



**Remoción del ácido perfluorooctanoico (PFOA) empleando procesos fotoquímicos
en agua sintética y no tratada**

Claudia Liliana Quiroz Vela

Trabajo de investigación presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería
Ambiental

Director

Gustavo Antonio Peñuela Mesa, Doctor (PhD) en Química Ambiental

Codirector

Henry Nelson Zúñiga Benitez, Doctor (PhD) en Ingen Ambiental

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería Ambiental

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

Cita	(Quiroz-Vela, 2024)
Referencia	Quiroz-Vela. (2024). <i>Remoción del ácido perfluorooctanoico (PFOA) empleando procesos fotoquímicos en agua sintética y no tratada</i> [Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Maestría en Ingeniería Ambiental, Cohorte XXVI.

Grupo de Investigación Diagnóstico y Control de la Contaminación.

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

CONTENIDO

Lista de tablas	3
Lista de figuras	4
RESUMEN	6
AGRADECIMIENTOS.....	7
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1 Planteamiento del problema	8
1.2 Antecedentes	9
1.3 Objetivos	11
2. MARCO TEÓRICO	12
2.1 Sustancias alquil perfluoradas (PFAS).....	12
2.1.1 Generalidades	12
2.1.2 Fuentes de ingreso de PFAS al medio ambiente	12
2.1.3 Problemática ambiental y riesgos asociados con la salud.....	13
2.1.4 Clasificación de las PFAS	14
2.1.5 Estructura molecular y características fisicoquímicas del PFOA	15
2.1.6 Regulación asociada con la presencia de PFAS en diferentes matrices	15
2.2 Tecnologías de tratamiento para la remoción de PFOA de matrices acuosas	16
2.3 Contaminación por PFOA en aguas.	17
2.4 Descripción del caso de estudio	18
3. METODOLOGÍA	20
3.1 Reactivos y solventes	20
3.2 Equipos y metodología analítica	20
3.2.1 Equipo para desarrollo de experimentos de foto-degradación a escala de laboratorio	20
3.2.2 Equipo cromatográfico	21
3.2.3 Analizador del contenido de carbono orgánico total	21
3.2.4 Análisis del contenido de iones fluoruros.....	22
3.2.5 Sistema de análisis de toxicidad	23
3.3 Análisis de la concentración de PFOA en muestras de agua superficial (río Medellín).....	23
3.3.1 Muestreo.....	23
3.3.2 Análisis cromatográfico.....	24
3.4 Remoción de PFOA empleando procesos foto-químicos: matriz agua sintética.....	25
3.4.1 Experimentos previos	27
3.4.2 Diseño experimental.....	27
3.4.3 Remoción de PFOA bajo condiciones optimizadas.....	28
3.4.4 Evaluación del efecto de la concentración inicial de PFOA: cinética de reacción	29
3.4.5 Remoción de PFOA empleando luz solar real.....	29
3.4.6 Remoción de PFOA en aguas no tratadas: efecto matriz.....	30
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
4.1 Diagnóstico de PFOA en agua no tratada	30
4.2 Remoción de PFOA empleando tecnologías de oxidación foto-químicas	31
4.2.1 Resultados de los experimentos previos	32

4.2.2	Optimización condiciones de remoción de PFOA empleando el proceso foto-Fenton	33
4.2.3	Evaluación de diferentes parámetros de reacción en la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton	35
4.2.4	Remoción del ácido perfluorooctanoico empleando condiciones de operación optimizadas	36
4.2.5	Efecto de la concentración inicial de PFOA	38
4.2.6	Efecto del tipo de luz incidente	39
4.3	Evaluación mineralización y toxicidad muestras tratadas	41
4.4	Efecto matriz: agua superficial.....	43
5.	CONCLUSIONES	46
6.	PRODUCTOS ACADÉMICOS GENERADOS.....	47
7.	Referencias	48

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Estructura y propiedades fisicoquímicas del PFOA	15
Tabla 2 Puntos de muestreo para análisis de PFAS en agua no tratada.	23
Tabla 3 Condiciones de inyección de PFAS en soluciones acuosas.	25
Tabla 4 Condiciones experimentales de reacción para la remoción de PFOA empleando foto-Fenton.	27
Tabla 5 Diseño experimental para la remoción de PFOA empleando foto-Fenton.	28
Tabla 6. Concentraciones de PFOA reportadas en diferentes países de Latinoamérica.....	18
Tabla 7 Resultados eliminación de PFOA empleando foto-Fenton (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; concentración Fe ²⁺ 2.0 mM; concentración de H ₂ O ₂ 1.0 g/L; pH 3.0).....	32
Tabla 8 Resultados eliminación de PFOA empleando foto-Fenton y concentraciones mayores de H ₂ O ₂ (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0).....	32
Tabla 9 Resultados diseño experimental eliminación de PFOA empleando foto-Fenton (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min).....	33
Tabla 10 Ensayos control para la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas.....	36
Tabla 11 Caracterización de la matriz agua superficial	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fuentes y vías de exposición a PFAS.....	13
Figura 2 Clasificación de PFAS.	14
Figura 3 Río Medellín y sistemas de tratamiento de aguas residuales en la zona de estudio.	19
Figura 4 Sistema de foto-degradación.	21
Figura 5 Equipo cromatográfico UHPLC-QqQ MS/MS.	21
Figura 6 Analizador de carbono orgánico total TOC-L Shimadzu.	22
Figura 7 Cromatógrafo iónico Dionex Integrion HPIC.	22
Figura 8 Microtox 500.....	23
Figura 9 Muestreo en aguas superficiales: a. Recolección de muestras; b. Adición de trizma y c. Almacenamiento y transporte de muestras.	24
Figura 10 Montaje para la extracción SPE de PFAS.	25
Figura 11 Cromatograma de un blanco (agua desionizada) con aplicación del proceso foto-Fenton; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min.....	26
Figura 12 Cromatograma de un estándar concentración 5.0 µg/L sin aplicación de tratamiento fotoquímico; pH 3.0.....	26
Figura 13 Cromatograma de una muestra con aplicación del proceso foto-Fenton; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min.....	27
Figura 14 Ejecución del diseño experimental.	28
Figura 15 Remoción de PFOA empleando foto-Fenton con luz solar.	29
Figura 16 a. Gráfico de efectos principales, y b. diagrama de Pareto para la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min).....	34
Figura 17 Superficie de respuesta para la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min).....	35
Figura 18 Remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas y ensayos control (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe ²⁺ 3.0 mM; concentración de H ₂ O ₂ 14.0 g/L; y concentración de isopropanol (scavenger) 100.0 mg/L).	37
Figura 19 Efecto de la concentración inicial de contaminante en la remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas: a. Evolución de la concentración de contaminante y b. ajuste a modelo cinético de pseudo-primer orden (pH 3.0; concentración Fe ²⁺ 3.0 mM; y concentración de H ₂ O ₂ 14.0 g/L).....	39
Figura 20 Remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas con luz solar directa (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe ²⁺ 3.0 mM; y concentración de H ₂ O ₂ 14.0 g/L).	40
Figura 21 Variación de la irradiancia y la temperatura durante la realización de ensayos de remoción de PFOA empleando luz solar (lugar de medida terraza Sede de Investigación Universitaria SIU, Universidad de Antioquia, Medellín – Colombia).....	40
Figura 22 Evolución del carbono orgánico total tras la remoción de PFOA empleando foto-Fenton (UV 254nm) bajo condiciones de reacción optimizadas (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe ²⁺ 3.0 mM; y concentración de H ₂ O ₂ 14.0 g/L).....	41

Figura 23 Evolución del contenido de fluoruro tras la remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas (concentración inicial de PFOA de 300.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe ²⁺ 3.0 mM; y concentración de H ₂ O ₂ 14.0 g/L).	42
Figura 24 Evolución de la toxicidad tras la remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe ²⁺ 3.0 mM; y concentración de H ₂ O ₂ 14.0 g/L).	43
Figura 25 Comparación de la remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas en agua superficial y agua desionizada (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe ²⁺ 3.0 mM; y concentración de H ₂ O ₂ 14.0 g/L).	44

RESUMEN

El ácido perfluorooctanoico (PFOA) es un compuesto orgánico persistente (COP) cuyo efecto nocivo sobre el medio ambiente y la salud humana, así como su presencia en diferentes matrices ambientales ha sido evaluada. Sin embargo, en ciudades como Medellín (Colombia) no se tenían registros relacionados con la concentración y/o presencia de este contaminante en el agua. En este sentido, por medio de esta investigación se realizó un diagnóstico en agua superficial considerando cuatro puntos a lo largo del Río Medellín, y en agua residual caracterizando el afluente y el efluente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) Aguas Claras ubicada al norte de la ciudad. Los resultados obtenidos indicaron que para todos los puntos estudiados la concentración del contaminante fue menor a 20.0 ng/L, valor establecido como límite de detección.

En segunda instancia se evaluó la potencial aplicación de diferentes tratamientos de naturaleza fotoquímica en la remoción de PFOA presente en matrices acuosas. De esta manera, los resultados experimentales mostraron que procesos como la fotólisis, la hidrólisis, las combinaciones luz UV/H₂O₂ y luz UV/Fe²⁺, y la oxidación con H₂O₂ no poseen la capacidad de remover el contaminante. Por el contrario, la aplicación de los tratamientos foto-Fenton, foto-Fenton solar y Fenton permitió alcanzar remociones del contaminante superiores al 80.0%. El mejor desempeño lo presentó el proceso foto Fenton empleando luz ultravioleta con longitud de onda de 254 nm, lo que permitió eliminar aproximadamente el 99.0% de PFOA en sólo 60 min de reacción. A pesar de estos hallazgos, los resultados asociados con el grado de mineralización de la materia orgánica y la toxicidad de las muestras indicó que es probable que la oxidación del contaminante conduzca a la formación de subproductos de naturaleza orgánica mucho más resistentes y también tóxicos por la no desaparición de la toxicidad del agua tratada; en función de sus concentraciones estos subproductos también pueden representar un riesgo para la salud humana y los ecosistemas. Otro aspecto de interés evaluado fue la aplicación del proceso foto- Fenton en una matriz de agua superficial, si bien el método demostró ser efectivo en la remoción de PFOA en agua sintética, fue interesante evaluar su desempeño en una matriz con otros constituyentes, el resultado mostró mayor eficiencia de remoción. Finalmente, los resultados de esta investigación brindan un diagnóstico inicial sobre la presencia de PFOA en la segunda ciudad más grande del país, lo cual hace necesario implementar nuevas jornadas de monitoreo y la evaluación de tecnologías que contribuyan con la conservación de los recursos hídricos al minimizar la presencia de COPs y de ser necesario dar cumplimiento a una posible regulación normativa que pueda establecerse en el país.

Palabras clave: Ácido perfluorooctanoico (PFOA); contaminantes orgánicos persistentes (COPs); procesos fotoquímicos para el tratamiento de agua; recursos hídricos; sustancias alquil perfluoradas (PFAS).

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas aquellas personas que contribuyeron al desarrollo, planeación y realización de esta investigación:

Al Dr. Gustavo Peñuela, por compartirme su conocimiento, y darme la oportunidad de trabajar y estudiar en el grupo de investigación GDCON. ¡Muchas gracias por todos estos años de puertas abiertas!

Al Dr. Henry Zúñiga, por ser un excelente asesor, por la confianza depositada en mí, por estar siempre disponible y acompañarme en la revisión del diseño experimental. Gracias por orientarme con su conocimiento en cada avance.

A mi familia, especialmente a mis papás, mi papá Bayardo y mami Isabel quienes me acompañaron desde que empecé este proceso. Gracias por su apoyo emocional y financiero. A mis hermanos Geovanny y Andrés por darme ánimo y su apoyo incondicional.

A mis compañeros del área de análisis instrumental, Sara, Mateus, Boris, Cata y Lina por su apoyo el manejo de equipos y por estar disponibles cada vez que los necesité. Más que compañeros de trabajo se convirtieron en grandes amigos.

A Diego por su apoyo con los ensayos de toxicidad y al profesor Esteban Velilla por las mediciones de irradiancia solar.

A todos mis compañeros y amigos del grupo GDCON que me guiaron, apoyaron y aconsejaron durante todo este tiempo.

Y finalmente, a la Universidad de Antioquia por el apoyo financiero brindado y la oportunidad de tener una bonita experiencia en sus instalaciones.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Las sustancias alquil perfluoradas (PFAS) son compuestos orgánicos persistentes que ocasionan efectos negativos sobre la salud humana y el ambiente, motivo por el cual han sido incluidos en el Convenio de Estocolmo como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2021). Entre las PFAS se destacan el sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA) cuya estructura química incluye el enlace de carbono-fluoruro (C-F), altamente estable, que hace que los productos elaborados con estos compuestos sean resistentes y durables (Trojanowicz et al., 2018), por esto, son sustancias difíciles de eliminar por procesos de tratamiento fisicoquímicos convencionales (Arvaniti and Stasinakis, 2015). Desde que se descubrió su aplicabilidad en la industria, rápidamente se comenzaron a elaborar una amplia gama de productos, desde artículos para el hogar como sartenes antiadherentes, alfombras, pinturas, ropa impermeable, elementos de aseo personal, y extintores contra incendios. Como resultado, estas sustancias de origen sintético se utilizaron durante más de 60 años lo que implicó que terminan en el medio ambiente a través de vías directas que incluyen producción, uso y eliminación, o fuentes indirectas como la degradación de sus precursores neutros y volátiles (Antonopoulou et al., 2023). La presencia de estos contaminantes en Colombia posiblemente esté asociada al uso y eliminación de productos contaminados, su solubilidad y persistencia hace que se distribuyan a nivel ampliamente en los ecosistemas.

Debido al potencial efecto negativo asociado con la presencia de PFOS y PFOA en diferentes compartimentos ambientales es necesario implementar actividades hacia su diagnóstico y control. En este sentido, la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda que los valores de referencia (sobre la base de la ingesta diaria tolerable) en agua potable para PFOS y PFOA sean 400.0 ng/L y 4000.0 µg/L, respectivamente (Organización Mundial de la Salud, 2017). En este sentido, algunos países como Australia, Canadá, Estados Unidos y la Unión Europea han establecido límites para la presencia de estos contaminantes en agua para consumo humano los cuales oscilan entre alrededor de los 4.0 y 560.0 ng/L (Fiedler et al., 2021). Recientemente, Canadá ha definido un límite de 30.0 ng/L para la suma total de PFAS en agua potable (Health Canada, 2023) y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) de 4.0 ng/L (Zeidabadi et al., 2023).

En Suramérica, algunos reportes han evidenciado la presencia de PFAS en diferentes matrices, como en Brasil, que comprobaron en agua potable en varios distritos del Estado de Río de Janeiro, concentraciones de PFOA entre 0.35 y 2.82 ng/L (Domingo & Nadal, 2019). Otro estudio ejecutado en dicho país, evidenció la presencia de PFOA en sangre de mujeres embarazadas en concentraciones de hasta 0.2 ng/L (Souza et al., 2020). De manera similar, se encontraron concentraciones de PFOA de hasta 0.1 µg/L en plasma sanguíneo de personas residentes en Perú (Calafat et al., 2006). A nivel local, se han reportado concentraciones de PFOA entre 3.7 ng/mL y 12.2 ng/mL en sangre humana (Kannan et al., 2004), y entre 50 ng/L y 1116.0 ng/L en muestras biológicas (bilis de peces) obtenidas cerca de la zona industrial de la Bahía de Cartagena (Olivero-Verbel et al., 2006). Sin embargo, el registro de datos referentes a la presencia de este contaminante en las matrices agua tratada y/o no tratada fue evidenciado apenas en el año 2022, correspondiendo a un estudio realizado en el Río Bogotá. Los investigadores reportaron una concentración de PFOA de 0.06 µg/L y encontraron concentraciones de 12 tipos de PFAS en el rango de 0.06 y 0.52 µg/L (Ramírez-Canon et al., 2022). En este sentido, es necesario realizar diagnósticos adicionales en otras ciudades de Colombia en aras de establecer los niveles de concentración de PFOA, y

promover la búsqueda de potenciales alternativas de tratamiento con el objeto de minimizar la posible presencia del contaminante y su eventual efecto negativo sobre la salud humana, los animales y ecosistemas.

Algunas tecnologías basadas en el uso de diferentes tipos de radiación lumínica (luz UV y luz solar) y la generación de radicales libres, como el hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), han demostrado ser eficientes en la remoción de diferentes clases de COPs. Los radicales libre hidroxilo se generan a partir de diferentes tratamientos fisicoquímicos y su eficiencia puede ser potenciada por la presencia de luz, ondas de ultrasonido o condiciones bajas de pH (Leung et al., 2022). Las investigaciones que se realizan a nivel de laboratorio tienen el propósito de generar información para aplicarla a escala real. Dado que las PFAS pueden hallarse en diferentes matrices, de las cuales es necesario eliminarlas para evitar los riesgos en la salud y el ambiente, es importante aplicar los procesos en aguas reales ya que las reacciones de oxidación pueden ser favorecidas o afectadas por la presencia de sustancias inorgánicas, orgánicas y factores físicos como la temperatura, el pH y el potencial redox. Por tanto, es necesario identificar aquellas condiciones en las que se maximice el desempeño de cada proceso en cada aplicación particular (Zeidabadi et al., 2023).

En función de lo expuesto, el desarrollo de esta propuesta buscó en primera instancia, determinar la presencia de PFOA en aguas no tratadas de la ciudad de Medellín (Colombia) y evaluar a escala de laboratorio la aplicación de algunas alternativas de tratamiento de naturaleza fotoquímica en su remoción.

1.2 Antecedentes

Los PFAS corresponden a una de las familias de contaminantes más tóxicas y persistentes. Son difíciles de eliminar empleando procesos de tratamiento convencionales, son resistentes a la fotólisis y a la biodegradación (Zango et al., 2023). Aunque se encuentran en concentraciones traza, debido a su solubilidad en agua y persistencia, representan un riesgo potencial para el humano y la vida acuática (Liu et al., 2020). Se han estudiado los efectos de los PFAS sobre la salud de los organismos vivos, identificándose diferentes tipos de alteraciones (Manojkumar et al., 2023). Dentro de las sustancias alquil-perfluoradas, el PFOA es uno de los compuestos con mayor uso en aplicaciones industriales (Zhang et al., 2022).

Las PFAS son contaminantes sintéticos usados desde hace más de cincuenta años. Los primeros países en distribuirlos fueron Estados Unidos y Japón, y la zona comercial de Europa occidental (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, 2015). En la actualidad, a raíz de las evidencias relacionadas con los efectos tóxicos de estas sustancias, la producción de PFOA se ha prohibido gradualmente en la mayoría de los países desarrollados y en vía de desarrollo, Estados Unidos, por ejemplo, suspendió la producción en el año 2000. Por su parte, la Unión Europea impuso una prohibición sobre la fabricación y venta de PFOA a partir del segundo semestre de 2020, y se estableció que la concentración del contaminante o cualquiera de sus sales no debería superar los $25.0 \mu\text{L}$ (Meng et al., 2021). No obstante, a pesar de estas medidas, los PFAS siguen siendo motivo de estudio debido a su presencia en casi todas las matrices ambientales (Zango et al., 2023), y su uso se ha extendido en todo el mundo (Dasu et al., 2022). Se ha reportado que aún se liberan al ambiente en cantidades considerables, mediante el uso de las espumas contraincendios (Cornelsen et al., 2021).

Las PFAS se han encontrado en diferentes fuentes de agua a nivel global, recientemente se identificaron PFAS en muestras de nieve y agua de deshielo recolectadas del glaciar Khumbu del Monte Everest (Miner et al., 2021). También, se ha detectado PFAS en muestras de agua lluvia que superan los niveles recomendados por la legislación de algunos países (Cousins et al., 2022). En Colombia, hay pocos reportes relacionados con la

presencia y concentración de PFAS en la matriz agua. Sólo hasta el año 2022 se publicó un primer diagnóstico correspondiente a aguas superficiales en Bogotá. La concentración de PFOA más alta reportada fue de 60.0 ng/L, mientras las concentraciones de otras PFAS fueron de hasta 520.0 ng/L. La mayor presencia de los contaminantes se evidenció cerca a áreas con alta actividad industrial en la capital colombiana (Ramírez-Canon et al., 2022).

Las PFAS ingresan al medio ambiente a través de fuentes directas vía producción, uso y eliminación de productos de consumo que contienen estos compuestos o por fuentes indirectas que incluyen la degradación de precursores (Arvaniti and Stasinakis, 2015). Por ejemplo, en Colombia y en Brasil el uso de pesticidas agrícolas como la sulfluramida puede promover la contaminación por compuestos perfluorados (Kurwadkar et al., 2022).

En lo referente al uso de diferentes tipos de tecnologías para la eliminación de PFAS presentes en aguas, ya que no funcionan las convencionales (Wanninayake, 2021). Se han demostrado en varios estudios que este tipo de tratamientos no pueden eliminar los PFAS a través de los procesos de coagulación-floculación-filtración y que además, los lodos activados actúan como una fuente de PFAS de cadena corta en el efluente (Banks et al., 2020). Se ha indicado que la eliminación de compuestos alquilperfluorados en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) es parcial o nula (Arvaniti and Stasinakis, 2015). Ante esto, se han evaluado otras alternativas de remoción de tipo biológico, las cuales han mostrado un bajo desempeño debido a la fuerza y resiliencia del enlace C-F (Kucharzyk et al., 2017), además, la cinética de degradación es lenta, lo que limita su aplicación directa debido a los tiempos de residencia hidráulica de las PTAR. En cuanto a la fitorremediación, se ha encontrado que diferentes especies de plantas pueden absorber y acumular PFAS, sin embargo, parece ser ineficiente para concentraciones altas de los contaminantes (Mayakaduwege et al., 2022).

