

Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Tesina de Licenciatura en Biotecnología

**ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE VARIABLES
OPERACIONALES EN LA DEGRADACIÓN DEL
ÁCIDO PERFLUOROOCANOICO (PFOA)
MEDIANTE PERSULFATO ACTIVADO POR
RADIACIÓN Y FERRIOXALATO**

Martina Kriger

Directora: Dra. Agustina V. Schenone

Co-Directora: Dra. Bárbara N. Giménez

2026

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a mi familia, por confiar en mí, apoyarme, ayudarme y acompañarme siempre incondicionalmente y durante toda esta etapa. En particular a mi mamá y mi tía Belkis, por escucharme, orientarme y brindarme todos sus consejos y conocimientos.

A Agustina, Bárbara y Leandro por permitirme formar parte de su grupo de trabajo en esta etapa, acompañarme y enseñarme con paciencia y dedicación. Su guía fue fundamental en mi desarrollo académico.

A mis amigas de Crespo, que aun transitando distintas etapas y estando en diferentes lugares, supieron estar presentes en todo momento. Aprecio mucho todos los momentos que pasamos juntas, su amistad incondicional y permitirme compartir con ustedes. Son muy especiales para mí.

A mis amigos de la Facultad que tuve el placer de conocer transitando este camino. Gracias por los momentos compartidos, las mañanas de cursado, las tardes de estudios y las noches de risas. En particular, a Nelu y Yose por brindarme su amistad incondicional y siempre estar para mí cuando más los necesite. Sin dudas lograron que los momentos difíciles se vuelvan mucho más llevaderos.

Quisiera expresar mi agradecimiento a Maia Lescano, Lorena Rossini, Nicolás Neuman y Pablo Nieres por su colaboración en la realización de los análisis de UPLC-MS/MS y RMN desarrollados en esta tesina.

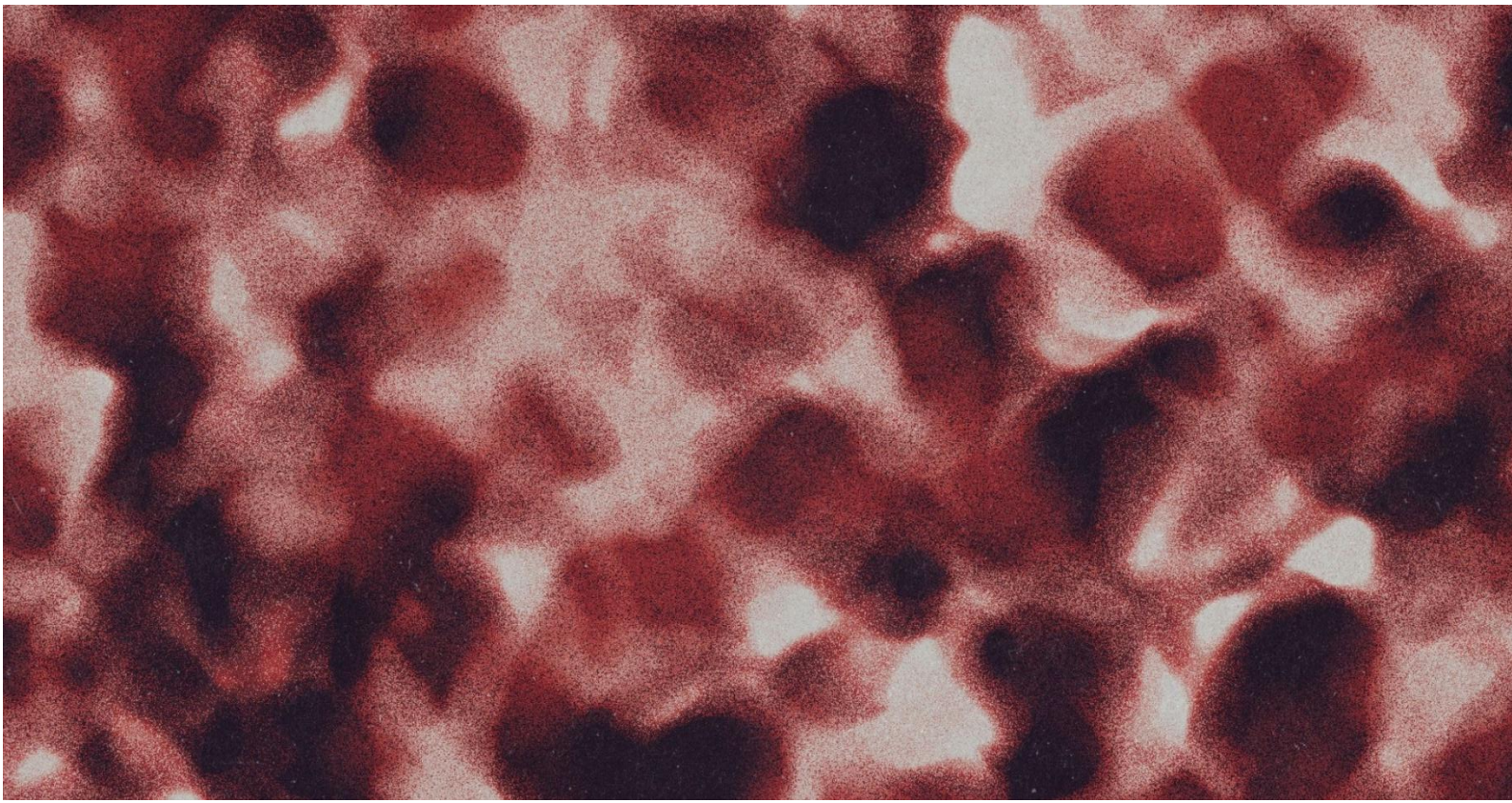
Por último, agradezco a la Universidad Nacional del Litoral, la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas y a la educación pública por brindarme la oportunidad de acceder a una formación académica de calidad y gratuita, fundamental en mi desarrollo como persona y futura profesional.

