedades analgésicas y antiinflamatorias.

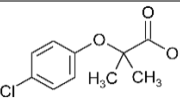
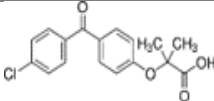
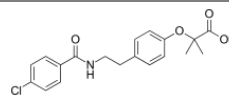
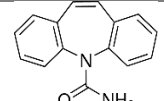
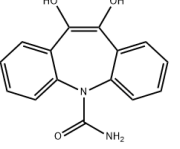
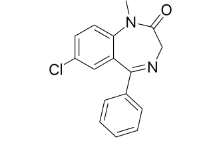
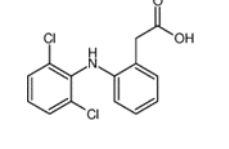
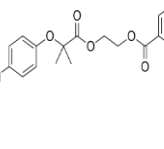
5.1.6 Vasodilatadores

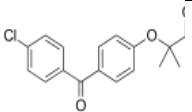
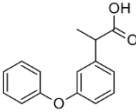
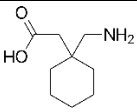
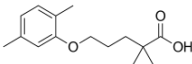
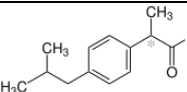
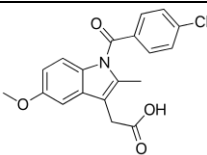
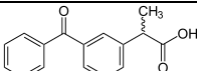
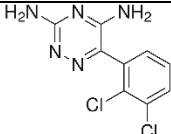
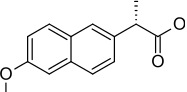
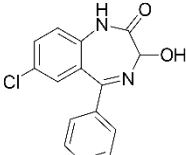
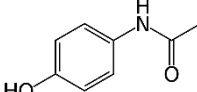
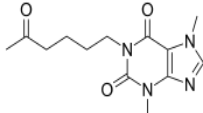
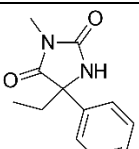
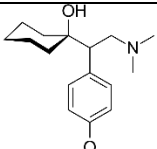
Los vasodilatadores son un grupo de agentes heterogéneos, que, mediante diferentes mecanismos, generan la relajación del músculo liso de la pared vascular o impiden el estrechamiento (constricción) de vasos sanguíneos por parte de pequeños músculos (vasoconstricción), estos compuestos en la década de los 50 y 60 fueron conocidos por sus agentes antihipertensivos altamente efectivos que dominaron el tratamiento de la hipertensión (Vega-Rosales, 2019). De este grupo de fármacos mediremos la pentoxifilina.

5.1.7 Composiciones fisicoquímicas de los compuestos farmacéuticos.

En la Tabla 3 se pueden observar las características fisicoquímicas de los compuestos que serán evaluados en el presente estudio.

Tabla 3. Composiciones fisicoquímicas de los compuestos farmacéuticos.

Compuesto	Ácido clofibrato	Ácido fenofibrato	Bezafibrato	Carbamazepina
Estructura				
CAS ID	882-09-7	42017-89-0	41859-67-0	298-46-4
FM*	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₄	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
PM*g.mol⁻¹	214,64	318,76	361,82	236,28
pKa	3,2	-	3,83	13,9
Solubilidad	583	-	54,3	112
log Kow	2,57	4,00	4,25	2,45
log Kd	0,70	-	2,23	1,41
Compuesto	Carbamazepin a-Diol	Diazepam	Diclofenaco	Etofibrato
Estructura				
CAS ID	104839-39-6	439-14-5	15687-27-1	31637-97-5
FM*	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	C ₁₈ H ₁₈ ClNO ₅
PM*g.mol⁻¹	268,27	284,74	206,29	363,8
pKa	-	3,4	4,91	3,24
Solubilidad	-	333	21,0	13,5
log Kow	0,13	2,28	3,97	3,43
log Kd	0,84	1,9	2,66	-

Compuesto	Fenofibrato	Fenoprofeno	Gabapentina	Gemfibrozilo
Estructura				
CAS ID	49562-28-9	29679-58-1	60142-96-3	25812-30-0
FM*	C ₂₀ H ₂₁ ClO ₄	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	C ₉ H ₁₇ NO ₂	C ₁₅ H ₂₂ O ₃
PM*g.mol ⁻¹	360,83	242,27	171,24	250,34
pKa	-4,9	3,96	3,7	4,5
Solubilidad	0,418	166,1	25,7	10,9
log Kow	5,19	3,97	-1,10	4,77
log Kd	-	-	-	0,95
Compuesto	Ibuprofeno	Indometacina	Ketoprofeno	Lamotrigina
Estructura				
CAS ID	15687-27-1	53-86-1	22071-15-4	84057-84-1
FM	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	C ₁₉ H ₁₆ ClNO ₄	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	C ₉ H ₇ Cl ₂ N ₅
PM g.mol ⁻¹	206,29	357,8	254,29	256,09
pKa	4,91	4,5	4,45	5,7
Solubilidad	21	0,937	51	0,17
log Kow	3,97	4,27	3,12	2,57
log Kd	2,66	-	1,2	-
Compuesto	Naproxeno	Oxazepam	Paracetamol	Pentoxifilina
Estructura				
CAS ID	22204-15-4	604-75-1	103-90-2	6493-05-6
FM	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	C ₈ H ₉ NO ₂	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₃
PM g.mol ⁻¹	230,27	286,71	151,16	278,31
pKa	4,15	1,55	9,38	-
Solubilidad	15,9	< 1	1 a 5	77000
log Kow	3,18	2,24	0,46	0,29
log Kd	2,34	-	-	-
Compuesto	Primidona	Venlafaxina		
Estructura				
CAS ID	125-33-7	93413-69-5		
FM	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂		

PM g.mol⁻¹	218,25	277,4
pKa	12,3	10,09
Solubilidad	>32,7	572
log Kow	0,91	3,20
log Kd	-	-

FM= Formula Molecular

PM= Peso Molecular

pKa= acidez

Solubilidad en agua.

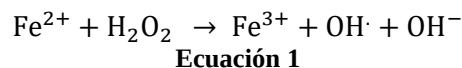
Log Kow = Coeficiente de reparto octanol-agua

Log Kd = Coeficiente de distribución

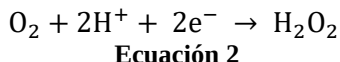
Fuente: Tomado y adaptado de (Jiménez-Bambague et al., 2020).

5.2 Proceso de Electro-Fenton a pH circumneutral

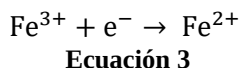
Existen varios estudios que demuestran que los procesos de oxidación avanzada como la ozonización, la fotocatálisis heterogénea, Fenton y foto-Fenton poseen una gran capacidad para remover múltiples compuestos que son resistentes a tratamientos convencionales de aguas residuales. Sin embargo, el electro-Fenton ha suscitado gran interés para la eliminación de microcontaminantes de aguas residuales. Diferentes autores a escala industrial y de laboratorio lo define como un nuevo y potente método de oxidación avanzada al evitar los inconvenientes del proceso químico Fenton, donde el OH[·] se produce a través de la reacción de Fenton (ecuación 1), en el que los reactivos de electro-Fenton se generan electroquímicamente in situ evitando el uso de altas cantidades de Fe²⁺ y H₂O₂, obteniéndose un menor costo sin sacrificar su efectividad, además la viabilidad de la mineralización total a un costo relativamente bajo cuando se optimizan los parámetros de operación, siendo los costos muy reducidos cuando el suministro eléctrico proviene de fuentes de energía renovables, asimismo puede combinarse con procesos post biológicos (Casado, 2019; Ganzenko et al., 2020).



El primer componente del reactivo de fenton (H₂O₂) es producido continuamente por la ecuación 2



El segundo componente (Fe²⁺) se intrduce inicialmente en una cantidad catalítica en forma de sal Ferrosa y regenera electrocatalíticamente a partir de la reduccion de Fe³⁺ ecuación 3



El proceso electro-Fenton tiene varias ventajas, como la simplicidad de operación, la rentabilidad, la degradación eficiente de los contaminantes organicos resistentes y el respeto al medio ambiente que hacen que este método sea adecuado para aplicaciones a escala industrial (Buitrago et al., 2020).

La eficiencia del proceso de electro-Fenton depende de varios factores operativos, algunos de los cuales tienen una mayor influencia en el resultado final. Entre ellos, se encuentran la densidad de corriente, el pH de la reacción, la cantidad de iones de hierro utilizados como catalizador y el tiempo de electrólisis. Según estudios, la densidad de corriente juega un papel importante, puesto que la energía aplicada al reactor es directamente proporcional a la producción de H₂O₂ en el cátodo, lo que a su vez aumenta la cantidad de

radicales hidroxilos ($\text{OH}^\bullet$) en el medio, lo cual se relaciona con la degradación de los compuestos (Ruiz et al., 2011; Yang et al., 2016)

Es importante resaltar que el proceso electro-fenton se puede dar de manera homogénea o heterogénea, en el primer caso para que el proceso electro-fenton homogéneo pueda alcanzar su mayor eficiencia se hace necesario que este se encuentre en pH ácidos, su rango óptimo es de 2,5 a 3, lo cual beneficia el potencial de oxidación de los radicales $\text{OH}^\bullet$, este puede disminuir si incrementa el pH. Sin embargo, estas condiciones son negativas y generan una gran desventaja desde el punto de vista ambiental, puesto que muchos efluentes industriales y la mayoría de las fuentes naturales de agua tienen un pH circumneutral, lo que impide el uso de electro-fenton homogéneos convencionales a menos que se lleve a cabo una regulación y monitoreo del pH. Es por lo que se da lugar al proceso de electro-fenton heterogéneo con el objetivo de ampliar el rango de pH y disminuir la producción de lodos de hierro; para ello se sigue principalmente dos estrategias diferentes:

1. La adición externa de catalizadores suspendidos a base de hierro.
2. El uso de catalizadores de hierro (partículas basadas soportadas sobre sustratos como cátodos carbonosos o cargadas sobre membranas y resinas).

En donde la formación de $\text{HO}^\bullet$ se genera por la reacción entre el H_2O_2 en solución acuosa y la especie de hierro fijada en la superficie. No obstante, la pérdida de sitios activos y la falta de estabilidad en los ciclos de degradación consecutivos debido a la lixiviación del hierro y la solubilización gradual son inconvenientes potenciales (Krishnan et al., 2022; Rodríguez Peña M & Barrera Díaz C, 2020; Ye et al., 2019)

5.3 HRAP

Los estanques de algas de alta tasa (HRAP por sus siglas en inglés), es una tecnología empleada para el tratamiento de aguas residuales basadas en microalgas, la cual ha venido resaltando por su efectividad en la recuperación de recursos como la biomasa de algas, utilizada como fertilizante, alimento rico en proteínas o biocombustible, además de su capacidad para obtener efluentes de alta calidad. Los HRAP son reactores de conductos superficiales poco profundos en los que las microalgas y las bacterias crecen en simbiosis. En estos sistemas, la materia orgánica es degradada por bacterias heterótrofas, consumiendo el oxígeno proporcionado por la fotosíntesis de las microalgas, por consiguiente, no se necesita aireación (Matamoros et al., 2015). Se denomina de alta tasa ya que, presenta una mejora en la productividad de la biomasa y en la capacidad de tratamiento de las aguas residuales, en comparación con diferentes sistemas.

5.3.1 Chlorella

Parachlorella, o también conocida como *Chlorella*, es una especie de alga verde microscópica, perteneciente al filo *Chlorophyta* y a la familia *Chlorellaceae*, esta pertenece a un género de microalga verde unicelular, la cual ha despertado un gran interés científico y comercial, y ha sido empleada para la eliminación de diferentes microcontaminantes en aguas residuales (Gury & Gury, 2021; Richmond & Hu, 2013; A. K. Sharma et al., 2019). Asimismo, es utilizada como bioindicador de contaminación debido a su nivel de sensibilidad al estrés oxidativo (Špoljarić et al., 2018). Además, esta microalga posee una resistencia a altas temperatura, un crecimiento apresurado y se desarrolla en condiciones autotróficas, hetetróficas y mixotróficas (A. K. Sharma et al., 2019). Igualmente, la *Parachlorellai kessleri* se caracteriza por tener un alto nivel de biomasa, lípidos y almidón (Ota et al., 2016).

Por lo anterior, las cepas de *Chlorella* están atrayendo un interés formidable en la comunidad científica, industrial e inversionista. Así mismo, dado a su valor proteico y a ingredientes bioactivos esta alga es un gran atractivo para la industria de alimentos, combustibles y productos farmacéuticos (A. K. Sharma et al., 2019). La capacidad de *Chlorella* para absorber y asimilar rápidamente dióxido de carbono, nutrientes,

desechos y sintetizar grandes cantidades de lípidos también la convierte en una gran candidata para la generación de biocombustibles y la biorremediación de fuentes hídricas (Richmond & Hu, 2013).

5.3.2 *Scenedesmus*

Scenedesmus es una microalga compuesta de células alineadas y suelen tener dos o cuatro células, sin embargo, pueden llegar a poseer 8, 16 o rara vez 32 células y en determinadas ocasiones son unicelulares. Se encuentra principalmente en ríos, estanques y lagos de agua dulce siendo un importante productor primario y fuente de alimento para los niveles tróficos superiores (Meyen, 2022). Asimismo, este tipo de microalga es un bioindicador común de cambios físicos y químicos en las condiciones ambientales. El género se usa comúnmente para detectar la presencia de nutrientes o toxinas resultantes de aportes antropogénicos a los sistemas acuáticos (Meyen, 2022).

El cultivo de *Scenedesmus* en aguas residuales ricas en nutrientes puede mejorar la producción de biomasa, modular el metabolismo de lípidos, carbohidratos y remediar las aguas residuales de una forma sostenible al eliminar diferentes compuestos orgánicos, por lo que, ha sido empleada en diferentes estudios para la eliminación de fármacos (Escapa et al., 2016; Gojkovic et al., 2019). Sin embargo, los sistemas de algas económicamente viables que combinan la producción de biocombustibles con el tratamiento de aguas residuales a gran escala todavía están limitados por la baja productividad de la biomasa de algas y los altos costos operativos de producción. (Escapa et al., 2016; Gojkovic et al., 2019; Msanne et al., 2020)

5.3.3 *Closterium*

La *Closterium* es una especie de microalga de la familia de las *Closteriaceae* las cuales tienen formas alargada y algunas poseen forma de luna (Nitzsch, 2021; Schoch, 2020). Esta especie es más común en lagos y estanques ácidos y oligotróficos. Sin embargo, algunas especies también habitan ambientes alcalinos y eutróficos, en ciertas ocasiones una gran floración de estas puede ser un indicador de aguas eutróficas (Nitzsch, 2021). El genoma de esta especie es el más parecido al de las plantas que existen en la tierra por lo que se suele emplear en investigaciones de reproducción sexual (Nitzsch, 2021; Schoch, 2020; Sekimoto et al., 2012).

Diferentes estudios han encontrado que estas algas pueden ser sensibles a diferentes contaminantes lo que permite evaluar la toxicidad, siendo utilizada en bioensayos para la detección de sustancias peligrosas en medios acuáticos, logrando así medir el rango de amenaza de los contaminantes. (Sathasivam et al., 2016; Sekimoto et al., 2012).

5.4 Mecanismos de eliminación de los compuestos farmacéuticos

Existen diferentes métodos para eliminar los compuestos farmacéuticos, según Gómez & Florez (2020), las algas poseen tres mecanismos principales que son la degradación, metabolización o acumulación, estos pueden variar de acuerdo con el tipo de alga y compuesto. A continuación, se presentan algunos de estos mecanismos.

5.4.1 Fotodegradación

La fotodegradación como su nombre lo indica es la degradación de las moléculas, causada por la absorción de fotones, especialmente en las longitudes de onda de la luz solar, como la luz ultravioleta, la radiación infrarroja y la luz visible. En este proceso se incluye la fotodisociación, que incluye la ruptura de moléculas en partículas más pequeñas por los fotones, cambiando su estructura de forma irreversible (Yusof & Ahmad, 2011). En ciertas circunstancias, las moléculas se descomponen en dos procesos conocidos como fotólisis directa y fotólisis indirecta, en ambas se puede observar la ruptura de microcontaminantes (Y. Wang et al.,

2017). En la directa, la degradación ocurre cuando los compuestos absorben los protones y se degradan. En cambio, en la indirecta los químicos sensibles a luz absorben la radiación y reaccionan a sus componentes que les permite alcanzar un estado de excitación que contribuye a su degradación (Wang et al., 2017).

5.4.2 Biodegradación

Este tipo de degradación está fuertemente ligada a la degradación química que realizan diferentes microorganismos como bacterias, hongos, algas y otros organismos, los cuales producen diferentes enzimas que son capaces de reaccionar con polímeros naturales y sintéticos (Yusof & Ahmad, 2011). La mineralización de compuestos orgánicos en condiciones aeróbicas produce dióxido de carbono y agua, y en condiciones anaeróbicas, metano y dióxido de carbono (Salazar-Sánchez et al., 2019).

En la biodegradación se presentan dos procesos los cuales son la degradación intracelular y la extracelular. En la primera los compuestos farmacéuticos se degradan en enlaces moleculares sencillos, mediante carbonización, hidrogenación, oxidación entre otros métodos (J.-Q. Xiong et al., 2016). Por otro lado, la degradación extracelular sigue un mismo patrón, degradando los compuestos a moléculas más sencillas. En este proceso las algas liberan diferentes sustancias poliméricas, estas están compuestas de enzimas, polisacáridos, proteínas y sustitutos, formando una capa a su alrededor, para así capturar las sustancias que hay a su alrededor para después digerirlas, y así ayudar en la detoxificación del medio (J.-Q. Xiong et al., 2016).

5.4.3 Sorción

La sorción es un proceso de separación en donde las moléculas se encuentra en un fluido, ya sea líquido o gas, y se unen a la superficie de un material sólido llamado sorbente o se incorporan en una sustancia que se encuentra en otro estado de la materia (Crini & Badot, 2011). La sorción permite remover o disminuir diferentes tipos de contaminantes, como moléculas, metales ionizantes, entre otros compuestos, por lo que es ampliamente utilizada en el tratamiento de aguas residuales y en las técnicas de separación, recuperación y purificación de líquidos y gases en los campos de la química, la industria farmacéutica y en aplicaciones ambientales. Asimismo, en el tratamiento de aguas residuales, la sorción es una técnica utilizada para eliminar partículas orgánicas resistentes a la biodegradación (Crini & Badot, 2011).

Además, varios contaminantes se encuentran en el ciclo del agua y su tratamiento es de especial importancia, ya que algunos de estos compuestos biodegradables persisten en el medio ambiente representando una amenaza para la biota por su naturaleza tóxica (Richmond & Hu, 2013). En la actualidad, los métodos que se han utilizado para eliminar contaminantes en ambientes acuáticos se enfocan en las microalgas las cuales han desarrollado un amplio espectro de mecanismos de absorción (extracelular) y adsorción (intracelular) para hacer frente a la toxicidad de contaminantes (Richmond & Hu, 2013).

5.4.3.1 Absorción

La absorción es un proceso que se da en la superficie de las células y depende de la concentración de la sustancia en la biota. En biología, es el proceso de tomar o asimilar sustancias en la célula o en los tejidos mediante un proceso de difusión u adsorción osmótica (Richmond & Hu, 2013). Además, la absorción es un mecanismo celular para remover contaminantes, se ha evidenciado que la *Chlorella* realiza este proceso, aunque su afectividad es menor que en la adsorción (Richmond & Hu, 2013), puesto que las células de las algas podrían absorberse química o físicamente sobre soportes sólidos.

5.4.3.2 Adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa, este fenómeno se da por medio de sorción de gases o solutos por superficies sólidas o líquidas. La adsorción en la superficie sólida consta en que las moléculas

o átomos de la superficie sólida poseen energía superficial residual debido a fuerzas desequilibradas. Cuando algunas sustancias chocan con la superficie sólida, son atraídas por estas fuerzas desequilibradas y permanecen en la superficie sólida. Según las diferentes fuerzas de adsorción, este proceso se puede dividir en dos categorías: adsorción física y adsorción química. La adsorción física se produce por la interacción del adsorbato y la superficie del adsorbente por medio de fuerzas de Van der Waals, además esta adsorción se lleva a cabo generalmente a baja temperatura y con una tasa de adsorción rápida, para el caso de la adsorción química la unión entre adsorbato y el adsorbente es fuerte, por lo consiguiente, es más difícil de revertir y se requiere más energía para eliminar las moléculas adsorbidas que en caso de la adsorción física (X. Li et al., 2018).

6. OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar a escala de laboratorio un tratamiento acoplado que combina un sistema microalgal con un proceso electro-oxidación a pH circumneutral para la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el efluente de la PTAR Cañaveralejo de la ciudad Santiago de Cali (Colombia).

6.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la eficiencia de eliminación, a escala de laboratorio, de los grupos antiepilépticos, hipolipemiantes, tranquilizantes, vasodilatadores, antiinflamatorios y analgésicos, mediante dos acoples tecnológicos mediante dos sistemas acoplados con el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral como pre o pos-tratamiento de un sistema microalgal.
- Evaluar la mejor configuración para la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el agua residual doméstica de la PTAR-Cañaveralejo, entre dos sistemas acoplados con el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral como pre o pos-tratamiento de un sistema microalgal.

7. METODOLOGÍA

7.1 Localización

Esta propuesta se realizó en Colombia, específicamente en el departamento del Valle del Cauca, en la ciudad de Cali. El agua residual se tomó del efluente de la PTAR de Cañaveralejo, localizada en Cali-Colombia, en las coordenadas 3°28'12"N 76°28'42"W, como se muestra en la ilustración 1.

La PTAR de Cañaveralejo trata el 82,7% del agua residual generada en la ciudad (Consejo Nacional de Política Económica y Social, 2016), con un caudal de 6,2 m³/s (L. Torres, 2019), su sistema está integrado por un tratamiento preliminar con rejillas gruesas y seis unidades de desarenación, un tratamiento primario avanzado compuesto por un proceso de fisicoquímico de coagulación-floculación y sedimentación empleando cloruro férrico como coagulante y el polímero FLOPAM AN945 como coadyuvante, posteriormente sedimentables (Jiménez-Bambague et al., 2020).

Ilustración 1. Vista satelital de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Cañaveralejo



Fuente: (Google Earth, 2021)

Ilustración 2. Universidad del Valle sede Meléndez



Fuente: (Google Earth, 2023)

El efluente de la PTAR-Cañaveralejo posee una concentración promedio de hierro total de 2,26 mg/L, que se origina como un residuo durante la etapa de mezcla rápida, proveniente del uso del cloruro férrico como coagulante. Esta concentración es significativa porque el hierro residual puede ser utilizado como un reactivo importante en los procesos basados en la reacción Fenton.

La experimentación se llevó a cabo en las instalaciones de la Universidad del Valle sede Meléndez (3°22'30"N 76°32'04"W), a una altitud de aproximadamente 984 m.s.n.m y una temperatura promedio de 26°C. Los laboratorios empleados se encuentran al interior de la Universidad, los cuales fueron: Laboratorio de Estudios Ambientales de la Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Fisiología Vegetal y Laboratorio de

Microbiología Industrial, estos dos últimos localizados en la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad del Valle, campus Meléndez.

7.2 Toma, transporte y almacenamiento de muestras

Se realizó un muestreo puntual donde se recolectó tres botellas plásticas de 1 gal a la salida de la PTAR de Cañaveralejo. Estas muestras fueron transportadas y almacenadas a 4°C hasta su posterior uso y análisis químico en los laboratorios de la Universidad del Valle sede Meléndez.

El laboratorio con el propósito de someterlas a un proceso de doble filtración utilizando dos tipos de filtros, el primero de fibra de vidrio y el segundo con membrana de celulosa de un tamaño de abertura de 1,5 μm y 0,45 μm respectivamente.

Posteriormente, las muestras fueron rotuladas y envasadas en termos de acero inoxidable, luego se almacenaron en una refrigeradora a temperatura constante de 4°C. Este procedimiento se realizó con el objetivo de preservar la integridad de las muestras hasta su envío al laboratorio DVGW-Technologiezentrum Wasser en Karlsruhe, Alemania, donde se someterían a un análisis fisicoquímico detallado.

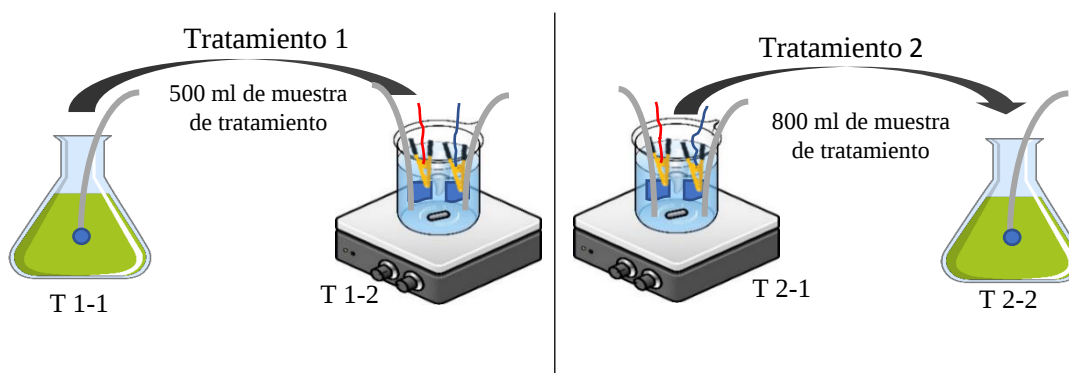
7.3 Preparación de cultivo del sistema microalgal

Previo al desarrollo de la experimentación fue necesario preparar el inóculo que fue aplicado en el sistema microalgal. Se utilizó un inóculo mixto de microalgas compuesto principalmente por *Scenedesmus*, *Chlorella*, *Closterium*, entre otros géneros, este inóculo estaba disponible en el laboratorio de Fisiología y Fisiología Vegetal de la Universidad del Valle, este inóculo se transfirió a un medio sólido a 1 L de medio BB estéril y se incubó por 2 semanas en una cámara ambiental SANYO de Referencia MLR-351, los parámetros de Temperatura: 26°C, Humedad Relativa: 80% e Irradiancia: 150 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$, con fotoperiodo de 12 h de luz y 12 h de oscuridad.

7.4 Unidades objeto de estudio.

El experimento exploratorio se realizó a escala de laboratorio y donde evaluó dos acoples: el tratamiento 1 con un sistema microalgal (T1-1) seguido de electro-oxidación (T1-2), y en el tratamiento 2 con electro-oxidación (T2-1) seguido del sistema microalgal (T2-2), en la ilustración 2 se puede observar las dos configuraciones.

Ilustración 3. Esquema/configuración de los acoples estudiados.



Fuente: elaboración propia.

7.4.1. Tratamiento 1 (sistema Microalgal seguido de Electro-oxidación)

7.4.1.1. T1-1: Pretratamiento con microalgas

El tratamiento con microalgas se realizó en un erlenmeyer de 1000 mL, en este se adiciona 800 mL de la muestra recolectada del efluente de la PTAR- C y 80 mL del inoculo mixto de microalgas, el cual contaba con una densidad celular inicial de $6,60 \times 10^6$ Cél/mL (Ilustración 3), del mismo modo se procedió a elaborar el blanco el cual estuvo conformado por un volumen de 500 mL de agua miliQ y 50 mL de inóculo mixto en un erlenmeyer de 1000 mL.

Ambos montajes fueron llevados a un cuarto ambiental con fotoperiodos de 12 horas luz y 12 horas oscuridad, una temperatura constante de 26°C y con irradiancia de $2,14 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$. Se empleó aireación continua mediante una bomba eléctrica con una velocidad de flujo de 1 L/min, acopladas a mangueras plásticas con piedras difusoras estériles y se optó por sellar las boquillas de los erlenmeyers con tapas de goma en evitar la contaminación de las unidades experimentales.

El tratamiento con las algas tuvo una duración de 7 días. Posteriormente, se tomó un volumen de 300 ml, 200 ml para el análisis de compuestos farmacéuticos y 100 ml para la medición de parámetros fisicoquímicos como la concentración de hierro total y hierro ferroso (necesarios para el tratamiento 1-2 con electro-oxidación a pH circumneutral), pH, oxígeno disuelto, conductividad, peróxido de hidrógeno, DQO, DQO filtrada y alcalinidad.

Ilustración 4. Inoculación de las unidades experimentales



Fuente: elaboración propia.

7.4.1.2. T 1-2: Pos-tratamiento con electro-oxidación a pH Circumneutral

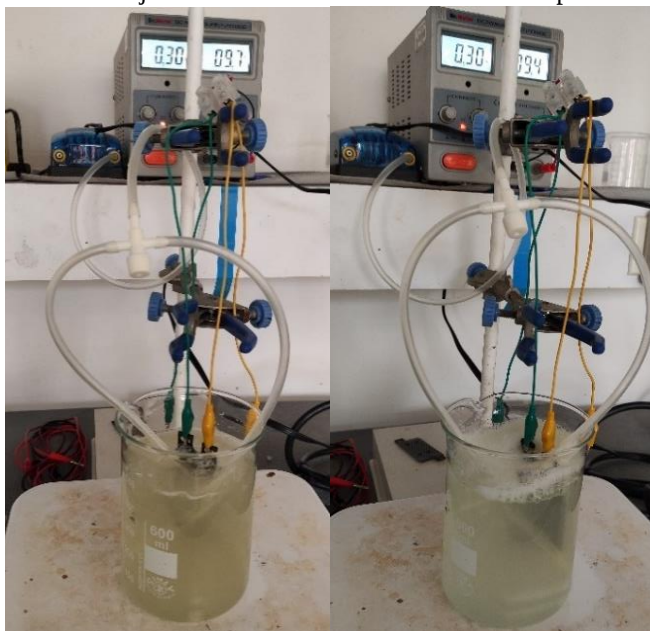
Una vez terminado el tratamiento con las microalgas se tomó 500 ml de la muestra para continuar con el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral que se llevó a cabo en un beaker de 1000 mL. La configuración del reactor contó con 2 electrodos de película delgada de diamante dopado de boro (BDD) con dimensiones de 3x5 cm, el cátodo y ánodo tuvieron una separación de 3 mm. El sistema se conectó a una fuente regulada de alimentación variable (Dr. Meter DC HY3003D) que maneja corriente continua (0 – 30 V).

El experimento se lleva a cabo bajo condiciones de temperatura ambiente (25 ± 2 °C), con una agitación constante de 125 RPM a través de un agitador magnético y se empleó una aireación continua mediante una bomba a una velocidad de flujo de 1 L/min, mediante mangueras plásticas, para permitir la producción continua de H_2O_2 . Dado a que el efluente de la PTAR-Cañaveralejo contiene hierro residual del proceso de coagulación, con una concentración inicial de hierro total de 1,67 mg/L y para hierro ferroso (Fe^{+2}) de 0,38

mg/L, no se adicionó sales de hierro. Se empleó una intensidad de corriente de 0,3 A y un tiempo de electrolisis de 60 min, en la ilustración 4 se puede observar el montaje experimental.

A lo largo del proceso de electro-oxidación a pH circumneutral se midió cada 5 minutos la producción de peróxido de hidrógeno con tiras de ensayo 0,5 - 25 mg/l H₂O₂ MQuant™, MERCK y cada 20 minutos se realizó la medición de parámetros como pH, oxígeno disuelto y conductividad eléctrica. Una vez finalizado el experimento se determinaron otros parámetros fisicoquímicos entre ellos la DQO, DQO filtrada, hierro total, Fe⁺² y alcalinidad.

Ilustración 5. Montaje Tratamiento 1-2 electro-oxidación a pH circumneutral.



Fuente: Propia.

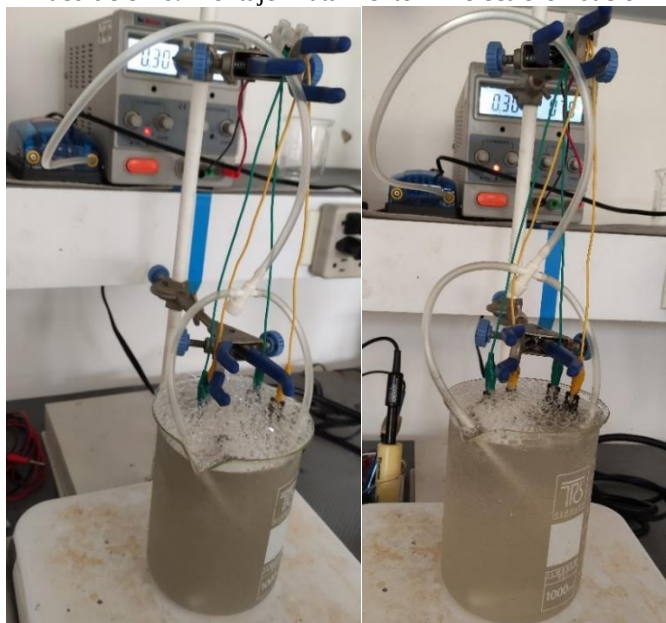
7.4.2. Tratamiento 2 (Electro-oxidación a pH circumneutral seguido de sistema microalgal)

7.4.2.1. T 2-1: Pre-tratamiento con electro-oxidación a pH Circumneutral

Para esta segunda configuración el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral se llevó a cabo en un beaker de 1000 mL con la muestra tomada en el efluente de la PTAR-Cañavalejo. La configuración del reactor contó con 4 electrodos de película delgada de diamante dopado de boro (BDD) con dimensiones de 3x5 cm, los cátodos y ánodos tuvieron una separación de 3 mm. El sistema se conectó a una fuente regulada de alimentación variable (Dr. Meter DC HY3003D) que maneja corriente continua (0 – 30 V).

El experimento se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de temperatura, agitación y aeración que el tratamiento 1-2, asimismo se realizaron las mismas mediciones de los parámetros fisicoquímicos mencionados para la primera configuración con electro-oxidación. Dado a que el efluente de PTAR-C contiene hierro residual del proceso de coagulación, con una concentración inicial de hierro total de 2,91 mg/L y para hierro ferroso (Fe⁺²) de 0,85 mg/L, no fue necesaria la adición de sales de hierro. Se trabajó con una intensidad de corriente de 0,3 A y un tiempo de electrolisis de 60 min, en la ilustración 5 se puede observar el montaje experimental. Se tomó 300 ml del efluente tratado para el análisis de compuestos farmacéuticos y medición de parámetros fisicoquímicos.

Ilustración 6. Montaje Tratamiento 2-1 electro-oxidación



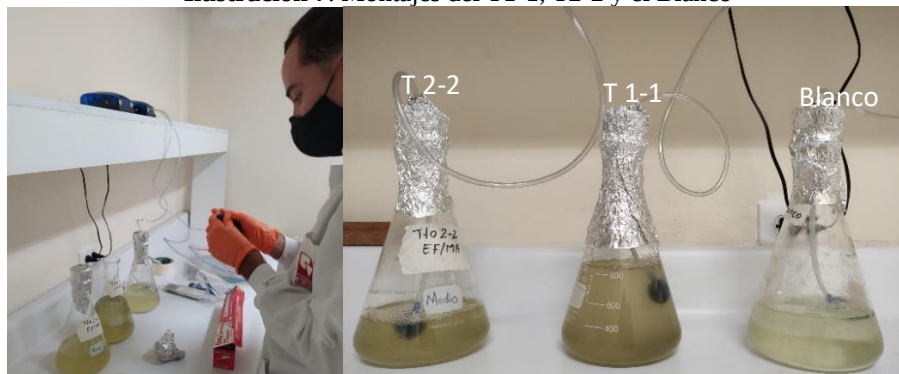
Fuente: Propia.

7.4.2.2. T 2-2: Pos-tratamiento en sistema microalgal

Posterior al tratamiento con electro-oxidación a pH circumneutral se tomó 500 ml de muestra y se adicionaron en un erlenmeyer de 1000 mL para continuar con el tratamiento con microalgas. A esta muestra se le agregó 50 mL del inoculo mixto de microalgas el cual contaba con una densidad celular inicial de $6,60 \times 10^6$ Cél/mL (Ilustración 3) y se tomó el mismo blanco elaborado en el T 1-1.

Este diseño experimental fue llevado a cabo junto con los otros dos montajes mencionados en el subtítulo 7.4.1.1. T 1-1 Microalgas al mismo cuarto ambiental con fotoperiodos de 12 horas luz y 12 horas oscuridad, una temperatura constante de 26°C y con irradiancia de $2,14 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$. Se empleó aireación continua mediante una bomba eléctrica con una velocidad de flujo de 1 L/min, acopladas a mangueras plásticas con piedras difusoras estériles y se optó por sellar las boquillas de los erlenmeyers con tapas de goma en evitar la contaminación de las unidades experimentales, los tres montajes se pueden observar en la ilustración 6. El tratamiento con las algas tuvo una duración de 7 días y al séptimo día se midieron los parámetros fisicoquímicos como la concentración de hierro total y hierro ferroso, pH, oxígeno disuelto, conductividad, peróxido de hidrógeno, DQO, DQO filtrada y alcalinidad.

Ilustración 7. Montajes del T1-1, T2-2 y el Blanco



Fuente: Propia

7.4.3. Conteo Celular

Se realizó el conteo celular con un microscopio óptico Olympus – BX40 con un objetivo de 40X (diámetro del campo visual de 0,45 mm), para determinar el crecimiento de las microalgas (número de células por mL) empleando la ecuación 4, este conteo se realizó cada día durante los 7 días de tratamiento.

$$C = N * 10^4 * Dil$$

Ecuación 4. Recuento Celular

Donde:

C= Número de células/mL

N= Promedio de células presentes en 1 mm²

10⁴= Factor de corrección para pasar de mm² a mL

Dil = Factor de dilución

Al momento de realizar el conteo celular se llevó a cabo la clasificación de las microalgas que se encontraban en mayor cantidad, reconociendo tres morfologías pertenecientes a tres especies de microalgas las cuales fueron *Scenedesmus*, *Chlorella* y *Closterium* (Ilustración 7).

Ilustración 8. Especies de microalgas presentes en el inoculo mixto.



Fuente: elaboración propia.

7.5 Variable respuesta

Para este estudio se tuvo como variables de respuesta la concentración de 22 compuestos farmacéuticos medidos en la entrada y salida del acople. Los compuestos farmacéuticos medidos se detallan en la siguiente Tabla 4:

Tabla 4. Compuestos farmacéuticos a medir.

Compuestos	Ácido clofibríco	Ácido fenofibríco	Bezafibrato	Carbamazepina
	Carbamazepina- Diol	Diazepam	Diclofenaco	Etofibrato
	Fenofibrato	Fenoprofeno	Gabapentina	Gemfibrozilo
	Ibuprofeno	Indometacina	Ketoprofeno	Lamotrigina
	Naproxeno	Oxazepam	Paracetamol	Pentoxifilina
	Primidona	Venlafaxina		

Fuente: elaboración propia.

Además, se midieron parámetros independientes para el seguimiento antes y después de cada tratamiento tales como: el pH con el método Standard Methods 4500-H; NTC 3651, oxígeno disuelto con el método

Standard Methods 4500-O, conductividad, Demanda Química de Oxígeno (DQO) y DQO filtrada con el método Standard Methods 5220; NTC-2639, peróxido con método colorimétrico con tiras de ensayo 0,5 - 25 mg/l H₂O₂ MQuant™, MERCK, hierro total y hierro ferroso con el método Hanna instruments: HI3834-0 (log 525 nm) y alcalinidad con el método Standard Methods 2320; NTC 4803.

7.6 Determinación de compuestos farmacéuticos

Se obtuvieron 2 muestras a finalizar el proceso biológico y 2 muestras después del proceso de electro-oxidación, además de la muestra inicial del efluente de la PTAR-Cañavalejo. Todas las muestras pasaron por un proceso de doble filtración en filtros de fibra de vidrio marca Whatman 934-AH y membranas de celulosa de 0,45 µm. Posteriormente, se envasaron en termos de acero inoxidable como se puede observar en la ilustración 8, para su análisis en el laboratorio TZW de Karlsruhe (Alemania), mediante los procesos de extracción en fase sólida y cromatografía líquida con espectrometría de masas. (HPLC/MS-MS).