En cuanto a tratamientos físicos, la adsorción con carbón activado granular ha mostrado ser efectiva (McNamara et al., 2018), sin embargo, este tipo de procesos requieren mayor tiempo y no se eliminan los contaminantes, sino que se cambian de fase (Leung et al., 2022). Se han empleado fotocatalizadores basados en TiO_2 y resinas de intercambio iónico donde se pueden alcanzar remociones de PFOA superiores al 90.0% luego de más de 4 horas de reacción (Li et al., 2020). Las resinas han demostrado ser más efectivas que el carbón activado en la eliminación de PFAS de cadena corta y larga (Gagliano et al., 2020).

También se han usado los procesos electroquímicos (con la desventaja de requerir un alto aporte de electricidad y baja eficiencia de defluoración); tratamientos sonoquímicos (basados en cavitación acústica) (Lei et al., 2020) y procesos avanzados de oxidación (PAO), donde la generación de radicales libres altamente reactivos, como por ejemplo el radical hidroxilo $\text{HO}\cdot$, toma gran protagonismo. El $\text{HO}\cdot$ es uno de los radicales libres más potentes y comúnmente usados para la descomposición de compuestos orgánicos, también puede generarse por el reactivo Fenton (combinación de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos) (Leung et al., 2022). El proceso Fenton ha sido ampliamente estudiado y aplicado en el tratamiento de aguas debido a su fácil operación, condiciones de reacción no extremas y la rápida tasa de formación de $\text{HO}\cdot$ (Liu et al., 2021).

Específicamente, en el uso de Fenton y foto-Fenton en la remoción de PFOA, diversos autores (ver Anexo I) han reportado porcentajes de eliminación del contaminante superiores al 74.0%. Sin embargo, los tiempos de reacción pueden alcanzar hasta los 28 días. Así mismo, se han hecho pruebas de fotólisis empleando luz solar y luz ultravioleta (254 nm) obteniéndose bajos porcentajes de eliminación. También, se ha evidenciado el efecto de la composición de la matriz tratada en la eficiencia de la oxidación, concluyéndose que la presencia de nitratos y sustancias húmicas pueden favorecer la eliminación del PFOA (Zhang et al., 2023).

1.3 Objetivos

Objetivo General

Evaluar la aplicación de tratamientos de naturaleza fotoquímica en la remoción de PFOA en agua sintética y no tratada de la ciudad de Medellín (Colombia).

Objetivos específicos

- Determinar la concentración de PFOA en agua no tratada en la ciudad de Medellín (Colombia).
- Evaluar el efecto de parámetros operacionales como el pH, la concentración de H₂O₂, iones ferrosos, y tipo de luz incidente en la eliminación de PFOA empleando tecnologías fotoquímicas.
- Determinar el grado de mineralización alcanzado luego de la aplicación de tecnologías fotoquímicas para la remoción de PFOA en soluciones acuosas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Sustancias alquil perfluoradas (PFAS)

2.1.1 Generalidades

Las sustancias alquil perfluoradas (PFAS) debido a su alta estabilidad química, biológica y térmica, comenzaron a producirse comercialmente en la década de 1950, en la elaboración de una amplia gama de productos de uso diario e industrial, siendo el teflón uno de los más conocidos (Machado et al., 2022). Los sartenes antiadherentes, suelen estar cubiertos de teflón, lo cual hace que se puedan exponer a altas temperaturas, que los alimentos no se adhieran y que además sean durables. La manufactura de espumas contraincendios (AFFF), compuestas principalmente por PFOS, también fue una novedosa aplicación desarrollada en pro de extinguir eficientemente incendios a base de hidrocarburos, promoviendo su uso extensivo en la aviación, y sitios relacionados como los aeropuertos, las pistas e instalaciones militares (Douglas et al., 2023). Muchas PFAS al ser tensoactivos son repelentes de agua y grasa, característica que los hacen adecuados para la elaboración de alfombras, sartenes, cosméticos, envolturas de alimentos, espumas antincendios, abrillantadores de suelos, lubricantes, pinturas, pesticidas, y agentes emulsionantes (Corsini et al., 2014; Kaboré et al., 2018).

De esta forma, las plantas industriales constituyen una de las principales fuentes de introducción de este tipo de contaminantes al medio acuático (Rayne and Forest, 2009), destacándose los vertimientos de aquellas que producen equipos electrónicos, textiles, metales galvanizados y polímeros (Kim et al., 2021). Lo anterior, junto con la persistencia de las PFAS, implicaría que se podrían encontrar concentraciones de éstas a la salida de los sistemas de tratamiento, o aguas abajo en la fuente hídrica de descarga, lo cual se convierte en un problema grave desde el punto de vista ambiental y de salud pública (Rodríguez-Varela et al., 2021).

2.1.2 Fuentes de ingreso de PFAS al medio ambiente

Las PFAS pueden llegar a las matrices ambientales por fuentes directas o indirectas. Se habla de fuentes directas cuando las sustancias se emplean para la manufactura de diferentes productos domésticos e industriales, el revestimiento de metales, textiles, materiales semiconductores o el uso de espumas contraincendios. Y por fuentes indirectas como los vertimientos, efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales y los biosólidos (Dasu et al., 2022). En la Figura 1 se presentan a mayor detalle las fuentes de exposición a PFAS. A través del suelo, el aire o el agua estos contaminantes pueden llegar de manera indirecta al agua de consumo humano y también a los alimentos.

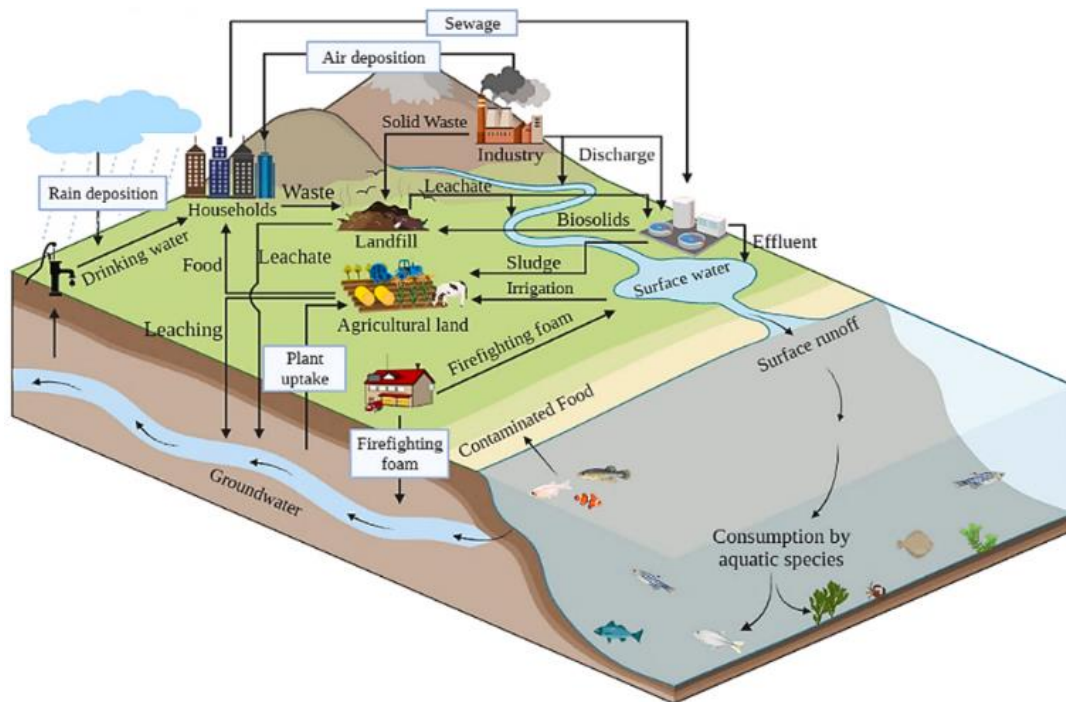


Figura 1 Fuentes y vías de exposición a PFAS (Saawarn et al., 2022).

El transporte de PFAS en el agua depende de la naturaleza de la fuente, las características del contaminante (longitud de la cadena, carga de la molécula, grupo funcional) y las condiciones ambientales del sitio (tiempo, flujo de agua, propiedades fisicoquímicas, precipitación, presencia de otros contaminantes) (Campo et al., 2016). De esta manera, las PFAS se pueden transportar a través del suelo por lixiviación, a través de las corrientes de agua superficial, después de precipitaciones, inundaciones, actividades de riego o vertimientos.

Investigaciones relacionadas reportan que tanto la exposición al agua potable como la exposición a alimentos y envases de alimentos contaminados con PFAS y alfombras, utensilios de cocina, productos electrónicos y ropa tratados con PFAS contribuyen al aumento de las concentraciones de estos en el suero humano (Langberg et al., 2021; Trier et al., 2011; Herrick et al., 2017). La presencia de PFAS en el cuerpo humano puede acentuarse debido a su capacidad de bioacumulación (Glaser et al., 2021).

2.1.3 Problemática ambiental y riesgos asociados con la salud

Las dos sustancias aquil perfluoradas más conocidas son el sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA). Ambos son estables y pueden resistir a condiciones ambientales de fotólisis, hidrólisis y biodegradación (Dufková et al., 2012). El PFOA es una sustancia polar que ha sido catalogada como uno de los contaminantes ambientales más persistentes (Maga et al., 2021), motivo por el cual ha sido incluido en el Convenio de Estocolmo, el cual regula el ingreso de sustancias tóxicas al ambiente. Este contaminante tiene una vida media en agua superior a 92 años (Kucharzyk et al., 2017) y en humanos de 3.3 a 3.8 años (Fiedler et al., 2021). Además de su persistencia (dada por el fuerte enlace carbono-flúor), su solubilidad, longitud de cadena y volatilidad favorecen su distribución en el ambiente, principalmente, en el recurso hídrico a través del cual se puede dispersar fácilmente (Olatunde et al., 2020).

En algunos de los países donde se ha monitoreado la presencia de PFOA, se han detectado concentraciones a diferentes niveles para la matriz agua. Trojanowicz et al. (2018) indicaron que las concentraciones promedio de PFOS y PFOA en aguas superficiales se encuentran entre 1.0 y 10.0 ng/L. En algunos casos críticos, la

concentración de PFOA en el agua superficial puede estar entre 10.0 y 50.0 µg/L. En el caso de efluentes de PTAR, los valores de concentración promedio de PFOA van del 10.0 a 100.0 ng/L. En algunos casos extremos, el contenido de PFOA y PFOS puede alcanzar 1.0 µg/L, nivel considerado como bastante alto teniendo en cuenta el potencial riesgo nocivo sobre la salud humana.

El agua de consumo puede ser la principal fuente de exposición a PFOA en el caso del ser humano (otras vías de exposición incluyen materiales en contacto con alimentos contaminados, alimentos, polvo en el aire, aire, leche materna) (Olatunde et al., 2020). Al ingresar al cuerpo, el contaminante se puede acumular en los tejidos y su presencia se ha relacionado con efectos graves para la salud incluyendo daño hepático, trastornos del metabolismo, disminución de la fertilidad, alteraciones en el desarrollo, disrupción en el sistema inmune, perturbaciones en el sistema hormonal, obesidad y colesterol, entre otros (Lau et al., 2007; Liew et al., 2018; Panieri et al., 2022; Viberg and Eriksson, 2017). Inclusive, el PFOA se clasificó como un posible agente carcinógeno del grupo 2B (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2018; Coperchini et al., 2021).

Finalmente, experimentos de laboratorio realizados en animales han mostrado indicios de hepatotoxicidad, neurotoxicidad, toxicidad reproductiva y del desarrollo, inmunotoxicidad, alteración endocrina (específicamente de la glándula tiroides), toxicidad cardiovascular y pulmonar y toxicidad renal asociados con la presencia de PFAS en serum (Zeng et al., 2019).

2.1.4 Clasificación de las PFAS

Las PFAS son compuestos organofluorados caracterizados por una cadena de alquilo parcial o totalmente fluorada y un grupo funcional terminal (carboxilato, sulfonato, sulfonamida, fosfonato o alcohol) (Jeong et al., 2019). Según su estructura, se clasifican en tres grupos: sustancias perfluoroalquilo, polifluoroalquilo y polímeros fluorados. La Figura 2 presenta de manera detallada la clasificación. El PFOA pertenece al grupo de los perfluoroalquilos y dentro de este, a los ácidos perfluoroalquil carboxílicos (PFCA) (Wanninayake, 2021).

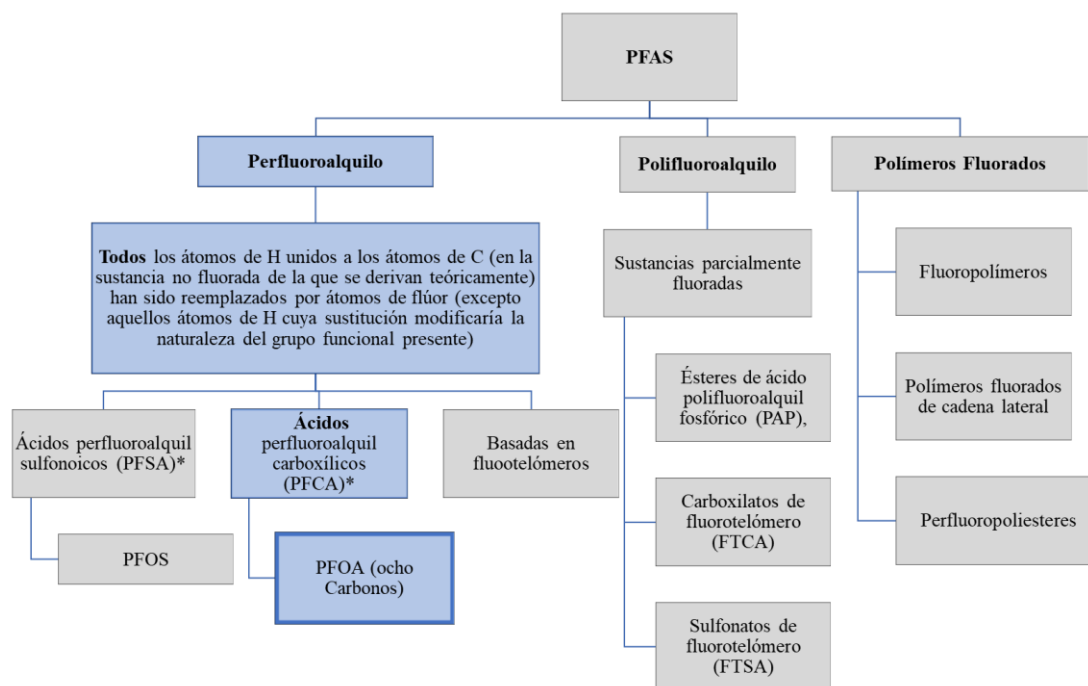
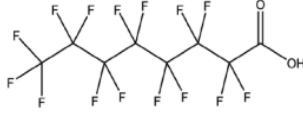


Figura 2 Clasificación de PFAS (Elaboración propia).

2.1.5 Estructura molecular y características fisicoquímicas del PFOA

La Tabla 1 presenta algunas de las características fisicoquímicas del PFOA, cuya estructura química consta de una cadena larga alquil hidrofóbica de ocho átomos de carbono, totalmente fluorada y conectada a un grupo terminal hidrofílico. El enlace carbono-flúor (485 KJ/mol) es altamente polar debido a la fuerte electronegatividad y tamaño atómico del flúor, esto hace que el compuesto sea muy estable (Olatunde et al., 2020)

Tabla 1 Estructura y propiedades fisicoquímicas del PFOA (Trojanowicz et al., 2018, Fiedler et al., 2021 & Goss, 2008).

Estructura molecular	Propiedades fisicoquímicas					
	Fórmula molecular	Masa molecular (g/mol)	Solubilidad (g/L)	Punto de ebullición (°C)	Log K _{ow}	pK _a *
	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414.0	9.5 a 25°C	192.0°C	4.81	2.8

*El PFOA puede existir como ion aniónico (C₇F₁₅COO⁻) cuando el pH de la solución es superior a 2.8 (Wang et al., 2017).

2.1.6 Regulación asociada con la presencia de PFAS en diferentes matrices

Debido a los efectos negativos del PFOS y el PFOA, a nivel mundial se han comenzado a establecer límites normativos en pro de minimizar la contaminación debida a este tipo de sustancias. En el año 2019 el PFOA, sus sales y compuestos relacionados, fueron incluidos como contaminantes orgánicos persistentes por el Convenio de Estocolmo (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2021). La Organización Mundial de la Salud (OMS), en el marco para el agua potable segura, recomienda que los valores de referencia para el agua potable sean 400.0 ng/L (0,4 µg/L) para PFOS y 4000.0 µg/L para PFOA (los valores de referencia se derivaron sobre la base de la ingesta diaria tolerable) (Organización Mundial de la Salud, 2017). La directiva sobre agua potable de la Unión Europea recomendó un límite de concentración total de PFAS de 0.5 µg/L y un límite por compuesto de 0.1 µg/L (Agencia Química Europea, 2021). Recientemente, Canadá definió un límite de 30.0 ng/L(0,03 µg/L) para la suma total de PFAS en agua potable (Health Canada, 2023), mientras que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), anunció la propuesta de Reglamento Nacional Primario de Agua Potable para establecer niveles legalmente exigibles, en ese caso los niveles máximos de contaminantes se fijaron en 4.0 ng/L (0,004) (Zeidabadi et al., 2023). Los límites propuestos en los últimos años son más rigurosos, lo que refleja la gravedad de los riesgos por exposición a estos contaminantes y la importancia de establecer límites seguros en las regulaciones.

La producción de las PFAS se ha restringido en diferentes regiones, lo cual ha promovido el desarrollo y aplicación de sustancias homólogas, como el ADONA (4,8-dioxa-3H-perfluorononanoato de amonio) (Fromme et al., 2017), Gen-X (Xu et al., 2021), el ácido perfluorobutanoico de cadena corta (PFBA), el ácido perfluoropentanoico (PFPeA), el ácido perfluorohexanoico (PFHxA), el ácido perfluoroheptanoico (PFHpA), el ácido perfluorononanoico de cadena larga (PFNA) y el ácido perfluorodecanoico (PFDA). Estos sustitutos también son persistentes en el medio ambiente y sus efectos tóxicos están siendo evaluados (Zhou et al., 2021).

2.2 Tecnologías de tratamiento para la remoción de PFOA de matrices acuosas

Debido a las problemáticas asociadas al uso y presencia en agua de PFOA, y las características que condicionan su comportamiento en el ambiente, es necesario evaluar tratamientos para la remoción o en el mejor de los casos, mineralización de este contaminante. En este sentido, los procesos avanzados de oxidación (PAO) han sido catalogados como eficientes para este propósito. Este tipo de tratamientos se basan en la generación de radicales libre hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), los cuales pueden atacar de forma no selectiva diferentes tipos de compuestos orgánicos recalcitrantes y producir cambios profundos en su estructura. Los radicales libre $\text{HO}\cdot$ poseen un potencial de oxidación de 2.8 V, lo cual lo hace competente para oxidar a la mayoría de los compuestos orgánicos (Camargo-Perea et al., 2020). En general, los PAO tienen el potencial de alterar los grupos funcionales, las propiedades fisicoquímicas y la polaridad de los contaminantes orgánicos objetivo. Además, el comportamiento no selectivo del radical $\text{HO}\cdot$ permite una reacción más rápida bajo constantes de velocidad de reacción en un rango comprendido entre 10^8 y $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Krishnan et al., 2021).

Existen diferentes mecanismos mediante los cuales se generan los $\text{HO}\cdot$ (Babuponnusami & Muthukumar, 2014), entre ellos se incluyen procesos fotoquímicos, no fotoquímicos y sonoquímicos. Los PAO de tipo no fotoquímico utilizan agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3), entre otros.

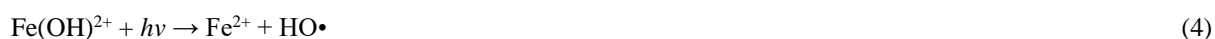
Los procesos Fenton, foto-Fenton, oxidación con aire húmedo, la sonólisis, la fotocatalisis, entre otros son ejemplos de PAO que han sido empleados en el tratamiento de aguas (Tufail et al., 2021). Así mismo, algunos de ellos incluyen el uso de radiación de radiación de luz ultravioleta de diferente longitud de onda para promover la generación de las especies oxidantes. Los procesos UV/ H_2O_2 y foto-Fenton han sido eficientes en la remediación ambiental gracias a que permiten alcanzar mayores tasas de eliminación bajo condiciones de reacción homogéneas (Nzeribe et al., 2019).

El proceso UV/ H_2O_2 es una técnica fotoquímica de generación de radicales hidroxilo basada en la combinación de la acción oxidante del H_2O_2 con la de la radiación UV, tal como se muestra en la ecuación 1 (Barisci and Suri, 2021).



Los tratamientos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), ecuaciones 2 y 3 respectivamente, se han aplicado ampliamente debido a que su uso implica una operación simple, una velocidad rápida de formación de $\text{HO}\cdot$ y el uso de reactivos de bajo costo (Liu et al., 2021). No obstante, una de las desventajas del proceso Fenton es que su operación debe hacerse a condiciones de pH entre 2.8 y 3.0. Bajo valores de pH inferiores, se forma la especie ($\text{Fe(II)H}_2\text{O})^{2+}$, que reacciona lentamente con el H_2O_2 y, por lo tanto, produce una menor cantidad de $\text{HO}\cdot$. Por otra parte, a un pH mayor a 4.0 la velocidad de descomposición decrece debido a la disminución de las especies de hierro libre en la solución dada la formación de complejos de Fe(II) , que inhiben la formación de radicales y también debido a la precipitación de oxihidróxidos férricos que reducen la regeneración de Fe^{2+} . La eficiencia de este proceso se puede aumentar bajo la incidencia de una fuente de luz sobre la reacción, lo que se le conoce como foto-Fenton (reacción 4) (Ma et al., 2021).