Índice

Agradecimientos.....	2
Índice	3
1. Introducción	6
1.1. Contaminación ambiental y Contaminantes de Preocupación Emergente en sistemas acuáticos	6
1.1.1. Contaminantes de Preocupación Emergente (ECs)	6
1.1.2. ECs en aguas residuales y potable.....	7
1.1.3. Sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS)	9
1.1.4. Ácido perfluorooctanoico (PFOA).....	12
1.1.4.1. Propiedades del PFOA.....	13
1.1.4.2. Presencia ambiental del PFOA	14
1.1.4.3. Efectos en la salud.....	15
1.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).....	17
1.2.1. PAOs convencionales basados en radicales •OH	19
1.2.2. PAOs empleando persulfato (PS) como agente oxidante	21
1.2.2.1. Métodos de activación del PS.....	23
1.2.2.2. Parámetros del proceso con PS como agente oxidante.....	27
2. Objetivos	32
2.1. Objetivo General.....	32
2.2 Objetivos Específicos	32
3. Materiales y Métodos.....	34
3.1. Reactivos químicos.....	34
3.2. Dispositivo experimental	34
3.3.1. Ensayos preliminares.....	36
3.3.2. Ensayos de degradación del PFOA	36
3.3.3. Ensayos complementarios utilizando una matriz simulada	38
3.4. Procedimiento experimental	38
3.5. Determinaciones analíticas	38

3.5.1. PFOA.....	39
3.5.2. Intermediarios del PFOA	39
3.5.3. Persulfato	40
3.5.5. Hierro	41
3.5.6. Oxalato.....	42
4. Resultados y Discusión.....	44
4.1. Estudios preliminares	44
4.2. Estudio de la degradación del PFOA utilizando PS como agente oxidante.....	47
4.2.1. Influencia de la radiación sobre la eficiencia del proceso de oxidación.....	47
4.2.2. Influencia del PS sobre la degradación del contaminante.....	49
4.2.3. Influencia de la concentración y la especie de Fe como catalizador.....	51
4.2.4. Influencia de la temperatura sobre la eficiencia del proceso de oxidación.....	52
4.2.5. Influencia del pH sobre la eficiencia del proceso de oxidación.....	53
4.2.6. Identificación y estudio de los intermediarios de reacción	54
4.3. Estudio de la degradación del PFOA utilizando PS y HP como agente oxidante	56
5. Conclusiones	61
6. Bibliografía.....	65

INTRODUCCIÓN



1. Introducción

1.1. Contaminación ambiental y Contaminantes de Preocupación Emergente en sistemas acuáticos

1.1.1. Contaminantes de Preocupación Emergente (ECs)

El desarrollo industrial de las últimas décadas ha traído como consecuencia la acumulación de sustancias que provocan daño en el medio ambiente y la salud; sin embargo, estas han pasado desapercibidas por falta de técnicas analíticas adecuadas para su identificación (Reinoso Carrasco et al., 2018). En los últimos años, el avance en la ciencia e investigación ha permitido detectar en el ambiente este conjunto creciente de sustancias, cuyo impacto ecológico y sanitario aún no está completamente caracterizado y, por lo tanto, no se encuentran ampliamente monitoreados o regulados. Estas sustancias se denominan “Contaminantes de Preocupación Emergente” o “Contaminantes Emergentes” (ECs, según sus siglas en inglés). La detección, estudio y caracterización de estos compuestos resulta importante con el fin de desarrollar soluciones y acelerar su degradación en la naturaleza, minimizando su impacto.

El Ministerio para la Transición Ecológica de España y el Reto Demográfico (MITECO), define a los ECs como “sustancias químicas o materiales que se detectan últimamente en las aguas y cuya presencia puede suponer un riesgo para el medio ambiente y salud humana”. Se trata de compuestos que, debido al progreso de la química analítica en los últimos años, hoy pueden detectarse y cuantificarse en el agua en niveles traza. Por lo tanto, no son sustancias nuevas, sino especies que anteriormente no podían ser determinadas, a pesar de haber sido ampliamente empleadas en diversas aplicaciones. Este avance en la capacidad de medición de concentraciones tan bajas se debe, en gran medida, al desarrollo de técnicas de espectrometría de masas acopladas tanto a cromatografía de gases como a cromatografía líquida (MITECO). Este grupo abarca diversas sustancias que pueden clasificarse en: farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCPs según sus siglas en inglés), sustancias químicas disruptoras endocrinas (EDCs), sustancias polifluoroalquiladas (PFAS), microplásticos (MPs), químicos industriales y subproductos (ICBs) y nanomateriales (Li et al., 2024).

Todos estos compuestos son biológicamente activos mediante diversos modos de acción y pueden encontrarse en los sistemas acuáticos en concentraciones que van desde $<0,001$ hasta $>100 \mu\text{g L}^{-1}$ (Barber, 2014).

Los ECs ingresan frecuentemente al ambiente a través de diversos canales debido tanto a actividades humanas, como a operaciones industriales. Las rutas comunes de introducción incluyen efluentes de aguas residuales provenientes de instalaciones de manufactura, aplicación de biosólidos en suelos, lixiviación de rellenos sanitarios, escorrentía urbana y agrícola, y deposición atmosférica (Li et al., 2024). Es por esto, que una gestión eficaz de las aguas residuales desempeña un papel fundamental en la preservación de la salud pública y ecológica. Además, es posible recuperar recursos de valor añadido a partir de aguas residuales y lodos de plantas depuradoras, especialmente en áreas urbanas densamente pobladas (Colella et al., 2021).

Los ECs representan graves amenazas para los ecosistemas y las especies. Estos contaminantes se han encontrado en una variedad de matrices ambientales (como arroyos, lagos y aguas subterráneas) después de evadir las plantas de tratamiento de aguas residuales. En cuanto a los efectos que pueden causar, ciertas investigaciones han demostrado, por ejemplo, que la exposición a fármacos puede alterar la reproducción de especies acuáticas, como peces y anfibios. Al mismo tiempo, los subproductos industriales han mostrado toxicidad directa, aumento de la mortalidad y riesgos para la sostenibilidad de las poblaciones acuáticas (Singh et al., 2025). Adicionalmente, la resistencia a los antibióticos, los desequilibrios hormonales y otros efectos de los ECs a largo plazo pueden afectar la salud humana (Sodhi et al., 2022).