Ilustración 9. Empacado de las muestras



Fuente: Propia

El análisis de compuestos farmacéuticos comenzó con el proceso de extracción en fase sólida, en el cual se acidifico 20 mL a un pH de 3 unidades 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 fue 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 inyecta una alícuota de 60 µL dentro del sistema HPLC/MS-MS, el cual consiste en un cromatógrafo líquido 1260 Infinito 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 (100 mm 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 es ajustado 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 se realizó en modo negativo o positivo, dependiendo de las propiedades del analito. Los límites de cuantificación varían entre 0.100 y 0.050 µg/L, según el grado de contaminación de la muestra.

La eficiencia de eliminación de los tratamientos 1 y 2 se midió teniendo en cuenta las concentraciones de compuestos farmacéuticos en la entrada y salida de cada tratamiento, además de la eficiencia global del sistema acoplado.

$$\varepsilon = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100$$

Ecuación 5. Eficiencia

Donde

ε : Eficiencia de eliminación de un compuesto farmacéutico

C_i : Concentración a la entrada de un tratamiento

C_e : Concentración a la salida de un tratamiento

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Funcionamiento General de los acoples

La Tabla 5, presenta el comportamiento de los acoples tecnológicos evaluados para los parámetros in situ.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos medidos al finalizar cada tratamiento de los acoples.

Parámetros	Unidades	Efluente PTAR-C	Tratamiento 1-1 (MA)	Tratamiento 1-2 (EF)	Tratamiento 2-1 (EF)	Tratamiento 2-2 (MA)
pH	Unidades	7,09	7,86	8,60	8,33	7,33
Oxígeno Disuelto	mg/L	0,90	4,38	6,83	8,50	2,02
Conductividad	μs/cm	469,00	628,40	607,40	612,20	641,70
Hierro total	mg/L	2,91	1,67	1,35	2,67	1,27
Fe ²⁺	mg/L	0,85	0,38	0,24	0,31	0,13
Fe ³⁺	mg/L	2,06	1,29	1,11	2,36	1,14
DQO	mg O ₂ /L	298,90	223,59	110,62	247,80	226,28
Alcalinidad Fenolftaleína	mg CaCO ₃ /L	0,00	0,00	8,80	0,00	0,00
Alcalinidad total	mg CaCO ₃ /L	187,00	127,16	105,60	165,00	112,64
H ₂ O ₂	mg/L	0,00	0,00	2,00	2,00	0,00

MA= Microalgas

EF= Electro-oxidación

Fuente: elaboración propia.

8.1.1 pH y Alcalinidad

Los experimentos se trabajaron con un pH cercano a la neutralidad, debido a que, el efluente de la PTAR-Cañaveralejo presentó un pH de 7,09 unidades (Tabla 5). Dentro de los procesos de electro-oxidación, se incluye el electro-Fenton, basado en la reacción de Fenton. Este proceso requiere de un pH óptimo entre 2,8 a 3,5 unidades, dado que en condiciones alcalinas existe el riesgo de que los hidróxidos férricos puedan precipitar, lo que resultaría en una disminución de la eficiencia de oxidación. Para ello se deben emplear reactivos que acidifique el medio, puesto que una de las principales preocupaciones de las reacciones de electro-oxidación es su baja tolerancia a las variaciones de pH. Sin embargo, realizar este cambio en el pH no sería económicamente viable, dado a la gran cantidad de reactivos necesarios para acidificar y posteriormente neutralizar el efluente, por lo que se debe realizar la adición de agentes quelantes solubles con actividad fotocatalítica, que pueden formar complejos de hierro estables incluso en condiciones alcalinas (Jiménez-Bambague et al., 2023).

Considerando que el efluente contaba con una concentración de hierro residual, y ante la presencia de sustancias húmicas en las aguas residuales, las cuales pueden actuar como agentes quelantes, es posible que el proceso de electro-oxidación haya ocurrido bajo las condiciones de pH evaluadas. En un estudio realizado por Jiménez-Bambague et al., (2023) con foto-fenton y electro-fenton alcanzaron eficiencias de eliminación del 53,3% y 99,9% con un pH que osciló entre 6,98 y 7,63 unidades, igualmente Oturan, (2021) mediante una revisión bibliográfica notó que el proceso de electro-oxidación se puede aplicar en un rango de pH de 3 a 11 unidades sin una pérdida significativa en la eficiencia de oxidación, condiciones de pH similares a las del presente estudio. Asimismo, el rango óptimo de pH para favorecer la actividad algal se encuentra entre 7 a 9 unidades (Beltrán-Rocha et al., 2017; J. Wang et al., 2023).

En la Tabla 5 se puede observar que en los dos acoples aumento el pH respecto a la condición inicial del efluente de la PTAR-Cañaveralejo, en donde el pH de este es cercano a neutro con un valor de 7,09 unidades

y aumentan entre 1,03 a 1,21 veces el pH en los diferentes tratamientos, este comportamiento se da en el tratamiento con las microalgas, debido a la captación de nutrientes y fijación fotosintética de CO₂, esta última consiste en disociar el CO₂ disuelto en el medio, el cual le proporciona el carbono necesario para el crecimiento de las microalgas, lo que disminuye la concentración de CO₂ en el medio y así dar lugar a un ligero aumento del pH (Beltrán-Rocha et al., 2017), sin embargo, también se puede presentar un disminución en la alcalinidad dado al consumo de carbonatos y bicarbonatos por las microalgas durante su crecimiento, como fuente de alimento o para reacciones celulares (García-Galán et al., 2018).

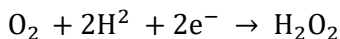
Después de la electro-oxidación el pH se elevó hasta un valor de 8,3 y 8,6 unidades en el T1-2 y T2-1 respectivamente, lo cual puede estar asociado a la liberación de iones OH⁻ de la reacción del H₂O₂ y Fe²⁺, que posiblemente no reaccionaron con los contaminantes presentes en la muestra (Beltrán-Rocha et al., 2017; Miranda Mosquera et al., 2022; J. Wang et al., 2023). Es de resaltar que los valores de pH obtenidos en el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral se encuentran entre los rangos de 4 a 9 unidades sugeridos por algunos autores para alcanzar altas eficiencias de eliminación de los compuestos a evaluar (Cruz del Álamo et al., 2021; Özcan et al., 2008).

Respecto al comportamiento de la alcalinidad, se observa una relación entre el pH de 8,6 unidades y la alcalinidad a la fenolftaleína de 8,80 mgCaCO₃/L en el tratamiento 1-2, de acuerdo con Chacón, en el (2017) pH superiores a 8,3 unidades permiten realizar la medición de alcalinidad a la fenolftaleína, la cual brinda información sobre las especies de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos presentes en el medio, esta alcalinidad puede relacionarse con la posible la presencia de los iones OH⁻ producidos en el cátodo como resultado de la óxido-reducción del agua.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos para este parámetro en ambos acoples, es posible inferir que ambos alcanzan condiciones ideales para cada uno de sus tratamientos, pues al encontrarse en un rango entre 7 y 9 unidades, se inferir que la actividad algal se encuentra favorecida puesto que es el rango óptimo de pH para este tipo de organismos (Beltrán-Rocha et al., 2017; J. Wang et al., 2023), de igual manera el proceso de electro-oxidación no se vería afectado de manera negativa entre este rango de pH, gracias a los agentes quelantes presentes en el medio. Además, el efluente obtenido por ambos acoples no afectaría en términos de pH al receptor natural, es por ello que ambas configuraciones serían una buena opción para el tratamiento del agua residual de la PTAR-Cañaveralejo, en términos de pH y alcalinidad.

8.1.2 Oxígeno disuelto y H₂O₂

En la tabla 5, el oxígeno disuelto en los diferentes tratamientos aumentó, asociado a la alimentación constante de aire por medio de las bombas eléctricas empleadas. Este parámetro es importante para la formación de H₂O₂ en el proceso electro-oxidación a pH circumneutral (ecuación 6), e influye en la cantidad de OH⁻ presentes en la muestra (ver ecuación 1), los cuales se encargan de oxidar los contaminantes (Y. Wang et al., 2017). De acuerdo con los resultados de la tabla 5, se evidencia una mayor concentración de oxígeno disuelto de 6,83 y 8,50 mg/L en los T 1-2 y T 2-2, respectivamente, posiblemente porque se dio lugar a una saturación de este en el medio, aun cuando se daba una reducción del oxígeno disuelto a H₂O₂.



Ecuación 6

Del mismo modo en la configuración de las microalgas se alcanzó una concentración de oxígeno disuelto en el T 1-1 de 4,38 mg/L, este aumento respecto a la concentración inicial del efluente de la PTAR-Cañaveralejo se da debido a la actividad fotosintética de las microalgas. Este valor de oxígeno disuelto se mantuvo por debajo de valores inhibitorios para las microalgas (< 25 mg/L) (Rodero et al., 2018). Sin embargo, para el T 2-2 se presentó una disminución de oxígeno disuelto en el medio alcanzando una concentración de 2,02 mg/L, posiblemente en el proceso de electro-oxidación pudo haber un consumo del

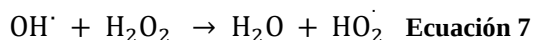
oxígeno disuelto asociado a la producción de peróxido de hidrógeno (ecuación 6), no obstante se observa que en el sistema algal la concentración de oxígeno disuelto es relativamente baja, esto puede estar relacionado a un error en la medición, considerando que se tomó un solo dato para cada muestra por lo cual no fue posible verificar esta condición. También pudo estar asociado a una baja actividad fotosintética dada a la hora que se tomó la muestra (3-4 pm), lo cual también pudo ocasionar una disminución en el pH.

8.1.3 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica acelera la transferencia de electrones en el medio, por lo que beneficia los procesos de electro-oxidación (Miranda Mosquera et al., 2022). Es por ello que se hace necesario emplear un electrolito de soporte, los más utilizados son el sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el cloruro de sodio (NaCl) especialmente en las soluciones con poca conductividad eléctrica, sin embargo, en el tratamiento de aguas residuales, no se considera necesario emplear estos electrolitos para aumentar la eficiencia del tratamiento puesto que generalmente las aguas residuales presentan la conductividad suficiente para el movimiento de electrones, lo cual el empleo de estos electrolitos solo generarían un costo adicional (Jiang & Zhang, 2007; Nidheesh & Gandhimathi, 2012).

Por lo anterior y dada a la concentración inicial de la conductividad eléctrica ($469 \mu\text{S}/\text{cm}$) del efluente de la PTAR- Cañaveralejo fue suficiente para el movimiento de electrones, por lo cual no se consideró necesario emplear un electrolito de soporte. De acuerdo con un estudio realizado por Echeverri S, (2011), el efluente de la PTAR-Cañaveralejo se caracteriza por tener una buena conductividad dada a la presencia de iones como el sodio (Na^+), el magnesio (Mg^{+2}) y el calcio (Ca^{+2}). A pesar de que existen diversos estudios que reportan el uso de electrolitos para beneficiar el proceso de electro-oxidación, también existen otros que no consideran necesario el empleo de estos, a causa de que algunos autores al agregar NaCl presentan una disminución en la tasa de eliminación de la DQO por los estados de oxidación más altos de las especies de cloro electrogeneradas que conducen a cloritos, cloratos y posiblemente percloratos. Estos compuestos inorgánicos no son efectivos en la oxidación de compuestos orgánicos y pueden conducir a una baja concentración superficial de radicales hidroxilos ($\text{OH}^\cdot$) disponibles para la oxidación orgánica (Aquino et al., 2011).

El comportamiento de este parámetro al finalizar cada reacción con electro-oxidación a pH circumneutral fue mayor que del efluente de la PTAR-Cañaveralejo alcanzando valores de 607 y $612 \mu\text{S}/\text{cm}$ para el tratamiento 1-2 y 2-2 respectivamente, los cual posiblemente se asocia a un aumento en la concentración de las especies iónicas (Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , $\text{OH}_2^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , Fe^{2+} y Fe^3) presentes en el agua residual como generadas en la reacción electro-oxidación, por ejemplo Fe^{2+} , Fe^3 , Na^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} son especies presentes en efluente de las PTAR-Cañaveralejo (Echeverri Sánchez, 2011; Jiménez-Bambague et al., 2023), $\text{OH}_2^\cdot$ y $\text{OH}^\cdot$ son especies electrogeneradas por el proceso electro-oxidación (ver ecuación 1 y 7), de acuerdo con Ganzenko et al., (2020) y Sirés et al., (2007), el nitrógeno orgánico presente en las aguas residuales tiende a ser eliminado y liberado por la mineralización de compuestos orgánicos en forma de NO_2^- , NO_3^- y NH_4^+ . La presencia de estos y otros compuestos inorgánicos contribuye directamente a un aumento en la conductividad de las aguas residuales (Vidal et al., 2016).



Khatri et al., (2018) descubrieron que al variar la conductividad eléctrica entre 125 a $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ no se observó un efecto significativo en la remoción de contaminantes mediante un proceso de electro-oxidación, lo cual nos hace inferir que la adición de electrolitos de soporte al agua residual evaluada no incrementaría la eficiencia de remoción de los compuestos farmacéuticos.

En el caso de los tratamientos con las microalgas se presentó las mayores concentraciones de conductividad eléctrica de 628 (T 1-1) y $612 \mu\text{S}/\text{cm}$ (T 2-2), según Brito et al., (2013) el aumento de la conductividad en un cultivo de microalgas se encuentra relacionado con el crecimiento de la densidad poblacional del mismo,

ya que estas pueden acumular y metabolizar sales minerales, las cuales se encuentran compuestas por iones de cloruros, sulfatos y carbonatos, entre otros; lo que aumenta su conductividad eléctrica a medida que crecen, como se mencionó en la metodología el inóculo empleado en el tratamiento no era puro y fue extraído de una lago del cual las microalgas pudieron extraer y acumular estas sales minerales. Asimismo, la acumulación de estos iones en la estructura celular de las microalgas es un mecanismo de adaptación a ambientes con alta salinidad o altos niveles de nutrientes (Fox & Zimba, 2018; Q. Li et al., 2022).

Otra de las posibles razones por las que se dio este aumento de la conductividad eléctrica en ambos tratamientos con las microalgas, se debió a la actividad fotosintética de las mismas, la cual dio lugar a la acumulación de especies iónicas como los OH^- , generando el aumento de este parámetro en la solución (Beltrán-Rocha et al., 2017).

8.1.4 Hierro total, ion ferroso Fe^{2+} e ion férrico Fe^{3+}

En el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral es importante emplear catalizadores, los cuales mejoran el desempeño del proceso y reducen el tiempo de electrolisis (Aquino et al., 2011; Miranda Mosquera et al., 2022). En este estudio se empleó como sustancia catalizadora el hierro residual del proceso de coagulación realizado en la PTAR-Cañaveralejo, el cual se encuentra presente en el efluente de la misma, con una concentración inicial de hierro total de 2,91 mg/L, 0,85 mg/L de Fe^{2+} y 2,06 mg/L de Fe^{3+} (Tabla 5), además se emplearon los electrodos dopados de diamante de boro (BDD en inglés), en vista de que el boro tiene una mayor afinidad por el hierro, lo que facilita la adsorción del Fe^{2+} en la superficie del electrodo, aumentando la eficiencia de la reacción y reduciendo la cantidad necesaria de hierro total, Fe^{2+} y Fe^{3+} para lograr una buena degradación (Aquino et al., 2011).

Como se puede observar en la tabla 5, en los tratamientos con electro-oxidación a pH circumneutral la concentración de estos tres parámetros disminuyen, para el hierro total se alcanza concentraciones de 1,35 y 2,67 mg/L después de los tratamientos T 1-2 y T 2-1 respectivamente. Con relación al ion ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}), se registró una disminución obteniendo concentraciones de 0,24 mg/L y 1,11 mg/L, respectivamente, después de la aplicación del tratamiento T 1-2 y para el T 2-1 las concentraciones fueron de 0,31 para el ion Fe^{2+} y 2,36 mg/L para el ion Fe^{3+} ; de acuerdo con Bounab et al., (2015) el hierro puede ser adsorbido por los electrodos BDD, los cuales tiene la capacidad de adsorbe diferentes iones y metales pesado presenten en el medio, lo cual puede afectar la eficiencia del proceso ya que los sitios activos en los electrodos podrían saturarse con estos iones y metales, reduciendo así su capacidad para absorber los radicales hidroxilos los cuales son necesarios para la eliminación de los compuestos farmacéuticos, es por ello que se hace necesario realizar un lavado a estos electrodos, igualmente, Jiménez-Bambague et al., (2023) identifico iones cloruro (Cl^-) que tenían una concentración promedio de 49,8 mg/L en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo, estos iones suelen reaccionar con Fe^{3+} y con los radicales $\text{OH}^\cdot$, en ese sentido, si el hierro en las aguas residuales formaba complejos con otras sustancias (por ejemplo: iones cloruro y sulfato) es posible que hubiera una menor cantidad de hierro disponible.

Otra de las razones por las que se pudo presentar reducción en el parámetro es debido a que se posee un pH superior a 8,30 unidades, generando posiblemente la precipitación de una pequeña concentración de Fe^{3+} (Krishnan et al., 2022; Miranda Mosquera et al., 2022). No obstante, como bien se mencionó anteriormente, la reacción de electro-oxidación con electrodos BDD, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con el hierro en estado de oxidación Fe^{2+} (ver ecuación 1), posteriormente se puede dar lugar a otras reacciones como la creación de nuevos iones ferrosos por la reducción de los iones férricos (Fe^{3+}) obtenidos como producto (anterior reacción) junto con un exceso de peróxido de hidrógeno, permitiendo que se presente la renovación de Fe^{2+} (ver ecuación 2), es por ello que el proceso puede darse a una baja cantidad de Fe^{2+} debido a que se regenera continuamente en el propio proceso (He & Zhou, 2017; Jiménez-Bambague et al., 2023; Olvera-Vargas et al., 2021).

Igualmente, en los tratamientos con las microalgas se evidencia un descenso en la concentración de hierro total de 1,67 y 1,27 mg/L para los tratamientos T 1-1 y T 2-2 respectivamente, asimismo para el ion ferroso (Fe^{2+}) y férrico (Fe^{3+}) se llegaron a concentraciones de 0,38 y 1,29 mg/L respectivamente para el T 1-1 y 0,13 y 1,14 mg/L respectivamente para el T 2-2 (tabla 5). De acuerdo con García-Galán et al., (2019) y Schwarz et al., (2017) durante el cultivo de las microalgas se presentan dos situaciones que dan lugar al declive de la concentración de hierro presente en el medio como ion férrico (Fe^{3+}) e ion ferroso (Fe^{2+}), la primera es que en un medio a pH circumneutral, la forma de iones férricos es termodinámicamente más estable y posee una solubilidad muy baja, generando que los iones férricos precipitan en forma de óxidos o hidróxidos insolubles.

Por el contrario, los iones ferrosos poseen una mayor solubilidad, pero estos iones son termodinámicamente inestables y se oxidan fácilmente a iones férricos dando lugar nuevamente a su precipitación. La segunda situación se debe a el empleo de hierro por parte de las microalgas, ya que este es un micronutriente esencial para el crecimiento de estos organismos y lo utilizan en la fotosíntesis, el consumo de nitrógeno, la síntesis de clorofila, la respiración y en las actividades celulares y metabólicas de las microalgas. En particular, el hierro juega un papel importante en el sistema de transporte de electrones y ayuda en la captación de luz y la fijación de carbono.

8.1.5 DQO

De acuerdo con la tabla 5 la DQO del efluente de la PTAR-Cañaveralejo fue de 298,90 mgO_2/L , esta concentración disminuye por el paso de cada tratamiento llegando a alcanzar concentraciones de 110,62 y 226,28 mgO_2/L en el acople del tratamiento 1 (microalgas y electro-oxidación) y tratamiento 2 (electro-oxidación y microalgas) respectivamente, las eficiencias de remoción para la DQO de manera global para cada acople fue del 63,0% para T-1 y del 24,3% para el T-2, esta reducción se pudo dar debido a la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el medio.

En los tratamientos con electro-oxidación se obtuvieron eficiencias (ecuación 5) de eliminación para la DQO del 51% para el tratamiento 1-2 y del 17% para el tratamiento 2-1. Por otro lado, se puede evidenciar bajas eficiencias (<30%) en la eliminación de la DQO para el tratamiento 2-1, lo cual puede estar relacionado al consumo del H_2O_2 por diferentes reacciones parasitarias, las cuales en el tratamiento 1-2 pudieron ser mitigadas por el pre-tratamiento con las microalgas. Otra opción pudo ser la interferencia en la medición de este parámetro por la electrogeneración de H_2O_2 en el medio, según Anotai et al., en el (2010) y Rangel et al. en él, (2022), cuanto mayor sea la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución, mayor será la concentración de DQO. Sin embargo, se presentaron bajas concentraciones H_2O_2 en los ensayos, no obstante, estas concentraciones pudieron estar en constante reacción con los compuestos presentes el agua residual de la PTAR-Cañaveralejo como carbonatos, bicarbonatos, cloruros, fosforo, sulfatos y sulfuros, generando esta interferencia en la medición de la DQO.