En la literatura se encuentran diferentes reportes relacionados con el uso de tecnologías fotoquímicas en la eliminación de PFOA en soluciones de agua sintética. El primer reporte encontrado data del año 2004 e indica que un 89.5% de PFOA podría eliminarse por la acción de luz ultravioleta en presencia de Fe^{3+} luego de 24 h, esto a una presión de 0.49 MPa y una concentración inicial del contaminante de 1.5 mM, lo cual se aleja de las condiciones reales tanto del manejo y/o tratamiento de las aguas residuales o medioambientales (Hori et al., 2004). Por su parte, Wang et al. (2008) obtuvieron porcentajes de remoción y defluoración del 78.9% y 38.7% respectivamente, empleando Fe^{3+} (50.0 $\mu\text{mol/L}$) y luz UV con longitud de onda de 254 nm. Así mismo, Tang y et al. (2012) reportaron una remoción de PFOA (concentración inicial 20.0 μM) del 87.9% y una defluoración del 35.8% luego de una hora empleando el proceso UV-Fenton, mientras que no se observó degradación empleando UV/ H_2O_2 y $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Finalmente, Liu et al. (2013) evaluaron la remoción del contaminante bajo dos sistemas; luz solar simulada/ Fe^{3+} y luz solar/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, la concentración inicial de PFOA fue de 50 μM , y los porcentajes de eliminación después de 28 días fueron del 97.8% y del 74.8%, respectivamente, mientras la defluoración fue del 12.7% y el 14.7%. En el Anexo I se resumen los principales reportes relacionados con el uso de las tecnologías UV/ H_2O_2 y $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la eliminación de PFOA presente en soluciones acuosas.

El análisis de la información reportada por diversos autores indica que los porcentajes de remoción del contaminante fueron superiores al 74.0% y que la variación en los resultados se debe a los diferentes parámetros de reacción evaluados en cada estudio. Factores como la concentración inicial de contaminante, el tipo de matriz tratada, las concentraciones de los reactivos, el pH, la temperatura y otras condiciones operativas podrían inhibir o acelerar la eliminación del contaminante (Nzeribe et al., 2019). En general, las eficiencias de remoción alcanzadas son aceptables, sin embargo, en algunos casos los tiempos de reacción fueron largos y la defluoración fue baja, además, las investigaciones se realizaron con concentraciones de analito mucho más altas que las encontradas en aguas reales. Por otra parte, la información respecto a aplicaciones en matrices reales fue escasa, en dichas condiciones el pH, la presencia de iones inorgánicos y el oxígeno disuelto pueden modificar la velocidad de reacción en comparación con aquella asociada a experimentos realizados en agua sintética y ausencia de interferencias (efecto matriz).

2.3 Contaminación por PFOA en aguas.

Desde que se conoció la problemática de las PFAS se comenzó a realizar diagnósticos a nivel mundial, algunas de las limitaciones fueron el desarrollo de nuevos métodos y las interferencias. En la revisión de literatura mediante la consulta en las bases de datos académicas ScienceDirect y Google Scholar con los términos de búsqueda: Review + "perfluorooctanoic acid" or "PFOA" and "occurrence" and "drinking water" or "surface water" or "lake" or "river" or "wastewater treatment plants". Se encontró que la mayoría de las investigaciones se han hecho en países asiáticos y europeos, así como en Norteamérica y Australia, por ejemplo:

- En el río Yangtze en China, se detectaron concentraciones de PFAS en el agua entre 12.0 y 128.0 ng/L (Zhang et al., 2021).
- En Países Bajos se evaluó la concentración de PFAS cerca de las descargas de una planta de producción de fluoroquímicos. En los sitios aguas arriba, la concentración de PFOA informada estuvo entre <1.0 a 12.0 ng/L, mientras aguas abajo el rango de concentración fue mayor y varió entre <1.0 a 38.0 ng/L. Adicionalmente, el

rango de concentración en sitios cercanos a la planta estuvo entre <10 a 4900.0 ng/L) (Gebbinck and van Leeuwen, 2020).

- En el lago Taí en China, las concentraciones de PFAS fueron 205.6 ng/L en el 2018 y 171.9 ng/L en el 2019 (año en el que se realizó una reestructuración industrial local) (An et al., 2021).
- En Australia se evaluaron muestras de afluentes, efluentes y biosólidos de catorce PTAR. La concentración máxima de PFOA en los efluentes fue de 48.0 ng/L (Gallen et al., 2018).

Para conocer más sobre las concentraciones de PFOA en lugares más cercanos y con niveles de desarrollo similares a los de Colombia, se utilizó la cadena de búsqueda “perfluoroalkyl substances” or “PFOA” or “perfluorooctanoic acid” and “South América”. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2 e indican que la cantidad de estudios realizados en la región es baja. En Colombia, hasta la fecha, sólo hay un reporte de PFAS en aguas realizado en la ciudad de Bogotá en 2022. El país donde más investigaciones se han realizado es Brasil, donde existe una gran preocupación respecto al uso del pesticida sulfluramida.

Tabla 2. Concentraciones de PFOA reportadas en diferentes países de Latinoamérica.

País	Matriz	Concentración de PFOA	Referencia
Colombia	Sangre humana	3.7 a 12.2 ng/mL	Kannan et al., 2004
	Bilis de peces	50.0 a 1116.0 ng/mL	Olivero et al., 2006
	Aire	0.667 pg/m ³	Ávila et al., 2022
	Agua superficial	60.0 ng/L	Ramírez et al., 2022
Brasil	Agua potable	0.35 a 2.82 ng/L	Quinete et al., 2009
	Agua superficial	< 0.09 a 1.22 ng/L	
	Agua superficial	0.7 a 3.25 ng/L	
	Agua superficial	0.05 ng/L a 0.86 ng/L	Baabish et al., 2021
	Agua embotellada	3.4 a 12.0 ng/L	Schuwanz et al., 2016
	Agua de grifo	3.0 a 46.0 ng/L	
	Agua superficial	186.0 a 2.85 pg/L	Nascimento et al., 2018
Perú	Plasma sanguíneo	100.0 ng/L	Calafat et al., 2006
Argentina	Agua superficial	0.65 a 1.44 ng/L	Baabish et al., 2021
Ecuador	Agua superficial	0.15 a 0.42 ng/L	
Chile	Agua embotellada	0.46 ng/L	Kaboré et al., 2018
México	Agua residual	133.1 ng/L	Rodríguez-Varela et al., 2021
Uruguay	Agua superficial	< 1.0 ng/L	Fiedler et al., 2018

2.4 Descripción del caso de estudio

Medellín es una de las principales ciudades de Colombia con una población de más de 2.5 millones de habitantes (DANE, 2018). Las aguas residuales de la ciudad son tratadas en las PTAR San Fernando y Aguas Claras; y después de su tratamiento, son vertidas al río Medellín, el cual atraviesa la ciudad de sur a norte y luego confluye en el río Porce (Figura 3; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La PTAR Aguas Claras, ubicada en el municipio de Bello, trata un caudal promedio de 5.0 m³/s de aguas residuales, y cuenta con la capacidad para remover 123.0 ton/día de demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) y 120.0 ton/día de sólidos suspendidos (Empresas Públicas de Medellín, 2018). Por su parte, la PTAR San Fernando, ubicada en el municipio de Itagüí procesa 1.8 m³/s de aguas residuales domésticas, hospitalarias e industriales (Bedoya et al., 2019).

La economía de la ciudad se basa en la producción de bienes y servicios incluyendo manufactura y comercialización de alimentos, productos químicos, electrodomésticos, entre otros. Además, un renglón importante corresponde a la industria textil, la cual cubre más del 50.0% de la producción nacional (Espinel González et al., 2018). En la Figura 3 se indica también la ubicación (puntos rojos) de algunas de las industrias asentadas en la ciudad. Se destacan las fábricas de textiles (Fabricato-Tejicóndor, Tex Fit, alfombras Forex, Coltejer), las industrias de semiconductores, productos eléctricos y electrónicos (SOFASA, Aplicaciones y Recubrimientos S.A.S.), fábricas de producción de antiadherentes (Imusa, Umco) y empresas donde posiblemente se usan espumas antiincendios (Aeropuerto Olaya Herrera). La identificación de este tipo de industrias y su localización permite la selección de puntos para la realización de muestreos en pro de detectar la presencia de PFOA, pues este tipo de instalaciones pueden ser fuente directa de vertimientos conteniendo el contaminante (Garg et al., 2020; Kishor et al., 2021; Wilkinson et al., 2017). El Anexo II contiene información complementaria respecto a aquellas empresas que realizan vertimientos con potencial presencia de PFAS sobre cuerpos de agua. La calidad del agua de las fuentes superficiales se monitorea por medio del programa RedRío del Área Metropolitana del Valle de Aburrá (RedRío, 2021). Durante la ejecución de estos monitoreos se toman muestras en trece estaciones sobre el río Medellín y una en el río Porce (Puente Gabino). Se miden parámetros como materia orgánica, pH, sólidos suspendidos y nutrientes. Estos resultados pueden ser valiosos al momento de interpretar los resultados que se obtengan respecto a la aplicación de procesos fotoquímicos en la eliminación de PFOA, ya que las características fisicoquímicas del agua influyen en el desempeño de cada tratamiento. En el departamento de Antioquia, se han monitoreado diferentes contaminantes emergentes en matrices acuosas, es el caso de productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, drogas ilícitas, entre otros (Bijlsma et al., 2016; Botero-Coy et al., 2018; Pemberthy M et al., 2020). Sin embargo, no se han realizado estudios para la detección y cuantificación de PFOA en el agua.



Figura 3 Río Medellín y sistemas de tratamiento de aguas residuales en la zona de estudio (Elaboración propia).

3. METODOLOGÍA

A continuación, se presentan los principales aspectos metodológicos llevados a cabo en pro del cumplimiento de los objetivos de la investigación.

3.1 Reactivos y solventes

En el desarrollo de la investigación se hizo uso de diferentes reactivos químicos y solventes de grado técnico y analítico en aras de realizar los experimentos de foto-degradación y el análisis de muestras para la detección, cuantificación y monitoreo del contaminante:

- Las soluciones conteniendo PFOA (a excepción de los ensayos en agua superficial) y de estándares fueron preparadas con agua ultra-pura obtenida con un sistema Milli-Q UV3R Direct (18 M Ω -cm de resistividad eléctrica) (Millipore, Francia).
- Para el desarrollo de los experimentos de remoción se empleó ácido perfluorooctanoico (PFOA, C₈HF₁₅O₂) en estado sólido (95.0% de pureza) de la marca Merck (Alemania), mientras que para el desarrollo y validación de los métodos analíticos se usó un estándar en una solución líquida (97.6% de pureza) a concentración de 100 μ g/mL obtenido de la marca Dr. Ehrenstorfer (Alemania).
- La fuente de iones ferrosos fue sulfato de hierro heptahidratado (FeSO₄ 7H₂O), pureza > 99 %, obtenido de Merck (USA), y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) 30 % m/v empleado fue provisto por Panreac (España).
- Tiosulfato de sodio anhidro (Na₂S₂O₃), pureza > 99.0%, obtenido de Merck (USA), a partir del cual se preparó una solución al 15.0% m/v, fue empleado para detener las reacciones que involucraban la potencial generación de radicales hidroxilo.
- El ajuste de pH se realizó usando ácido clorhídrico (HCl), pureza 37.0%, obtenido de la marca Merck (USA).
- En el desarrollo de métodos cromatográficos se emplearon metanol (CH₄O) grado LC/MS (pureza > 99.97%) y acetato de amonio (NH₄CH₃CO₂) ambos proporcionados por Merck (USA).

3.2 Equipos y metodología analítica

3.2.1 Equipo para desarrollo de experimentos de foto-degradación a escala de laboratorio

El desarrollo de los experimentos de foto-degradación se realizó usando un reactor dotado con 5 lámparas de emisión de radiación UV con longitud de onda de 254 nm. Las dimensiones del dispositivo fueron 49.0 x 36.0 x 30.0 cm (Figura 4). Las soluciones se agitaron continuamente a 200 rpm usando una barra magnética. El equipo contaba con dos ventiladores ubicados en la parte lateral para garantizar una temperatura constante (30.0 °C). Las muestras se prepararon en recipientes de polipropileno de 100mL a una concentración conocida de contaminante. Cada recipiente representó una unidad experimental. El volumen de solución tratado fue de 50.0 mL. Todos los experimentos se llevaron a cabo a pH 3.0 con el propósito de evitar la precipitación de las especies de hierro.

Durante los experimentos, se tomaron muestras de 300 μ L a diferentes intervalos de tiempo. Para detener la reacción se adicionaron 20.0 μ L de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) al 15.0% m/v. El Na₂S₂O₃ tiene la capacidad de reaccionar rápidamente con el peróxido residual (Keen et al., 2013). En el desarrollo de los ensayos sin luz UV (Fenton y controles) se emplearon las mismas condiciones, pero sin encender las lámparas.

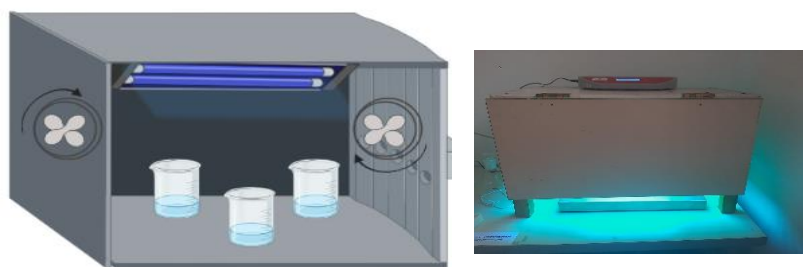


Figura 4 Sistema de foto-degradación (Elaboración propia).

3.2.2 Equipo cromatográfico

La cuantificación de PFOA fue realizada mediante cromatografía líquida, utilizando un equipo de ultra alta eficacia UHPLC (Waters Corporation, USA) acoplado a un espectrómetro de masas triple cuadrupolo en tándem Agilent 6460 (UHPLC-QqQ MS/MS), con fuente de ionización por electropulverización (ESI) en modo de monitoreo de reacciones múltiples (Figura 5). La separación se realizó con una columna Phenomenex Kinetex C18, y una columna PFAS Delay de 50.0 x 2.1 mm empleada como trampa para prevenir el ingreso de PFAS al sistema cromatográfico principal y así evitar interferencias.

Para la cuantificación del contaminante se desarrollaron dos curvas diferentes, una para el análisis de las muestras de agua superficial real, con un límite de cuantificación de 20.0 ng/L, y un rango de la entre 20.0 y 2000.0 ng/L. La otra curva fue empleada para el seguimiento de la concentración de PFOA en las muestras sometidas a foto-tratamiento. El rango de análisis fue de 5.0 a 300.0 $\mu\text{g/L}$. El coeficiente de linealidad de cada curva fue $R^2 > 0.99$. Las demás condiciones cromatográficas se detallan en la sección de metodología 3.3.2.



Figura 5 Equipo cromatográfico UHPLC-QqQ MS/MS.

3.2.3 Analizador del contenido de carbono orgánico total

El contenido de carbono orgánico total (COT) se determinó utilizando un analizador Shimadzu TOC-L (Figura 6) con sistema de combustión a alta temperatura. El TOC-L está equipado con un horno de combustión operado a 680°C en presencia de un catalizador de platino. Después de la deshumidificación y la eliminación de halógenos,

el contenido de CO₂ es medido en un detector de infrarrojo no dispersivo. La linealidad del método se trabajó en un rango de 0.5 a 5.0 mg/L, con coeficientes de correlación $R^2 > 0.995$. El volumen de inyección fue de 100 µL.

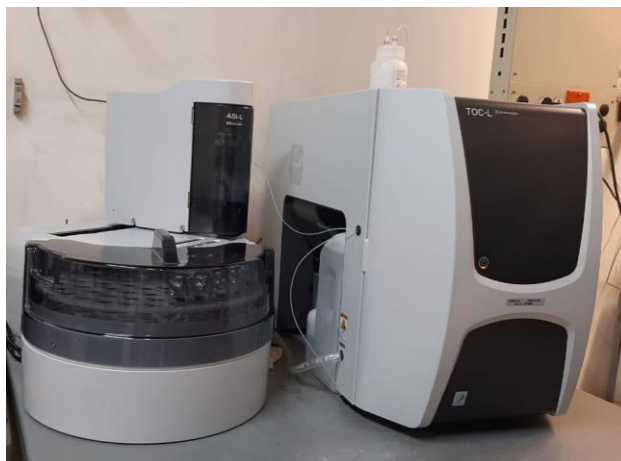


Figura 6 Analizador de carbono orgánico total TOC-L Shimadzu.

3.2.4 Análisis del contenido de iones fluoruros

La concentración de iones fluoruros se determinó con un cromatógrafo iónico (Dionex Integrion HPIC, Alemania, Figura 7; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), con supresión química de la conductividad del eluyente. La fase móvil empleada fue una solución de KOH 30 mM, a un flujo de 0.25 mL/min y temperatura de 30°C. Se utilizó una columna IonPac AS18 Analytical 2 x 250mm que permite la separación de los iones según sus afinidades relativas. Los aniones separados se dirigen a la supresora que proporciona una supresión continua de la conductividad del eluyente y mejora la respuesta del analito. En el supresor, los aniones separados se convierten a sus formas ácidas altamente conductoras y la conductividad del eluyente disminuye notablemente. De esta manera, los aniones separados en sus formas ácidas se miden por conductividad y se identifican sobre la base del tiempo de retención en comparación con estándares.



Figura 7 Cromatógrafo iónico Dionex Integrion HPIC.

3.2.5 Sistema de análisis de toxicidad

Para la evaluación de la toxicidad de las muestras tratadas se utilizó un analizador Microtox 500 (Modern Water, USA, Figura 8) y la bacteria luminiscente *Vibrio fischeri*. Este método consiste en la medición de la luminiscencia de la bacteria bajo la presencia de sustancias tóxicas, que pueden interferir con el sistema de transferencia de electrones en la respiración del microorganismo disminuyendo la luminiscencia de las bacterias. A mayor inhibición, mayor toxicidad de la muestra.

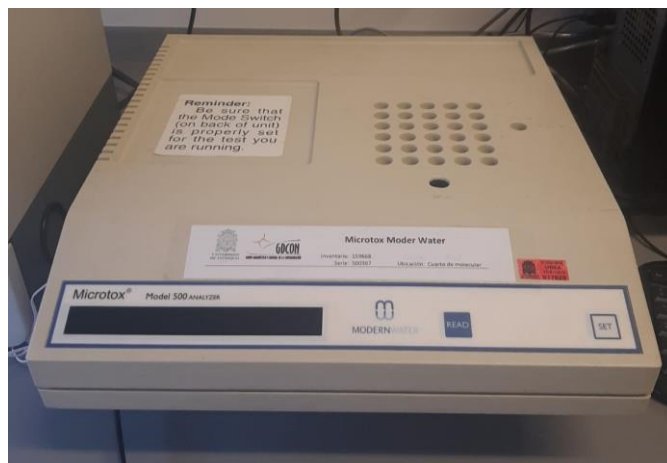


Figura 8 Microtox 500.

3.3 Análisis de la concentración de PFOA en muestras de agua superficial (río Medellín)

3.3.1 Muestreo

En noviembre del año 2021, se llevó a cabo la toma de muestras de agua del río Medellín (agua superficial) con el objeto de determinar la presencia de PFOA. Debido a que el contaminante se considera altamente persistente y que el río atraviesa la ciudad de sur a norte recibiendo gran parte de las descargas de agua residual (usuarios o empresas que realizan vertimientos a cuerpos de aguas, con o sin permiso de vertimiento, ver Anexo II) esta matriz se consideró fuente importante de información para el diagnóstico. Los puntos de muestreo considerados se presentan en la Tabla 3, cada punto fue muestreado por duplicado.

Tabla 3 Puntos de muestreo para análisis de PFAS en agua no tratada.

	Punto	Tipo de muestreo	Matriz	Descripción	Georreferenciación	
					Latitud	Longitud
Río Medellín	Punto 1	Puntual	AS	Municipio de Barbosa - Río Medellín.	6.4410	-75.3342
	Punto 2	Puntual	AS	Niquía - Río Medellín - Antes de efluente PTAR Aguas Claras.	6.3373	-75.5325
	Punto 3	Puntual	AS	Después de efluente PTAR San Fernando.	6.1954	-75.5815
	Punto 4	Puntual	AS	Antes de efluente PTAR San Fernando.	6.1869	-75.5854
PTAR Aguas Claras	Punto 5	Compuesto	AR	Afluente PTAR Aguas Claras.	6.1869	-75.5854
	Punto 6	Compuesto	AR	Efluente PTAR Aguas Claras.	6.1869	-75.5854
	Lodo digerido	No aplica	Lodo	Lodo digerido PTAR Aguas Claras.	No aplica	
Controles	Blanco de agua desionizada	No aplica	ADI	Blanco de agua desionizada.	No aplica	

	Control PFAS	No aplica	ADI	Control (100uL de estándar de 100 µg/L en 250 mL agua).	No aplica
--	--------------	-----------	-----	---	-----------

AS: agua superficial
AR: agua residual
ADI: agua desionizada

Para la recolección y transporte de las muestras se emplearon recipientes de polipropileno de 500.0 mL los cuales evitan la absorción de PFOA sobre el material. Para preservar las muestras se usó trizma (mezcla de tris HCl y tris en proporción 15.5/1.0). Por cada litro de muestra se pesaron 4.70 g de tris HCl y 0.30 g tris. Las muestras se almacenaron en neveras a una temperatura inferior a 6.0°C y fueron transportadas a las instalaciones del grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación GDCON en la Sede de Investigación Universitaria de la Universidad de Antioquia (Medellín, Colombia) donde se aplicaron las metodologías analíticas descritas previamente (evidencia del procedimiento toma de muestras se presenta en la Figura 9). Adicional al análisis de las muestras de agua superficial, también se utilizaron blancos de campo en cada punto de muestreo y un control de PFAS como parte del control de calidad.