La falta de conocimiento público sobre los peligros de los ECs debilita el impulso hacia su regulación. Estos contaminantes representan desafíos significativos para las políticas ambientales y de salud. Una mayor educación es esencial para generar apoyo a reglamentos estrictos. Diversos estudios destacan la necesidad de mejorar la participación pública para aumentar la comprensión de los efectos de estos contaminantes, con el objetivo de alinear la percepción social con los hallazgos científicos y promover políticas informadas que reduzcan los riesgos (Ramírez-Malule et al., 2020). El logro de los objetivos de desarrollo sostenible solo puede alcanzarse mediante la participación conjunta de las políticas gubernamentales, la participación ciudadana y el compromiso del sector empresarial (Li et al., 2018).

1.1.2. ECs en aguas residuales y potable

El agua es un recurso natural único e insustituible. Es esencial para la vida, la salud humana, la agricultura, la industria y los ecosistemas. El acceso a agua limpia y servicios de saneamiento seguros contribuye a una vida digna y a la igualdad. Sin embargo, su disponibilidad es desigual y se encuentra amenazada por la contaminación y el cambio climático, lo que degrada su calidad y la vuelve inadecuada para su uso diario, industrial,

agrícola y para su consumo; así como también poniendo en peligro la salud y el bienestar general de las personas. Los vertidos industriales, las aguas residuales domésticas, la contaminación agrícola (pesticidas y fertilizantes), los derrames de petróleo, los residuos plásticos y la deforestación son las principales fuentes de contaminación del agua. En términos globales, la escasez de agua explica aproximadamente el 10% del aumento en la migración humana.

La industria y el agua tienen una relación simbiótica, cada una influenciando y siendo influenciada por la otra. El sector industrial consume una cantidad considerable de agua, lo que conduce a la contaminación y a efectos perjudiciales en los ecosistemas. Siete sectores clave, alimentos, textil, energía, industria, químicos, farmacéuticos y minería, son responsables del 70% del uso y la contaminación de agua dulce a nivel global, y se proyecta un aumento anual del 20% en la demanda de agua industrial. (Singh et al., 2025).

Por otro lado, la presencia de ECs en los compartimentos acuáticos del ambiente a nivel mundial se ha convertido en una gran preocupación para nuestras sociedades durante los últimos 20 años. Existe mucha discusión y preocupación en torno a la presencia de químicos en los entornos acuáticos en general, y de sustancias nuevas en particular, porque no está claro cuán peligrosas pueden ser para la vida silvestre y la salud humana (Li et al., 2024).

Debido a la limitada eficiencia de remoción de los procesos tradicionales de tratamiento de agua, las aguas residuales urbanas contienen altas concentraciones de ECs incluso después del tratamiento, lo que convierte la descarga de aguas residuales urbanas en una fuente importante de estos contaminantes. La descarga continua de estas sustancias puede generar que se acumulen en los ambientes acuáticos, poniendo en peligro los ecosistemas. Además, el uso de aguas residuales tratadas para paisajismo, riego agrícola y reutilización industrial puede exponer a los seres humanos a estos contaminantes, lo que representa un riesgo potencial para la salud. Por lo tanto, controlar la descarga de ECs en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales es crucial para los ecosistemas acuáticos y la salud humana (Yang et al., 2024).

Esta problemática global también se manifiesta a nivel regional: estudios realizados en Argentina, han demostrado la presencia de ECs provenientes de actividades agrícolas y ganaderas a lo largo de aguas residuales y del río Salado (provincia de Santa Fe). En las muestras de aguas residuales se encontraron albendazol, fenbendazol, ciprofloxacina, enrofloxacin y tiametoxam donde la frecuencia de detección varió entre 11,10% y 22,20%. La distribución espacial de los contaminantes mostró niveles más elevados cerca de zonas urbanas y agrícolas, lo que sugiere fuentes antropogénicas. Por otro lado, se realizaron

evaluaciones de riesgo ecológico para diferentes organismos, donde la ciprofloxacina presentó el mayor riesgo, afectando especialmente a bacterias, cianobacterias y algas. La evaluación de riesgo en humanos mostró que los lactantes (de 6 meses a 1 año) presentaron un riesgo mayor que los adultos, lo que plantea preocupaciones sobre los efectos de la exposición a largo plazo (Teglia et al., 2025). En este sentido, dado que las aguas residuales constituyen una de las principales vías de ingreso de estos contaminantes al ambiente acuático, su presencia resulta especialmente relevante cuando se considera la protección de las fuentes de agua potable.

La calidad del agua potable es un tema prioritario en la agenda de políticas ambientales. En 2020 se aprobó una propuesta para la revisión de la Directiva de Agua Potable (Consejo de la Unión Europea), la cual actualiza los estándares de calidad e introduce el mecanismo de lista de vigilancia, incluyendo por primera vez a los disruptores endócrinos y a los productos farmacéuticos. Se han realizados estudios en Italia con el objetivo de evaluar la presencia de ciertos ECs, entre ellos: bisfenol A (BPA), nonilfenol (NP), ácidos perfluorooctanosulfónico y perfluorooctanoico (PFOS y PFOA), cafeína (CFF) y carbamazepina (CBZ), en aguas superficiales a la entrada de plantas de tratamiento de agua potable y en el agua tratada. Si bien los tratamientos fueron generalmente eficaces para reducir BPA, CFF y CBZ, en algunos casos resultaron ineficaces para NP y PFOA. De acuerdo con las bajas concentraciones detectadas y/o los límites regulatorios establecidos para cada contaminante individual, el agua analizada cumplió con los criterios de buena calidad. Si bien el agua potable podría no representar una fuente significativa de exposición humana a los ECs, la co-ocurrencia de distintos compuestos puede dar lugar a interacciones aditivas o sinérgicas que provoquen efectos inesperados sobre la salud humana y el ambiente, por lo que se justifica la implementación de estrategias para su detección y eliminación (Valbonesi et al., 2021).