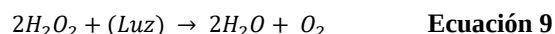
Para los tratamientos con las microalgas se obtuvieron bajas eficiencias de eliminación de DQO, en el tratamiento 1-1 y 2-2, con eficiencias del 25 y 9%, respectivamente, lo cual se presentó por la baja biomasa generada de las microalgas dando lugar a una baja eficiencia de eliminación por medio de mecanismo empleados por estos organismos como la adsorción, bioacumulación y biodegradación de los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el medio, ya que en un estudio realizado por Escapa et al., (2016) donde se evalúan tres cepas de microalgas, se demostró que la productividad de la biomasa es compatible con la eliminación de nutrientes de las aguas residuales, es decir, que a una mayor concentración de biomasa mayor será la eliminación de compuestos en la solución.

8.2 Comportamiento de parámetros fisicoquímicos durante el tiempo de electrolisis en el proceso de electro-oxidación

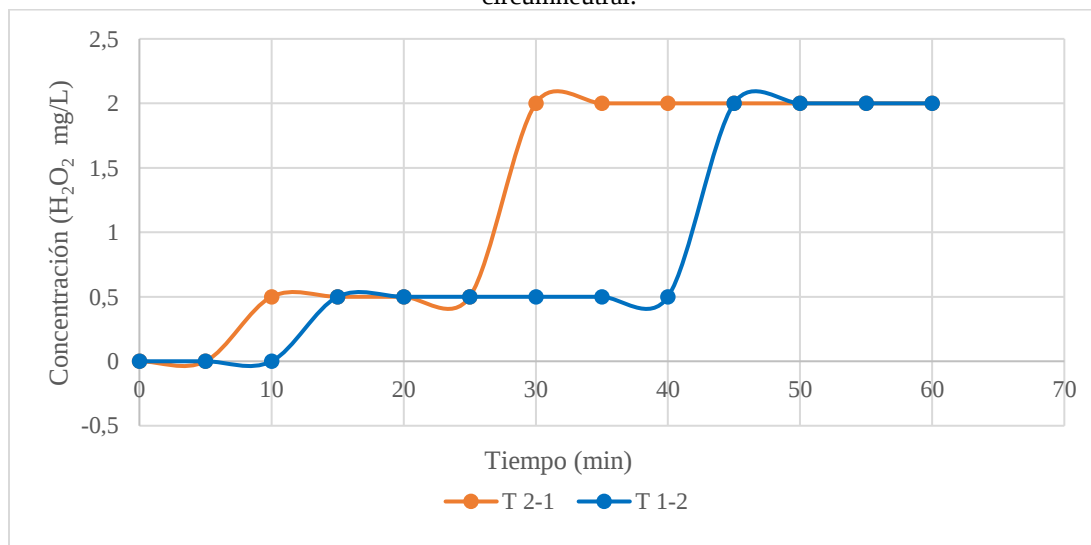
Durante el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral se realizó la medición de peróxido de hidrógeno, pH, oxígeno disuelto y conductividad eléctrica. La concentración del peróxido de hidrógeno

(H₂O₂) se midió cada 5 minutos durante el tiempo de electrolisis, los resultados se pueden apreciar en la gráfica 1. Por otra parte, los parámetros de oxígeno disuelto, pH y conductividad se midieron cada 20 minutos durante el tiempo de electrolisis. El comportamiento de estos parámetros para los tratamientos de electro-oxidación (T 1-2 y T 2-1) se puede apreciar en la gráfica 2, 3 y 4.

En la gráfica 1 se puede observar que la producción de H₂O₂ inicia con una concentración de 0,5 mg/L después de los 10 minutos de electrolisis para el tratamiento 2-1 y a los 15 minutos en el tratamiento 1-2. La concentración de H₂O₂ para ambos tratamientos se logra estabilizar durante unos minutos en una concentración mínima de 0,5mg/L, no obstante, se observó un aumento a través del tiempo alcanzando una concentración de 2 mg/L en el minuto 25 y el minuto 40 para el T 2-1 y T 1-2 respectivamente, y volviéndose a equilibrar la formación minuto 30 en el T 2-1 y minuto 45 para el T 1-2. Estas concentraciones constantes se deben a que se llega a un equilibrio entre la formación y el consumo H₂O₂. De acuerdo con diferentes estudios, la concentración de H₂O₂ aumenta durante la electrólisis hasta alcanzar un determinado valor, a partir del cual permanece aproximadamente constante (Miranda Mosquera et al., 2022; Moraleda et al., 2020). La degradación del peróxido de hidrógeno en el proceso electro-oxidación puede ocurrir debido a varias razones como la reducción del cátodo en agua y oxidación en el ánodo en oxígeno (Almomani & Baranova, 2013; Moraleda et al., 2020; Plakas et al., 2013).



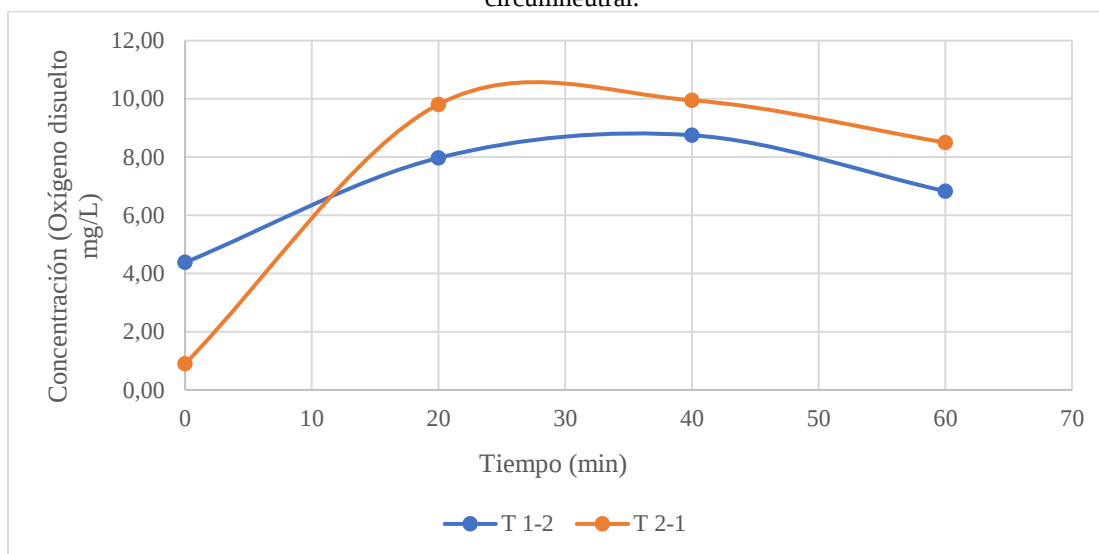
Gráfica 1. Comportamiento del peróxido de hidrógeno en el tiempo durante el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral.



Fuente: elaboración propia.

Es de resaltar que la medición del H₂O₂ al ser realizada con las tiras de ensayo 0,5 - 25 mg/l H₂O₂ MQuant™, MERCK), nos genera un mayor grado de inexactitud y poca precisión en el valor medido, sin embargo, es una estimación de la electrogeneración. El peróxido de hidrógeno guarda una gran relación con el oxígeno disuelto de forma inversa, es decir que hay un incremento en la concentración de H₂O₂ cuando el oxígeno disuelto disminuye después de los 40 minutos de electrolisis (gráfica 2), puesto a que el oxígeno se reduce en el cátodo y se da la máxima electrogeneración del peróxido de hidrógeno.

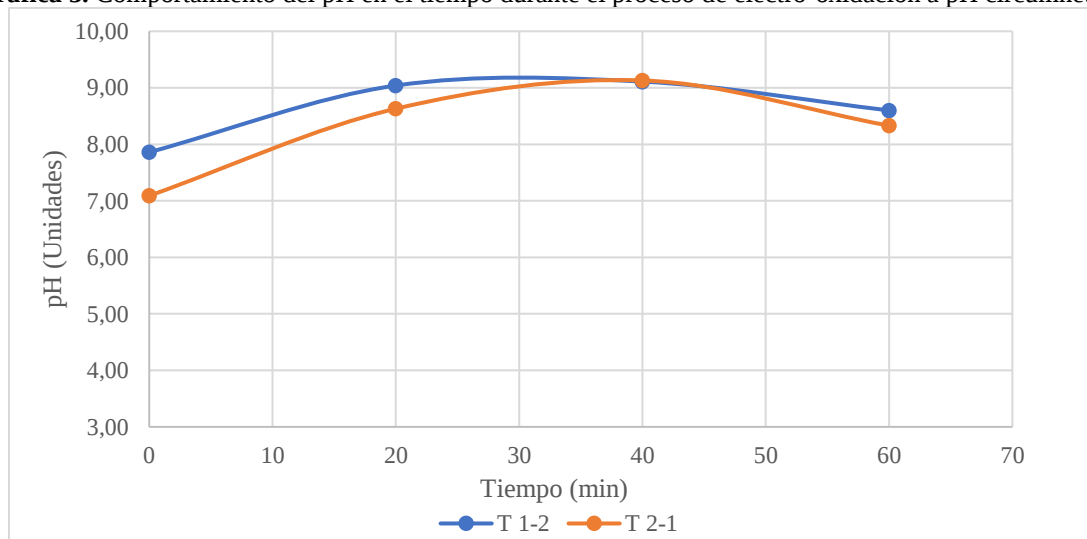
Gráfica 2. Comportamiento del oxígeno disuelto en el tiempo durante el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral.



Fuente: elaboración propia.

Durante el proceso de electrolisis podemos observar que el pH para ambos tratamientos alcanza un valor máximo aproximado de 9,10 unidades antes del minuto 40 (gráfica 3), posteriormente se da una disminución del pH después de alcanzar su máximo valor, lo cual se debió a una mayor concentración de H_2O_2 en la solución como se puede observar en la gráfica 1, Muñoz & Sanabria, (2015), demuestran en su estudio que los ácidos húmicos y fúlvicos se suelen caracterizar por ser agentes quelantes naturales, lo cuales poseen la propiedad de eliminar metales pesados y de regular el pH del medio en el que se encuentren presentes. De igual manera, en la gráfica 3 se logra evidenciar que la curva del T 1-2 presenta un pH mayor que el T 2-1, debido al pre-tratamiento con microalgas las cuales por medio de la fotosíntesis dan lugar a iones OH^- aumentando su concentración en la solución (Beltrán-Rocha et al., 2017).

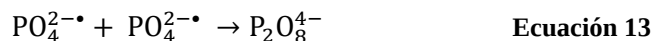
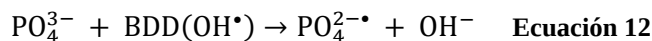
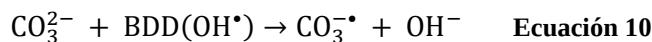
Gráfica 3. Comportamiento del pH en el tiempo durante el proceso de electro-oxidación a pH circumneutral.



Fuente: elaboración propia.

Jiménez-Bambague et al., (2023) reporta la presencia de iones CO_3^{2-} y PO_3^{4-} en concentraciones entre 99 a 153 $mgCaCO_3/L$ y 1,9 a 3,9 mg/L respectivamente en el agua residual de la PTAR-Cañavalejo, estos pueden reaccionar con $BDD(OH^\cdot)$ y dar lugar a la formación de aniones radicales $CO_3^{\cdot-}$, y $PO_4^{2-\cdot}$ (ver

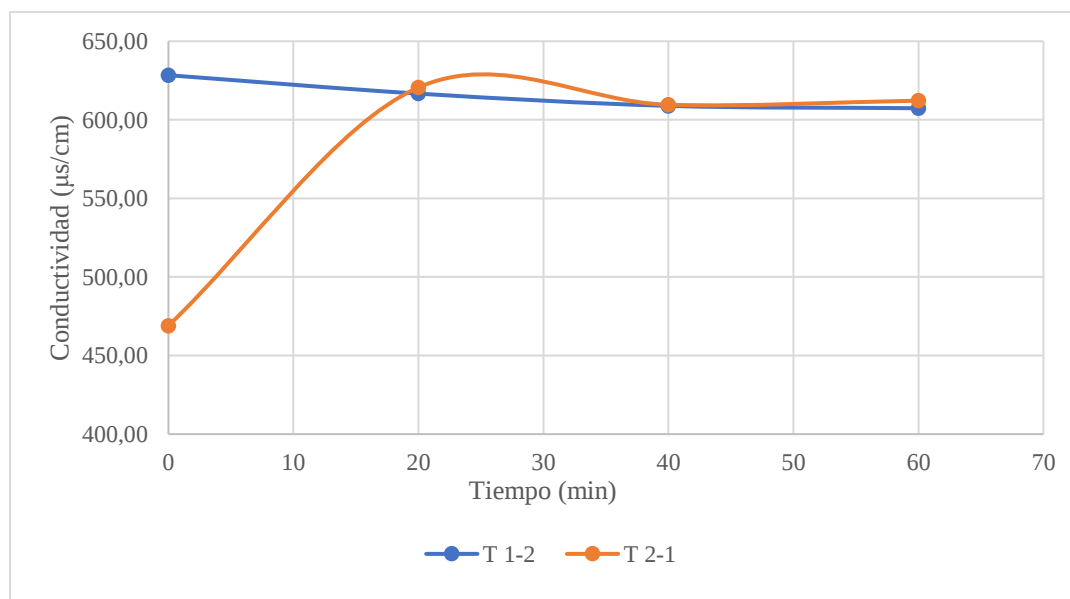
ecuación 10, 11, 12 y 13). Posteriormente, estos pueden reaccionar con otro anión de la misma especie, y generar oxidantes como percarbonato ($C_2O_6^{2-}$) y perfosfato ($P_2O_8^{4-}$), que también podría contribuir al aumento del pH en el medio, de acuerdo con que compuestos reaccione, como a la eliminación de contaminantes (Araújo et al., 2022; Carolina Espinoza et al., 2021).



Del mismo modo que los anteriores iones mencionados en el efluente se presenta el ion SO_4^{2-} el cual puede reaccionar con $BDD(\bullet OH)$, generando la formación del anión $SO_4^{\bullet-}$, que pueden reaccionar con otro anión de la misma especie, y generar oxidantes como el persulfato ($S_2O_8^{2-}$), según Araújo et al., (2022), los oxidantes que se derivan de los iones sulfato (ecuación 14 y 15) se distinguen por sus ventajas sobre el $OH^\bullet$, estas ventajas incluyen tiempos de vida más largos (30–40 μs frente a 1 μs), oxidante fuerte con potencial estable en valores de pH amplios y el grupo funcional O–O en $S_2O_8^{2-}$ siendo muy reactivo.



Gráfica 4. Comportamiento de la conductividad el tiempo durante el proceso de electro-oxidación a pH circunneutral.



Fuente: elaboración propia.

En la gráfica 4 se observa que el T 1-2 presenta inicialmente una mayor conductividad eléctrica respecto al T 2-1, debido al pre-tratamiento con microalgas puesto que con su actividad fotosintética contribuyen a la generación y acumulación iones OH^- en el medio, del mismo modo estas aportan sales minerales

compuestas por iones cloruros, sulfatos y carbonatos, acumuladas en su estructura u obtenidas de la metabolización lo que conlleva al aumento de este parámetro (Beltrán-Rocha et al., 2017).

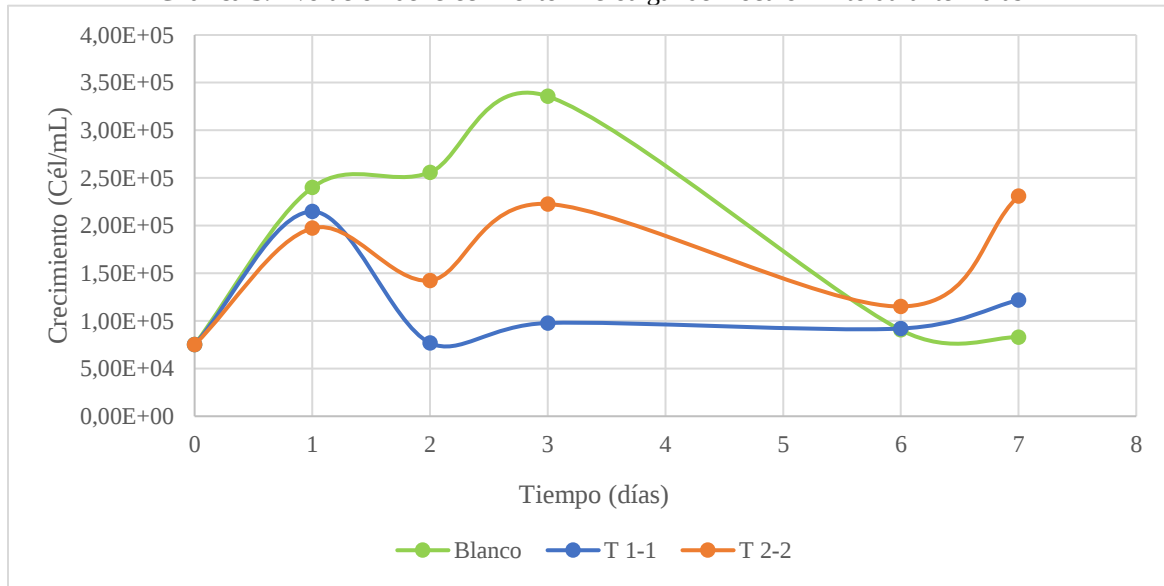
De acuerdo con la gráfica 4 en el T 2-1 se da un aumento de la conductividad eléctrica de 469,0 a 628,40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a los 20 minutos de electrolisis, debido a la presencia y producción de especies iónicas tales como Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , OH_2^+ , OH^+ , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , Fe^{2+} y Fe^3 , como bien se mencionó en el ítem 8.1.3 varias de estas especies iónicas se encontraban disueltas en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo y otras fueron generadas en el proceso de electrolisis, de acuerdo con las ecuaciones 1, 2 y 3. Otro de los factores que contribuyen a un aumento de este parámetro es el tiempo de electrólisis, pues un mayor tiempo permite una elevada generación de estas especies iónicas en la solución (Miranda Mosquera et al., 2022). Igualmente, autores como Bensalah et al., (2013) y Oturan, (2021) reportan que el aumento gradual de la conductividad durante el proceso electro-oxidación confirman la mineralización de la materia orgánica, especialmente la transformación del nitrógeno orgánico en nitrato, nitrito y amonio, aunque estos parámetros no se lograron medir por cuestiones técnicas y de presupuesto, se cree que esta mineralización y transformación del nitrógeno se pudo presentar en los ensayos.

8.3 Comportamiento del crecimiento microalgal.

Para los tratamientos con microalgas se realizó el conteo celular los primeros 3 y los 2 últimos días (1, 2, 3, 6 y 7) del montaje experimental, el día 4 y 5 no se realizó conteo celular debido al cierre de la universidad por ser fin de semana y por las medidas sanitarias a causa de la pandemia, con el fin de conocer el comportamiento del inoculo mixto sobre los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el medio (gráfica 5), en donde se hace una comparación entre los dos tratamientos con microalgas y un blanco. En esta se observa que a la tres graficas presentan un comportamiento similar, asimismo en los tres ensayos se evidencia un crecimiento exponencial en el primer día del tratamiento, sin embargo, los ensayos del T 1-1 y T 2-2 no llegan a superar el crecimiento celular del blanco, pues teniendo en cuenta el punto de máximo de crecimiento celular de cada ensayo, el blanco llego alcanzar una densidad de $3,3\text{E}^{+5}$ Cél/mL respecto a los tratamientos 1 y 2 que fueron de $2,23\text{E}^{+5}$ y $2,15\text{E}^{+5}$ Cél/mL respectivamente, lo cual plantea que la calidad del agua puede ocasionar un impacto sobre la actividad algal.