Figura 9 Muestreo en aguas superficiales: a. Recolección de muestras; b. Adición de trizma y c. Almacenamiento y transporte de muestras.

3.3.2 Análisis cromatográfico

El análisis de las muestras de agua superficial fue llevado a cabo realizando inicialmente extracción en fase sólida (SPE) con el fin de aumentar la concentración del analito. Para ello se siguió el procedimiento EPA 537 Determination of selected perfluorinated alkyl acids in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography / tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). Los cartuchos empleados fueron SDVB (6 cc, 150 mg, Waters, USA) pre-acondicionados con 15.0 mL metanol y 18.0 mL de agua. El caudal de extracción fue de 10.0 mL/min. Se eluyeron 250.0 mL de muestra para favorecer la absorción del PFOA en el cartucho. Después de realizar dos lavados a las botellas que contenían las muestras, se dejó secar el cartucho por cinco minutos a alto vacío. Luego, se eluyeron con 4.0 mL de metanol a un caudal de 10 mL/min. El montaje empleado se presenta en la Figura 10. Las fracciones se concentraron con nitrógeno grado 5.0 Ultra Alta Pureza y se reconstituyeron con 5.0 mL de mezcla metanol / agua en una proporción 96/4. Posteriormente, se almacenaron en un vial de polipropileno a 4.0°C hasta el análisis cromatográfico. Durante la preparación de muestras se utilizaron recipientes de polipropileno para la preparación de soluciones, y se evitó el uso de materiales de politetrafluoroetileno (teflón).

La detección y cuantificación de PFOA se hizo utilizando cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS). La separación cromatográfica se realizó a 30.0°C en una Columna HPLC Kinetex

C18 2.6 μm 2.1 x 100 mm Synergi (Phenomenex, USA). Las fases móviles fueron A: agua / metanol (en proporción 95.0 / 5.0) + 5.0 mM de acetato de amonio y B: metanol / agua (en proporción 95.0 / 5.0) + 5.0 mM de acetato de amonio. El modo de inyección fue por gradiente (Tabla 4) con un volumen de inyección de 30.0 μL y un flujo de fases móviles de 0.3 mL/min.



Figura 10 Montaje para la extracción SPE de PFAS.

Tabla 4 Condiciones de inyección de PFAS en soluciones acuosas.

Intervalo	Tiempo (min)	Fase móvil B (%)
1	0.0 - 17.0	40.0
3	17.0 - 20.0	75.0
4	20.0 - 24.0	90.0
6	24.1 - 27.0	40.0

El espectrómetro de masas se usó en modo de ionización negativa por electrospray (ESI-) con dos transiciones MRM (multiple reaction monitoring) para PFOA: transición 1 con 413.0 y 169.0 m/z (parents/daughter) y transición 2 con 413.0 y 369.0 m/z (parents/daughter). El voltaje del cono fue de 20.0V y el del capilar de 3.0 KV, la temperatura de la fuente fue de 120.0°C y la de solvatación 350.0°C. Los flujos del cono y de solvatación fueron 50.0 L/h, y 800.0 L/h, respectivamente.

La cuantificación del contaminante se llevó a cabo empleando una curva de calibración entre 20.0 y 2000.0 ng/L. El control analítico se llevó a cabo inyectando dos estándares de verificación de la curva de calibración a 200.0 ng/L y 40.0 ng/L, un blanco de solvente, y un blanco de método para verificar fuentes de contaminación externa. La recuperación se determinó agregando 40.0 ng/L del analito objetivo.

3.4 Remoción de PFOA empleando procesos foto-químicos: matriz agua sintética

Todos los experimentos detallados en esta sección se realizaron en agua desionizada. Se emplearon concentraciones lo suficientemente altas de agente oxidante en pro de evaluar la viabilidad de cada tecnología de oxidación. La variable respuesta en los experimentos fue la concentración de PFOA. Todas las muestras fueron cuantificadas con una curva de calibración en el rango de 5.0 a 300.0 $\mu\text{g/L}$ de manera directa, es decir, sin extracción en fase sólida. Las soluciones se prepararon a partir de un estándar sólido de PFOA y agua desionizada. Las condiciones cromatográficas para el análisis de PFOA en las muestras tratadas por procesos avanzados de oxidación fueron similares a las reportadas para la evaluación de muestras de agua superficial y residual (sección 3.3.2). Sin embargo, el modo de inyección fue isocrático y el volumen de 10.0 μL . En las figuras 11 a 13 se observan algunos ejemplos de los cromatogramas resultantes.

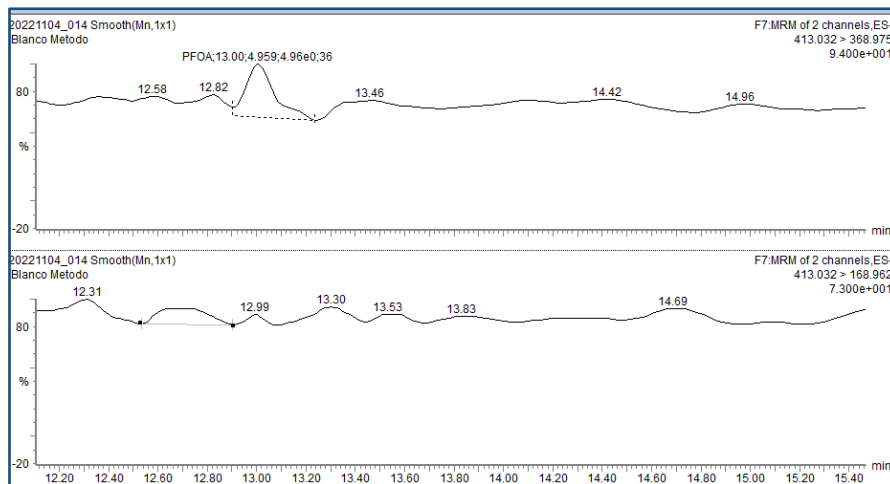


Figura 11 Cromatograma de un blanco (agua desionizada) con aplicación del proceso foto-Fenton; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min.

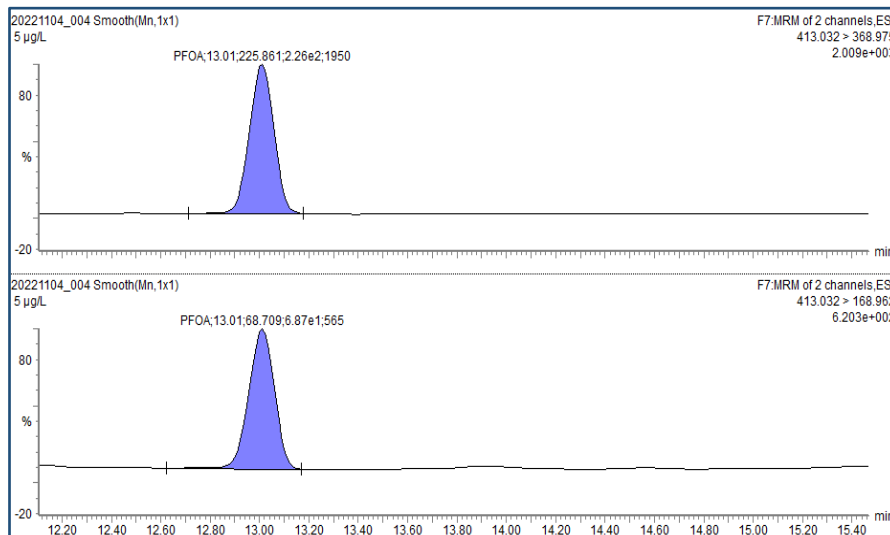


Figura 12 Cromatograma de solución estándar concentración 5.0 µg/L sin aplicación de tratamiento fotoquímico; pH 3.0.

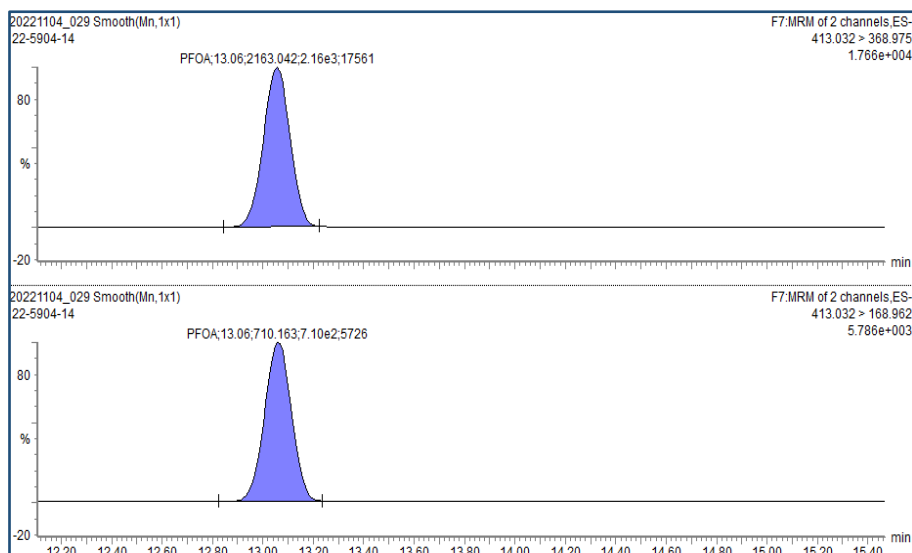


Figura 13 Cromatograma de una muestra con aplicación del proceso foto-Fenton; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min.

3.4.1 Experimentos previos

Uno de los objetivos de esta investigación fue determinar cómo influyen los parámetros operacionales como el pH, la concentración de H_2O_2 y de iones ferrosos, y el tipo de luz incidente en la eliminación de PFOA empleando tecnologías de naturaleza fotoquímica. De esta manera, para determinar las condiciones optimizadas de reacción se realizaron una serie de experimentos iniciales que permitieran establecer rangos de concentración de los reactivos bajo las cuales la remoción del analito fuera significativa. Como base se tuvo en cuenta lo reportado por Tang et al. (2012) quienes indicaron que las condiciones más favorables para la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton están asociadas a las concentraciones de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno 2.0 mM de Fe^{2+} y 1.0 g/L respectivamente. Los experimentos se realizaron a una concentración inicial de PFOA de 100.0 $\mu\text{g/L}$ (valor definido teniendo en cuenta el límite de cuantificación del método cromatográfico). El efecto de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno se analizó mediante toma de muestras a diferentes intervalos de tiempo y variando los niveles de los reactivos.

3.4.2 Diseño experimental

El análisis de los resultados obtenidos en los experimentos previos permitió establecer valores de la concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 bajo los cuales se maximizó la variable de respuesta (remoción de PFOA). De esta manera, se empleó la metodología de superficie respuesta basada en un diseño experimental central compuesto de cara centrada, incluyendo tres puntos centrales. Cabe destacar que esta metodología es útil en el modelado y análisis de problemas en los que una respuesta de interés está influenciada por diversas variables y el objetivo es optimizarla (Montgomery, 2017), en el caso de este estudio fue maximizarla. Así, en el proceso foto-Fenton, se evaluó el efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} y de H_2O_2 sobre la reacción. Para cada variable se consideraron tres niveles de concentración (Tabla 5), para un total de 11 experimentos (

Tabla 6).

Tabla 5 Condiciones experimentales de reacción para la remoción de PFOA empleando foto-Fenton.

Condiciones de reacción

Concentración PFOA ($\mu\text{g/L}$)	100.0	
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30.0	
pH	3.0	
Tiempo de reacción (min)	30	
Variable 1: concentración H_2O_2 (g/L)	Nivel bajo	5.0
	Nivel medio	10.0
	Nivel alto	15.0
Variable 2: concentración Fe^{2+} (mM)	Nivel bajo	1.0
	Nivel medio	2.0
	Nivel alto	3.0

Tabla 6 Diseño experimental para la remoción de PFOA empleando foto-Fenton.

Ensayo	Concentración de Fe^{2+} (mM)	Concentración de H_2O_2 (g/L)
1	1.0	5.0
2	2.0	10.0
3	2.0	5.0
4	2.0	15.0
5	2.0	10.0
6	3.0	15.0
7	1.0	10.0
8	3.0	10.0
9	1.0	15.0
10	2.0	10.0
11	3.0	5.0

Los experimentos se realizaron en orden aleatorio y por triplicado. La variable de respuesta fue el porcentaje de remoción del contaminante luego de 30 minutos de tratamiento. En todos los ensayos, el pH de la solución fue de 3.0 en pro de favorecer la generación de $\text{HO}\cdot$ (Bagal & Gogate, 2014b) y evitar la precipitación de especies que disminuyan la cantidad del hierro disponible en la solución. La Figura 14 ejemplifica la ejecución de una tanda de experimentos. Los resultados obtenidos se analizaron empleando el software Statgraphics Centurion XVI (Statpoint, USA).

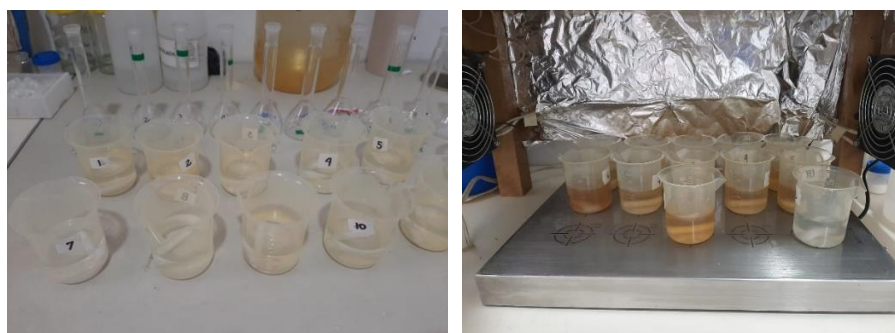


Figura 14 Ejecución del diseño experimental.

3.4.3 Remoción de PFOA bajo condiciones optimizadas

Con base en los resultados obtenidos tras el análisis del diseño experimental propuesto, se determinaron las condiciones dentro de los rangos evaluados, que conducían a una mayor remoción de PFOA. De esta manera, se realizaron ensayos no sólo bajo las condiciones establecidas sino también de control que permitiesen evaluar el

efecto individual de los diferentes factores involucrados en cada sistema de oxidación (concentración de sal de hierro, concentración de H_2O_2 , luz incidente):

- **Hidrólisis:** remoción de PFOA en ausencia de luz y reactivos. Solución a pH 3.0.
- **Fotólisis:** remoción de PFOA bajo la acción única de luz UV y a pH 3.0.
- **Oxidación con H_2O_2 :** remoción de PFOA bajo la acción de peróxido de hidrógeno a concentración optimizada (a oscuras) y pH 3.0.
- **Control UV + Fe^{2+} :** remoción de PFOA empleando solamente iones ferrosos (concentración optimizada) y luz ultravioleta de 254 nm. Solución a pH 3.0.
- **Sistema UV- H_2O_2 :** remoción de PFOA empleando solamente H_2O_2 (concentración optimizada) y luz ultravioleta de 254 nm. Solución a pH 3.0.
- **Fenton (H_2O_2 + Fe^{2+}):** remoción de PFOA bajo la acción combinada Fe^{2+} y H_2O_2 (concentraciones optimizadas), en ausencia de luz incidente y a pH 3.0.
- **Foto-Fenton a condiciones optimizadas + isopropanol:** remoción de PFOA empleando concentraciones optimizadas de Fe^{2+} y H_2O_2 , bajo la incidencia de luz UV y la presencia de isopropanol (agente scavenger). Solución a pH 3.0.

3.4.4 Evaluación del efecto de la concentración inicial de PFOA: cinética de reacción

Con el propósito de evaluar la cinética de reacción, se realizaron experimentos bajo diferentes concentraciones iniciales de contaminante (300.0, 200.0, 100.0, 75.0 y 50.0 $\mu\text{g/L}$) y empleando las condiciones de iones ferrosos y peróxido de hidrógeno optimizadas.

Finalmente, se realizó el seguimiento la concentración de carbono orgánico total de iones fluoruro y de la toxicidad de las muestras luego de ser tratadas empleando foto-Fenton bajo condiciones optimizadas.

3.4.5 Remoción de PFOA empleando luz solar real

La remoción del contaminante bajo la incidencia de luz solar real (Figura 15) fue realizada en la terraza de la Sede de Investigación Universitaria (SIU) de la Universidad de Antioquia en Medellín - Colombia, bajo la aplicación de las concentraciones optimizadas de H_2O_2 y Fe^{2+} . Se tomaron alícuotas de solución desde las 08:00 a.m. hasta las 05:00 p.m. Durante los experimentos se garantizó que las soluciones recibieran la mayor cantidad de luz posible. La medición de la irradiancia durante los días de experimentación se obtuvo empleando dos piranómetros clase A y dos celdas de referencia. Los experimentos se realizaron por triplicado.



Figura 15 Remoción de PFOA empleando foto-Fenton con luz solar.

3.4.6 Remoción de PFOA en aguas no tratadas: efecto matriz

Finalmente, el desempeño de los tratamientos fotoquímicos optimizados en la matriz agua superficial fue evaluado considerando las condiciones optimizadas y a pH 3.0. La matriz fue previamente caracterizada mediante el análisis de diferentes parámetros fisicoquímicos incluyendo el contenido de cloruros, nitratos, sulfatos, nitritos, fluoruros, el color aparente, COT, pH, hierro y turbiedad. El agua se fortificó con 100.0 µg/L de contaminante y el experimento se realizó por triplicado.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Diagnóstico de PFOA en agua no tratada

El diagnóstico de la presencia de PFOA en aguas superficiales en la ciudad de Medellín se realizó en noviembre del año 2021, hasta entonces no había registros acerca de los niveles de concentración de este contaminante en Colombia. En el año 2022 se reportó por primera vez un informe respecto a la concentración de PFAS en el río Bogotá (Ramírez-Canon et al., 2022). Fueron detectados 12 tipos de PFAS a concentraciones entre 0.06 y 0.52 µg/L. La concentración más alta se le atribuyó al ácido perfluorohexanosulfónico (0.52 µg/L), mientras el ácido perfluoropentanoico fue encontrado con mayor frecuencia en diferentes puntos de muestreo. El PFOA, objeto de esta investigación, también fue identificado a una concentración de 0.06 µg/L.

A pesar de la importancia de diagnosticar la presencia de este tipo de contaminantes en diferentes matrices ambientales, la cantidad de estudios es casi nula. A la fecha no se reportan registros de PFOA en la matriz agua para la ciudad de Medellín, siendo esta investigación la pionera en la región.

Los resultados obtenidos en esta etapa del trabajo indicaron que la concentración de PFOA en agua superficial y residual fue menor a 20.0 ng/L, lo cual indica que los niveles de PFOA están por debajo del límite de detección del método cromatográfico desarrollado. Los porcentajes de recuperación obtenidos durante el análisis fueron de 104.4% para el control analítico y de 70.4 y 108.81% para una muestra fortificada con 40.0 ng/L del compuesto. Estos porcentajes evidencian la precisión y exactitud del método analítico.

El muestreo se hizo en temporada en puntos estratégicos a lo largo del río Medellín, por ejemplo, antes y después de cada una de las plantas de tratamiento de agua residual, considerando que allí se tratan los residuos domésticos de la población de la ciudad y su área metropolitana (aproximadamente las descargas de 500000 habitantes llegan a la PTAR San Fernando y de 2200000 a la PTAR Aguas Claras (Empresas Públicas de Medellín, 2023), además de recibir aguas residuales hospitalarias e industriales. En este sentido, Dasu et al. (2022) concluyeron que si bien en los cuerpos de agua que rodean las industrias destinadas a la fabricación de compuestos organofluorados se pueden detectar concentraciones del orden de $\mu\text{g/L}$ de algunos de los PFAS, que disminuyen a medida que se alejan del lugar del punto de vertimiento en el río. Conocer los niveles de concentración de PFOA en aguas residuales es de interés para tomar medidas que conduzcan a la prevención o minimización de riesgos asociados con la presencia del contaminante.

En pro de comparar los resultados obtenidos con los reportes hechos por diferentes investigadores a nivel mundial mediante la revisión de literatura (sección 2.3), se encontró que la mayoría de las investigaciones se han hecho en países asiáticos y europeos, así como en Norteamérica y Australia. Las concentraciones de PFAS fueron de hasta 4900 ng/L cerca de una planta de producción de fluoroquímicos en Países bajos (Gebink and van Leeuwen, 2020) y concentraciones de hasta 48.0 ng/L en los efluentes de una PTAR en Australia (Gallen et al., 2018).