1.1.3. Sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS)

Las sustancias per- y polifluoroalquiladas (PFAS) son compuestos orgánicos sintéticos en los que los átomos de hidrógeno están parcial o completamente sustituidos por átomos de flúor. El enlace carbono-flúor (C-F) es extremadamente fuerte y estable (Buck et al., 2011). Debido a sus propiedades hidrofóbicas, lipofóbicas y termoestables, las PFAS se utilizan ampliamente desde los años cincuenta en productos industriales y comerciales, como recubrimientos antiadherentes, surfactantes, materiales de envasado de alimentos y espumas formadoras de película acuosa, lo que ha provocado numerosas emisiones al ambiente (Wang Y. et al., 2022).

La preocupación por los posibles riesgos de las PFAS para el ambiente y la salud humana no fue reconocida hasta comienzos del siglo XXI, cuando se demostró que dos grupos de PFAS, los ácidos perfluoroalquil carboxílicos (PFCAs) y los ácidos perfluoroalquil sulfónicos (PFSA) de cadena larga, estaban presentes de manera ubicua en la biota y en los seres humanos. A partir del reconocimiento de esta distribución generalizada y de las propiedades peligrosas de los PFAS de cadena larga, se han implementado medidas voluntarias por parte de los fabricantes y acciones regulatorias para reducir sus emisiones (Brendel et al., 2018).

Las PFAS son contaminantes ambientales ubicuos y persistentes (Di Nisio et al., 2022); dentro de éstas, la comunidad regulatoria a nivel mundial está especialmente interesada en los PFSA y los PFCAs de cadena larga, así como en sus aniones correspondientes, ya que se ha demostrado que son más bioacumulables que sus análogos de cadena corta (Buck et al., 2011).

Inicialmente, solo ciertos compuestos del grupo fueron de principal preocupación para las autoridades regulatorias, en particular el ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA). Como consecuencia, se dispone de mucho mayor conocimiento sobre los impactos de estos compuestos, que actualmente están restringidos a nivel global, que sobre otros miembros de la familia de las PFAS (European Environment Agency, 2024). Aunque estos dos compuestos más extendidos y tóxicos fueron eliminados progresivamente por los fabricantes en la mayor parte del mundo, aún persisten en el ambiente junto con PFAS de reemplazo. Por ejemplo, los compuestos fluoroalquil éter (éter-PFAS; por ejemplo, GenX y ADONA) que están siendo detectados cada vez con mayor frecuencia en el ambiente y en los organismos (Cserbik et al., 2023).

Las PFAS pertenecen al grupo de contaminantes orgánicos persistentes (COP) emergentes, y se han convertido en una preocupación ambiental y para la salud humana debido a su toxicidad potencial y a su bioacumulación en la sangre, los músculos, el corazón y el hígado de humanos y animales (Wang Y. et al., 2021).

Los primeros estudios realizados con respecto a las PFAS, fueron llevados a cabo por Giesy et al. (2001), donde se informaba la distribución global del PFOS. Éste fue medido en tejidos de fauna silvestre, incluidos peces, aves y mamíferos marinos. Los resultados demostraron que el PFOS está ampliamente distribuido en el ambiente. Las concentraciones encontradas en animales provenientes de regiones relativamente más pobladas e industrializadas, fueron entre 2 y 10 veces mayores que las observadas en animales de ubicaciones marinas remotas. Los animales depredadores ictiófagos, como el visón y el águila calva, presentaron concentraciones de PFOS superiores a las de sus dietas, lo que sugiere que esta sustancia

puede bioacumularse en los niveles tróficos más altos de la cadena alimentaria (Giesy et al., 2001). Otro estudio realizado en el mismo período por Hansen et al. (2001), demostró que el PFOA y otras PFAS se encontraban presentes en 65 muestras de suero humano adquiridas de empresas proveedoras de material biológico, siendo el suero de individuos no expuestos industrialmente a estas sustancias (Hansen et al., 2001).

Por otro lado, los desafíos para la eliminación de PFAS de los sistemas de agua potable son particularmente críticos. Tecnologías de tratamiento como la coagulación, la adsorción, la filtración y la oxidación avanzada suelen ser ineficaces para remover PFAS de cadena larga de los sistemas de agua potable (Dixit et al., 2021). Esto fue demostrado en estudios llevados a cabo en Barcelona (España), donde se midió una amplia gama de compuestos químicos en distintos tipos de agua potable y en muestras de orina mediante análisis dirigido y cribado no dirigido (NTS, según sus siglas en inglés) con el fin de estimar la exposición humana a las PFAS. Se incluyeron muestras de agua de red, agua de red filtrada con filtros domésticos de carbón activado y de ósmosis inversa, agua embotellada comercial y muestras de orina. Se detectaron 9 PFAS en el agua de red sin filtrar del primer muestreo (79% de las muestras), 6 en el segundo muestreo (69%) y 5 PFAS en el 13% de las muestras de orina. El NTS identificó de forma tentativa fármacos y otros compuestos químicos industriales en el agua potable. Las PFAS de cadena corta ($\leq C8$) fueron eliminadas mediante ósmosis inversa, pero no por los filtros de carbón activado. No se reportaron datos con respecto a la eliminación de PFAS de cadena larga (Cserbik et al., 2023).

