DEGRADACIÓN DEL ÁCIDO PERFLUOROOCTANOICO (PFOA) APLICANDO PROCESOS TIPO-FENTON CON PERSULFATO. ANÁLISIS DE TOXICIDAD

Kriger, Martina

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC I)
Directora: Schenone,Agustina
Codirectora: Giménez, Bárbara

Área: Ingeniería

Palabras claves: PFOA, Persulfato, toxicidad

INTRODUCCIÓN

Los compuestos perfluorados (PFC) se encuentran en múltiples productos de consumo cotidiano, como cosméticos y utensilios de cocina. Se los emplea en refrigerantes, productos farmacéuticos, adhesivos, insecticidas y retardantes de fuego. Estudios han demostrado que los PFC se encuentran presentes en agua potable, aire y suelo, como así también en alimentos y muestras biológicas, siendo el ácido perfluorooctanoico (PFOA) el compuesto perfluorado más encontrado e investigado. En el agua y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, el PFOA fue encontrado en concentraciones cercanas a 1 µg/L, poniendo en riesgo la salud humana (Wang et al., 2021). Determinaciones analíticas han revelado también que, siendo este un compuesto de cadena larga, resulta más bioacumulativo que otros de cadenas más cortas (Hori et al., 2005). Además, debido a la alta energía que presentan los enlaces fuertes entre C-F y a la rigidez de la cadena perfluoroalquilada, el PFOA exhibe una gran estabilidad química.

Por todos estos motivos, los PFC han sido identificados como contaminantes orgánicos persistentes (COP) emergentes (Vierke et al., 2012). En consecuencia, resulta importante el estudio y la caracterización de procesos que permitan la adecuada de degradación de los PFC y, en particular, del PFOA.

OBJETIVOS

- Estudiar la degradación de PFOA en agua a través de procesos tipo Fenton aplicando persulfato como oxidante.
- Analizar variables operacionales para optimizar la efectividad química (conversión del contaminante, PFOA) y económica (cantidad de reactivos) del proceso.
- Determinar niveles de toxicidad alcanzados utilizando como modelo la bacteria *Vibrio fischeri*.

METODOLOGÍA

Degradación de PFOA

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) son métodos de oxidación capaces de

Título del proyecto: Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales.
Instrumento: CAI+D 2020 PI TIPO II Grupos consolidados
Año convocatoria: 2020
Organismo financiador: UNL
Directora: Satuf, Maria Lucila

degradar una amplia gama de contaminantes debido a la formación de radicales reactivos y oxidantes.

Se llevó a cabo una serie de experimentos a escala laboratorio con el fin de degradar el contaminante PFOA presente en agua a través del proceso tipo foto-Fenton en condiciones de alta temperatura T=50 °C y pH= 3,1 (valores ajustados antes de iniciar los ensayos). Se utilizó ferrioxalato como catalizador de la reacción, siendo el oxalato (Oxa) el ion ligando, y persulfato (PS) como agente oxidante. Las concentraciones iniciales de los reactivos fueron de: 40,00 mg/L PFOA, 10,00 mg/L Fe, 47,28 mg/L Oxa y concentraciones variables de PS (entre 1855,00 y 18550,00 mg/L). Se realizaron dos adiciones extra de oxalato (para tener 47,28 mg/L en cada pulso) a los tiempos 60 y 180 min con el fin de extender la vida útil del catalizador. El proceso se realizó en un reactor de placas planas de borosilicato con reciclo externo iluminado lateralmente con un simulador solar (UV-Visible) equipado con una lámpara de Xenón de 150 W. Además, permite el acople de diferentes filtros sobre el colimador del dispositivo, para lograr diferentes niveles de radiación. En este trabajo se utilizaron dos niveles de radiación: X y X W/m^2. El volumen total de líquido tratado fue de 1,70 L. Para mantener la temperatura constante durante la reacción, se dispone de un intercambiador de calor de vidrio conectado a un baño termostático, y una bomba centrífuga para lograr un alto caudal de recirculación de la solución acuosa.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos a lo largo de cada ensayo: t= 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 y 420 min en algunos casos, para cuantificar y monitorear las distintas especies reactivas.