Las concentraciones de PFOA en lugares más cercanos y con niveles de desarrollo similares a los de Colombia, (Tabla 2), permiten detectar que la cantidad de estudios realizados en la región es baja. El país donde más investigaciones se han realizado es Brasil, donde existe una gran preocupación respecto al uso del pesticida sulfloramida (ingrediente activo: N-etil perfluorooctano sulfonamida (EtFOSA)), el cual contiene mayoritariamente PFOS, que puede transformarse a PFOA. De esta manera, en un estudio realizado en el estado de Bahía se evidenció presencia de PFAS en la zona costera de dicha región (Nascimento et al., 2018).

Comparando la información de la Tabla 2 para la matriz agua, con el rango temporal normativo (70.0 – 560.0 ng/L) se evidencia que todos los niveles están por debajo de este límite, siendo los resultados más altos equivalentes a 46.0 ng/L (muestras de agua de grifo de la ciudad de Portoalegre – Brasil (Schuwanz, 2016) y a 133.0 ng/L para análisis de agua residual en México (Rodríguez-Varela et al., 2021). Sin embargo, dado que el PFOA se puede bioacumular (Fair et al., 2019), la ingesta diaria de agua y alimentos puede llevar a alcanzar niveles altos del contaminante en los organismos vivos, tal como se detectó en Colombia y Perú en muestras de peces y sangre humana.

Este primer diagnóstico proporciona una línea base inicial en la que afortunadamente no se detecta presencia de PFOA. Sin embargo, es necesario realizar muestreos adicionales considerando nuevos puntos y periodos del año.

4.2 Remoción de PFOA empleando tecnologías de oxidación foto-químicas

La remoción de PFOA se evaluó considerando soluciones preparadas en agua desionizada bajo una concentración inicial de 100.0 $\mu\text{g/L}$ de contaminante. El tratamiento se optimizó considerando las variables involucradas en el

proceso foto-Fenton, el cual condujo a un mayor porcentaje de eliminación del analito. La influencia de las concentraciones de H₂O₂ y Fe²⁺ fue analizada considerando diferentes niveles experimentales.

4.2.1 Resultados de los experimentos previos

Como primer paso para la optimización de las condiciones de reacción se tomaron como referencia las concentraciones reportadas por Tang y et al. (2012) para la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton, las cuales equivalen a 2.0 mM de Fe²⁺ y 1.0 g/L de H₂O₂. El tratamiento fue llevado a cabo por un período de dos horas, tiempo durante el cual se tomaron diferentes alícuotas de solución en tiempos preestablecidos. La Tabla 7 presenta los resultados obtenidos, los cuales indican que, bajo las condiciones consideradas en esta investigación, no es posible remover el contaminante, lo que discrepa de lo que reportan los autores, quienes indican que en 60 min se logra una eliminación cercana al 90.0% de PFOA y un valor máximo de remoción luego de cinco horas de reacción.

Tabla 7 Resultados eliminación de PFOA empleando foto-Fenton (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; concentración Fe²⁺ 2.0 mM; concentración de H₂O₂ 1.0 g/L; pH 3.0).

Tiempo (min)	Porcentaje remoción del contaminante (%)
0	1
30	0.92
60	1.02
90	1.01
120	0.99

Dados los resultados anteriores, se llevaron a cabo experimentos aumentando la concentración inicial de peróxido de hidrógeno, pues a partir de este se da la generación de los radicales hidroxilo. Las concentraciones evaluadas fueron 10.0 y 50.0 g/L, las cuales se pueden considerar como elevadas, pero representan una alternativa para la remoción de PFOA cuya naturaleza lo hace muy persistente. En relación con la concentración de iones ferrosos, estos actúan como catalizador, por lo que se debe buscar promover la transición de iones Fe³⁺ a Fe²⁺ y eventualmente, explorar alternativas para recuperarlo una vez termine la reacción. Los resultados asociados con las condiciones evaluadas se presentan en la Tabla 8.

Los resultados obtenidos indican que empleando concentraciones de 50.0 g/L de H₂O₂ y 2.0 mM de Fe²⁺ es posible remover más del 80.0% del contaminante. No obstante, a una concentración de 10.0 g/L de H₂O₂ también se observa una disminución significativa de la concentración de PFOA, por ende, se decidió tomar como referencia condiciones de reacción equivalentes a **10.0 g/L de H₂O₂ y 2.0 mM de Fe²⁺**.

Tabla 8 Resultados eliminación de PFOA empleando foto-Fenton y concentraciones mayores de H₂O₂ (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0).

Ensayo	1	2
Condiciones de reacción	Concentración Fe ²⁺ 2.0 mM Concentración H ₂ O ₂ 10.0 g/L	Concentración Fe ²⁺ 2.0 mM Concentración H ₂ O ₂ 50.0 g/L
Tiempo de reacción (min)	Evolución concentración contaminante (C/C₀)	
0	1.00	1.00
15	0.76	0.29
30	0.69	0.12
45	0.59	0.00
60	0.46	0.00

75	0.41	0.00
90	0.41	0.00
150	0.10	0.00

La eliminación de PFOA usando foto-Fenton ocurre por los radicales hidroxilo. La ecuación 5 indica uno de los posibles mecanismos bajo los cuales los HO• inician la oxidación de compuestos orgánicos. Estas especies oxidan de forma no selectiva a un amplio número de compuestos orgánicos. Por lo general, el ataque a un compuesto orgánico se inicia con la abstracción de un hidrógeno produciendo radicales orgánicos (R•) (ecuación 6) que también contribuyen a aumentar la capacidad oxidativa de la solución tratada (Nidheesh et al., 2022).



4.2.2 Optimización condiciones de remoción de PFOA empleando el proceso foto-Fenton

La optimización de las condiciones de eliminación del contaminante empleando foto-Fenton se llevó a cabo empleando un diseño experimental multivariado tipo central compuesto de cara centrada y la metodología de superficie de respuesta. Los niveles experimentales considerados se reportaron en la Tabla 4, mientras la Tabla 9 presenta los resultados obtenidos. Se realizaron un total de 11 experimentos, variando la concentración de Fe²⁺ y H₂O₂. La variable de respuesta fue el porcentaje de remoción de PFOA luego de 30 min de tratamiento.

Tabla 9 Resultados diseño experimental eliminación de PFOA empleando foto-Fenton (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min).

Ensayo	Concentración Fe ²⁺ (mM)	Concentración H ₂ O ₂ (g/L)	Porcentaje de remoción (%)
1	1.0	5.0	45.1
2	2.0	10.0	62.7
3	2.0	5.0	40.3
4	2.0	15.0	67.3
5	2.0	10.0	60.8
6	3.0	15.0	89.1
7	1.0	10.0	75.6
8	3.0	10.0	76.0
9	1.0	15.0	78.9
10	2.0	10.0	71.9
11	3.0	5.0	54.4

El análisis del diseño experimental conlleva a obtener un modelo matemático que permite relacionar la variable de respuesta con el efecto de los parámetros experimentales evaluados. La ecuación 7 corresponde a la relación obtenida entre el porcentaje de remoción de PFOA y el efecto de las concentraciones iniciales de Fe²⁺ y H₂O₂. Los datos se analizaron empleando el software Statgraphics Centurion.

$$\text{Remoción PFOA (\%)} = 34.53 - 44.87 \text{ Fe}^{2+} + 11.15 \text{ H}_2\text{O}_2 + 11.93 (\text{Fe}^{2+})^2 + 0.045 \text{ Fe}^{2+} \text{ H}_2\text{O}_2 - 0.40 (\text{H}_2\text{O}_2)^2 \quad (7)$$

Fe²⁺ y H₂O₂ corresponden a las concentraciones iniciales de cada reactivo. El ajuste entre el modelo matemático y los datos experimentales fue de R² 0.945.

Adicional al modelo matemático, el análisis estadístico de los resultados permite obtener los gráficos de efectos principales y diagrama de Pareto (Figura 16), los cuales relacionan el efecto de los diferentes parámetros experimentales e interacciones en la remoción de PFOA.

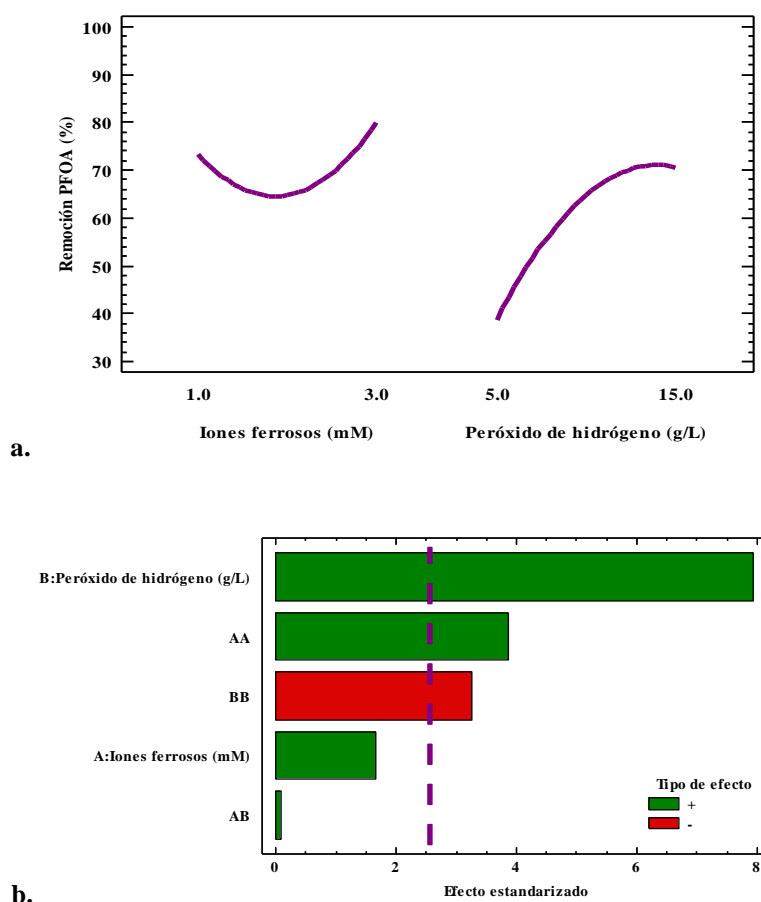


Figura 16 a. Gráfico de efectos principales, y b. diagrama de Pareto para la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton (concentración inicial de PFOA de 100.0 $\mu\text{g/L}$; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min).

Por un lado, el gráfico de efectos principales indica que aumentar la concentración inicial de iones ferrosos tiene un efecto negativo hasta concentraciones cercanas a 2.0 mM, no obstante, a valores superiores el efecto es positivo, alcanzándose un porcentaje de eliminación de la molécula cercano al 80.0% bajo una presencia inicial de Fe^{2+} de 3.0 mM. Por su parte, aumentar la concentración inicial de H_2O_2 promueve la eliminación de PFOA en un rango entre 5.0 y ~14.0 g/L, luego de dicho valor se aprecia el inicio de una tendencia negativa. El H_2O_2 inicialmente, promueve la generación de radicales $\text{HO}\cdot$, pero si su presencia en la solución es alta puede presentarse un efecto scavenger asociado a la reacción entre el peróxido en exceso y los radicales, lo cual implicaría una menor tasa de eliminación del contaminante, pues disminuiría la cantidad de $\text{HO}\cdot$ disponibles. En el diagrama de Pareto se observa que la interacción BB es negativa, por lo que la concentración óptima de H_2O_2 sería un valor intermedio dentro del rango experimental evaluado.

Por otro lado, la superficie de respuesta obtenida en función de los resultados experimentales (Figura 17) indica que, la eliminación del contaminante, bajo los rangos experimentales evaluados, se ve favorecida a concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 en los niveles más altos

Basados en los descrito, y el análisis estadístico de los resultados, **las condiciones optimizadas para la remoción de PFOA empleando foto-Fenton dentro de los rangos experimentales evaluados son concentración de H₂O₂ 14.0 g/L y concentración de Fe²⁺ de 3.0 mM.**

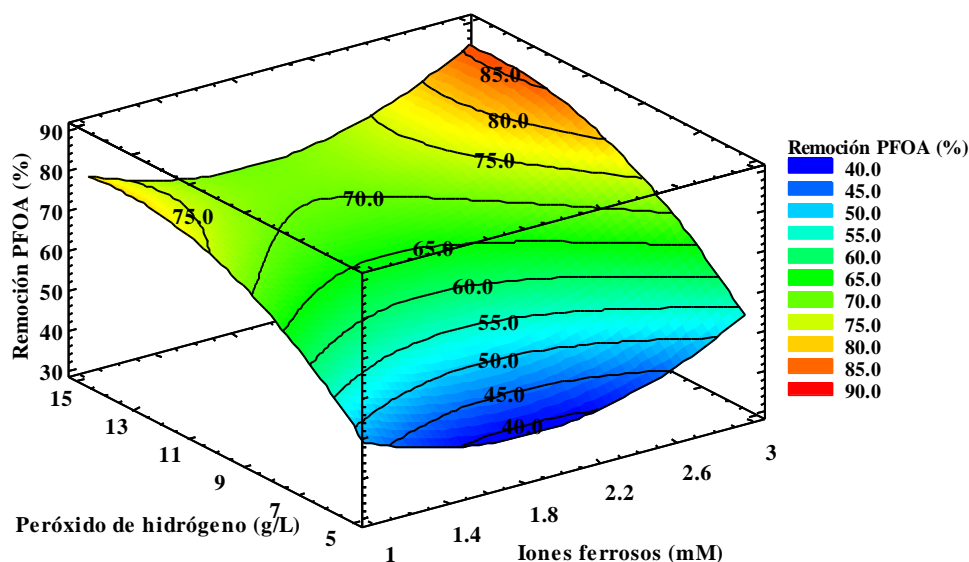
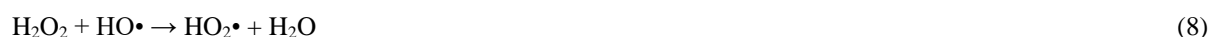


Figura 17 Superficie de respuesta para la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; tiempo de reacción 30 min).

4.2.3 Evaluación de diferentes parámetros de reacción en la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton

▪ Efecto de la concentración inicial de H₂O₂

El gráfico de efectos principales presentado en la Figura 16 permite observar que al variar las concentraciones de H₂O₂ de 5.0 a aproximadamente 10.0 g/L conduce a un aumento en la eliminación de PFOA, yendo desde un 38.0 a un ~66.0% de remoción. En primera instancia, una mayor concentración de H₂O₂ conduce a una mayor eliminación de PFOA, lo cual puede estar asociado a un aumento en la generación de radicales HO•. Sin embargo, al aumentar la dosis de H₂O₂ a niveles superiores a 14.0 g/L, ocurre un efecto inhibitorio sobre la reacción. Este comportamiento puede estar asociado al hecho de que inicialmente una mayor generación de radicales hidroxilo, a causa de una mayor dosis de peróxido, favorece la oxidación del contaminante, pero excesos de H₂O₂ promueven un efecto contrario, dado que el H₂O₂ puede reaccionar con los radicales HO• disponibles, produciendo, por ejemplo, radicales hidroperoxilo HO₂• (ecuación 8), los cuales poseen un potencial de oxidación mucho menor, limitando el desempeño de la reacción (Bagal and Gogate, 2014; Verma and Haritash, 2019).



▪ Efecto de la concentración inicial de iones Fe²⁺

El efecto de la concentración inicial de Fe^{2+} se evaluó considerando tres niveles de concentración (1.0, 2.0, y 3.0 mM). En la Figura 16, el gráfico de efectos principales indica que bajo el nivel menor de concentración de Fe^{2+} , el porcentaje de remoción de PFOA fue de aproximadamente un 73.0%, pero se evidencia una tendencia a disminuir a medida que los iones ferrosos se incrementan, observándose la remoción más baja en el nivel medio de concentración de Fe^{2+} . Sin embargo, cuando la presencia de iones ferrosos alcanza el nivel alto del diseño de experimentos, el porcentaje de remoción obtenido equivale a un valor cercano al 81.0%. Estos resultados podrían atribuirse al hecho de que el rol del Fe^{2+} en las reacciones de Fenton y similares es actuar como una especie de catalizador que promueve la descomposición del H_2O_2 . Mayores concentraciones de Fe^{2+} favorecen la generación de $\text{HO}\cdot$, y a su vez la eficiencia de la remoción (Verma et al., 2014). Cabe reseñar que altas dosis de Fe^{2+} podrían reaccionar con los $\text{HO}\cdot$, reduciendo el número de radicales disponibles para la oxidación del contaminante (Zúñiga-Benítez, 2016).

4.2.4 Remoción del ácido perfluorooctanoico empleando condiciones de operación optimizadas

Luego de establecer las condiciones optimizadas de reacción, se llevaron a cabo experimentos por un tiempo de 60 min con el fin de evaluar no sólo la evolución de la concentración de PFOA a lo largo del tratamiento, sino también discernir sobre el posible mecanismo de remoción del contaminante realizando los ensayos control propuestos en la Tabla 10. La Figura 18 presenta los resultados obtenidos bajo las condiciones experimentales de interés. Todos los ensayos se llevaron a cabo a una concentración de PFOA de $100\mu\text{g/L}$.

Tabla 10 Ensayos control para la eliminación de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas.

Número	Ensayos de control
1	Remoción de PFOA a condiciones optimizadas (Foto-Fenton)
2	Fenton
3	Oxidación con UV/ H_2O_2
4	Oxidación con UV/ Fe^{2+}
5	Oxidación con peróxido de hidrógeno
6	Fotólisis
7	Hidrólisis
8	Presencia de agente scavenger (isopropanol, concentración 100 mg/L)

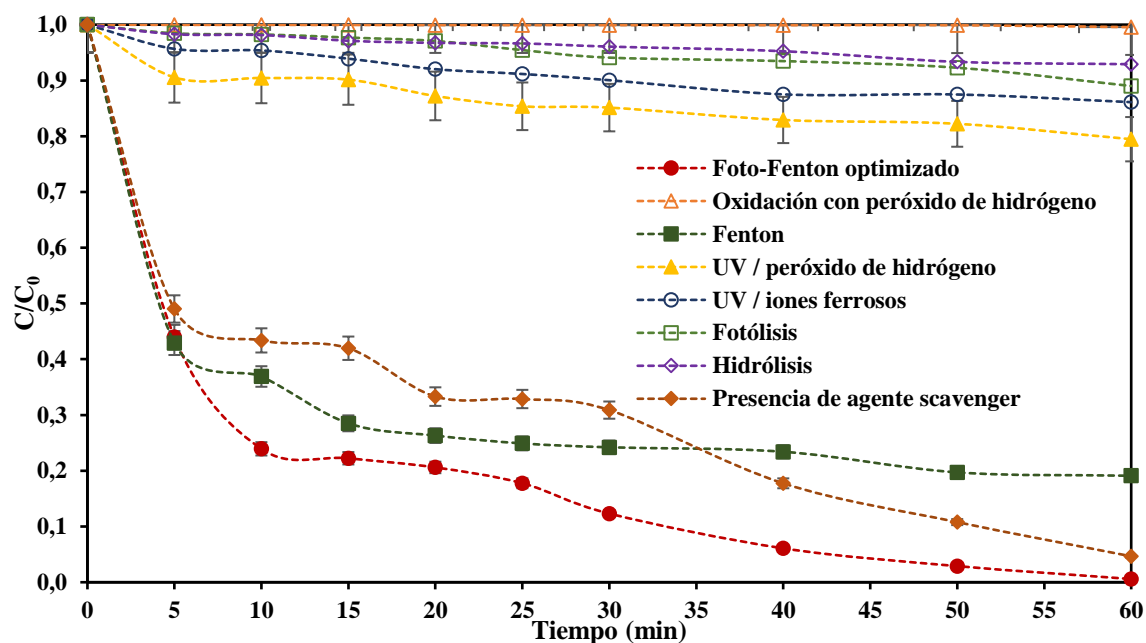
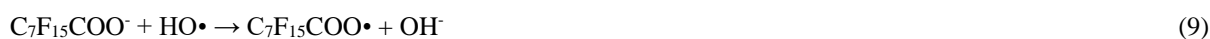


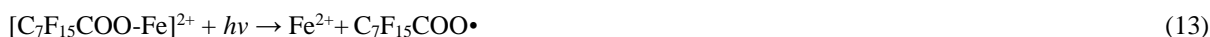
Figura 18 Remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas y ensayos control (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe²⁺ 3.0 mM; concentración de H₂O₂ 14.0 g/L; y concentración de isopropanol (scavenger) 100.0 mg/L).