En 2009, el PFOS, PFOA y compuestos relacionados fueron incluidos en el Anexo B del Convenio de Estocolmo sobre COP, lo que restringe su fabricación y uso a unas pocas aplicaciones específicas (Lindstrom et al., 2011). Sin embargo, las medidas actuales de control de las PFAS son limitadas y poco eficaces frente a su extrema persistencia ambiental. La eliminación progresiva (*phase-out*) por sí sola no logra revertir de manera significativa la exposición ambiental y humana, por lo que se requieren estrategias de remediación complementarias. Sin embargo, existen importantes desafíos: se conoce poco sobre los ciclos de vida y las vías de exposición de muchas PFAS, lo que dificulta el diseño de estrategias preventivas; las tecnologías de remediación disponibles son costosas, energéticamente intensivas, lentas y, en algunos casos, poco efectivas para PFAS de cadena corta; además, se desconoce su impacto a largo plazo sobre los ecosistemas. Estas medidas tampoco controlan las emisiones difusas y accidentales durante la producción, uso y disposición de productos que contienen PFAS. Por último, la estrategia industrial predominante de reemplazar unas PFAS por otras estructuralmente similares facilita el cumplimiento regulatorio, pero no resuelve el problema de fondo: incrementa el número de PFAS en el mercado, complica su seguimiento y perpetúa la contaminación. Como resultado,

continúa la proliferación de nuevas PFAS, lo que refuerza la necesidad de enfoques regulatorios y de gestión más integrales (Wang et al., 2017).

1.1.4. Ácido perfluorooctanoico (PFOA)

Como se mencionó anteriormente, en sus inicios, el ácido perfluorooctanoico (PFOA) fue la principal preocupación para las autoridades regulatorias junto con el PFOS y, por lo tanto, se dispone de mucho mayor conocimiento sobre los impactos de estos compuestos.

El PFOA (C8) es un carboxilato perfluoroalquilado que forma parte de la clase de sustancias denominadas químicos perfluorados (PFCs). El PFOA y otros PFCs no se encuentran de forma natural, sino que han sido sintetizados y utilizados en productos comerciales y procesos industriales durante más de 60 años. Sus propiedades útiles, que incluyen la repelencia al aceite y al agua, la resistencia al calor y a las reacciones químicas, se deben a su estructura, la cual incluye una cadena de carbono totalmente fluorada que es tanto hidrófoba como oleófoba, y un grupo funcional hidrófilo cargado, como el ácido carboxílico (Post et al., 2012).

El PFOA y los compuestos de ocho carbonos son los más eficaces en cuanto a propiedades tensioactivas. Éstos se encuentran en más de 200 aplicaciones industriales y de consumo, que abarcan desde recubrimientos resistentes al agua y a las manchas para telas de vestir, cuero, tapicería y alfombras, hasta recubrimientos resistentes al aceite para productos de papel aprobados para contacto con alimentos, galvanoplastia, surfactantes para baños de grabado electrónico, emulsionantes fotográficos, fluidos hidráulicos para aviación, espumas contra incendios, pinturas, adhesivos, ceras y pulidores. Además, el PFOA se utiliza como emulsionante en la producción de politetrafluoroetileno (PTFE), así como de otros fluoropolímeros y fluoroelastómeros (Lau et al., 2007).

El PFOA ha sido detectado en múltiples muestras biológicas, alimentos y matrices ambientales a nivel global. Además, se ha encontrado en aguas superficiales, efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales y lodos cloacales, con concentraciones promedio entre 10 y 100 ng L⁻¹; en algunos casos extremos, la concentración de PFOA alcanzó 1000 ng L⁻¹, lo que constituye un nivel considerablemente elevado, especialmente si se considera el riesgo para la salud humana (Wang Y. et al., 2021). De acuerdo con lo mencionado, en la actualidad el uso de PFOA se encuentra ampliamente restringido y eliminado de muchos productos debido a su toxicidad y persistencia. En consecuencia, resulta importante el estudio y la caracterización de procesos que permitan la adecuada degradación de los PFCs y, en particular, del PFOA.

1.1.4.1. Propiedades del PFOA

El PFOA (número de registro CAS: 335-67-1) consiste en una cola perfluorocarbonada que es a la vez hidrofóbica y oleofóbica, y un extremo cargado que es hidrofílico, y cuya fórmula química es $C_8HF_{15}O_2$. Su estructura puede visualizarse en la **Figura 1.1**. Esta combinación de características hidrofóbicas y oleofóbicas hace que sea muy útil como surfactante. Su capacidad para repeler aceite, grasa y agua ha dado lugar a su uso en protectores de superficies. Su capacidad para reducir la tensión superficial de sistemas acuosos a valores inferiores a 20 mN m^{-1} resulta atractiva para su utilización como agente humectante. Presenta una solubilidad relativamente buena en agua y alcohol (ATSDR, 2021).

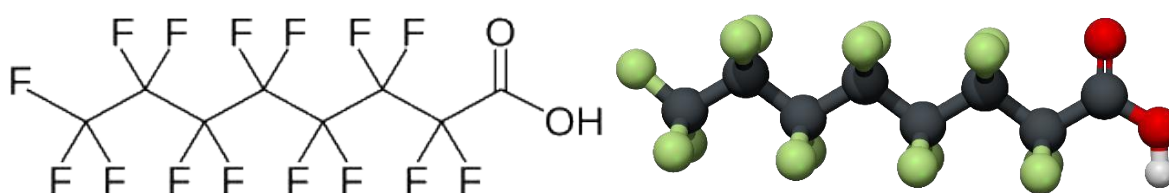


Figura 1.1. Estructura química del PFOA.

Este compuesto, también conocido como ácido pentadecafluorooctanoico, ácido perfluoro-n-octanoico, o ácido perfluorocaprílico, es muy estable debido a la fortaleza de los enlaces carbono-flúor, a la presencia de los tres pares de electrones que rodean a cada átomo de flúor y al apantallamiento de los átomos de carbono por los átomos de flúor. Es resistente a la fotólisis directa y a la reacción con ácidos, bases, oxidantes y reductores. En la **Tabla 1.1** se detallan sus propiedades fisicoquímicas (ATSDR, 2021).

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del PFOA.