En los ensayos T 1-1 y T 2-2 se observa que en los dos primeros días se presenta una fase exponencial seguida inmediatamente de una fase de alarma relacionada a estados de estrés y torsión los cuales fueron inducidos por los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el medio, como los compuestos farmacéuticos presentes en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo, según Moro et al., 2014 y J. Q. Xiong et al., 2016, compuestos como ibuprofeno y carbamazepina pueden inducir respuesta de estrés en las microalgas, los cuales de acuerdo con sus concentraciones pueden llegar a ser nocivas y generar un daño crónico en la especie, además de poder generar un estrés oxidativo en estos organismos, que se da debido a un aumento en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) como los radicales OH^+ , radicales superóxido (O^-) y H_2O_2 . Estas especies además de producir un estrés oxidativo en las microalgas pueden ocasionar el daño de los orgánulos celulares junto con la inhibición de los fotosistemas, asimismo, el daño oxidativo también puede provocar el desmontaje del ficobilisoma y la inhibición de la traducción de proteínas, lo que resulta en la muerte celular (Castillo, 2020; Jiménez-Bambague et al., 2022).

Gráfica 5. Evolución del crecimiento microalgal de inoculo mixto durante 7 días



Fuente: elaboración propia.

Estos estados hacen que las microalgas reaccionen a un declive en su vitalidad, debido a la disminución de varias funciones fisiológicas, tales como el funcionamiento de la fotosíntesis, transporte y acumulación de metabolitos y/o absorción y translocación de iones. De acuerdo con Varela, (2010), si el estado de estrés genera una activación o un estímulo en la especie y se puede considerar como un elemento positivo para el desarrollo del organismo este tipo de estrés se le denomina eu-estrés, si, por el contrario, este estado le genera un daño irreparable a la especie se le conoce como dis-estrés.

En este caso se logra observar en la gráfica 5 que las microalgas se encuentran expuestas a un eu-estrés, dado a que se presentan las diferentes fases inducidas por el estrés, después del estado de alarma o también conocido como síndrome de alarma general las microalgas, en el tercer día optan por un estado de resistencia o adaptación, en el cual se comienza a dar una reactivación de los procesos funcionales afectados en la fase de alarma. Posteriormente, al estar expuestas a un largo periodo de estrés las microalgas experimentan una fase de agotamiento en los días 4, 5 y 6 del tratamiento lo que muestra la manera en que la fisiología y vitalidad se pierden progresivamente, sin embargo, en el séptimo día las especies de algas presentes en ambos tratamientos muestran la última fase de regeneración dada a una adaptación o eliminación del estrés presente en el medio lo cual conlleva a la regeneración y ajustes de nuevos estándares fisiológicos por parte de las microalgas, por ende se ve un aumento en el crecimiento celular para los dos tratamientos (Arteaga Paz, 2022; Martínez Leiva, 2021).

Diferentes estudios reportaron inhibición y estados de alarma en el crecimiento de las microalgas al tratar compuestos farmacéuticos con altas concentraciones, por ejemplo J. Q. Xiong et al., 2016 obtuvieron una inhibición del 97% con la especie *Scenedesmus obliquus* con una concentración de 200 mg/L de carbamazepina, resultados similares consiguieron Moro et al., 2014 con *Scenedesmus rubescens* dando lugar a la inhibición en fase exponencial del crecimiento celular de la microalga con una concentración de ibuprofeno de 1000 µg/L y Jiménez-Bambague et al., 2022 con una concentración de 1000 µg/L y 16000 µg/L de ibuprofeno con *Parachlorella kessleri*. Sin embargo, estas especies de microalgas pueden presentar altas eficiencias de eliminación de estos compuestos farmacéuticos en concentraciones más bajas, los cuales llegan a alcanzar concentraciones promedio entre 75 y 4500 ng/L en aguas residuales domésticas o municipales (Matamoros et al., 2015, Madera-Parra et al., 2018, Jiménez B et al., 2020).

Por el contrario, el blanco presenta las típicas fases de crecimiento discontinuo, después de su fase exponencial presenta una ligera fase estacionaria durante el segundo día, para posteriormente al tercer día

experimentar un nuevo aumento de su crecimiento celular (otra fase de crecimiento exponencial) y finalmente su fase de muerte, dado al posible agotamiento de los recursos en el medio, ya que ningún ensayo fue retroalimentado, no obstante, esta segunda fase de crecimiento se puede asociar con diferencias de comportamiento del consorcio de microalgas presentes en el medio (Prieto M et al., 2020), recordando que el cultivo usado en los tratamientos fue mixto.

8.4 Eficiencias de eliminación de los compuestos farmacéuticos

En la tabla 6 se observan el informe entregado por Technologiezentrum Wasser-TZW, donde 13 de los 22 fármacos de interés se encontraron por encima del límite de cuantificación en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo, clasificados en antiepilépticos, hipolipemiantes, analgésicos, antiinflamatorios, vasodilatadores y tranquilizantes, para cada compuesto se determinaron las concentraciones iniciales y finales en cada tratamiento de electro-oxidación a pH circumneutral y microalgas, así como las eficiencias de eliminación que se evidencian en la tabla 7, 8, 9 y 10, además de la eficiencia global por acople. Es de resaltar que no se puede aseverar la ausencia de los compuestos por debajo del límite de cuantificación que es de 0,02 µg/L en el agua residual debido a que estos pueden tener concentraciones inferiores a este límite y por lo tanto no alcanzan a ser detectados.

Tabla 6. Concentración de los compuestos farmacéuticos al inicio y fin de cada tratamiento

Fármacos	Efluente PTAR-C	T 1-1 (MA)	T 1-2 (EO)	T 2-1 (EO)	T 2-2 (MA)
Bezafibrato	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Carbamazepina	0,26	0,17	0,061	0,2	0,12
Carbamazepina-Diol	1,5	1,1	0,93	0,96	0,99
Ácido clofibrato	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Diazepam	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Diclofenaco	0,7	0,33	1,2	0,49	0,19
Etofibrato	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Fenofibrato	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Ácido fenofibrato	1,1	0,47	0,35	1,2	0,77
Fenoprofeno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Gabapentina	1,4	0,94	0,43	1	0,81
Gemfibrozilo	3,9	2,4	0,84	1,9	1,9
Ibuprofeno	5,9	0,13	0,031	5,1	0,058
Indometacina	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Ketoprofeno	0,27	0,38	0,26	0,23	0,3
Lamotrigina	0,2	0,27	0,24	0,16	0,37
Naproxeno	26	13	1,6	10	8,3
Oxazepam	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Paracetamol	150	< LOQ	< LOQ	86	0,15
Pentoxifilina	0,064	0,046	0,026	0,05	0,027
Primidona	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Venlafaxina	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,024	0,02

Unidades= µg/L

<LOQ= Concentración menor al límite de detección

EO= Electro-oxidación a pH circumneutral

MA= Microalgas

Fuente: elaboración propia.

Como se explicó anteriormente el compuesto venlafaxina no se detectó en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo ni durante el tratamiento 1, que consta de un pre-tratamiento con microalgas y posteriormente de un proceso electro-oxidación a pH circumneutral, no obstante durante el tratamiento 2 se cuantifica un valor de 0,024 µg/L al terminar el proceso con electro-oxidación a pH circumneutral y después del post-tratamiento con microalgas se encontró una concentración de 0,020 µg/L de este compuesto, lo cual indica que la venlafaxina si se encuentra presente en el efluente, sin embargo no fue detectada en el tratamiento 1 y en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo debido a que su concentración se encontraba cercana al límite de cuantificación y a que la técnica analítica usada posee un rango del 20 a 30% de incertidumbre, por ende esta variación no es significativa.

Asimismo, se evidencia en la tabla 6 la disminución en la concentración de los compuestos farmacéuticos después de los tratamientos empleados. Algunos compuestos presentaron una mayor reducción en su concentración en comparación a otros, esto se debió posiblemente a diversos factores como:

- Las estructuras de los compuestos más complejos pueden llegar a ser más susceptibles a la mineralización, debido a que contienen múltiples grupos funcionales y enlaces químicos que pueden ser oxidados por los radicales OH[•] electrogenerados en el medio, de acuerdo con el estudio realizado por Sirés & Brillas, (2012) se logró evidenciar que la alta reactividad de los radicales OH[•] permiten la rápida ruptura de los anillos aromáticos, así como la oxidación progresiva de algunos subproductos de ácidos carboxílicos alifáticos, los cuales se suelen encontrar presentes en las estructuras de los compuestos farmacéuticos a estudiar (ver tabla 3).

No obstante, en el tratamiento con microalgas sucede todo lo contrario, ya que los compuestos más complejos y recalcitrantes son más difíciles de degradar. Aunque la oxidación biológica es una de las técnicas más beneficiosas para abordar la remediación de aguas residuales, algunos compuestos no pueden ser eliminados de manera eficaz debido a su elevada estabilidad química y/o baja capacidad de biodegradación (Gimeno et al., 2016). Es por ello por lo que, compuestos como la carbamazepina, carbamazepina-Diol, ketoprofeno, gabapentina, gemfibrozilo y pentoxifilina, presentan baja o ninguna remoción (<40%) en el tratamiento con microalgas, de acuerdo con diferentes autores la carbamazepina y carbamazepina-Diol se comportan como compuestos recalcitrantes o presentar bajas eficiencias de eliminación (<30%) en tratamientos con microalgas al igual que el gemfibrozilo (Liu et al., 2021; Matamoros et al., 2015, 2016; J.-Q. Xiong et al., 2016).

- Las concentraciones en las que se encuentren presentes los compuestos farmacéuticos en el medio influyen en la eficiencia del proceso electro-oxidación., Según Almomani & Baranova, (2013) y Verzola et al., (2022), una mayor concentración del compuesto en el medio permite una mejor transferencia de masas en el electrodo lo que puede reducir la tasa de reacciones parasitarias, por el contrario, una menor concentración de compuestos conlleva a una menor probabilidad de que se presente esta transferencia.

Sin embargo, las altas concentraciones de los compuestos farmacéuticos pueden inducir a diferentes especies de microalgas a la inhibición, toxicidad y a estados de alarma; entre los diferentes estudios se reporta que la carbamazepina, naproxeno y paracetamol inhiben en un 50%, 100% y 49% respectivamente el crecimiento de especies de *Scenedesmus* y *Chlorella* a concentraciones mayores de 100 mg/L (Miazek & Brozek-Pluska, 2019). No obstante estas mismas especies de microalgas reportan eficiencias de eliminación entre el 30 – 90% para compuestos como carbamazepina, naproxeno y paracetamol en concentraciones menores a 25 µg/L (Jiménez B et al., 2020; Matamoros et al., 2015, 2016)

A pesar de que se pueden presentar condiciones opuestas para cada tratamiento de manera individual, no son excluyentes entre sí, ya que el pre-tratamiento de una puede favorecer en gran medida la eliminación de uno o varios compuestos, del mismo modo al emplear cada proceso por separado se puede obtener mayores eficiencias de eliminación para ciertos fármacos, como es el ejemplo del paracetamol en donde se evidencia ambas condiciones, la primera condición se observa en el tratamiento 2, en donde de manera conjunta ambos tratamientos logran disminuir la concentración de 150 µg/L a 0,15 µg/L de paracetamol, la segunda condición se observa en el tratamiento 1, en el cual el pre-tratamiento con las microalgas es suficiente para llevar la concentración de 150 µg/L de paracetamol debajo del límite de cuantificación, lo cual nos demuestra que algunos compuestos se pueden regir bajo una de ellas y otros bajo las dos condiciones.

8.4.1 Eficiencias de eliminación para el grupo de compuestos antiepilépticos.

En la PTAR-Cañaveralejo se detectó la presencia de carbamazepina, su metabolito carbamazepina-Diol, gabapentina y lamotrigina compuestos pertenecientes al grupo antiepilépticos. Como se observa en la tabla 7, los compuestos que presentaron una mayor eficiencia de eliminación en las dos configuraciones fue la carbamazepina con valores de 76,5% para el tratamiento 1 y 53,8% para el tratamiento 2, y en la gabapentina con 69,3 y 42,1% en el tratamiento 1 y 2 respectivamente, como se puede evidenciar las máximas eficiencias de eliminación se presentan en el tratamiento 1 el cual consta de un pre-tratamiento con microalgas y un pos-tratamiento con electro-oxidación a pH circumneutral.

Con respecto a la lamotrigina es posible que el aumento de la concentración y los valores negativos reportados se haya dado por la presencia de glucurónidos en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo. Algunos compuestos se descargan como glucurónidos, que son más solubles que los compuestos originales, por ejemplo, la lamotrigina se excreta en la orina principalmente en su forma de glucurónida, mientras que aproximadamente el 10% se excreta como compuesto original (Chefetz et al., 2019; Karpov et al., 2021). Este compuesto al igual que la carbamazepina se consideran como contaminantes ambientales recalcitrantes, debido a su difícil eliminación de las fuentes en las que se han detectado como son en aguas subterráneas, aguas superficiales e incluso en agua potable. En las aguas residuales, la lamotrigina se encuentra en concentraciones de 0,013 a 1,254 µg/L (Bollmann et al., 2016; Karpov et al., 2021) y la concentración hallada en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo se encuentran entre el rango reportado por los anteriores autores.

La posibilidad de eficiencias negativas del carbamazepina-Diol en el tratamiento 2 podría atribuirse a la incertidumbre analítica, que, como se ha señalado previamente con la venlafaxina, fluctúa entre el 20% y el 30%. Estos resultados sugieren que, en el caso del tratamiento con microalgas, no se observó ningún grado de remoción.

Al contrastar las eficiencias obtenidas en el montaje experimental con las microalgas respecto a otros estudios realizados, se evidencia que para la carbamazepina se obtuvo eficiencias similares a las reportadas por Matamoros et al., (2015), (2016) y J.-Q. Xiong et al., (2016) las cuales fueron <40% y emplearon inóculos con las especies *Scenedesmus* y *Chlorella*, asimismo un estudio realizado por Jiménez B et al., (2020) buscaba la eliminación de diferentes compuestos farmacéuticos presentes el efluente de la PTAR-Cañaveralejo por medio de una laguna de alta tasa con un TRH de 3 días, en este la carbamazepina y su metabolito carbamazepina -Diol presentaron las más bajas eficiencias de eliminación (<30%).

De acuerdo con diferentes autores se ha descubierto que lamotrigina es hidrófila, persistente (Bollmann et al., 2016) y débilmente afectada por la fotólisis directa (Jiménez B et al., 2020), así mismo, de acuerdo con Jiménez-Bambague et al., (2020) y Matamoros et al., (2015) reportan que carbamazepina-Diol y carbamazepina tienen una naturaleza altamente hidrofílica y recalcitrante, debido a que son compuestos muy estables y resistentes a mecanismos como la biodegradación y la fotodegradación, sin embargo, un

estudio realizado por J.-Q. Xiong et al., en el (2016) evidenciaron que las microalgas de especie *Chlamydomonas mexicana* y *Scenedesmus obliquus* promovieron la bioacumulación y biodegradación simultáneas de la carbamazepina. Según estudios previos, la eliminación de gabapentina se encuentra asociada con la biodegradación aeróbica y también puede ser susceptible a la fotodegradación (Henning et al., 2018; Jiménez B et al., 2020).

Del mismo modo, se informaron eficiencias similares en estudios previos con electro-oxidación utilizando BDD, como por ejemplo el llevado a cabo por Komtchou et al., (2015), en donde las condiciones de operación fueron con una intensidad de corriente de 0,2 A, tiempo de electrólisis de 120 minutos, a pH 3 unidades y una concentración de Fe^{2+} de 0,25 mM, alcanzando una eficiencia de eliminación del 73% para la carbamazepina. Es claro que las condiciones de operación son diferentes a las usadas en este estudio, ya que, se emplea una intensidad de corriente menor a 0,3 A, sin embargo, el tiempo de electrolisis es dos veces mayor al del presente estudio, lo cual se vería reflejado como una desventaja en términos de consumo energético. Por su parte, Salmerón et al., (2021) aplicó el proceso de electro-oxidación asistido con luz solar después del pre-tratamiento con nanofiltración en aguas residuales reales alcanzando una eliminación del 44% para carbamazepina y 78% para gabapentina.

Tabla 7. Eficiencias de eliminación para el grupo de Antiepilépticos

Compuesto Farmacéutico	T 1-1 (MA)	T 1-2 (EF)	T 2-1 (EF)	T 2-2 (MA)
Carbamazepina	34,6	64,1	23,1	40,0
Eficiencia de remoción (%)	76,5		53,8	
Carbamazepina- Diol	26,7	15,5	36,0	-3,1
Eficiencia de remoción (%)	38,0		34,0	
Gabapentina	32,9	54,3	28,6	19,0
Eficiencia de remoción (%)	69,3		42,1	
Lamotrigina	<u>-35,0</u>	11,1	20,0	<u>-131,3</u>
Eficiencia de remoción (%)	<u>-20,0</u>		<u>-85,0</u>	

Fuente: elaboración propia.

Aun cuando se presentan buenas eficiencias de eliminación para algunos compuestos empleando estas dos tecnologías de manera individual, también al acoplarlas se logró alcanzar eficiencias superiores a las obtenidas en los estudios realizados por diferentes autores utilizando solo uno de dos procesos, además de trabajar en condiciones económicamente más favorables, como es el caso de la carbamazepina y carbamazepina-Diol, los cuales lograron eficiencias globales superiores en el tratamiento 1 a las mencionadas en los anteriores estudios (Salmerón et al., 2021), lo que nos da un indicio de que la configuración más favorable para este grupo de compuestos es microalgas como pre-tratamiento y electro-oxidación como pos-tratamiento para el efluente de la PTAR-Cañaveralejo.

8.4.2 Eficiencias de eliminación para el grupo de compuestos Hipolipemiantes.

En el grupo de hipolipemiantes existen una gran variedad de compuestos, no obstante, en este estudio solo se logró detectar el gemfibrozilo y el ácido fenofíbrico, los cuales obtuvieron eficiencias globales del 78,5 (T1) y 51,3% (T2) para el gemfibrozilo y para el ácido fenofíbrico del 68,2 (T1) y 30% (T2) como se observa en la tabla 8, es evidente que el acople del tratamiento 1 es muy superior al del tratamiento 2 para

el ácido fenofibrico dado a que duplica la eficiencia de eliminación para este compuesto, así mismo para el gemfibrozilo este acople obtuvo una eficiencia mayor.

Estudios realizados por Jiménez B et al., (2020) y Vassalle, Sunyer-Caldú, et al., (2020) empleando microalgas para la eliminación de compuestos farmacéuticos lograron alcanzar eficiencias de remoción para el gemfibrozilo de 30 – 70% y 75% respectivamente y para el ácido fenofibrico una eficiencia del 77%, estas altas eficiencias se presentaron bajo condiciones de plantas piloto, con agua residual real y con luz solar directa, condiciones que contribuyeron a obtener una mayor densidad celular, además de dar lugar a mecanismos como la fotodegradación, el cual es empleado por el ácido fenofibrico para su eliminación (Mathon et al., 2019; Nguyen et al., 2021).

Es probable que en el caso del gemfibrozilo se haya presentado altas eficiencia dado al log Kow de este fármaco 4,77, que indica su alta tendencia a adsorberse en la biomasa, con lo cual una mayor disponibilidad de sitios activos en la biomasa de las microalgas podría ser responsable de estas altas tasas de eliminación (Vassalle, García-Galán, et al., 2020). No obstante, se han reportado bajas eficiencias de remoción para el gemfibrozilo (<20.6%) en un fotobiorreactor horizontal tubular híbrido (PBR), operando en condiciones controladas con luz artificial y con una duracion de 4 días (García-Galán et al., 2018), condiciones similares a las utilizadas en este estudio. Las bajas eficiencias obtenidas en ambos acoples para los tratamientos con microalgas son esperadas ya que generalmente este compuesto solo es moderadamente biodegradable (Vassalle, García-Galán, et al., 2020).

En el caso del proceso con electro-oxidación , Jiménez-Bambague et al., (2023) y Salmerón et al., (2021) obtuvieron eficiencia de eliminación para el ácido fenofibrico < 99% con intensidades de corriente 4 y 25 veces mayor, respectivamente, a las manejadas en el presente estudio, así como tiempos de electrolisis superiores a 60 min.