Los resultados obtenidos indican que empleando foto-Fenton con luz UV bajo condiciones optimizadas es posible alcanzar remociones de PFOA cercanas al 100.0% luego de 60 min de reacción. Así mismo, se aprecia que el tratamiento Fenton, a pesar de tener un desempeño inferior también promueve una eliminación del contaminante superior al 80.0% en el mismo período de tiempo. Lo cual permite inferir que, en efecto, la presencia de luz UV favorece la reacción, a raíz de un posible aumento en el número de radicales generados tras la foto-regeneración de las especies Fe²⁺. Adicionalmente, se observa que en los primeros cinco minutos de reacción se presenta una reducción significativa de la concentración inicial de PFOA, lo cual puede atribuirse a una mayor generación de radicales HO•, los cuales reaccionarían rápidamente con el contaminante. No obstante, a medida que transcurre el tiempo la reacción se hace más lenta debido posiblemente a un aumento en la presencia de subproductos que competirían con el PFOA para reaccionar con los radicales. En este sentido, Tang et al. (2012) concluyeron que los radicales HO• pueden atacar rápidamente al PFOA, sin embargo, se tiene factores limitantes como son la concentración inicial de Fe²⁺, la concentración de H₂O₂ y el pH de la solución. Por su parte Leung et al. (2022) propusieron el mecanismo presentado en las ecuaciones 9 a 13 como posible ruta de remoción de PFOA por radicales hidroxilo. Inicialmente, la oxidación del contaminante es promovida por los radicales HO•:



Cuando los radicales disminuyen, la reacción pasa a una segunda etapa en la que participan el ion férrico y la luz UV:





Por otro lado, los resultados referentes a los ensayos control indican que bajo los tratamientos oxidación con H₂O₂, fotólisis, e hidrólisis no fue posible obtener porcentajes de remoción de PFOA significativos, incluso las variaciones presentadas respecto a la concentración del contaminante pueden asociarse con la incertidumbre asociada a la medición en el equipo UHPLC-QqQ MS/MS. Algunos autores han reportado resultados similares en los que se indica que la fotólisis con luz UV de 254 nm no es suficiente para la eliminación de PFAS debido al carácter recalcitrante de este tipo de compuestos, y que además este tipo de luz incidente no tiene la suficiente energía para romper los enlaces moleculares de estas sustancias (Chen et al., 2011; Hori et al., 2004; Jin et al., 2014; Wang et al., 2021). Adicionalmente, también se ha reportado que el proceso UV-H₂O₂ no produce cambios significativos en los compuestos fluorados (Appleman et al., 2014).

Finalmente, en la Figura 18 también se puede observar que del minuto 5 al minuto 35 la presencia de isopropanol reduce la remoción del contaminante. El isopropanol es un agente scavenger capaz de reaccionar rápidamente con los radicales HO• disminuyendo la cantidad disponible para oxidar al compuesto de interés. Liang et al. (2016) encontraron que la presencia de metanol, acetona, isopropanol, acetato de etilo y éter metil-terbutílico (MTBE) en agua obstaculizó la descomposición de PFOA empleando luz ultravioleta de vacío y iones férricos (VUV/Fe³⁺) a través de varios mecanismos como la absorción de fotones UV (se limitan la cantidad de fotones recibidos por el complejo PFOA-Fe³⁺), el atrapamiento de radicales hidroxilo y la adsorción de PFOA.

4.2.5 Efecto de la concentración inicial de PFOA

En los anteriores experimentos se evaluó el efecto de diferentes tratamientos en la remoción de PFOA a una concentración inicial 100.0 µg/L, por lo que en este apartado se analizará el efecto de variar la concentración inicial del contaminante sobre su remoción empleando foto-Fenton a condiciones optimizadas. La concentración de PFOA se varió entre 50.0 y 300.0 µg/L. La Figura 19 presenta los resultados obtenidos indicando que a medida que aumentó la concentración inicial, disminuyó el porcentaje de remoción. Así mismo, se puede apreciar que una cinética de pseudo-primer orden se ajusta apropiadamente a los datos experimentales (R² 0.9949).

En general, diversos autores han indicado que la remoción de contaminantes orgánicos empleando foto-Fenton puede modelarse a través de una cinética de pseudo-primer orden. Generalmente, la eficiencia de degradación de contaminantes empleando tecnologías avanzadas de oxidación disminuye con el aumento de su concentración inicial (Liu et al., 2021). La explicación de este comportamiento puede estar relacionada con el hecho de que los sitios activos de los catalizadores o activadores pueden ser ocupados por un exceso de moléculas orgánicas, incluyendo no sólo al contaminante de interés, sino también a los subproductos de reacción que pueden consumir gran cantidad de las especies reactivas de oxidación generadas.

En el caso de esta investigación, el modelo de pseudo-primer orden que se ajusta a los resultados obtenidos corresponde a la ecuación 14.

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = 0.0868C_A \quad (14)$$

r corresponde a la velocidad de reacción, C_A a la concentración inicial de contaminante y k a la constante de reacción de pseudo-primer orden.

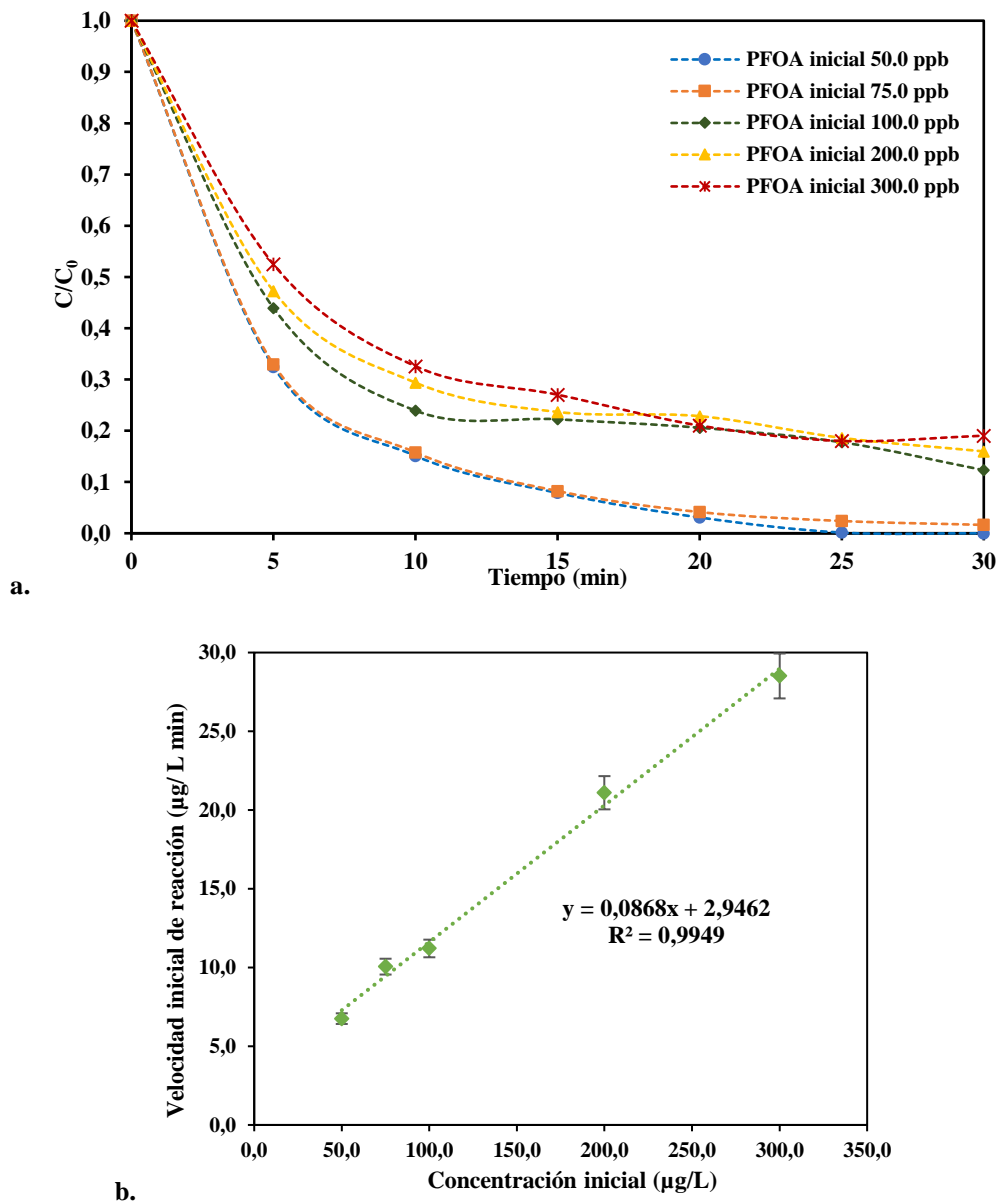


Figura 19 Efecto de la concentración inicial de contaminante en la remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas: a. Evolución de la concentración de contaminante y b. ajuste a modelo cinético de pseudo-primer orden (pH 3.0; concentración Fe^{2+} 3.0 mM; y concentración de H_2O_2 14.0 g/L).

4.2.6 Efecto del tipo de luz incidente

La longitud de onda de la luz incidente sobre la reacción puede promover que se alcancen tasas de remoción mayores, no sólo por el favorecimiento de la reacción de Fenton, sino también porque pueden darse otras reacciones que conduzcan a la eliminación de los contaminantes como son la fotólisis, o la generación de especies oxidantes por descomposición de sustancias como el H_2O_2 presentes en la solución (Leung et al., 2022). En esta investigación se realizó la comparación de la longitud de onda llevando a cabo experimentos bajo la incidencia de luz UV con longitud de onda de 254 nm y bajo radiación solar directa (longitudes de onda superiores a 290

nm). La Figura 20 presenta los resultados obtenidos en los cuales se puede apreciar que el uso de luz solar también puede promover una alta eliminación del contaminante, logrando porcentajes de remoción superiores al 95.0% luego de 60 min. Los ensayos con radiación solar se realizaron durante nueve horas, entre las 08:00 a.m. y las 05:00 p.m. con el objeto de aprovechar la mayor cantidad de luz. Los valores de irradiancia se presentan en la Figura 21; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, donde se observa que al mediodía se tiene el valor máximo. En este punto del experimento la remoción de PFOA fue del 98.7%.

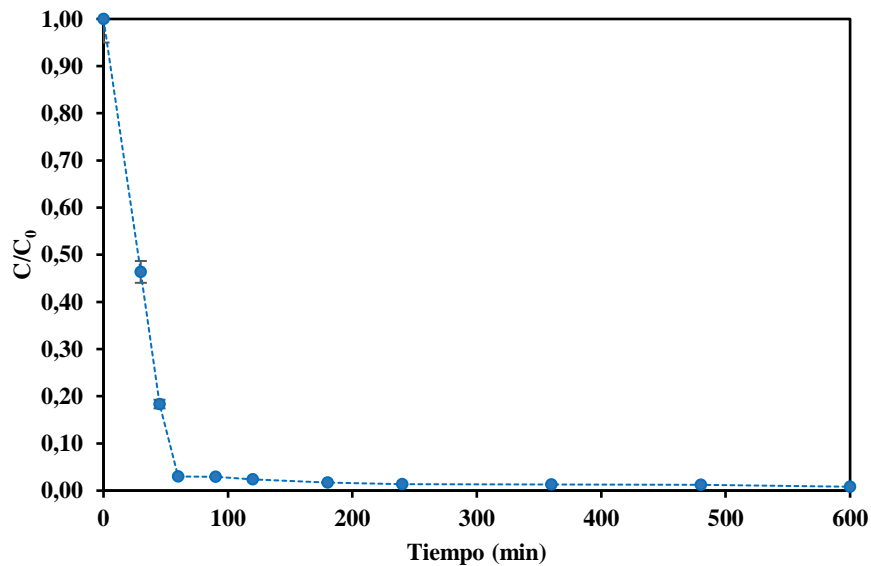


Figura 20 Remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas con luz solar directa (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe²⁺ 3.0 mM; y concentración de H₂O₂ 14.0 g/L).

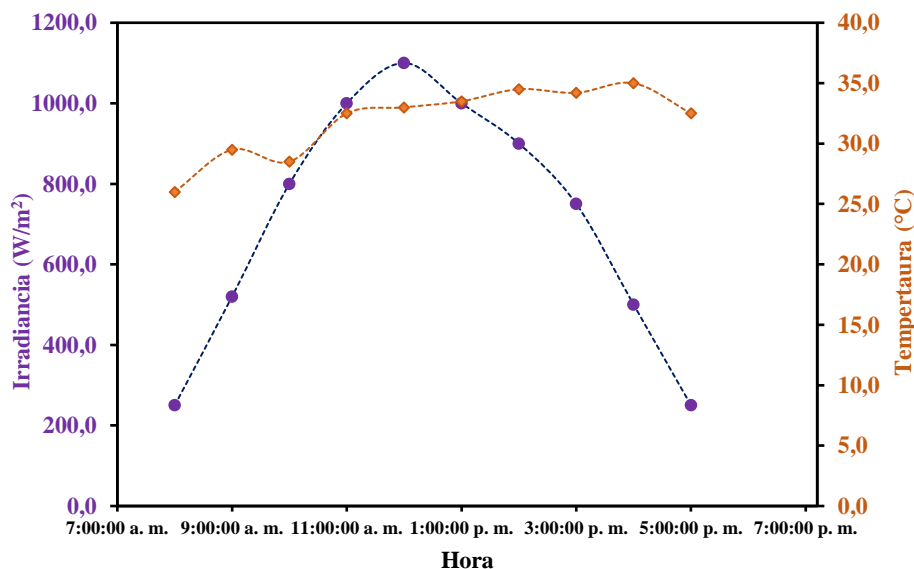


Figura 21 Variación de la irradiancia y la temperatura durante la realización de ensayos de remoción de PFOA empleando luz solar (lugar de medida terraza Sede de Investigación Universitaria SIU, Universidad de Antioquia, Medellín – Colombia).

Liu et al. (2013) evaluaron la remoción de 20.0 mg/L de PFOA a condiciones de solución ácidas con concentraciones de 480.0 µM de Fe³⁺ y 0.136 g/L de H₂O₂ bajo la incidencia de luz solar simulada, obteniendo

una remoción de contaminante equivalente al 74.8% después de 28 días, lo cual contrasta con los resultados de esta investigación pues, como fue expuesto previamente, en sólo 60 min de tratamiento se logró una eliminación superior al 95.0% del contaminante. Es de aclarar que la concentración inicial de contaminante evaluada en este trabajo es mucho menor a la reportada por los investigadores, y en efecto, a mayor presencia de contaminante es más complejo alcanzar un mayor porcentaje de eliminación.

4.3 Evaluación mineralización y toxicidad muestras tratadas

Considerando que en muchas ocasiones las tecnologías avanzadas de oxidación pueden promover la generación de subproductos de reacción mucho más tóxicos que los contaminantes de partida, se evaluó el contenido de carbono orgánico total, la presencia de fluoruro y la toxicidad de las muestras tratadas obteniendo los siguientes resultados:

- **Contenido de carbono orgánico total:** Los resultados del análisis del contenido de carbono orgánico total (COT) se presentan en la Figura 22. De estos se puede apreciar que luego de 180 min de tratamiento bajo condiciones optimizadas, la disminución del COT fue cercana al 80.0%, lo cual implicaría que el tratamiento no sólo es efectivo en términos de la eliminación de la presencia de PFOA, sino también de los posibles subproductos de reacción de naturaleza orgánica generados. Lo cual es coherente con los resultados de la degradación del contaminante, el cual cuando se mineraliza se convierte en CO_2 y fluoruro. La concentración de COT disminuiría desde el tiempo cero hasta la mineralización completa de la materia orgánica.

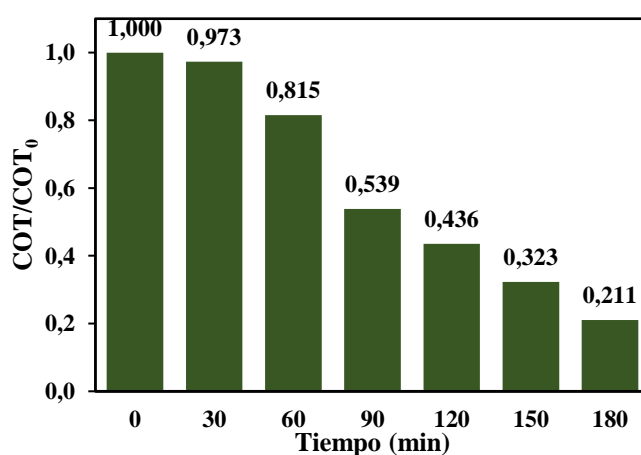


Figura 22 Evolución del carbono orgánico total tras la remoción de PFOA empleando foto-Fenton (UV 254 nm) bajo condiciones de reacción optimizadas (concentración inicial de PFOA de 100.0 $\mu\text{g/L}$; pH 3.0; concentración Fe^{2+} 3.0 mM; y concentración de H_2O_2 14.0 g/L).

- **Contenido de fluoruro:** La variación de la concentración de fluoruro monitoreada en los ensayos de degradación se muestra en la Figura 23. En general, se observa que al inicio de la reacción no hay liberación de fluoruros, los cuales comienzan a aparecer lentamente luego de 120 min de reacción. La presencia de F^- en la solución es un indicativo de la mineralización de la materia orgánica contenida.

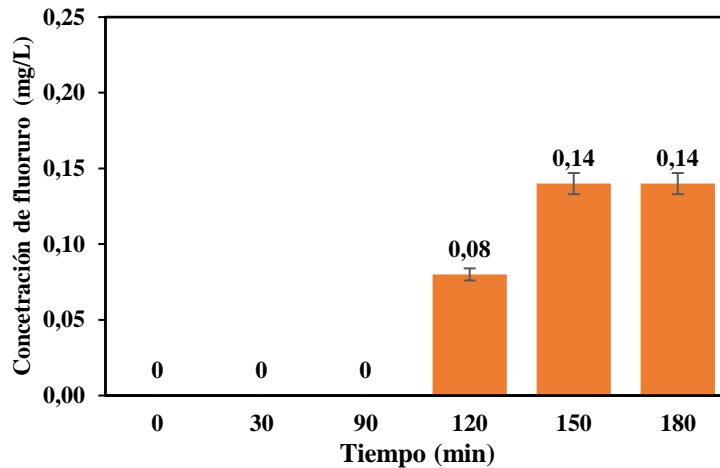


Figura 23 Evolución del contenido de fluoruro tras la remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas (concentración inicial de PFOA de 300.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe²⁺ 3.0 mM; y concentración de H₂O₂ 14.0 g/L).

- **Toxicidad:** Las tecnologías avanzadas de oxidación basadas en UV han sido reportadas como alternativas viables para la eliminación de un amplio número de compuestos orgánicos, no obstante, muchas veces no es posible obtener mineralización completa o identificar la cantidad y clase de subproductos generados. De esta manera considerando que el proceso foto-Fenton fue efectivo en la remoción de PFOA se decidió investigar la toxicidad de las muestras tratadas. Los resultados de estos experimentos se presentan en la Figura 24. El valor de referencia para comparar los resultados fue el porcentaje de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* luego de exponerse a una solución de PFOA a pH neutro sin tratamiento, es decir, los resultados de las muestras que se trataron con foto-Fenton, se compararon con la toxicidad de una solución de PFOA estándar. Bajo estas condiciones el porcentaje de inhibición fue cercano al 50.0%. Tras el tratamiento de las soluciones, la inhibición fue más baja. En los primeros 30 min de reacción el porcentaje de inhibición disminuyó del 25.73 hasta el 5.44%. Sin embargo, se observó una disminución en la bioluminiscencia en los minutos 90 y 120, lo cual se deba posiblemente al tipo de subproductos que se formen luego de la eliminación de la molécula de PFOA. A pesar de este aumento en el tiempo, es válido afirmar que la toxicidad fue menor que la de las soluciones conteniendo PFOA sin ningún tratamiento. De acuerdo con la literatura, en general, los subproductos de degradación de PFOA y PFOS tienen menor toxicidad aguda (Wang et al., 2021).

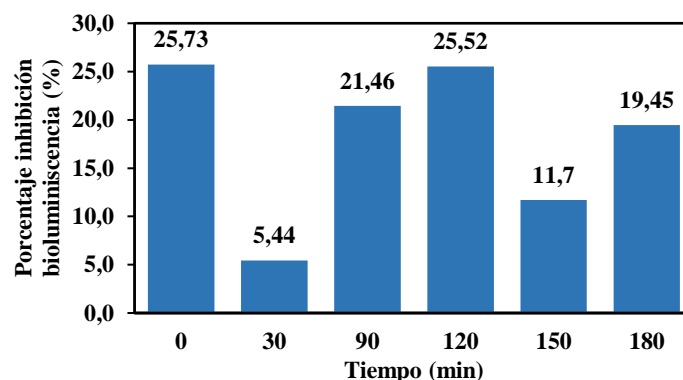


Figura 24 Evolución de la toxicidad tras la remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas (concentración inicial de PFOA de 100.0 µg/L; pH 3.0; concentración Fe²⁺ 3.0 mM; y concentración de H₂O₂ 14.0 g/L).

Los resultados obtenidos luego de analizar los tres parámetros mencionados indican que tras 180 minutos de fototratamiento no se obtuvo una mineralización completa de la molécula de PFOA. Así mismo, el porcentaje de defluoración fue de ~68.0% implicando que es factible que se tenga presencia de subproductos o intermediarios de naturaleza orgánica fluorados en la solución, sin embargo, estos parecen ser menos tóxicos que el compuesto original.

4.4 Efecto matriz: agua superficial

Finalmente, en pro de esclarecer el mecanismo de remoción del contaminante y aproximarse a unas condiciones más reales de tratamiento, se llevaron a cabo experimentos empleando agua superficial no tratada como matriz, y las condiciones optimizadas para foto-Fenton con luz UV. Los resultados de la caracterización del agua empleada se presentan en la Tabla 11. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 25, donde se observa que la remoción de PFOA en agua superficial fue mucho más rápida que en agua desionizada. Este hecho podría estar asociado a los constituyentes de cada matriz. A diferencia del agua desionizada, el agua real puede contener iones inorgánicos, materia orgánica y otras sustancias que pueden intervenir en los procesos de remoción del PFOA. De hecho, el agua superficial evaluada presenta un contenido significativo de carbono orgánico total (COT), cloruros (Cl⁻), nitratos (NO₃⁻) y sulfatos (SO₄⁻²).