PROPIEDAD	PFOA
Peso molecular (g mol⁻¹)	414,07
Color	Blanco a blanquecino
Estado físico	Sólido
Punto de fusión (°C)	54,30
Punto de ebullición (°C)	188,00
Densidad a 20 °C (g cm⁻³)	1,80
Solubilidad en agua (× 10³ mg L⁻¹)	2,29 a 24,00 °C; 3,30 a 25,00 °C; 4,34 a 24,10 °C
Solubilidad en solventes orgánicos	Sin datos
Coeficiente de partición log K_{oc}	1,69 - 2,36
pK_a	± 0,50
Presión de vapor (mm Hg)	0,02 a 20,00 °C (extrapolado); 0,96 a 59,25 °C (medido)
Constante ley de Henry (Pa m³ mol⁻¹)	0,36
Factores de conversión	1 ppm= 16,94 mg m ⁻³ ; 1 mg m ⁻³ = 0,06 ppm

1.1.4.2. Presencia ambiental del PFOA

Si bien hay pocos datos disponibles y existe cierta incertidumbre respecto a la exactitud de las concentraciones y resultados reportados, el PFOA ha sido detectado en múltiples matrices ambientales a nivel global. Dentro de ellas, se incluyen aire, lodos, suelos, sedimentos, aguas residuales, agua potable e, incluso, en regiones polares; siendo las más frecuentes y estudiadas las aguas residuales y el agua potable.

Con respecto a la presencia del PFOA en el agua, en 2009 en China, se realizó el primer informe de un relevamiento a escala nacional. Este reveló la presencia de PFOA en todo el territorio chino, y mostró que los niveles en áreas urbanas de China son prácticamente comparables a los registrados en Estados Unidos, Europa y Japón. Para demostrar esto, se analizaron muestras de agua ambiental y de agua de grifo recolectadas en diversas regiones de China para la determinación de PFOA y PFOS, mediante extracción en fase sólida y cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS). Las concentraciones medianas (concentración máxima) de PFOA en aguas ambientales fueron 0,10 (1,30) ng L⁻¹ en zonas remotas (n= 13), y 3,90 (30,80) ng L⁻¹ en zonas urbanas (n= 22). En paralelo, se llevó a cabo un estudio sistemático en el río Hun (n= 11) y en el río Yangtsé (n= 34). En el río

Hun, la concentración mediana de PFOA se encontró por debajo del límite de cuantificación ($0,10 \text{ ng L}^{-1}$) en muchos de los sitios de muestreo. Sin embargo, el río Yangtsé presentó una contaminación moderada, con una concentración mediana de $5,40 \text{ ng L}^{-1}$ y detectándose concentraciones excepcionalmente altas de PFOA en dos sitios puntuales de muestreo ($110,60$ y $297,50 \text{ ng L}^{-1}$). Además, el agua potable de Guangzhou y Shenzhen superó los 10 ng L^{-1} para dicho compuesto (Jin et al., 2009).

Asimismo, los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales contribuyen de manera significativa a la incorporación de PFOA en los ecosistemas acuáticos. Estudios realizados en 9 plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) municipales a lo largo de Estados Unidos pusieron de manifiesto la presencia de altas concentraciones de ácidos perfluoroalquil carboxílicos (PFCA), donde la frecuencia de detección fue del 100% para el PFOA. Su concentración en los efluentes de las PTAR superó de manera consistente los 4 ng L^{-1} y la carga máxima posible de PFOA descargada desde las PTAR obtuvo un valor mediano de 295 g año^{-1} , valor similar al que ingresó a las plantas. Por otro lado, se observó que las concentraciones de PFCA aumentaron tras el tratamiento con lodos activados, lo que refleja la transformación de precursores en PFCA mediante reacciones biológicas. Los tratamientos avanzados posteriores mostraron una eficacia limitada en la eliminación de PFAS. Adicionalmente, no se observó una correlación aparente entre la capacidad de tratamiento y la eficiencia de remoción de PFAS, lo cual indica que aumentar la capacidad de tratamiento no conduce necesariamente a una mayor eficiencia en la eliminación de PFAS. En conjunto, estos resultados sugieren que las descargas de aguas residuales podrían representar un riesgo potencial y ponen de manifiesto la necesidad de mejorar las estrategias de eliminación de PFOA en los procesos de tratamiento de aguas residuales (Kim et al., 2024).

Las características del PFOA, propias de los COP, han conducido a su reconocimiento como una sustancia de preocupación global. Su resistencia a la degradación, distribución ubicua y limitada remoción mediante tratamientos convencionales han impulsado acciones regulatorias y la búsqueda de alternativas más seguras. No obstante, su presencia continua en el ambiente evidencia la necesidad de fortalecer los sistemas de monitoreo y gestión de este contaminante.

1.1.4.3. Efectos en la salud

Una característica preocupante de las PFAS es que muchas se descomponen muy lentamente y pueden acumularse en las personas, los animales y el medio ambiente con el tiempo (United States Environmental Protection Agency, 2026), como se mencionó anteriormente. En consecuencia, el PFOA se ha convertido en una preocupación ambiental y

para la salud humana debido a su toxicidad potencial y bioacumulación en la sangre, los músculos, el corazón, el hígado e incluso el cerebro de humanos y animales (Di Nisio et al., 2022, Pérez et al., 2013, Wang Y. et al., 2021).

En el 2024, se publicó el primer estudio que monitorea la exposición humana a PFAS en Argentina, con un período de muestreo comprendido entre 2011 y 2012, que incluyó a 689 mujeres de Ushuaia y Salta. Las muestras de suero se analizaron mediante cromatografía líquida de ultra alta presión acoplada a espectrometría de masas en tándem con ionización por electrospray en modo negativo y analizador de triple cuadrupolo (UHPLC-ESI(-)-MS/MS) y se logró concluir que las concentraciones de PFAS en Argentina fueron las más bajas a nivel mundial, siendo el PFOA ($0,11 \text{ ng mL}^{-1}$) una de las sustancias dominantes. Asimismo, el análisis identificó como factores determinantes del tipo de PFAS a la región, la edad, la lactancia, la paridad, el número de integrantes del hogar, la migración, el consumo de agua embotellada y el consumo de pescado de agua dulce (Hansen et al., 2024), dejando en evidencia la presencia de PFOA en muestras de suero humano.