El compuesto gemfibrozilo en el estudio realizado por Ye et al., (2020) logró una eliminación del 95% del fármaco a los 60 min con una intensidad de corriente de 0,05A, una intensidad ligeramente menor a la utilizada en los ensayos de electrólisis de esta investigación es posible que al haber utilizado esta misma condición o haber aumentado el tiempo de electrolisis se hubieran presentado eficiencias cercanas o iguales a las reportadas por estos autores.

Tabla 8. Eficiencias de eliminación para el grupo de Hipolipemiantes

Compuesto Farmacéutico	T 1-1 (MA)	T 1-2 (EF)	T 2-1 (EF)	T 2-2 (MA)
Gemfibrozilo	38,5	65,0	51,3	0,0
Eficiencia de remoción (%)		78,5		51,3
Ácido fenofibrico	57,3	25,5	<u>-9,1</u>	35,8
Eficiencia de remoción (%)		68,2		30,0

Fuente: elaboración propia.

Los valores negativos reportados para el ácido fenofibrico podrían estar relacionados con la incertidumbre analítica que como se mencionó anteriormente oscila entre el 20 y el 30%. Aunque también podría guardar relación con la presencia de glucurónidos, dado a que del mismo modo que la lamotrigina este compuesto es desechado por medio de la orina y finalmente descargado a las aguas residuales (Jiménez-Bambague et al., 2023; Winker et al., 2008), una vez en el cuerpo de agua estos conjugados glucurónicos podrían tener una ruptura provocada por la actividad de la enzima glucuronidasa, que terminan liberando el compuesto original (Jiménez-Bambague et al., 2023).

8.4.3 Eficiencias de eliminación para el grupo de compuestos Analgésicos y antiinflamatorios.

En la tabla 9 se observa los fármacos del grupo analgésico y antiinflamatorios presentes en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo, los cuales son el ketoprofeno, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno y paracetamol, estos tres últimos obtuvieron las mayores eficiencias de eliminación globales respecto a los otros compuestos evaluados alcanzando valores >90%, también se evidencia que el tratamiento 1 es ligeramente más eficiente que el tratamiento 2. En el caso de los fármacos ketoprofeno y diclofenaco se presentan eficiencias negativas por diversos factores, como se indica más adelante.

El ketoprofeno podría presentar estas eficiencias negativas por la incertidumbre analítica que como se ha mencionado anteriormente con otros compuestos oscila entre el 20 y el 30%, lo cual nos indicaría que para el tratamiento con microalgas no se presentó ningún porcentaje de remoción, igualmente, estos incrementos de concentración después del tratamiento son altos dado a que pequeños aumentos en los valores medidos en compuestos a bajas concentraciones pueden significar cambios porcentuales elevados como es el caso del ketoprofeno (Ilyas et al., 2020), también es posible la presencia de glucurónidos ya que, aproximadamente el 80% de una dosis administrada de ketoprofeno se excreta en la orina, principalmente como metabolito glucurónido, estudios como los realizados por Gürel Özyurt et al., (2022) y Kannan et al., (2023) han reportado la presencia de estos glucurónidos en aguas residuales.

Con respecto al diclofenaco este es un compuesto de naturaleza hidrófoba con un Log Kow de 3,97, que favorecen su fijación en la superficie de los sólidos y sedimentos presentes en las aguas residuales, es por ello por lo que este compuesto pudo ser bioacumulado por el consorcio de microalgas presentes en el medio.

En un estudio realizado por J. Sharma et al., (2023) se encontró que para la especie *Chlorella Sorokiniana* el segundo mecanismo de eliminación para el diclofenaco, es la bioacumulación, igualmente se encontró una relación directamente proporcional entre la concentración y el porcentaje de eliminación por bioacumulación, en otra investigación previa de Jiménez-Bambague et al., (2022), se halló que la eliminación de diclofenaco por la microalga *Parachorella kessleri* alcanza un valor de 37,1% asociado al mecanismo de bioacumulación/adsorción. Considerando que el diclofenaco se encuentra presente en las microalgas, existe la posibilidad de que se liberara durante el tratamiento con electro-oxidación mediante un proceso de disrupción celular en el que se rompe la pared celular de la microalga (Sandani et al., 2022; Zhang et al., 2020), lo que aumenta la concentración del compuesto al final del proceso electro-oxidación. De igual manera otro posible mecanismo de eliminación del diclofenaco es la fotólisis directa, dada a su naturaleza fotolábil que es la base de este mecanismo (de Jesus Oliveira Santos et al., 2023; Gómez & Florez, 2020; Jiménez B et al., 2020; Matamoros et al., 2015; Sathishkumar et al., 2020).

Las eficiencias de eliminación obtenidas en este estudio para el tratamiento con microalgas para los compuestos naproxeno, diclofenaco, ibuprofeno y paracetamol fueron muy similares a las reportadas por otros estudios, en los cuales empleaban especies de microalgas como *Scenedesmus* y *Chlorella*. Las eficiencias obtenidas en estos estudios para el naproxeno fueron de 60-90%, con el diclofenaco el rango vario entre el 40-70% y los compuestos que obtuvieron eficiencias mayores al 90% fueron el paracetamol e ibuprofeno (de Wilt et al., 2016; Escapa et al., 2016; Hom-Diaz et al., 2017; Jiménez B et al., 2020; Matamoros et al., 2015; Villar-Navarro et al., 2018). Entre los mecanismos de eliminación empleados por el naproxeno se encuentra la biodegradación, fotólisis y bioacumulación (de Jesus Oliveira Santos et al., 2023; Ding et al., 2017; Jiménez B et al., 2020). Mecanismos como la bioadsorción para la eliminación de contaminantes farmacéuticos ha sido bien explorado, se ha informado que los fármacos como el ibuprofeno, el paracetamol y la bioadsorción del diclofenaco por microalgas oscilan entre 0 y 16,7% (de Wilt et al., 2016), sin embargo, diversos estudios han reportado la biodegradación como el principal mecanismo de eliminación del ibuprofeno y el paracetamol (de Jesus Oliveira Santos et al., 2023; de Wilt et al., 2016; Jiménez B et al., 2020; Matamoros et al., 2016).

Tabla 9. Eficiencias de eliminación para el grupo de Analgésicos y antiinflamatorios

Compuesto Farmacéutico	T 1-1 (MA)	T 1-2 (EF)	T 2-1 (EF)	T 2-2 (MA)
Ibuprofeno Eficiencia de remoción (%)	97,8 99,5	76,2	13,6 99,0	98,9
Naproxeno Eficiencia de remoción (%)	<u>50,0</u> <u>93,8</u>	<u>87,7</u>	<u>61,5</u> <u>68,1</u>	<u>17,0</u>
Ketoprofeno Eficiencia de remoción (%)	<u>-40,7</u> <u>3,7</u>	<u>31,6</u>	<u>14,8</u> <u>-11,1</u>	<u>-30,4</u>
Diclofenaco Eficiencia de remoción (%)	<u>52,9</u> <u>-71,4</u>	<u>-263,6</u>	<u>30,0</u> <u>72,9</u>	<u>61,2</u>
Paracetamol Eficiencia de remoción (%)	<u>100,0</u> <u>100,0</u>	<u>0,0</u>	<u>42,7</u> <u>99,9</u>	<u>99,8</u>

Fuente: elaboración propia.

Respecto al tratamiento con electro-oxidación se han informado resultados similares en estudios previos con BDD, pero se llevaron a cabo con intensidades de corriente entre 0,25–1,2A y tiempos de electrólisis de 0,5-4 horas (Ganzenko et al., 2020; Jiménez-Bambague et al., 2023; Olvera-Vargas et al., 2021; Villanueva-Rodríguez et al., 2019). Ganzenko et al., en el (2020) hallaron eficiencias de eliminación del 62% en aguas residuales sintéticas con una mezcla de compuestos farmacéuticos que incluían el diclofenaco, naproxeno y paracetamol con una intensidad de corriente de 1 A.

Por otro lado, Villanueva-Rodríguez et al., (2019) evaluaron la eliminación de fármacos de una mezcla de ibuprofeno, diclofenaco y naproxeno, alcanzando eficiencias de eliminación del 90% con una intensidad de corriente de 0,25 A, pH de 7 unidades y 3 horas de electrólisis. En cuanto al estudio realizado por Olvera-Vargas et al., (2021) se obtuvo una degradación completa de una mezcla de compuestos farmacéuticos en donde se daba la presencia del diclofenaco en aguas residuales reales con una densidad de corriente de 0,5 A y un tiempo de electrólisis de 4 horas. Sin embargo, estas aguas residuales se filtraron previamente con filtros de 11 µm, lo que beneficio el proceso de electro-oxidación .

Finalmente, Jiménez-Bambague et al., (2023) obtuvieron eficiencias del 50-100% para los mismos compuestos analgésicos y antiinflamatorio presentes en este estudio (Tabla 9), ya que, se contaba con la misma matriz de agua (efluente de la PTAR-Cañaveralejo), las condiciones de operación para el proceso electro-oxidación fue de 1,2 A y tiempo de electrólisis de 100 minutos, condiciones superiores a las empleadas en el presente estudio, sin embargo, estas eficiencias si se lograron alcanzar al combinar las dos tecnologías, aunque se recomienda que si se desea emplear el tratamiento 1 se aumente el tiempo de electrólisis o la intensidad de corriente, para así obtener eficiencias positivas para el diclofenaco y el ketoprofeno.

8.4.4 Eficiencias de eliminación para el grupo de compuestos Vasodilatadores

La pentoxifilina fue el único compuesto del grupo vasodilatadores presente en el efluente de la PTAR-Cañaveralejo, este compuesto ha sido poco estudiado, ya que es un compuesto poco presente en las aguas residuales, no obstante, algunos estudios han reportado su presencia por ejemplo Yin et al., (2010) detecto

concentraciones máximas de 2–11 µg/L de pentoxifilina en 21 efluentes hospitalarios de China, igualmente, Moldovan et al., (2009) encontró concentraciones de alrededor de 300 ng/L de este compuesto en el río Somes, Rumania. Por otra parte, estudios realizados anteriormente para la eliminación de compuestos farmacéuticos en el efluente de la PTAR-Cañavalejo empleando diferentes tecnologías, han reportado la presencia de la pentoxifilina en concentraciones <0,1 µg/L (Jiménez B et al., 2020; Jiménez-Bambague et al., 2020, 2023).

Como se observa en la tabla 10 la pentoxifilina obtuvo eficiencias de eliminación globales de 59,4 y 57,8% para el tratamiento 1 y 2 respectivamente, al contrastar las tasas de remoción de este compuesto con otros estudios empleando microalgas se encontró que el estudio realizado por Maeng et al., (2018) al emplear un tratamiento con microalgas de la especie *Scenedesmus quadricauda* no se obtuvo ninguna eficiencia de eliminación para la pentoxifilina, sin embargo Jiménez B et al., (2020) alcanzo eficiencias de remoción promedio de 54,5% empleando una laguna de alta tasa a escala piloto con un TRH de 3 días, en este mismo estudio se cree que el mecanismo de eliminación del fármaco es la biodegradación debido a que la eficiencia disminuyó a medida que disminuye la densidad de algas.

Del mismo modo, Maeng et al., (2011) reporta que la pentoxifilina es un compuesto hidrófilo neutro, ya que su log Kow es de 0,25, además de evidenciar que el mecanismo de eliminación dominante para este compuesto es la biodegradación.

Respecto a las eficiencias de eliminación obtenidas para la pentoxifilina en el proceso con electro-oxidación solo se pueden comparar con el estudio desarrollado por Jiménez-Bambague et al., en el (2023), en donde se logró una eficiencia del 60% para este compuesto empleando una intensidad de corriente de 1,2 A y tiempo de electrólisis de 100 minutos, condiciones muy superiores a las escogidas en este estudio, a pesar de ello, se evidencia que el tratamiento 1 al usar como pre-tratamiento las microalgas y un pos-tratamiento con electro-oxidación se obtiene una tasa de remoción similar a la reportada por Jiménez B et al., (2020), además de alcanzar una eficiencia ligeramente más alta que el tratamiento 2.

Tabla 10. Eficiencias de eliminación para el grupo de Vasos dilatadores

Compuesto Farmacéutico	T 1-1 (MA)	T 1-2 (EF)	T 2-1 (EF)	T 2-2 (MA)
Pentoxifilina Eficiencia de remoción (%)	28,1	43,,5	21,9	46,0
	59,4		57,8	

Fuente: elaboración propia.

8.5 Eficiencias de eliminación de los acoples

El tratamiento 2 alcanzó una eficiencia global de eliminación de compuestos farmacéuticos del 43% y para la DQO del 24,3%, mientras que el tratamiento 1 obtuvo una eficiencia del 50% para la remoción de fármacos y del 63,0% para la DQO, considerándose este último acople como la mejor opción para la eliminación de los fármacos presentes en el efluente de la PTAR-Cañavalejo. Ambas configuraciones poseen la ventaja de no requerir de la adición de reactivos al medio lo cual los convierten en tratamientos amigables con el medio ambiente, sin embargo, para el tratamiento 1 no es necesario emplear oxigenación en el montaje con electro-oxidación ya que las microalgas en su proceso de fotosíntesis incrementan la concentración de oxígeno disuelto del medio. Del mismo modo al contar con un pre-tratamiento con microalgas las intensidades de corriente y tiempo de electrólisis requeridas para obtener altas eficiencias de eliminación para los compuestos farmacéuticos son menores en el proceso con electro-oxidación a pH circumneutral, lo cual se ve reflejado en un menor consumo de energía y por ende una disminución en el costo (Rostam & Taghizadeh, 2020) y producción de gases de efecto invernadero.

De igual manera, el tratamiento 1 presenta mayores eficiencias de eliminación dado a que el efluente de la PTAR-Cañaveralejo se caracteriza por ser una matriz de agua biodegradable, lo cual beneficia los tratamientos biológicos convirtiéndolos en la tecnología ideal para ser implementada. De acuerdo con G. Martínez & Pascichaná, (2019) y P. Torres et al., (2011) el efluente de la PTAR-Cañaveralejo tiende a poseer una relación $DBO_5/DQO > 0,45$, lo que puede definir al agua como altamente biodegradable al poseer un valor $> 0,4$ favoreciendo la actividad biológica de las microalgas en el tratamiento 1-1, para degradar la materia orgánica a partículas más simples y de menor tamaño, lo que permite mayores eficiencias en el pos-tratamiento con electro-oxidación a pH circunneutral, debido a la disminución de reacciones parasitarias que puedan llegar a consumir el radical $OH^{\bullet}$ indispensable para la oxidación de los fármacos presentes en el efluente (Jiménez-Bambague et al., 2023).

De igual forma, un estudio llevado a cabo por Ouarda et al., (2018) encontró resultados similares en la eliminación de carbamazepina, ibuprofeno, estradiol y venlafaxina, logrando eficiencias de remoción promedio del 97% al utilizar un proceso de oxidación electroquímica como pos-tratamiento a un biorreactor de membrana en un efluente hospitalario. Asimismo, el proceso de electro-oxidación como tratamiento posterior redujo el riesgo de generar subproductos indeseados, como los trihalometanos, que se producen a partir de la oxidación indirecta derivada de subproductos como el cloro y la materia orgánica (Navarro-Franco et al., 2022). En el tratamiento 1, la producción de trihalometano es menos probable porque el sistema microalgal elimina parte de la materia orgánica presente en el agua residual.

La implementación de esta tecnología se considera necesaria e indispensable, debido a los efectos de los compuestos farmacéuticos que se evidenciaron sobre la biota acuática. Estos incluyen problemas relacionados con la reproducción de la biota acuática, la inducción de un efecto inmunosupresor, embriotoxicidad y teratogenicidad en peces, la genotoxicidad, anomalías morfológicas en embriones de peces y anfibios, entre otros (Gutiérrez-Noya et al., 2020; Mathias et al., 2018; Peltzer et al., 2019; Schwarz et al., 2017).

Por todo lo anterior, se considera al tratamiento 1 como la mejor configuración desde el punto de vista técnico y económico, pues es ideal para llegar a implementarse a una escala mayor para el efluente de la PTAR-Cañaveralejo. Sin embargo, se sugiere incrementar la intensidad de corriente o el tiempo de electrólisis para el proceso electro-oxidación a pH circunneutral, dado a que el trabajar con un agua residual real conlleva tener en cuenta que es posible que se generen reacciones parasitarias dado a los diferentes contaminantes presentes en el medio, los cuales no son únicamente los compuestos farmacéuticos, puesto que las aguas residuales reales pueden contener una mezcla compleja de contaminantes, incluyendo materia orgánica, productos químicos, microorganismos, sólidos suspendidos, nutrientes y metales pesados. En línea con esto, el consumo de energía en el proceso electro-oxidación aumenta el costo y la producción de gases de efecto invernadero. No obstante, en el futuro es fundamental analizar si los beneficios de dicho estudio superan los costos monetarios, teniendo en cuenta el impacto ambiental de los compuestos farmacéuticos presentes en las aguas residuales domésticas.

9. CONCLUSIONES

Este estudio evidencio que el tratamiento 1 que consta de un proceso electro-oxidación como post-tratamiento del sistema basado en microalgas presentó una mejor eficiencia de eliminación de compuestos farmacéuticos y DQO en comparación con el tratamiento 2, con una eliminación promedio de 50,0% vs. 43,0% y 63,0% vs. 24,3%, respectivamente. Estos resultados se relacionaron con la reducción de sustancias indeseadas y biodegradables por las microalgas, debido a que estas pueden generar reacciones parasitarias y eliminar los iones OH^- en el proceso de electro-oxidación, disminuyendo la eficiencia del proceso o aumentando los tiempos de electrolisis que a su vez acrecienta los costos de operación. Además, el efluente de la PTAR-Cañaveralejo se caracteriza por ser una matriz de agua biodegradable, lo cual favorece los tratamientos biológicos convirtiéndolos en la tecnología ideal para ser implementada como pre-tratamiento.

Ambos acoples mostraron un buen desempeño y adaptabilidad para tratar el agua residual de la PTAR-Cañaveralejo la cual presenta compuestos farmacéuticos disueltos en el medio, se alcanzaron eficiencias de eliminación entre el 34,0-76,5% para los compuestos pertenecientes al grupo antiepilépticos (carbamazepina, carbamazepina-Diol, gabapentina y lamotrigina), 30-78,5% para los fármacos hipolipemiantes (ácido fenofibrico y gemfibrozilo), 57,8-59,4% para los agentes vasodilatadores (pentoxifilina) y 68,1-99,9% para los analgésicos y antiinflamatorios (paracetamol, ibuprofeno diclofenaco, ketoprofeno, y naproxeno), este último grupo obtuvo las más altas eficiencias de eliminación para fármacos como el paracetamol y el ibuprofeno siendo >99,0%.

Compuestos como lamotrigina, ácido fenofibrico y ketoprofeno presentaron valores negativos relacionados con una posible presencia de su activo glucurónido. Del mismo modo, el diclofenaco presento valores negativos debido al mecanismo de bioacumulación empleado por las microalgas, existiendo la posibilidad de que se libere durante el tratamiento con electro-oxidación mediante un proceso de disrupción celular en el que se rompe la pared celular de la microalga. Sin embargo, se hace necesario realizar estudios más específicos de mecanismos de eliminación, cinética y estudios de barrido.

Este estudio marca un hito al abordar uno de los primeros enfoques para la aplicación de un tratamiento acoplado con un sistema microalgal y un proceso de electro-oxidación empleando aguas residuales reales. Los resultados obtenidos subrayan la eficacia del acople, incluso a pesar de la necesidad de ajustes para abordar contaminantes cuya concentración pudo incrementar, entre estos compuestos se destacan lamotrigina, ácido fenofibrico, ketoprofeno y diclofenaco. Es relevante destacar que, en la actualidad, la mayoría de los estudios se realizan empleando matrices sintéticas, haciendo de este trabajo una contribución valiosa al evidenciar la eficiencia de la configuración en condiciones más cercanas a la realidad. Este avance no solo representa un paso significativo en la optimización del proceso, sino que también sienta las bases para su futura implementación a gran escala, especialmente en países trópico-americanos.

10. RECOMENDACIONES

Se recomienda para futuras investigaciones evaluar el comportamiento del tratamiento aplicando las diferentes combinaciones de tiempo de electrólisis e intensidad de corriente, verificando cuál de estas dos alternativas es más favorable desde el punto de vista económico, teniendo en cuenta las condiciones propias del caso.