Tabla 11 Caracterización de la matriz agua superficial

Parámetro	Valor
Cloruros (Cl ⁻)	1.596 mg/L
Nitratos (NO ₃ ⁻)	0.680 mg/L
Sulfatos (SO ₄ ⁻²)	1.006 mg/L
Nitritos (NO ₂ ⁻)	<0.08mg/L
Fluoruros (F ⁻)	<0.04 mg/L
Carbono orgánico total	2.895 mg/L
pH	4.43
Color aparente	< 5.0 UC
Turbiedad	< 0.5 NTU
Hierro	< 0.1 mg/L

Algunos parámetros de calidad del agua pueden influir tanto en la disponibilidad de radicales hidroxilo como en la degradación oxidativa del contaminante objetivo. En este caso se presume que la reacción se vio favorecida por la presencia de algunos iones inorgánicos y de materia orgánica. En la literatura existen reportes que indican que sustancias orgánicas como los ácidos cítrico, oxálico, tartárico o fórmico podrían aumentar la remoción de compuestos orgánicos empleando foto-Fenton, ya que pueden evitar la precipitación del hierro mediante la formación de complejos de hierro, favoreciendo la generación de especies reactivas de oxígeno (Gong et al., 2016). Así mismo, se ha indicado que el contenido de materia orgánica natural también podría favorecer la eliminación de compuestos orgánicos. Se ha reportado que especies oxidantes como los radicales $\text{HO}\cdot$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$ pueden generarse a partir de materia orgánica irradiada, lo que podría promover aún más la eliminación de PFOA (Zhang et al., 2023).

Por lo anterior, el efecto positivo o negativo que puede tener la materia orgánica en la remoción de PFOA, depende del tipo de tratamiento que se esté utilizando, las concentraciones de los reactivos, el pH de la solución y los componentes orgánicos e inorgánicos de la matriz. En procesos fotoquímicos la materia orgánica e inorgánica puede tener tanto efectos promotores como inhibidores en la eliminación de contaminantes. La materia orgánica puede favorecer la formación de complejos y generar otras especies activas, sin embargo, también puede atenuar la cantidad de luz incidente y tener un efecto scavenger (Zeidabadi et al., 2023).

En cuanto a los componentes inorgánicos, posiblemente se generó un efecto promotor o neutro. Para este tipo de agua en particular, la cantidad de aniones es baja ($< 1.6 \text{ mg/L}$), y su efecto sea más notorio a mayores concentraciones. Huang et al. (2020) indicaron que la presencia de algunos aniones influyó negativamente en la eliminación del antibiótico tetraciclina. La presencia de nitratos y cloruros promovió la generación de especies radicales de cloro y nitrato con menor capacidad oxidativa que el radical $\text{HO}\cdot$.

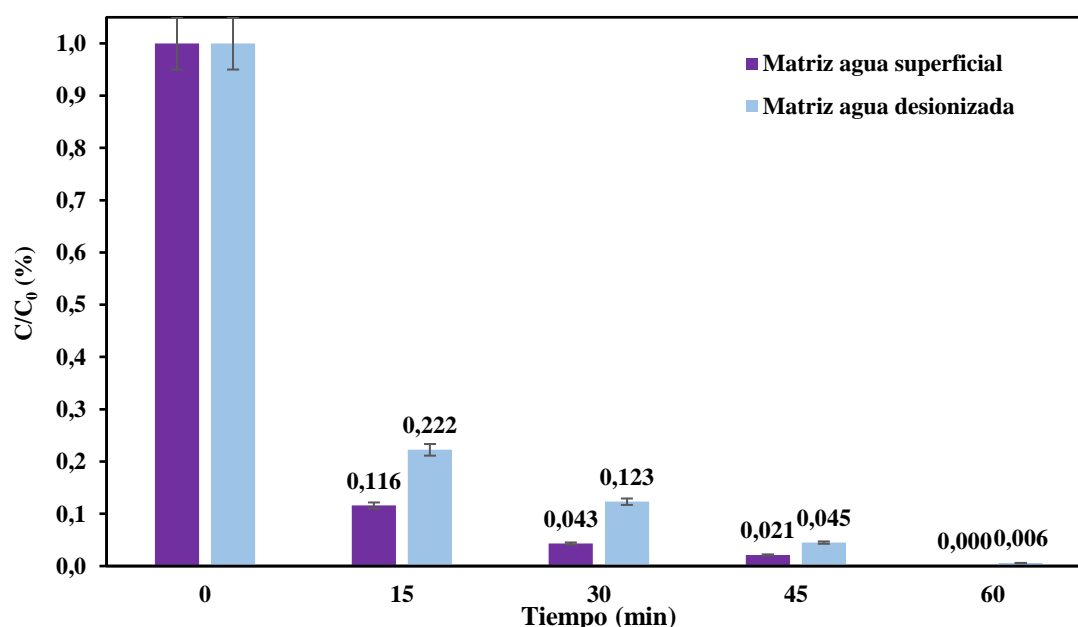


Figura 25 Comparación de la remoción de PFOA empleando foto-Fenton bajo condiciones de reacción optimizadas en agua superficial y agua desionizada (concentración inicial de PFOA de $100.0 \text{ }\mu\text{g/L}$; pH 3.0; concentración Fe^{2+} 3.0 mM ; y concentración de H_2O_2 14.0 g/L).

El efecto de la presencia de constituyentes coexistentes en la degradación de contaminantes orgánicos depende del tipo de especies presentes y sus concentraciones. Por lo tanto, se debe tener en cuenta la caracterización detallada de los componentes de la matriz, y así tener una mejor perspectiva respecto a la efectividad y factibilidad de los procesos de remediación. Además, es necesario realizar investigaciones con dosis más altas de componentes orgánicos e inorgánicos junto con la determinación de los subproductos generados

5. CONCLUSIONES

- Esta investigación representa el primer diagnóstico de PFAS en aguas en la ciudad de Medellín, por lo cual proporciona una base importante para comprender la presencia y posible impacto de las PFAS en las aguas de la ciudad de Medellín y en Colombia.
- Los niveles < 20.0 ng/L son considerados confiables, aunque no existe reglamentación ambiental en Colombia que regule la concentración de PFAS en el agua, al comparar este valor con los límites establecidos como seguros en otros países (ejemplo Canadá con 30 ng/L), se concluye que una concentración < 20.0 ng/L cumple con los límites recomendados.
- Aunque se reconoce que las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) pueden representar una fuente indirecta de PFAS, en el muestreo realizado no se detectó la presencia de estos compuestos ni en el afluente ni en el efluente de la PTAR de la ciudad, sin embargo, se sugieren muestreos adicionales para obtener más datos o realizar una vigilancia frecuente de la calidad del agua.
- El ácido perfluorooctanoico (PFOA) no se degradó bajo la acción de radiación UV de longitud de onda 254 nm, hidrólisis a un pH de 3.0, ni con los tratamientos combinados UV/H₂O₂ y UV/Fe²⁺, lo cual evidencia la persistencia del contaminante.
- El proceso foto-Fenton optimizado con concentraciones de 3.0 mM de Fe²⁺ y 14.0 g/L de H₂O₂ a condiciones ácidas demostró ser altamente efectivo para la remoción de PFOA, alcanzándose porcentajes de remoción superiores al 99.0%. Así mismo, los radicales hidroxilo son las principales especies responsables de la oxidación de tipo de compuestos, favorecidos por la reacción de Fe²⁺ y H₂O₂. Además, se encontró que en estas condiciones el proceso Fenton también es efectivo en la remoción de PFOA, con un porcentaje de eliminación del 80.9 % en 60 min.
- La remoción de PFOA se ve afectada por la concentración de los agentes oxidantes, la concentración del contaminante objetivo, la presencia de otras sustancias presentes de manera natural en el agua y en menor medida por la longitud de onda de la luz incidente.
- Los cambios en factores fisicoquímicos, como el pH, la temperatura, presencia de materia orgánicos y iones, pueden afectar la eficiencia de la mayoría de los procesos de tratamiento. En algunos casos estos factores pueden afectar negativamente y mientras puede favorecerse. Las condiciones del agua superficial estudiadas favorecieron la remoción de PFOA aumentando la remoción en un 10.6% en los primeros 15 minutos y en un 8.0% en 30 minutos. Esto posiblemente se deba a la presencia de sustancias orgánicas en el agua, la formación de especies oxidantes adicionales o complejos.
- Debido a la adopción de límites regulatorios cada vez más estrictos, es necesario desarrollar técnicas de remediación novedosas y efectivas para la remoción de las PFAS presentes en matrices acuosas.
- Es de vital importancia desarrollar un proyecto de ley en Colombia que establezca la normatividad para la presencia de PFAS en diferentes compartimentos ambientales y así poder mitigar sus efectos negativos en virtud del Convenio de Estocolmo y los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

6. PRODUCTOS ACADÉMICOS GENERADOS

Publicaciones en revistas indexadas:

1. Quiroz-Vela, C. P., Zúñiga-Benítez, H. & Peñuela, G. A. *Application of photochemical treatments in the removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) from aqueous solutions*. Journal of Environmental Chemical Engineering. Aceptado para publicación en febrero de 2024.

Participación en eventos científicos:

1. **V Congreso Colombiano de Procesos Avanzados de Oxidación, 2023. Cali.**
Remoción de ácido perfluorooctanoico (PFOA) empleando procesos avanzados de oxidación foto-químicos (ponencia).
2. **SETAC Latin America 15th Biennial Meeting, 2023. Montevideo - Uruguay.**
Presence of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in surface waters in the city of Medellín, Colombia (poster).
3. **11 World Congress of Chemical Engineering (WCCE11), 2023. Buenos Aires - Argentina.**
Perfluorooctanoic acid (PFOA) removal using advanced oxidation technologies based on light radiation (ponencia).

7. REFERENCIAS

- Agencia Química Europea ECHA., 2021. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs).<https://echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfa>
- An, W., Duan, L., Zhang, Y., Wang, B., Liu, C.S., Wang, F., Sui, Q., Xu, D., Yu, G., 2021. Occurrence, spatiotemporal distribution, seasonal and annual variation, and source apportionment of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in the northwest of Tai Lake Basin, China. *J. Hazard. Mater.* 416, 125784. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125784>
- Antonopoulou, M., Spyrou, A., Tzamaria, A., Efthimiou, I., Triantafyllidis, V., 2023. Current state of knowledge of environmental occurrence, toxic effects, and advanced treatment of PFOS and PFOA. *Sci. Total Environ.* 913, 169332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169332>
- Appleman, T.D., Higgins, C.P., Quiñones, O., Vanderford, B.J., Kolstad, C., Zeigler-Holady, J.C., Dickenson, E.R.V., 2014. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Res.* 51, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.067>
- Arvaniti, O.S., Stasinakis, A.S., 2015. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 524–525, 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.023>
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades ATSDR, 2018. PFAs Toxicological Profile Key messages 1–3.
- Avila, B.S., Mendoza, D.P., Ramírez, A., Peñuela, G.A., 2022. Occurrence and distribution of persistent organic pollutants (POPs) in the atmosphere of the Andean city of Medellín, Colombia. *Chemosphere* 307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135648>
- Baabish, A., Sobhanei, S., Fiedler, H., 2021. Priority perfluoroalkyl substances in surface waters - A snapshot survey from 22 developing countries. *Chemosphere* 273, 129612. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129612>
- Babuponnusami, A., Muthukumar K., 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557–572. doi:10.1016/j.jece.2013.10.011
- Bagal, M. V., Gogate, P.R., 2014. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. *Ultrason. Sonochem.* 21, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.009>
- Banks, D., Jun, B.M., Heo, J., Her, N., Park, C.M., Yoon, Y., 2020. Selected advanced water treatment technologies for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances: A review. *Sep. Purif. Technol.* 231, 115929. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115929>
- Barisci, S., Suri, R., 2021. Removal of polyfluorinated telomer alcohol by Advanced Oxidation Processes (AOPs) in different water matrices and evaluation of degradation mechanisms. *J. Water Process Eng.* 39, 101745. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101745>
- Bedoya, K., Coltell-Simon, O., Cabarcas, F., Alzate, J.F., 2019. Metagenomic assessment of the microbial community and methanogenic pathways in biosolids from a municipal wastewater treatment plant in Medellín, Colombia. *Sci. Total Environ.* 648, 572–581. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.119>
- Bijlsma, L., Botero-Coy, A.M., Rincón, R.J., Peñuela, G.A., Hernández, F., 2016. Estimation of illicit drug use in the main cities of Colombia by means of urban wastewater analysis. *Sci. Total Environ.* 565, 984–993. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.078>
- 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.’ *Sci. Total Environ.* 642, 842–853. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.088>
- Calafat, A.M., Needham, L.L., Kuklenyik, Z., Reidy, J.A., Tully, J.S., Aguilar-Villalobos, M., Naeher, L.P., 2006. Perfluorinated chemicals in selected residents of the American continent. *Chemosphere* 63, 490–496. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.028>
- Camargo-Perea, A.L., Rubio-Clemente, A., Peñuela, G.A., 2020. Use of ultrasound as an advanced oxidation

- process for the degradation of emerging pollutants in water. *Water (Switzerland)* 12, 1–23. <https://doi.org/10.3390/W12041068>
- Campo, J., Lorenzo, M., Pérez, F., Picó, Y., Farré, M. la, Barceló, D., 2016. Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Júcar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics. *Environ. Res.* 147, 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.03.010>
- Chen, Y.C., Lo, S.L., Kuo, J., 2011. Effects of titanate nanotubes synthesized by a microwave hydrothermal method on photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid. *Water Res.* 45, 4131–4140. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.020>
- Cheng, J., Liang, X., Yang, S. wei, Hu, Y. you, 2014. Photochemical defluorination of aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) by VUV/Fe³⁺ system. *Chem. Eng. J.* 239, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.023>
- Coperchini, F., Croce, L., Ricci, G., Magri, F., Rotondi, M., Imbriani, M., Chiovato, L., 2021. Thyroid Disrupting Effects of Old and New Generation PFAS. *Front. Endocrinol. (Lausanne)*. 11. <https://doi.org/10.3389/fendo.2020.612320>
- Cornelsen, M., Weber, R., Panglisch, S., 2021. Minimizing the environmental impact of PFAS by using specialized coagulants for the treatment of PFAS polluted waters and for the decontamination of firefighting equipment. *Emerg. Contam.* 7, 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2021.02.001>
- Corsini, E., Luebke, R.W., Germolec, D.R., DeWitt, J.C., 2014. Perfluorinated compounds: Emerging POPs with potential immunotoxicity. *Toxicol. Lett.* 230, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.01.038>
- Cousins, I.T., Johansson, J.H., Salter, M.E., Sha, B., Scheringer, M., 2022. Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Environ. Sci. Technol.* 56, 11172–11179. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02765>
- Dasu, K., Xia, X., Siriwardena, D., Klupinski, T.P., Seay, B., 2022. Concentration profiles of per- and polyfluoroalkyl substances in major sources to the environment. *J. Environ. Manage.* 301, 113879. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113879>
- Departamento Administrativo Nacional de Estadística- DANE (2018) <https://dssa.gov.co/images/asis/fichas/Medellin.pdf>
- Domingo, J.L., Nadal, M., 2019. Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature. *Environ. Res.* 177. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108648>
- Douglas, G.B., Vanderzalm, J.L., Williams, M., Kirby, J.K., Kookana, R.S., Bastow, T.P., Bauer, M., Bowles, K.C., Skuse, D., Davis, G.B., 2023. PFAS contaminated asphalt and concrete - Knowledge gaps for future research and management. *Sci. Total Environ.* 887, 164025. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164025>
- Dufková, V., Čabala, R., Ševčík, V., 2012. Determination of C5-C12 perfluoroalkyl carboxylic acids in river water samples in the Czech Republic by GC-MS after SPE preconcentration. *Chemosphere* 87, 463–469. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.029>
- Empresas Públicas de Medellín EPM., 2018. Informe de Gestión. Disponible en <https://www.epm.com.co/site/portals/0/Informe-de-Gestion-2018.pdf>
- Empresas Públicas de Medellín EPM., 2023. Planta de Tratamiento Aguas Claras EPM. <https://www.grupo-epm.com/site/aguasnacionales/nuestros-proyectos/aguas-claras-planta-de-tratamiento/aguas-claras-planta-detratamiento#:~:text=Componente%20%202D%20Planta%20de%20tratamiento,aproximada%20de%202.200.000%20habitantes>.
- Espinel González, P.A., Aparicio Soto, D.M., Mora, A.J., 2018. Sector Textil Colombiano Y Su Influencia En La Economía Del País. *Punto de vista* 9. <https://doi.org/10.15765/pdv.v9i13.1118>
- Fair, P.A., Wolf, B., White, N.D., Arnott, S.A., Kannan, K., Karthikraj, R., Vena, J.E., 2019. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in edible fish species from Charleston Harbor and tributaries, South Carolina, United States: Exposure and risk assessment. *Environ. Res.* 171, 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.01.021>

- Fiedler, H., Kennedy, T., Henry, B.J., 2021. A Critical Review of a Recommended Analytical and Classification Approach for Organic Fluorinated Compounds with an Emphasis on Per- and Polyfluoroalkyl Substances. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 17, 331–351. <https://doi.org/10.1002/ieam.4352>
- Fromme, H., Wöckner, M., Roscher, E., Völkel, W., 2017. ADONA and perfluoroalkylated substances in plasma samples of German blood donors living in South Germany. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 220, 455–460. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.12.014>
- Gagliano, E., Sgroi, M., Falciglia, P.P., Vagliasindi, F.G.A., Roccaro, P., 2020. Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. *Water Res.* 171, 115381. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115381>
- Gallen, C., Eaglesham, G., Drage, D., Nguyen, T.H., Mueller, J.F., 2018. A mass estimate of perfluoroalkyl substance (PFAS) release from Australian wastewater treatment plants. *Chemosphere* 208, 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.024>
- Garg, S., Kumar, P., Mishra, V., Guijt, R., Singh, P., Dumée, L.F., Sharma, R.S., 2020. A review on the sources, occurrence and health risks of per-/poly-fluoroalkyl substances (PFAS) arising from the manufacture and disposal of electric and electronic products. *J. Water Process Eng.* 38. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101683>
- Gebbink, W.A., van Leeuwen, S.P.J., 2020. Environmental contamination and human exposure to PFASs near a fluorochemical production plant: Review of historic and current PFOA and GenX contamination in the Netherlands. *Environ. Int.* 137, 105583. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105583>
- Giri, R.R., Ozaki, H., Morigaki, T., Taniguchi, S., Takanami, R., 2011. UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution. *Water Sci. Technol.* 63, 276–282. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.050>
- Glaser, D., Lamoureux, E., Opdyke, D., LaRoe, S., Reidy, D., Connolly, J., 2021. The impact of precursors on aquatic exposure assessment for PFAS: Insights from bioaccumulation modeling. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 17, 705–715. <https://doi.org/10.1002/ieam.4414>
- Gong, J., Lee, C.S., Kim, E.J., Chang, Y.Y., Chang, Y.S., 2016. Enhancing the reactivity of bimetallic Bi/Fe0 by citric acid for remediation of polluted water. *J. Hazard. Mater.* 310, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.027>
- Goss, K. U., 2008. The pKa values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids (*Environmental Science and Technology* (2008) 42, (456-458)). *Environmental Science and Technology*, 42(13), 5032. <https://doi.org/10.1021/es8011904>
- Guo, C., Zhang, C., Sun, Z., Zhao, X., Zhou, Q., Hoffmann, M.R., 2019. Synergistic impact of humic acid on the photo-reductive decomposition of perfluorooctanoic acid. *Chem. Eng. J.* 360, 1101–1110. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.204>
- Health Canada, 2023. <https://www.hc.sc.gc.ca/>
- Herrick, R.L., Buckholz, J., Biro, F.M., Calafat, A.M., Ye, X., Xie, C., Pinney, S.M., 2017. Polyfluoroalkyl substance exposure in the Mid-Ohio River Valley, 1991–2012. *Environ. Pollut.* 228, 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.092>
- Hori, H., Hayakawa, E., Einaga, H., Kutsuna, S., Koike, K., Ibusuki, T., Kiatagawa, H., Arakawa, R., 2004. Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6118–6124. <https://doi.org/10.1021/es049719n>
- Huang, X., Zhu, N., Mao, F., Ding, Y., Zhang, S., Liu, H., Li, F., Wu, P., Dang, Z., Ke, Y., 2020. Enhanced heterogeneous photo-Fenton catalytic degradation of tetracycline over $\gamma\text{-CeO}_2/\text{Fh}$ composites: Performance, degradation pathways, Fe^{2+} regeneration and mechanism. *Chem. Eng. J.* 392, 123636. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123636>
- Jaramillo-Baquero, M., Zú, H., Andr, P., Pe, G.A., Londo, Y.A., 2020. Use of simulated sunlight radiation and hydrogen peroxide in azithromycin removal from aqueous solutions : Optimization & mineralization analysis 6, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.12.004>