Por otro lado, estudios científicos actuales han demostrado que la exposición a niveles intermedios de PFOA ($1,52\text{-}2,17 \text{ ng mL}^{-1}$) puede provocar: efectos reproductivos (disminución de la fertilidad o aumento de la presión arterial alta en mujeres embarazadas), retrasos en el desarrollo de los niños (incluido bajo peso al nacer, pubertad acelerada, variaciones óseas o cambios de comportamiento), déficits y trastornos del neurodesarrollo (como trastornos por déficit de atención con hiperactividad y trastorno del espectro autista) (Skogheim et al., 2021), mayor riesgo de generar algunos tipos de cáncer (como cáncer de próstata, riñón o testículo), capacidad reducida del sistema inmunológico del cuerpo para combatir infecciones, incluida una respuesta reducida a las vacunas, interferencia con las hormonas naturales del cuerpo, aumento de los niveles de colesterol y/o riesgo de obesidad (United States Environmental Protection Agency, 2026).

Otros estudios señalan una asociación entre la exposición al PFOA, en particular durante el desarrollo, y un mayor riesgo enfermedades neurodegenerativas (END) (Di Nisio et al., 2022, Pedersen et al., 2015). En conjunto, los resultados revelan déficits persistentes en características neuronales clave inducidos por la exposición al PFOA antes de la diferenciación, lo que sugiere alteraciones en diversas vías relacionadas con la enfermedad de Alzheimer (Wu et al., 2024).

Dada su persistencia, movilidad en el ambiente y potencial toxicidad, el PFOA se ha consolidado como un contaminante de gran relevancia. La detección de este contaminante en distintas matrices ambientales y biológicas, junto con la evidencia de efectos adversos

asociados a exposiciones crónicas, resalta la necesidad de continuar investigando su comportamiento ambiental, mecanismos de toxicidad y niveles de exposición en poblaciones humanas; así como también optimizar los procesos para su correcta degradación.

1.2. Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

En los últimos años, numerosos estudios científicos han centrado sus esfuerzos en cuantificar los distintos tipos de ECs que no son eliminados por las plantas de tratamiento. La presencia de estos compuestos en el agua no es un fenómeno nuevo; sin embargo, podrían tener consecuencias en el futuro (Antiñolo Bermúdez et al., 2021). En este contexto, los procesos convencionales de tratamiento de agua (como pueden ser los métodos físicos y biológicos) (Ma et al., 2021), son en gran medida ineficaces para lograr la eliminación o mineralización completa de ECs (Tian et al., 2022). En consecuencia, los métodos químicos permiten oxidar rápidamente y degradar de forma completa los ECs. Dentro de estos métodos, los procesos avanzados de oxidación (PAOs) son considerados como una de las mejores alternativas (Ma et al., 2021), y han sido utilizados en el tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales como una opción eficaz para el tratamiento de compuestos no biodegradables (Antiñolo Bermúdez et al., 2021). La elevada eficiencia de mineralización, la rápida velocidad de reacción oxidativa y la baja o nula contaminación secundaria constituyen las principales ventajas de los PAOs (Ma et al., 2021). Por lo tanto, estas son tecnologías prometedoras para la mineralización parcial o completa de ECs mediante radicales altamente reactivos (Priyadarshini et al., 2022).

Los PAOs implican la generación *in situ* de oxidantes químicos de alta potencia, tales como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Bolton et al., 2001), el radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\bullet$), el radical sulfato ($\text{SO}_4\bullet^-$) y el radical anión superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$). Estos radicales libres son altamente reactivos debido a la presencia de electrones desapareados, y han demostrado ser capaces de degradar COPs (Priyadarshini et al., 2022) logrando su mineralización completa hasta agua, compuestos inorgánicos y CO_2 , o al menos su transformación en compuestos más inocuos (Antiñolo Bermúdez et al., 2021). Asimismo, las condiciones operativas de los PAOs también influyen en la eficiencia de degradación (Ma et al., 2021). En este sentido, todos los PAOs comprenden dos etapas fundamentales: la formación *in situ* de especies oxidantes reactivas y la reacción de dichos oxidantes con los contaminantes objetivo. Los mecanismos de formación de radicales dependen de parámetros específicos de cada proceso y pueden verse afectados por el diseño del sistema y la calidad del agua a tratar. Además del secuestro de radicales, otros factores, como la transferencia de materia (en PAOs heterogéneos) y la

hidrodinámica, desempeñan un papel importante en la eficiencia de la destrucción de contaminantes (Miklos et al., 2018).

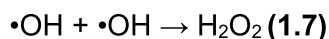
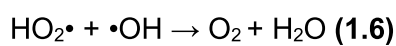
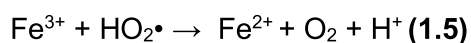
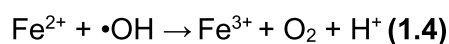
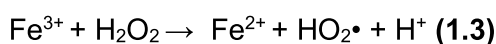
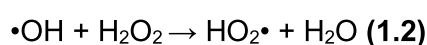
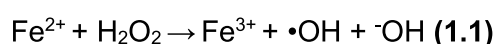
Como se mencionó, las tecnologías basadas en estos procesos involucran métodos de activación y generación de especies reactivas oxidantes muy diversas, lo cual permite que puedan utilizar distintos mecanismos para la destrucción de los COP (Miklos et al., 2018). En este contexto, los PAOs se han clasificado frecuentemente según el método de generación de radicales (Priyadarshini et al., 2022); dentro de estos se destacan: la oxidación fotocatalítica, la oxidación Fenton y tipo Fenton, la ozonización, la oxidación electroquímica, los PAOs basados en radicales sulfato (SR-PAOs), entre otros (Ma et al., 2021). A su vez, pueden clasificarse en homogéneos y heterogéneos. En los procesos homogéneos todos los reactivos se encuentran en la misma fase (generalmente líquida), mientras que, los procesos heterogéneos utilizan catalizadores sólidos para promover la degradación de los compuestos orgánicos, presentando como ventaja una mayor facilidad de separación del catalizador respecto al medio tratado. Dependiendo del sistema, los PAOs pueden requerir distintas fuentes de energía o activación, incluyendo radiación UV o UV-Vis, ultrasonido, corriente eléctrica o activación química. La generación de $\bullet\text{OH}$ es el principal mecanismo de degradación de contaminantes (Antiñolo Bermúdez et al., 2021).