Se plantea la aplicación del acople microalgas con electro-oxidación a escala piloto, para cuantificar su rendimiento en condiciones menos controladas. Además de identificar las especies de microalgas que puedan proliferar en el medio.

Se sugiere realizar mediciones de parámetros como la clorofila-a, DBO₅ y nitrógeno, al igual que medir de manera regular parámetros como oxígeno disuelto, pH, conductividad, radiación, sólidos suspendidos totales y volátiles al tratamiento con microalgas.

Es importante para futuros proyectos investigar sobre los mecanismos de remoción de los medicamentos evaluados en este estudio, debido a que el alcance de este estudio sobre estos mecanismos se limitó de manera teórica y no experimental.

Es recomendable evaluar los glucurónidos generados por algunos compuestos como la lamotrigina, ketoprofeno y el ácido fenofibrico.

Se recomienda fomentar programas de educación ambiental y de salud pública orientados a reducir practicas indiscriminadas como el autoconsumo y la inadecuada disposición final de medicamentos.

11. REFERENCIAS

- Abdelfattah, A., Ali, S. S., Ramadan, H., El-Aswar, E. I., Eltawab, R., Ho, S.-H., Elsamahy, T., Li, S., El-Sheekh, M. M., Schagerl, M., Kornaros, M., & Sun, J. (2022). Microalgae-based wastewater treatment: Mechanisms, challenges, recent advances, and future prospects. *Environmental Science and Ecotechnology*, 100205. <https://doi.org/10.1016/j.eset.2022.100205>
- Aboudalle, A., Djelal, H., Domergue, L., Fourcade, F., & Amrane, A. (2021). A novel system coupling an electro-Fenton process and an advanced biological process to remove a pharmaceutical compound, metronidazole. *Journal of Hazardous Materials*, 415(January), 125705. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125705>
- Ali, M. E. M., Abd El-Aty, A. M., Badawy, M. I., & Ali, R. K. (2018). Removal of pharmaceutical pollutants from synthetic wastewater using chemically modified biomass of green alga *Scenedesmus obliquus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 151(January), 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.012>
- Almomani, F., & Baranova, E. A. (2013). Kinetic study of electro-Fenton oxidation of azo dyes on boron-doped diamond electrode. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 34(11), 1473–1479. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.758644>
- Anotai, J., Su, C. C., Tsai, Y. C., & Lu, M. C. (2010). Effect of hydrogen peroxide on aniline oxidation by electro-Fenton and fluidized-bed Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3), 888–893. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.112>
- Aquino, J. M., Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2011). Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1275–1282. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.039>
- Araújo, K. C., dos Santos, E. v., Nidheesh, P. v., & Martínez-Huitle, C. A. (2022). Fundamentals and advances on the mechanisms of electrochemical generation of persulfate and sulfate radicals in aqueous medium. In *Current Opinion in Chemical Engineering* (Vol. 38). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100870>
- Arteaga Paz, A. (2022). *Rol de los bioestimulantes en el mecanismo de defensa de las plantas: Revisión de literatura*. Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano.
- Balas, V., Kumar, V., & Kumar, R. (2019). Emergence of Pharmaceutical Industry Growth with Industrial IoT Approach. In V. Balas, V. Kumar, & R. Kumar (Eds.), *Academic Press*. Academic Press.
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Bedoya-Ríos, D. F., Lara-Borrero, J. A., Duque-Pardo, V., Madera-Parra, C. A., Jimenez, E. M., & Toro, A. F. (2018). Study of the occurrence and ecosystem danger of selected endocrine disruptors in the urban water cycle of the city of Bogotá, Colombia. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 53(4), 317–325. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401372>

- Bedoya-Ríos, D. F., Lara-Borrero, J. A., & Enríquez-Hidalgo, A. M. (2018). Ocurrencia de contaminantes emergentes en el ciclo urbano del agua, caso Bogotá. *Desafíos En La Gestión Integral Del Agua: Ahorro, Uso Eficiente y Microcontaminantes*, 49–64.
- Beltrán-Rocha, J. C., Guajardo-Barbosa, C., Barceló-Quinta, I. D., & López-Chuken, U. J. (2017). Biotreatment of secondary municipal effluents using microalgae: Effect of pH, nutrients (C, N AND P) and CO₂ enrichment. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 52(3), 417–427. <https://doi.org/10.4067/s0718-19572017000300001>
- Bensalah, N., Bedoui, A., Chellam, S., Abdel-Wahab, A., & Bensalah, N. (2013). *Electro-Fenton treatment of photographic processing wastewaters*. <https://doi.org/10.1002/clen>
- Bollmann, A. F., Seitz, W., Prasse, C., Lucke, T., Schulz, W., & Ternes, T. (2016). Occurrence and fate of amisulpride, sulpiride, and lamotrigine in municipal wastewater treatment plants with biological treatment and ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 204–215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.022>
- Botero-Coy, A. M., Martínez-Pachón, D., Boix, C., Rincón, R. J., Castillo, N., Arias-Marín, L. P., Manrique-Losada, L., Torres-Palma, R., Moncayo-Lasso, A., & Hernández, F. (2018). An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. *Science of the Total Environment*, 642, 842–853.
- Bounab, L., Iglesias, O., González-Romero, E., Pazos, M., & Ángeles Sanromán, M. (2015). Effective heterogeneous electro-Fenton process of m-cresol with iron loaded activated carbon. *RSC Advances*, 5(39), 31049–31056. <https://doi.org/10.1039/c5ra03050a>
- Brito, D., Castro, A., Colivet, J., Gómez, E., & Mora, R. (2013). Cinética de crecimiento de un cultivo mixto de las microalgas *Hyaloraphidium contortum* y *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Interiencia*, 38.
- Bu, Q., Wang, B., Huang, J., Deng, S., & Yu, G. (2013). Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 189–211. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.040>
- Buitrago, J. L., Sanabria, J., Gútierrez-Zapata, H. M., Urbano-Ceron, F. J., García-Barco, A., Osorio-Vargas, P., & Rengifo-Herrera, J. A. (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(2), 1608–1624. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06700-y>
- Carolina Espinoza, L., Candia-Onfray, C., Vidal, J., & Salazar, R. (2021). Influence of the chemical nature of Boron-Doped diamond anodes on wastewater treatments. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 25(6). <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100963>
- Carré, E., Pérot, J., Jauzein, V., & Lopez-Ferber, M. (2018). Impact of suspended particles on UV disinfection of activated-sludge effluent with the aim of reclamation. *Journal of Water Process Engineering*, 22(January), 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.016>
- Casado, J. (2019). Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102823. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102823>

- Casierra-Martinez, H. A., Madera-Parra, C. A., Vargas-Ramírez, X. M., Caselles-Osorio, A., & Torres-López, W. A. (2020). Diclofenac and carbamazepine removal from domestic wastewater using a Constructed Wetland-Solar Photo-Fenton coupled system. *Ecological Engineering*, 153, 105699.
- Castillo, F. A. (2020). *Effects of acetaminophen, diclofenac and ibuprofen exposure on growth, viability, photosynthetic pigment production and gene expression in Synechococcus elongatus for the assessment of its bioremediation potential*. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey.
- Chacón, M. Y. (2017). Capítulo 3: Análisis químico del agua. In *Análisis físico y químico de la calidad del agua: Vol. I*. Ediciones USTA. <https://repository.usta.edu.co/handle/11634/33953>
- Chefetz, B., Marom, R., Salton, O., Oliferovsky, M., Mordehay, V., Ben-Ari, J., & Hadar, Y. (2019). Transformation of lamotrigine by white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Environmental Pollution*, 250, 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.057>
- Consejo Nacional de Política Económica y Social. (2016). *CONPES 3858*.
- Correia, A., & Marcano, L. (2015). Presencia y eliminación de compuestos farmacéuticos en plantas de tratamientos de aguas residuales: Revisión a nivel mundial y perspectiva nacional. *Boletín de Malariología y Salud Ambiental*, 55(1), 1–18.
- Crini, G. C., & Badot, P.-M. (2011). Chapter 1. Sorption processes and pollution: An introduction. In Universitaires de Franche-Comté (Ed.), *Sorption Processes and Pollution* (pp. 27–37).
- Cruz del Álamo, A., Zou, R., Pariente, M. I., Molina, R., Martínez, F., & Zhang, Y. (2021). Catalytic activity of LaCu_{0.5}Mn_{0.5}O₃ perovskite at circumneutral/basic pH conditions in electro-Fenton processes. *Catalysis Today*, 361, 159–164. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2020.03.027>
- Daniel, L., Angulo, M., & Mérida, R. (2017). Estado actual de las empresas productoras de microalgas destinadas a alimentos y suplementos alimenticios en América Latina. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 8(2), 130–147.
- De Godos, I., Muñoz, R., & Guieysse, B. (2012). Tetracycline removal during wastewater treatment in high-rate algal ponds. *Journal of Hazardous Materials*, 229–230, 446–449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.106>
- de Jesus Oliveira Santos, M., Oliveira de Souza, C., & Marcelino, H. R. (2023). Blue technology for a sustainable pharmaceutical industry: Microalgae for bioremediation and pharmaceutical production. In *Algal Research* (Vol. 69). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2022.102931>
- de Wilt, A., Butkovskiy, A., Tuantet, K., Leal, L. H., Fernandes, T. v., Langenhoff, A., & Zeeman, G. (2016). Micropollutant removal in an algal treatment system fed with source separated wastewater streams. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.033>
- Ding, T., Lin, K., Yang, B., Yang, M., Li, J., Li, W., & Gan, J. (2017). Biodegradation of naproxen by freshwater algae *Cymbella* sp. and *Scenedesmus quadricauda* and the comparative toxicity. *Bioresource Technology*, 238, 164–173. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.04.018>
- Divins, M. (2014). Antiinflamatorios. *Farmacia Profesional*, 28(5), 19–22.
- Divins, M. (2015). Analgésicos. *Farmacia Profesional*, 29(6), 17–21.

- Dong, W., Sun, S.-P., Yang, X., Zhou, K., Li, Y., Wang, X., Wu, Z., Wu, W. D., & Chen, X. D. (2019). Enhanced emerging pharmaceuticals removal in wastewater after biotreatment by a low-pressure UVA/FeIII-EDDS/H₂O₂ process under neutral pH conditions. *Chemical Engineering Journal*, 366, 539–549.
- Echeverri Sánchez, A. (2011). *Reuso para riego del efluente de la Ptar-C: evaluación del potencial impacto en las propiedades físicas del suelo y la productividad de la variedad de caña de azúcar cc85-92*.
- el Hamouri, B., Khallayoune, B., Bouzoubaa, K., Rhallabi, N., & Chalabi, M. (1994). High-rate algal pond performances in faecal coliforms and helminth egg removals. *Water Research*, 28(1), 171–174. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90131-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90131-7)
- Escapa, C., Coimbra, R. N., Paniagua, S., García, A. I., & Otero, M. (2015). Nutrients and pharmaceuticals removal from wastewater by culture and harvesting of *Chlorella sorokiniana*. *Bioresource Technology*, 185(1), 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.004>
- Escapa, C., Coimbra, R. N., Paniagua, S., García, A. I., & Otero, M. (2016). Comparative assessment of diclofenac removal from water by different microalgae strains. *Algal Research*, 18(1), 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.06.008>
- Ferrag-Siagh, F., Fourcade, F., Soutrel, I., Aït-Amar, H., Djelal, H., & Amrane, A. (2013). Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(7), 1380–1386. <https://doi.org/10.1002/jctb.3990>
- Fox, J. M., & Zimba, P. v. (2018). Minerals and trace elements in microalgae. In *Microalgae in Health and Disease Prevention* (pp. 177–193). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811405-6.00008-6>
- Janzenko, O., Trellu, C., Oturan, N., Huguenot, D., Péchaud, Y., van Hullebusch, E. D., & Oturan, M. A. (2020). Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement. *Chemosphere*, 253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126659>
- García-Galán, M. J., Arashiro, L., Santos, L. H., Insa, S., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., Ferrer, I., & Garfi, M. (2019). FATE OF PRIORITY PHARMACEUTICALS AND THEIR MAIN METABOLITES AND TRANSFORMATION PRODUCTS IN MICROALGAE-BASED WASTEWATER TREATMENT SYSTEMS. *Journal of Hazardous Materials*, 121771.
- García-Galán, M. J., Gutiérrez, R., Uggetti, E., Matamoros, V., García, J., & Ferrer, I. (2018). Use of full-scale hybrid horizontal tubular photobioreactors to process agricultural runoff. *Biosystems Engineering*, 166, 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.11.016>
- García-Gómez, C., Gortáres-Moroyoqui, P., & Drogui, P. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), 96–105.
- Gimeno, O., García-Araya, J. F., Beltrán, F. J., Rivas, F. J., & Espejo, A. (2016). Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 290(4), 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.022>

- Gojkovic, Z., Lindberg, R. H., Tysklind, M., & Funk, C. (2019). Northern green algae have the capacity to remove active pharmaceutical ingredients. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170(December 2018), 644–656. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.032>
- Gómez, R., & Florez, J. (2020). *EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE DICLOFENACO POR PARACHLORELLA KESSLERI* [Trabajo de grado]. Universidad del Valle.
- Google Earth. (2021). *Vista panoramica PTAR Cañaveralejo Cali*. Google. <https://earth.google.com/web/@3.46932349,-76.47849126,948.9091684a,1602.5854404d,35y,254.36053749h,0t,0r>
- Guerra, M. M. H., Alberola, I. O., Rodriguez, S. M., López, A. A., Merino, A. A., & Alonso, J. M. Q. (2019). Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. *Water Research*, 156, 232–240.
- Gürel Özyurt, E., Özyurt, Ö., Ölçer, Y. A., Eroğlu, A. E., Boyacı, E., & Shahwan, T. (2022). A molecularly imprinted polymer as solid phase extraction sorbent for ketoprofen determination in water and artificial serum prior to HPLC. *Turkish Journal of Chemistry*, 46(6), 1853–1865. <https://doi.org/10.55730/1300-0527.3485>
- Gury, D. M., & Gury, G. M. (2021). *Chlorella kessleri* Fott & Nováková. http://www.algaebase.org/search/species/detail/?species_id=59343
- Gutiérrez-Noya, V. M., Gómez-Oliván, L. M., del Carmen Ramírez-Montero, M., Islas-Flores, H., Galar-Martínez, M., Dublán-García, O., & Romero, R. (2020). Ibuprofen at environmentally relevant concentrations alters embryonic development, induces teratogenesis and oxidative stress in *Cyprinus carpio*. *Science of The Total Environment*, 710, 136327.
- He, H., & Zhou, Z. (2017). Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1405673>, 47(21), 2100–2131.
- Henning, N., Kunkel, U., Wick, A., & Ternes, T. A. (2018). Biotransformation of gabapentin in surface water matrices under different redox conditions and the occurrence of one major TP in the aquatic environment. *Water Research*, 137, 290–300. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.01.027>
- Hernández, F., Ibáñez, M., Botero-Coy, A.-M., Bade, R., Bustos-López, M. C., Rincón, J., Moncayo, A., & Bijlsma, L. (2015). LC-QTOF MS screening of more than 1,000 licit and illicit drugs and their metabolites in wastewater and surface waters from the area of Bogotá, Colombia. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(21), 6405–6416.
- Hernando, M. D., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A. R., & Barceló, D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2), 334–342.
- Hignite, C., & Azarnoff, D. L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337–341.
- Hom-Díaz, A., Jaén-Gil, A., Bello-Laserna, I., Rodríguez-Mozaz, S., Vicent, T., Barceló, D., & Blánquez, P. (2017). Performance of a microalgal photobioreactor treating toilet wastewater: Pharmaceutically active compound removal and biomass harvesting. *Science of the Total Environment*, 592, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.224>

- Huerta, B., Rodriguez-Mozaz, S., Lazorchak, J., Barcelo, D., Batt, A., Wathen, J., & Stahl, L. (2018). Presence of pharmaceuticals in fish collected from urban rivers in the US EPA 2008–2009 National Rivers and Streams Assessment. *Science of The Total Environment*, 634, 542–549.
- Ilyas, H., Masih, I., & van Hullebusch, E. D. (2020). Pharmaceuticals’ removal by constructed wetlands: A critical evaluation and meta-analysis on performance, risk reduction, and role of physicochemical properties on removal mechanisms. *Journal of Water and Health*, 18(3), 253–291. <https://doi.org/10.2166/wh.2020.213>
- Instituto Nacional del Cáncer. (2021). *Antiepiléptico*. NIH. <https://www.cancer.gov/espanol/publicaciones/diccionarios/diccionario-cancer/def/antiepileptico>
- Jiang, C. C., & Zhang, J. F. (2007). Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 8(7), 1118–1125. <https://doi.org/10.1631/jzus.2007.A1118>
- Jiménez B, E. M., Madera, C. A., Ortiz, A. C., Morales, P. A., Peña, E. J., & Machuca, F. (2020). High-rate algal pond for removal of pharmaceutical compounds from urban domestic wastewater under tropical conditions. Case study: Santiago de Cali, Colombia. *Water Science and Technology*, 82(6), 1031–1043. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.362>
- Jiménez-Bambague, E. M., Florez-Castillo, J. S., Gómez-Angulo, R. D., Morales-Acosta, P. A., Peña-Salamanca, E. J., Machuca-Martínez, F., & Madera-Parra, C. A. (2022). Cell growth and removal capacity of ibuprofen and diclofenac by *Parachlorella kessleri* at bench scale. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 97(6), 1416–1423. <https://doi.org/10.1002/jctb.6911>
- 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.
- Jiménez-Bambague, E. M., Madera-Parra, C. A., Rangel-Delgado, M. F., Quintero-Martinez, I., Miranda-Mosquera, D., Aristizabal-Apolinar, J. S., & Machuca-Martínez, F. (2023). Photo-Fenton and Electro-Fenton performance for the removal of pharmaceutical compounds in real urban wastewater. *Electrochimica Acta*, 442. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141905>
- Kannan, A., Sims, N., Hold, A. J., Jagadeesan, K., Standerwick, R., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2023). The burden of city’s pain treatment – A longitudinal one year study of two cities via wastewater-based epidemiology. *Water Research*, 229. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119391>
- Karpov, M., Seiwert, B., Mordehay, V., Reemtsma, T., Polubesova, T., & Chefetz, B. (2021). Abiotic Transformation of Lamotrigine by Redox-Active Mineral and Phenolic Compounds. *Environmental Science and Technology*, 55(3), 1535–1544. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03631>
- Khatri, I., Singh, S., & Garg, A. (2018). Performance of electro-Fenton process for phenol removal using Iron electrodes and activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7368–7376. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.022>
- Komtchou, S., Dirany, A., Drogui, P., & Bermond, A. (2015). Removal of carbamazepine from spiked municipal wastewater using electro-Fenton process. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(15), 11513–11525. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4345-6>

- Krishnan, S., Martínez-Huitle, C. A., & Nidheesh, P. v. (2022). An overview of chelate modified electro-Fenton processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107183>
- Kuleyin, A., Gök, A., & Akbal, F. (2021). Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104782>
- Li, Q., You, J., Qiao, T., Zhong, D. bo, & Yu, X. (2022). Sodium chloride stimulates the biomass and astaxanthin production by *Haematococcus pluvialis* via a two-stage cultivation strategy. *Bioresource Technology*, 344, 126214. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126214>
- Li, X., Zhao, C., & Zhang, M. (2018). Chapter 8 - Biochar for Anionic Contaminants Removal From Water. In Y. Sik Ok, D. Tsang, B. Nanthi, & J. M. Novak (Eds.), *Biochar from Biomass and Waste* (pp. 143–160). Elsevier.
- Liu, R., Li, S., Tu, Y., & Hao, X. (2021). Capabilities and mechanisms of microalgae on removing micropollutants from wastewater: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 285). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112149>
- 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 Contaminación Ambiental*, 34(3), 475–487.
- Maeng, S. K., Sharma, S. K., Abel, C. D. T., Magic-Knezev, A., & Amy, G. L. (2011). Role of biodegradation in the removal of pharmaceutically active compounds with different bulk organic matter characteristics through managed aquifer recharge: Batch and column studies. *Water Research*, 45(16), 4722–4736. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2011.05.043>
- Maeng, S. K., You, S. H., Nam, J. Y., Ryu, H., Timmes, T. C., & Kim, H. C. (2018). The growth of *Scenedesmus quadricauda* in RO concentrate and the impacts on refractory organic matter, *Escherichia coli*, and trace organic compounds. *Water Research*, 134, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.029>
- Martínez, G., & Pascichaná, C. (2019). *DESARROLLO DE UN SUSTRATO SINTÉTICO QUE SIMULA AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA PARA FINES DE INVESTIGACIÓN*. Universidad del Valle.
- Martínez Leiva, E. (2021). *Las adaptaciones de las plantas y su importancia. Propuesta didáctica para 4º curso de educación secundaria obligatoria*. Universidad de Jaén.
- Martínez-Pachón, D., Echeverry-Gallego, R. A., Serna-Galvis, E. A., Villarreal, J. M., Botero-Coy, A. M., Hernández, F., Torres-Palma, R. A., & Moncayo-Lasso, A. (2021). Treatment of wastewater effluents from Bogotá–Colombia by the photo-electro-Fenton process: Elimination of bacteria and pharmaceutical. *Science of The Total Environment*, 772, 144890.
- Matamoros, V., & Bayona, J. M. (2006). Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Science & Technology*, 40(18), 5811–5816.
- Matamoros, V., Gutiérrez, R., Ferrer, I., García, J., & Bayona, J. M. (2015). Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: A pilot-scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 288, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.002>