Se aplicaron diferentes técnicas analíticas para evaluar la influencia de distintas variables. En este contexto, se determinó concentración de PFOA a través de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) con detector de arreglo de diodos (Waters); concentración de ion hierro total (FeT), Fe^{2+} y PS a través de técnicas colorimétricas empleando espectrofotómetro UV-Vis (Perkim-Elmer); y concentración de ion oxalato empleando HPLC con detector de conductividad (Waters).

Ensayos de toxicidad

Para determinar la toxicidad de las muestras, se realizó un ensayo de toxicidad aguda mediante el empleo del analizador de toxicidad (Microtox 500). La toxicidad se midió como el porcentaje de inhibición de luminiscencia (I%) de la cepa bacteriana *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177, después de 5 y 15 min de incubación. Previo al ensayo, se ajustó el pH de las muestras entre 6 y 8, y se eliminó el resto de oxidante con ácido ascórbico.

RESULTADOS

Se estudió el sistema experimental de la degradación del PFOA. A partir de los ensayos, se compararon diferentes variables y sus incidencias en el sistema de oxidación.

Primero se evaluó el mejoramiento del proceso modificando la radiación del sistema (RAD). La conversión del contaminante se calculó a partir de la **Ecuación 1**, a los 360 min iniciada la reacción.

$$X_{360}^{PFOA} = \left(1 - \frac{C_{PFOA}^{360}}{C_{PFOA}^{0}}\right) 100\% \quad \textbf{(1)}$$

Donde C_{PFOA}^{360} es la concentración de PFOA a los 360 min y C_{PFOA}^{0} es la concentración inicial de PFOA, ambas en unidades de mg/L. **La Tabla 1** muestra los valores obtenidos de conversión de PFOA utilizando 18550 mg/L de PS, para dos niveles de radiación:

Tabla 1. Conversión de PFOA a los 360 min con respecto a la radiación del sistema. PS= 18550 mg/L.

Ensayo	RAD (W/m^2)	X_{360}^{PFOA} (%)
N1	332,2	58,6
N2	174,2	86,3

En ambos ensayos (N1 y N2) la concentración de FeT se mantuvo constante a lo largo de la reacción. Como se puede observar, la conversión de PFOA fue mayor en el caso de menor radiación en el sistema. Esto puede deberse a que a altos niveles de radiación, el Oxa es foto degradado, disminuyendo la cantidad de ferrioxalato, lo que afecta la eficiencia del sistema.

Por otro lado se calcularon las concentraciones relativas porcentuales de PFOA según lo indica la **Ecuación 2**.

$$C_{PFOA}^{rel,t} = \frac{C_{PFOA}^{t}}{C_{PFOA}^{0}}.100\% \textbf{ (2)}$$

Donde C_{PFOA}^{t} representa la concentración de PFOA a un dado tiempo en la reacción y C_{PFOA}^{0} es la concentración de PFOA inicial, ambas en unidades de mg/L. Además, en el proceso resulta importante evaluar el consumo de PS durante el tratamiento (relevancia económica). Para ello, el consumo específico del agente oxidante ($\Upsilon_{PS/PFOA}^{t}$) (Conte et al. 2019), resulta un parámetro útil y se expresa según lo indica la **Ecuación 3.**

$$\Upsilon_{PS/PFOA}^{t} = \frac{C_{PS}^{0} - C_{PS}^{t}}{C_{PFOA}^{0} - C_{PFOA}^{t}} \textbf{ (3)}$$

Donde C_{PS}^{0} y C_{PFOA}^{0} son las concentraciones iniciales de PS y PFOA, respectivamente, y C_{PS}^{t} y C_{PFOA}^{t} son las concentraciones de PS y PFOA, respectivamente, a un tiempo dado de la reacción; todas en unidades de mg/L.

Los valores calculados para $C_{PFOA}^{rel,t}$ y para $\Upsilon_{PS/PFOA}^{t}$ a los 360 min y utilizando el menor nivel de RAD, se exponen en la **Figura 1**.