- Jeong, Y.J., Bang, S., Kim, Jihyun, Chun, S.H., Choi, S., Kim, Jinhye, Chung, M.S., Kang, G.J., Kang, Y.W., Kim, Junghoan, Kho, Y., Joo, Y., Lee, K.W., 2019. Comparing levels of perfluorinated compounds in processed marine products. *Food Chem. Toxicol.* 126, 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2019.01.028>
- Jin, L., Zhang, P., Shao, T., Zhao, S., 2014. Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (PFOS) under UV irradiation and its mechanism. *J. Hazard. Mater.* 271, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.061>
- Kaboré, H.A., Vo Duy, S., Munoz, G., Méité, L., Desrosiers, M., Liu, J., Sory, T.K., Sauvé, S., 2018. Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. *Sci. Total Environ.* 616–617, 1089–1100. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.210>
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K.S., Loganathan, B.G., Mohd, M.A., Olivero, J., Van Wouwe, N., Yang, J.H., Aldous, K.M., 2004. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4489–4495. <https://doi.org/10.1021/es0493446>
- Keen, O.S., Dotson, A.D., Linden, K.G., 2013. Evaluation of Hydrogen Peroxide Chemical Quenching Agents following an Advanced Oxidation Process. *J. Environ. Eng.* 139, 137–140. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ee.1943-7870.0000619](https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000619)
- Kim, K.Y., Ndabambi, M., Choi, S., Oh, J.E., 2021. Legacy and novel perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in industrial wastewater and the receiving river water: Temporal changes in relative abundances of regulated compounds and alternatives. *Water Res.* 191, 116830. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116830>
- Kishor, R., Purchase, D., Saratale, G.D., Saratale, R.G., Ferreira, L.F.R., Bilal, M., Chandra, R., Bharagava, R.N., 2021. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105012. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105012>
- Krishnan, R.Y., Manikandan, S., Subbaiya, R., Biruntha, M., Govarthan, M., Karmegam, N., 2021. Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: A review. *Environ. Technol. Innov.* 23, 101757. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101757>
- Kucharzyk, K.H., Darlington, R., Benotti, M., Deeb, R., Hawley, E., 2017. Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review. *J. Environ. Manage.* 204, 757–764. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.016>
- Kurwadkar, S., Dane, J., Kanel, S.R., Nadagouda, M.N., Cawdrey, R.W., Ambade, B., Struckhoff, G.C., Wilkin, R., 2022. Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution. *Sci. Total Environ.* 809, 151003. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151003>
- Langberg, H.A., Arp, H.P.H., Breedveld, G.D., Slinde, G.A., Høiseter, Å., Grønning, H.M., Jartun, M., Rundberget, T., Jenssen, B.M., Hale, S.E., 2021. Paper product production identified as the main source of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in a Norwegian lake: Source and historic emission tracking. *Environ. Pollut.* 273, 116259. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116259>
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J., 2007. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.* 99, 366–394. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfm128>
- Lei, Y.J., Tian, Y., Sobhani, Z., Naidu, R., Fang, C., 2020. Synergistic degradation of PFAS in water and soil by dual-frequency ultrasonic activated persulfate. *Chem. Eng. J.* 388, 124215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124215>
- Leung, S.C.E., Shukla, P., Chen, D., Eftekhari, E., An, H., Zare, F., Ghasemi, N., Zhang, D., Nguyen, N.T., Li, Q., 2022. Emerging technologies for PFOS/PFOA degradation and removal: A review. *Sci. Total Environ.* 827, 153669. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153669>
- Li, F., Wei, Z., He, K., Blaney, L., Cheng, X., Xu, T., Liu, W., Zhao, D., 2020. A concentrate-and-destroy technique for degradation of perfluorooctanoic acid in water using a new adsorptive photocatalyst. *Water Res.* 185, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116219>

- Liang, X., Cheng, J., Yang, C., Yang, S., 2016. Factors influencing aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) photodecomposition by VUV irradiation
- Liew, Z., Goudarzi, H., Oulhote, Y., 2018. Developmental Exposures to Perfluoroalkyl Substances (PFASs): An Update of Associated Health Outcomes. *Curr. Environ. Heal. reports* 5, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s40572-018-0173-4>
- Liu, D., Xiu, Z., Liu, F., Wu, G., Adamson, D., Newell, C., Vikesland, P., Tsai, A.L., Alvarez, P.J., 2013. Perfluorooctanoic acid degradation in the presence of Fe(III) under natural sunlight. *J. Hazard. Mater.* 262, 456–463. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.001>
- Liu, L., Liu, Y., Gao, B., Ji, R., Li, C., Wang, S., 2020. Removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from water by carbonaceous nanomaterials: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 50, 2379–2414. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1700751>
- Liu, Y., Zhao, Y., Wang, J., 2021. Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. *J. Hazard. Mater.* 404, 124191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124191>
- Ma, D., Yi, H., Lai, C., Liu, X., Huo, X., An, Z., Li, L., Fu, Y., Li, B., Zhang, M., Qin, L., Liu, S., Yang, L., 2021. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere* 275, 130104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>
- Machado, F., Guida, Y., Weber, R., Machado Torres, J.P., 2022. Brazilian overview of per- and polyfluoroalkyl substances listed as persistent organic pollutants in the stockholm convention. *Chemosphere* 291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132674>
- Maga, D., Aryan, V., Bruzzano, S., 2021. Environmental Assessment of Various End-of-Life Pathways for Treating Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Spent Fire-Extinguishing Waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 40, 947–957. <https://doi.org/10.1002/etc.4803>
- Manojkumar, Y., Pilli, S., Rao, P.V., Tyagi, R.D., 2023. Sources, occurrence and toxic effects of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Neurotoxicol. Teratol.* 97, 107174. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2023.107174>
- Mayakaduwege, S., Ekanayake, A., Kurwadkar, S., Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., 2022. Phytoremediation prospects of per- and polyfluoroalkyl substances: A review. *Environ. Res.* 212, 113311. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113311>
- McNamara, J., Franco, R., Mimna, R., Zappa, L., 2018. Activated-Carbons-Comparison-for-Removal-of-PFAS-in-Drinking-Water-McNamara-2018. *Awwa* 14.
- Meng, L., Song, B., Lu, Y., Lv, K., Gao, W., Wang, Y., Jiang, G., 2021. The occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in fluoropolymer raw materials and products made in China. *J. Environ. Sci. (China)* 107, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.01.027>
- Miner, K.R., Clifford, H., Taruscio, T., Potocki, M., Solomon, G., Ritari, M., Napper, I.E., Gajurel, A.P., Mayewski, P.A., 2021. Deposition of PFAS ‘forever chemicals’ on Mt. Everest. *Sci. Total Environ.* 759, 144421. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144421>
- Mitchell, S.M., Ahmad, M., Teel, A.L., Watts, R.J., 2013. Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Reactive Species Generated through Catalyzed H₂O₂ Propagation Reactions. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, 117–121. <https://doi.org/10.1021/ez4000862>
- Montgomery, D.C., 2004. Douglas C. Montgomery-Diseño y Analisis de Experimentos-Limusa-Wiley (2004).pdf.
- Nascimento, R.A., Nunoo, D.B.O., Bizkarguenaga, E., Schultes, L., Zabaleta, I., Benskin, J.P., Spanó, S., Leonel, J., 2018. Sulfluramid use in Brazilian agriculture: A source of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to the environment. *Environ. Pollut.* 242, 1436–1443. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.122>
- Nidheesh, P.V., Couras, C., Karim, A. V., Nadais, H., 2022. A review of integrated advanced oxidation processes and biological processes for organic pollutant removal. *Chem. Eng. Commun.* 209, 390–432. <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1864626>

- Nzeribe, B.N., Crimi, M., Mededovic Thagard, S., Holsen, T.M., 2019. Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 49, 866–915. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1542916>
- Olatunde, Olalekan C, Kuvarega, A.T., Onwudiwe, D.C., 2020. Heliyon Photo enhanced degradation of poly fluoroalkyl and per fluoroalkyl substances 6. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05614>
- Olivero-Verbel, J., Tao, L., Johnson-Restrepo, B., Guette-Fernández, J., Baldiris-Avila, R., O’byrne-Hoyos, I., Kannan, K., 2006. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in biological samples from the north coast of Colombia. *Environ. Pollut.* 142, 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.022>
- Organización Mundial de la Salud WHO - EU., 2017. Drinking Water Parameter Cooperation Project 1–228.
- Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE)., 2015 Directorate, E., Meeting, J., The, O.F., Committee, C., Working, T.H.E., On, P., Forward, T.H.E.W.A.Y., 2015. *Env/jm/mono(2015)40*
- Panieri, E., Baralic, K., Djukic-Cosic, D., Djordjevic, A.B., Saso, L., 2022. PFAS Molecules: A Major Concern for the Human Health and the Environment. *Toxics* 10, 1–55. <https://doi.org/10.3390/toxics10020044>
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Res.* 43, 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.028>
- Pemberthy M, D., Padilla, Y., Echeverri, A., Peñuela, G.A., 2020. Monitoring pharmaceuticals and personal care products in water and fish from the Gulf of Urabá, Colombia. *Heliyon* 6. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04215>
- Quinete, N., Wu, Q., Zhang, T., Yun, S.H., Moreira, I., Kannan, K., 2009. Specific profiles of perfluorinated compounds in surface and drinking waters and accumulation in mussels, fish, and dolphins from southeastern Brazil. *Chemosphere* 77, 863–869. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.079>
- Ramírez-Canon, A., Paola Becerra-Quiroz, A., Herrera-Jacquelin, F., 2022. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS): First survey in water samples from the Bogotá River, Colombia. *Environ. Adv.* 8, 100223. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100223>
- Rayne, S., Forest, K., 2009. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 44, 1145–1199. <https://doi.org/10.1080/10934520903139811>
- Rodríguez-Varela, M., Durán-Álvarez, J.C., Jiménez-Cisneros, B., Zamora, O., Prado, B., 2021. Occurrence of perfluorinated carboxylic acids in Mexico City’s wastewater: A monitoring study in the sewerage and a mega wastewater treatment plant. *Sci. Total Environ.* 774, 145060. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145060>
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente PNUMA. (2021). SC (pp. 1–15). <https://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POP/PRC16/POP/PRC16Followup/tabid/8748/Default.aspx>
- Saawarn, B., Mahanty, B., Hait, S., Hussain, S., 2022. Sources, occurrence, and treatment techniques of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous matrices: A comprehensive review. *Environ. Res.* 214, 114004. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114004>
- Santos, A., Rodríguez, S., Pardo, F., Romero, A., 2016. Use of Fenton reagent combined with humic acids for the removal of PFOA from contaminated water. *Sci. Total Environ.* 563–564, 657–663. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.044>
- Schwanz, T.G., Llorca, M., Farré, M., Barceló, D., 2016. Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain. 539, 143–152
- Souza, M.C.O., Saraiva, M.C.P., Honda, M., Barbieri, M.A., Bettiol, H., Barbosa, F., Kannan, K., 2020. Exposure to per- and polyfluorinated alkyl substances in pregnant Brazilian women and its association with fetal growth. *Environ. Res.* 187, 109585. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109585>
- Tang, H., Xiang, Q., Lei, M., Yan, J., Zhu, L., Zou, J., 2012. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process. *Chem. Eng. J.* 184, 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.020>
- Trier, X., Granby, K., Christensen, J.H., 2011. Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for

- food packaging. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 1108–1120. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0439-3>
- Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., Bartosiewicz, I., Kulisa, K., 2018. Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. *Chem. Eng. J.* 336, 170–199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.153>
- Tufail, A., Price, W.E., Mohseni, M., Pramanik, B.K., Hai, F.I., 2021. A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity. *J. Water Process Eng.* 40, 101778. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101778>
- Verma, A., Hura, A.K., Dixit, D., 2014. Desalination and Water Treatment Sequential photo-Fenton and sono-photo-Fenton degradation studies of Reactive Black 5 (RB5) 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940390>
- Verma, M., Haritash, A.K., 2019. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 102886. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102886>
- Viberg, H., Eriksson, P., 2017. Perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid, Reproductive and Developmental Toxicology. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00043-3>
- Wang, S., Yang, Q., Chen, F., Sun, J., Luo, K., Yao, F., Wang, X., Wang, D., Li, X., Zeng, G., 2017. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in water: A critical review. *Chem. Eng. J.* 328, 927–942. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.076>
- Wang, X., Chen, Z., Wang, Y., Sun, W., 2021. A review on degradation of perfluorinated compounds based on ultraviolet advanced oxidation. *Environ. Pollut.* 291, 118014. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118014>
- Wang, Y., Zhang, P.Y., Pan, G., Chen, H., 2008. Photochemical degradation of environmentally persistent perfluorooctanoic acid (PFOA) in the presence of Fe(III). *Chinese Chem. Lett.* 19, 371–374. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2007.11.007>
- Wanninayake, D.M., 2021. Comparison of currently available PFAS remediation technologies in water: A review. *J. Environ. Manage.* 283, 111977. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111977>
- WHO - EU, 2017. Drinking Water Parameter Cooperation Project 1–228.
- Wilkinson, J., Hooda, P.S., Barker, J., Barton, S., Swinden, J., 2017. Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environ. Pollut.* 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- Xu, B., Liu, S., Zhou, J.L., Zheng, C., Weifeng, J., Chen, B., Zhang, T., Qiu, W., 2021. PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation. *J. Hazard. Mater.* 412, 125159. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125159>
- Zango, Z.U., Khoo, K.S., Garba, A., Kadir, H.A., Usman, F., Zango, M.U., Da Oh, W., Lim, J.W., 2023. A review on superior advanced oxidation and photocatalytic degradation techniques for perfluorooctanoic acid (PFOA) elimination from wastewater. *Environ. Res.* 221, 115326. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115326>
- Zeidabadi, F.A., Esfahani, E.B., Mohseni, M., 2023. Effects of water matrix on per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) treatment: Physical-separation and degradation processes – A review. *J. Hazard. Mater. Adv.* 10, 100322. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100322>
- Zeng, X.W., Lodge, C.J., Dharmage, S.C., Bloom, M.S., Yu, Y., Yang, M., Chu, C., Li, Q.Q., Hu, L.W., Liu, K.K., Yang, B.Y., Dong, G.H., 2019. Isomers of per- and polyfluoroalkyl substances and uric acid in adults: Isomers of C8 Health Project in China. *Environ. Int.* 133, 105160. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105160>
- Zhang, D., Li, Y., Dong, L., Chen, X., Guan, Y., Liu, W., Wang, Z., 2022. Efficient degradation of PFOA in water by persulfate-assisted and UV-activated electrocoagulation technique using Fe foam electrode. *Electrochim. Acta* 434, 141296. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141296>
- Zhang, Y., Wang, X., Xu, Y., Huang, L., Wang, W., Gu, C., Zhang, M., Chen, Z., 2023. Photochemical degradation of perfluorooctanoic acid under UV irradiation in the presence of Fe (III)-saturated montmorillonite. *Sci. Total Environ.* 876, 162760. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162760>

- Zhang, Y., Zhou, Y., Zhang, A., Li, J., Yu, J., Dou, Y., He, J., Kong, D., 2021. Perfluoroalkyl substances in drinking water sources along the Yangtze River in Jiangsu Province, China: Human health and ecological risk assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 218, 112289. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112289>
- Zhou, Y., Zhou, Z., Lian, Y., Sun, X., Wu, Y., Qiao, L., Wang, M., 2021. Source, transportation, bioaccumulation, distribution and food risk assessment of perfluorinated alkyl substances in vegetables: A review. *Food Chem.* 349, 129137. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129137>
- Zúñiga Benitez, H. N., 2016. Degradación de disruptores endocrinos tipo alquil-parabeno y benzofenona mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis doctoral en Ingeniería Ambiental, UdeA (Medellín, Colombia).

Anexo I. Reportes remoción de PFOA empleando tratamientos que involucran la presencia de radiación de luz, hierro y peróxido de hidrógeno

Ref.	Condiciones experimentales		Vol. (mL)	Tiempo de reacción	Longitud de onda	Degradación	Observaciones
Experimentos a nivel de laboratorio con agua sintética							
Hori et al., 2004	[PFOA]₀	1.35 mM	22	24 h	Lámpara Xenon (220-460nm) Potencia 200W	Eliminación: 35.47% Defluoración: 30.0%	Se investigó la aplicación de 6.6 mmol fotocatalizador heteropoliácido, se reportan mejores (eliminación de PFOA 99.9%, Defluoración 70.0%) que por los procesos fotólisis directa y luz UV+H ₂ O ₂ .
	pH Inicial	3.7					
	Presión	0.48 MPa O ₂					
	Reactivos	1.0 M H ₂ O ₂					
Wang et al., 2008	[PFOA]₀	48 uM	500	4h	254 nm Potencia 23W	Remoción: 78.9% Defluoración: 38.7%	La tasa de descomposición del PFOA se ve muy afectada por la concentración de Fe III.
	pH Inicial	3.5-4.0					
	Reactivos	50.0 µM Fe (III) 1.0 atmósfera de oxígeno					
Giri et al., 2011	[PFOA]₀	0.05-1.0 mg/L	1200	4h	254 & 185 nm Potencia 20W	Degradación: 95.5-94.7 Defluoración: 20.0-60.0%	La degradación mejoró significativamente al combinar la longitud de onda UV con la luz VUV Para la fotodegradación de PFOA en solución acuosa diluida, no observaron eliminación de PFOA dentro del período de reacción de 5h.
	pH Inicial	5.52-5.71					
	[PFOA]₀	1.0 mg/L	1200	4h	254 nm	Degradación: 33.5% Defluoración: 0.7% en 2h	
Tang et al., 2012	[PFOA]₀	20.0 µM	200	1h	254 nm Potencia 9W	Remoción: 87.9% Defluoración: 35.8%	La degradación de PFOA en presencia de Fe III implica la formación de complejos de Fe (III) - carboxilato.
	pH Inicial	3.0		5h			

	Reactivos	30.0 mM H ₂ O ₂ 2.0 mM Fe (II)				Defluoración: 53.2%	
Liu et al., 2013	[PFOA]₀	48.3 μM (20.0 mg/L)	50	28 días	Luz solar simulada + Fe III	Remoción: (97.8 ± 1.7%) Defluoración (12.7 ± 0.5%.)	La luz solar y el hierro férrico (Fe (III)) han demostrado ser efectivos en la reducción del PFOA.
	pH Inicial	4.6					
	Reactivos	26.8 mg /L de Fe (III)					
Mitchel 2013	[PFOA]₀	100.0 μg / L de PFOA	40	2.5h	N/A	Degradación: 89.0%	La degradación fue atribuida a las reacciones de propagación del peróxido de hidrógeno.
	pH Inicial	3.5					
	Reactivos	1.0 M H ₂ O ₂ 0.5 mM de Fe (III)					
Cheng 2014	[PFOA]₀	36.0 μM	500	4h	185 nm Potencia 12W	Defluoración: 51.21%	La mejor relación molar de PFOA/Fe III está entre 1.8: 1 y 1.2:1.
	pH Inicial	3.0-4.0					
	Reactivos	20uM FeIII					
Santos 2016	[PFOA]₀	0.1 mM	500	20h	N/A	Degradación: ~ 10.0% Defluoración: 0.0%	Propusieron un método híbrido que combina el reactivo tipo Fenton y el ácido húmico, se logró eliminar cuantitativamente el PFOA a 25°C y en un t<100 min.
	pH Inicial	2.58-2.68					
	Reactivos	165.0 mM H ₂ O ₂ 3.0 mM Fe (III)					

**Anexo II. Listado de usuarios o empresas que realizan vertimientos a cuerpos de aguas, con o sin permiso de vertimiento Área Metropolitana del Valle de Aburrá
(Fuente: Área Metropolitana del Valle de Aburrá, 2021).**

Nombre del proyecto y/o usuario	Municipio	Tipo de agua residual generada*	Nombre de la fuente donde se realiza el vertimiento (aplica solo para las descargas directas a un cuerpo de agua)
Estación de servicio Lemaren	Caldas	ARD	Quebrada La Corrala
Enmarco Molduras S.A.S.	Caldas	ARD	Río Aburrá - Medellín
Maderas Renovables S.A.S.	Caldas	ARD	Río Aburrá - Medellín
Predio “El Descanso”	Sabaneta	ARD	Arroyo Sabaneta
Claudia Patricia Marín Blandón	Medellín	ARD	Quebrada El Ñato
J.A.C. Praditos Quebrada El Buey	Medellín	ARD	Quebrada El Buey
Universidad de Antioquia – Sede Robledo Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia	Medellín	ARnD	Quebrada La Moñonga
Transpacific Corporation	Medellín	ARnD	Quebrada La Sopera
I.M.D. & CIA S.A.S.	Medellín	ARnD y ARD	Quebrada Malpaso
Parqueadero El Aserrío	Medellín	ARD	Quebrada La Manguala
Comercializadora A&O Estación de servicio EDS Mobil La Autopista	Bello	ARD	Quebrada La Cureña
Solla S.A.	Bello	ARD	Río Aburrá - Medellín
Almacenes Generales de Depósito de Café -AlmaCafé	Bello	ARD	Río Aburrá - Medellín
Humberto Escobar Isaza	Bello	ARD	Río Aburrá - Medellín
Comercializadora de materiales Emmanuel S.A.S.	Bello	ARD	Quebrada La Camila
Curtimbres Ancon S.A.	Copacabana	ARnD	Río Aburrá - Medellín
Petroquímicos de Antioquia S.A.S	Copacabana	ARD	Río Aburrá - Medellín
INVATAM - Inversiones Arango Tamayo y CIA LTDA	Copacabana	ARnD	Río Aburrá - Medellín

Sandra Yolima Betancur – Parcelación Colinas de Pedregal	Copacabana	ARD	El Convento
INTERQUIM S.A. - AKZO NOBEL	Girardota	ARnD	Río Aburrá - Medellín
FERRO Colombia S.A.S.	Girardota	ARnD y ARD	Río Aburrá - Medellín
Colceramica S.A.	Girardota	ARnD	Quebrada El Salado
ENKA de Colombia S.A.	Girardota	ARnD	Quebrada La Sopera
PAPELSA S.A.	Barbosa	ARnD y ARD	Quebrada Arenales
Empresas Públicas de Medellín -EPM	Barbosa	ARD	Río Aburrá - Medellín
Colombiana Kimberly COLPAPEL	Barbosa	ARnD	Río Aburrá - Medellín
Tablemac MDF S.A.S.	Barbosa	ARnD	Caño sin nombre

* ARD: Agua residual doméstica y ARnD: Agua residual no doméstica.