- Matamoros, V., Uggetti, E., García, J., & Bayona, J. M. (2016). Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: A laboratory scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.050>
- Mathias, F. T., Fockink, D. H., Disner, G. R., Prodocimo, V., Ribas, J. L. C., Ramos, L. P., Cestari, M. M., & de Assis, H. C. S. (2018). Effects of low concentrations of ibuprofen on freshwater fish *Rhamdia quelen*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 59, 105–113.
- Mathon, B., Coquery, M., Miège, C., Vandycke, A., & Choubert, J. M. (2019). Influence of water depth and season on the photodegradation of micropollutants in a free-water surface constructed wetland receiving treated wastewater. *Chemosphere*, 235, 260–270. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.140>
- Meyen. (2022). *Scenedesmus*. FMP.
- Miazek, K., & Brozek-Pluska, B. (2019). Effect of phrs and pcps on microalgal growth, metabolism and microalgae-based bioremediation processes: A review. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 20, Issue 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijms20102492>
- Miranda Mosquera, D., Sebastian Aristizabal Apolinar, J., & Carlos Arturo Madera Parra Codirectora Eliana Marcela Jiménez Bambague Asesor Fiderman Machuca Martínez, D. (2022). *Evaluación a escala de laboratorio del proceso electro-Fenton para la eliminación de compuestos farmacéuticos presentes en el efluente de la planta de tratamiento de aguas residuales de Cañaveralejo* [Trabajo de Grado]. Universidad del Valle.
- Moldovan, Z., Chira, R., & Alder, A. C. (2009). Environmental exposure of pharmaceuticals and musk fragrances in the Somes River before and after upgrading the municipal wastewater treatment plant Cluj-Napoca, Romania. *Environmental Science and Pollution Research International*, 16 Suppl 1. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0047-7>
- Moraleda, I., Oturan, N., Saez, C., Llanos, J., Rodrigo, M. A., & Oturan, M. A. (2020). A comparison between flow-through cathode and mixed tank cells for the electro-Fenton process with conductive diamond anode. *Chemosphere*, 238. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124854>
- Moro, I., Matozzo, V., Piovan, A., Moschin, E., & Dalla Vecchia, F. (2014). Morpho-physiological effects of ibuprofen on *scenedesmus rubescens*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 38(2), 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.06.005>
- Msanne, J., Polle, J., & Starkenburg, S. (2020). An assessment of heterotrophy and mixotrophy in *Scenedesmus* and its utilization in wastewater treatment. *Algal Research*, 48(April), 101911. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101911>
- Muñoz, J., & Sanabria, R. (2015). *EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD QUELATANTE PARA LOS ÁCIDOS FÚLVICOS EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS Y CLORUROS EN AGUAS CONGÉNITAS*. UNIVERSIDAD DE CIENCIAS APLICADAS Y AMBIENTALES - U.D.C.A.
- Navarro-Franco, J. A., Garzón-Zúñiga, M. A., Drogui, P., Buelna, G., Gortares-Moroyoqui, P., Barragán-Huerta, B. E., & Viguera-Cortés, J. M. (2022). Electro-Oxidation in Combination with Biological Processes for Removal of Persistent Pollutants in Wastewater: A Review. In *Journal of Electrochemical Science and Technology* (Vol. 13, Issue 1, pp. 1–18). Korean Electrochemical Society. <https://doi.org/10.33961/jecst.2020.01746>

- Nguyen, H. T., Yoon, Y., Ngo, H. H., & Jang, A. (2021). The application of microalgae in removing organic micropollutants in wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(12), 1187–1220. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1753633>
- Nidheesh, P. v., & Gandhimathi, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. In *Desalination* (Vol. 299, pp. 1–15). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>
- Nitzsch, R. (2021). *Closterium*. Fmp.
- Olvera-Vargas, H., Cocerva, T., Oturan, N., Buisson, D., & Oturan, M. A. (2016). Bioelectro-Fenton: A sustainable integrated process for removal of organic pollutants from water: Application to mineralization of metoprolol. *Journal of Hazardous Materials*, 319, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.010>
- Olvera-Vargas, H., Gore-Datar, N., Garcia-Rodriguez, O., Mutnuri, S., & Lefebvre, O. (2021). Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous [rad]OH. *Chemical Engineering Journal*, 404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126524>
- Organization, W. H. (2012). *Pharmaceuticals in drinking-water*.
- Oswald, W. J. (1991). Introduction to advanced integrated wastewater ponding systems. *Water Science and Technology*, 24(5), 1–7. <https://doi.org/10.2166/wst.1991.0106>
- Ota, S., Oshima, K., Yamazaki, T., Kim, S., Yu, Z., Yoshihara, M., Takeda, K., Takeshita, T., Hirata, A., Bišová, K., Zachleder, V., Hattori, M., & Kawano, S. (2016). Highly efficient lipid production in the green alga *Parachlorella kessleri*: Draft genome and transcriptome endorsed by whole-cell 3D ultrastructure. *Biotechnology for Biofuels*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0424-2>
- Oturan, M. A. (2021). Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: Applications and comparative performance. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 25(3), 100925. <https://doi.org/10.1016/J.COSSMS.2021.100925>
- Ouarda, Y., Tiwari, B., Azaïs, A., Vaudreuil, M. A., Ndiaye, S. D., Drogui, P., Tyagi, R. D., Sauvé, S., Desrosiers, M., Buelna, G., & Dubé, R. (2018). Synthetic hospital wastewater treatment by coupling submerged membrane bioreactor and electrochemical advanced oxidation process: Kinetic study and toxicity assessment. *Chemosphere*, 193, 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.010>
- Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., & Oturan, M. A. (2008). Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Research*, 42(12), 2889–2898. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.027>
- Peltzer, P. M., Lajmanovich, R. C., Martinuzzi, C., Attademo, A. M., Curi, L. M., & Sandoval, M. T. (2019). Biototoxicity of diclofenac on two larval amphibians: Assessment of development, growth, cardiac function and rhythm, behavior and antioxidant system. *Science of the Total Environment*, 683, 624–637.
- Plakas, K. v., Karabelas, A. J., Sklari, S. D., & Zaspalis, V. T. (2013). Toward the development of a novel electro-fenton system for eliminating toxic organic substances from water. Part 1. in situ generation

- of hydrogen peroxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(39), 13948–13956.
<https://doi.org/10.1021/ie400613k>
- Prieto M, I., Celeste, E., & Brindley, A. (2020). *ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE LA MICROALGA Chlorella vulgaris Y SU CAPACIDAD DE DEPURACIÓN DE AGUA RESIDUAL*.
- Rangel, F., Quintero, I., Madera, A., & Jiménez, E. (2022). *EVALUACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO DEL PROCESO FOTO-FENTON A PH CIRCUMNEUTRAL PARA LA ELIMINACIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN AGUA RESIDUAL DOMÉSTICA*.
- RCH. (2021). *Antiepileptic medications*. The Royal Childrens Hospital Melbourne.
- Reklaitis, G. V. R. (2017). Prospects and Challenges for Process Systems Engineering in Healthcare. *Computer Aided Chemical Engineering*, 40, 3–7. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50002-7>
- Richmond, A., & Hu, Q. (2013). Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology: In A. Richmond & Q. Hu (Eds.), *Wiley* (2nd ed.). Wiley.
<https://doi.org/10.1002/9781118567166.ch18>
- Rodero, M. del R., Posadas, E., Toledo-Cervantes, A., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2018). Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. *Algal Research*, 33, 284–290. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.06.001>
- Rodríguez Peña M, & Barrera Díaz C. (2020). Capítulo 10. PROCESOS FENTON EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS. In *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua: Vol. I* (pp. 1–232).
- Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rostam, A. B., & Taghizadeh, M. (2020). Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 8, Issue 6). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104566>
- Rubio, D. I. C., & Delgado, D. R. (2015). Regulación ambiental sobre los productos farmacéuticos residuales en ambientes acuáticos. *Revista Entornos*, 28(1), 76–80.
- Rubio, D. I. C., Delgado, D. R., & Amaya, A. O. (2017). Normatividad ambiental dirigida a regular la presencia de los productos farmacéuticos residuales en ambientes acuáticos. *Revista Jurídica Piélagus*, 16(1), 121–130.
- Ruiz, E. J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., & Peralta-Hernández, J. M. (2011). Mineralization of Acid Yellow 36azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 82(4), 495–501.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.013>
- Salazar-Sánchez, M., Campo-Erazo, S. D., Villada-Castillo, H. S., & Solanilla-Duque, J. F. (2019). Structural changes of cassava starch and polylactic acid films submitted to biodegradation process. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 442–447.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.187>

- Salmerón, I., Rivas, G., Oller, I., Martínez-Piernas, A., Agüera, A., & Malato, S. (2021). Nanofiltration retentate treatment from urban wastewater secondary effluent by solar electrochemical oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 254. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117614>
- Sandani, W. P., Premaratne, M., Ariyadasa, T. U., & Premachandra, J. K. (2022). Novel strategy for microalgae cell disruption and wet lipid extraction by employing electro-Fenton process with sacrificial steel anode. *Bioresource Technology*, 343. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126110>
- Santos, L. H. M. L. M., Araújo, A. N., Fachini, A., Pena, A., Delerue-Matos, C., & Montenegro, M. C. B. S. M. (2010). Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 45–95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>
- Sathasivam, R., Ebenezer, V., Guo, R., & Ki, J. S. (2016). Physiological and biochemical responses of the freshwater green algae *Closterium ehrenbergii* to the common disinfectant chlorine. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, 501–508. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.08.004>
- Schoch, C. (2020). *Closterium*. NCBI Taxonomy: A Comprehensive Update on Curation, Resources and Tools.
- Schwarz, S., Schmiege, H., Scheurer, M., Köhler, H.-R., & Triebkorn, R. (2017). Impact of the NSAID diclofenac on survival, development, behaviour and health of embryonic and juvenile stages of brown trout, *Salmo trutta* f. *fario*. *Science of the Total Environment*, 607, 1026–1036.
- Sekimoto, H., Abe, J., & Tsuchikane, Y. (2012). Chapter Nine - New Insights into the Regulation of Sexual Reproduction in *Closterium*. In K. W. Jeon (Ed.), *International Review of Cell and Molecular Biology* (Vol. 9, pp. 309–338). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394308-8.00014-5>
- Sharma, A. K., Parul, & General, T. (2019). Variation of both chemical composition and antioxidant properties of newly isolated *Parachlorella kessleri* GB1, by growing in different culture conditions. *Lwt*, 112(September 2018). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.103>
- Sharma, J., Mariam, I., Suresh Kareya, M., Pavan Jutur, P., Joshi, M., Harish, Bhatnagar, A., Chaurasia, A. K., & Nigam, S. (2023). Metabolomic response of microalgae towards diclofenac sodium during its removal from water and concomitant recovery of pigments and lipids. *Bioresource Technology*, 371. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128617>
- Sirés, I., & Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. In *Environment International* (Vol. 40, Issue 1, pp. 212–229). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>
- Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Brillas, E., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2007). Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(3–4), 382–394. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2006.11.016>
- Smith, J., & Grigoropoulos, S. (1970). Toxic Effects of Trace Organics on Fish. *Journal / American Water Works Association*, 62(8), 499–506. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1970.tb03950.x>

- Špoljarić, D., Štolfa, I., Horvatić, J., Žuna, T., Stević, F., Žarković, N., Waeg, G., & Jaganjac, M. (2018). S-metolachlor promotes oxidative stress in green microalga *Parachlorella kessleri* - A potential environmental and health risk for higher organisms. *Science of the Total Environment*, 637–638, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.433>
- Sullivan, J., Agardy, F. J., & Clark, J. J. J. (2005). *The Environmental Science of Drinking Water*. Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7876-6.X5001-5>
- Taoufik, N., Boumya, W., Achak, M., Sillanpää, M., & Barka, N. (2021). Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals. *Journal of Environmental Management*, 288(November 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112404>
- Torres, L. (2019). *Desarrollo de una Metodología para la Identificación de Alternativas de Manejo de los Biosólidos de la Planta de Tratamiento de Agua Residual de Cañaveralejo (PTAR-C) de Santiago de Cali*. Universidad Autónoma de Occidente.
- Torres, P., Vásquez, N., Pérez, A., Madera, C. A., & Rodríguez, J. A. (2011). Alternativas de tratamiento biológico aerobio para el agua residual doméstica del municipio de Cali, Colombia. *Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry*, 68.
- Triebkorn, R., Casper, H., Scheil, V., & Schwaiger, J. (2007). Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1405–1416. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1033-x>
- USEPA. (2007). *Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS*. (Method 1694).
- USEPA. (2014). *Final 2012 and Preliminary 2014 Effluent Guidelines Program Plans*.
- Varela, S. (2010). *Aspectos básicos de la fisiología en respuesta a estrés y el clima como condicionante del mismo en las plantas*.
- Vassalle, L., García-Galán, M. J., Aquino, S. F., Afonso, R. J. de C. F., Ferrer, I., Passos, F., & R Mota, C. (2020). Can high rate algal ponds be used as post-treatment of UASB reactors to remove micropollutants? *Chemosphere*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125969>
- Vassalle, L., Sunyer-Caldú, A., Uggetti, E., Díez-Montero, R., Díaz-Cruz, M. S., García, J., & García-Galán, M. J. (2020). Bioremediation of emerging micropollutants in irrigation water. The alternative of microalgae-based treatments. *Journal of Environmental Management*, 274. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111081>
- Vega-Rosales, J. A., & Vega-Rosales, J. A. (2019). Vasodilatadores: re-visión de un viejo armamento. *Medicina Interna de México*, 35(1), 80–93. <https://doi.org/10.24245/mim.v35i1.2275>
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. *Science of the Total Environment*, 429, 123–155.
- Verzola, M. A., Oliveira, K. S. G. C., & Ruotolo, L. A. M. (2022). Optimization of electrochemical degradation of organics considering the simultaneous effects of electroactive area and mass transfer

- on current modulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107395>
- Vidal, J., Huiliñir, C., & Salazar, R. (2016). Removal of organic matter contained in slaughterhouse wastewater using a combination of anaerobic digestion and solar photoelectro-Fenton processes. *Electrochimica Acta*, 210, 163–170. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.05.064>
- Villanueva-Rodríguez, M., Bello-Mendoza, R., Hernández-Ramírez, A., & Ruiz-Ruiz, E. J. (2019). Degradation of anti-inflammatory drugs in municipal wastewater by heterogeneous photocatalysis and electro-Fenton process. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 40(18), 2436–2445. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1442880>
- Villar-Navarro, E., Baena-Nogueras, R. M., Paniw, M., Perales, J. A., & Lara-Martín, P. A. (2018). Removal of pharmaceuticals in urban wastewater: High rate algae pond (HRAP) based technologies as an alternative to activated sludge based processes. *Water Research*, 139, 19–29. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.03.072>
- Virkutyte, J., & Varma, R. (2010). *Treatment of micropollutants in water and wastewater*. IWA Publishing.
- Wang, J., Li, S., Qin, Q., & Peng, C. (2023). Sustainable and feasible reagent-free electro-Fenton via sequential dual-cathode electrocatalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 120(1), 1–7. <https://doi.org/10.1073/pnas.2108573118/-/DCSupplemental>
- Wang, Y., Roddick, F. A., & Fan, L. (2017). Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. *Chemosphere*, 185, 297–308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.122>
- Winker, M., Faika, D., Gulyas, H., & Otterpohl, R. (2008). A comparison of human pharmaceutical concentrations in raw municipal wastewater and yellowwater. *Science of the Total Environment*, 399(1–3), 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.027>
- Xiong, J. Q., Kurade, M. B., Abou-Shanab, R. A. I., Ji, M. K., Choi, J., Kim, J. O., & Jeon, B. H. (2016). Biodegradation of carbamazepine using freshwater microalgae *Chlamydomonas mexicana* and *Scenedesmus obliquus* and the determination of its metabolic fate. *Bioresource Technology*, 205, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.038>
- 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>
- Xiong, J.-Q., Kurade, M. B., Abou-Shanab, R. A. I., Ji, M.-K., Choi, J., Kim, J. O., & Jeon, B.-H. (2016). Biodegradation of carbamazepine using freshwater microalgae *Chlamydomonas mexicana* and *Scenedesmus obliquus* and the determination of its metabolic fate. *Bioresource Technology*, 205, 183–190.
- Yang, H., Liang, J., Zhang, L., & Liang, Z. (2016). Electrochemical Oxidation Degradation of Methyl Orange Wastewater by Nb/PbO₂ Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 1121–1134. www.electrochemsci.org

- Ye, Z., Brillas, E., Centellas, F., Cabot, P. L., & Sirés, I. (2019). Electro-Fenton process at mild pH using Fe(III)-EDDS as soluble catalyst and carbon felt as cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117907>
- Ye, Z., Padilla, J. A., Xuriguera, E., Brillas, E., & Sirés, I. (2020). Magnetic MIL(Fe)-type MOF-derived N-doped nano-ZVI@C rods as heterogeneous catalyst for the electro-Fenton degradation of gemfibrozil in a complex aqueous matrix. *Applied Catalysis B: Environmental*, 266. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118604>
- Yin, J., Shao, B., Zhang, J., & Li, K. (2010). A preliminary study on the occurrence of cytostatic drugs in hospital effluents in Beijing, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84(1), 39–45. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9884-4>
- Yu, X., Zuo, J., Tang, X., Li, R., Li, Z., & Zhang, F. (2014). Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewaters using the alga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vibrio fischeri*. *Journal of Hazardous Materials*, 266, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.012>
- Yusof, S., & Ahmad, M. (2011). What makes studying overseas unforgettable? The case of undergraduate program support at Kyushu University. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 18, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2011.05.002>
- Zhang, S., Hou, Y., Liu, Z., Ji, X., Wu, D., Weijiewang, Zhang, D., Wang, W., Chen, S., & Chen, F. (2020). Electro-Fenton Based Technique to Enhance Cell Harvest and Lipid Extraction from Microalgae. *Energies*, 13(15). <https://doi.org/10.3390/en13153813>
- Zhou, T., Zhang, Z., Liu, H., Dong, S., Nghiem, L. D., Gao, L., Chaves, A. v., Zamyadi, A., Li, X., & Wang, Q. (2023). A review on microalgae-mediated biotechnology for removing pharmaceutical contaminants in aqueous environments: Occurrence, fate, and removal mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 443. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130213>

12. ANEXOS

Tabla 11. Mediciones del H_2O_2 durante el tiempo de electrolisis

Tiempo (min) Tratamiento	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
T 2-1	0.0	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
T 1-2	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0

Fuente: elaboración propia.

Tabla 12. Parámetros medidos durante el tratamiento de electrolisis

Tratamiento 1-2			
Parámetro	Tiempo (min)		
	20	40	60
pH	9.04	9.11	8.6
Oxígeno Disuelto (mg/L)	7.97	8.75	6.83
Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	616.7	608.9	607.4
Tratamiento 2-1			
Parámetro	Tiempo		
	20 min	40 min	60 min
pH	8.63	9.13	8.33
Oxígeno Disuelto (mg/L)	9.81	9.95	8.50
Conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	620.60	609.60	612.20

Fuente: elaboración propia.