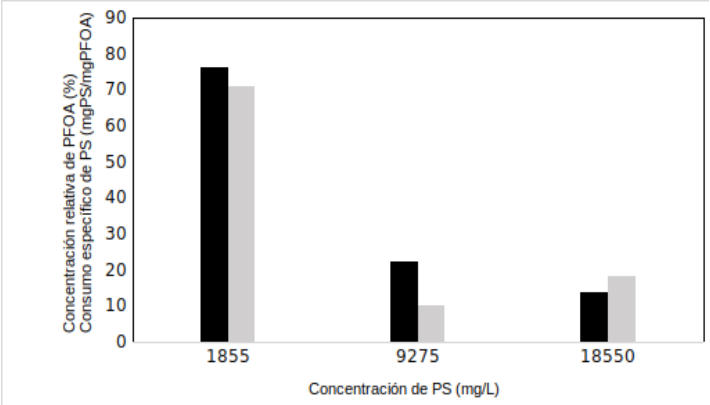

Figura 1. Concentraciones relativas porcentuales de PFOA (barras negras) y consumo de PS (barras grises) a los 360 min.

Por último, en la **Tabla 2** se expresan los datos registrados de la toxicidad de una serie de muestras, a distintos tiempos de la corrida y a distintas concentraciones de PFOA, expresada como I% de la cepa bacteriana *V. fischeri* incubadas con las muestras a distintos tiempos.

En primer lugar, se observa que, para un mismo nivel de RAD, a medida que aumenta la concentración de PS, la concentración de PFOA al final de la reacción es menor, logrando mayor nivel de degradación. Por otro lado, el mayor consumo de PS fue en un nivel bajo de oxidante, pero en ese caso, la cantidad de PFOA al final de la reacción es la más elevada.

Por último, en la **Tabla 2** se expresan los datos registrados de la toxicidad para el ensayo llevado a cabo con 18550 mg/L de PS y el menor nivel de RAD.

Tabla 2. Resultados I% a los 5 min de incubación.

Muestras	Concentración de PFOA (mg/L)	% Inhibición de luminiscencia (%)
t0	36,52	100,00
t60	29,78	100,00
t120	23,93	100,00
t180	22,51	100,00
t240	17,15	100,00
t300	10,96	100,00
t360	6,43	99,49
t420	3,44	92,02

Como se puede observar, el nivel de I% se mantiene elevado y cercano al 100% hasta el final de la reacción, incluso cuando la concentración de PFOA disminuye un 90%.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demostraron que la concentración del agente oxidante (PS) tiene un efecto importante en la degradación del contaminante estudiado. Para la mayor cantidad de PS de los tres casos expuestos, se obtuvo un valor menor de concentración relativa de PFOA a los 360 min. Sin embargo, resulta importante aclarar que una mayor cantidad de agente oxidante utilizada en el proceso puede traer mayores costos.

Por último, con respecto a la toxicidad de las muestras, se puede concluir que la concentración utilizada de PFOA resulta altamente tóxica para las bacterias *V. fischeri,* presentando un 100% de inhibición de luminiscencia correspondiente a una pérdida de viabilidad, incluso con una elevada conversión de contaminante, evidenciando la necesidad de estudiar los subproductos de degradación.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Conte, L., O., Schenone, A., V., Giménez, B., N., Alfano, O., M. 2019. Photo- Fenton degradation of a herbicide (2,4-D) in groundwater for con- ditions of natural pH and presence of inorganic anions. J Hazard Mater 372. 113–120.

Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S. 2005. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. Enviromental science & technology / VOL. 39, 1.

Vierke, L., Staude, C., Biegel-Engler, A., Drost, W., Schulte, C., 2012. Perfluorooctanoic acid (PFOA) — main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view. Enviromental Sciences Europe, a SpringerOpen Journal. 1-2.

Wang, Y., Zhao, M., Hou, C., Chen, W., Li, S., Ren, R., Li, Z., 2021. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by solar photo-electro-Fenton like system fabricated by MOFs/carbon nanofibers composite membrane. Chemical Engineering Journal, 1-2.