Los PAOs presentan las ventajas de no generar contaminación secundaria y de alcanzar una elevada eficiencia de mineralización. No obstante, poseen limitaciones propias en términos de su aplicación práctica. Dos de los factores que restringen su amplia implementación son las condiciones de reacción severas y los elevados costos de tratamiento (Ma et al., 2021). Además de ello, cabe destacar el elevado costo de los PAOs convencionales basados en radicales $\bullet\text{OH}$ debido a su alto consumo energético. Con el fin de superar esta limitación, se han propuesto tecnologías emergentes ya mencionadas previamente, tales como los SR-PAOs, la oxidación electroquímica, la cavitación y los PAOs inducidos por radiación (Priyadarshini et al., 2022).

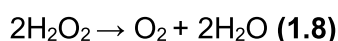
A pesar de estas limitaciones, los PAOs han sido ampliamente estudiados para el tratamiento de ECs y, en particular, de las PFAS. En este contexto, se emplean los radicales libres altamente reactivos para destruir enlaces C-F y separar los grupos terminales, además de escindir las cadenas de enlaces C-C. Dado que la toxicidad y la estabilidad de los PFAS se atribuyen principalmente a los átomos de flúor, la escisión del esqueleto carbonado sin ruptura de los enlaces C-F da lugar a PFAS de cadena más corta que conservan su carácter tóxico y persistente (Gar Alalm et al., 2022), con lo cual resulta de suma importancia utilizar procesos que efectivamente logren la ruptura de los enlaces C-F.

1.2.1. PAOs convencionales basados en radicales $\bullet\text{OH}$

La tecnología de PAOs más ampliamente investigada es el proceso Fenton (Tian et al., 2022). Esta reacción genera radicales $\bullet\text{OH}$ ($E^0 = 1,89\text{-}2,72\text{ V}$) mediante la utilización del peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , HP) como agente oxidante en conjunto con el ion ferroso (Fe^{2+}) (Zimbron et al., 2009). El mecanismo propuesto para la descomposición del HP en solución ácida, en ausencia de luz y de compuestos orgánicos, consiste en la secuencia de reacciones (**Ecuaciones 1.1-1.7**) que se describen a continuación. El proceso Fenton está impulsado por la energía térmica del entorno (Pignatello et al., 2006).



Como puede observarse, el hierro (Fe) cicla entre los estados de oxidación +2 y +3. En ausencia de cualquier otra sustancia oxidable, la reacción global corresponde a la conversión catalizada por Fe del HP en oxígeno molecular y agua, de acuerdo con la **Ecuación 1.8** (Pignatello et al., 2006).



El proceso Fenton ha despertado gran interés debido a la simplicidad de su equipamiento, su alta eficiencia y su bajo costo (Gatica et al., 2019). Sin embargo, este proceso convencional presenta limitaciones, tales como el reducido rango de pH operativo, la generación de grandes cantidades de lodos férricos y la dificultad asociada a su recuperación. La reacción foto-Fenton supera estas desventajas, dado que el HP sufre fotólisis para producir radicales $\bullet\text{OH}$ y permite mitigar eficazmente la limitación asociada a la acumulación de Fe^{3+} en el proceso Fenton convencional, ya que la irradiación aporta la energía necesaria para la reducción de Fe^{3+} y la generación concomitante de radicales $\bullet\text{OH}$ (Liang et al., 2023). Asimismo, la reacción foto-Fenton, suele presentar velocidades de reacción más elevadas y

un mayor grado de mineralización que la reacción térmica (“oscura”), y puede utilizar luz del espectro solar como fuente de radiación (Gatica et al., 2019).

Estos PAOs típicos basados en radicales $\bullet\text{OH}$ tienen una aplicación práctica a gran escala que se encuentra restringida debido a su estrecho rango de pH operativo (2-4), al rápido consumo de iones ferrosos y HP, y a la dificultad asociada al tratamiento posterior de los lodos férricos formados (Tian et al., 2022). A estas restricciones propias del proceso se suman, en el caso del tratamiento de PFAS, limitaciones adicionales, ya que, la electronegatividad de los átomos de flúor en la cadena carbonada protege a los átomos frente a la oxidación por radicales $\bullet\text{OH}$. En este contexto, se ha reportado que, en los PAOs, el radical $\bullet\text{OH}$ no resulta eficaz para tratar PFAS (Malouchi et al., 2024, Venkatesan et al., 2022), dado que no es posible lograr una defluoración completa y pueden acumularse intermediarios fluorados, observándose principalmente la degradación de PFAS hacia PFCAs de cadena corta (Malouchi et al., 2024) los cuales conservan persistencia y toxicidad ambiental (Javed et al., 2020).

En línea con estos antecedentes, estudios han demostrado la ineficacia del radical $\bullet\text{OH}$ para la degradación de PFAS, y dentro de ellas, del PFOA, y sugieren que deberían explorarse otros mecanismos de degradación independientes de la producción de $\bullet\text{OH}$. Estos estudios compararon la degradación del PFOA mediante fotólisis UV frente al sistema UV + H_2O_2 , que produce $\bullet\text{OH}$; demostrando que la adición de H_2O_2 no mejora la remoción ni la defluoración del PFOA en comparación con la fotólisis UV, confirmando que la degradación ocurre principalmente por fotólisis directa y que los radicales $\bullet\text{OH}$ tienen un papel insignificante. Los perfiles de subproductos, las eficiencias de defluoración y el balance de masa de flúor fueron similares para todos los tratamientos. Además, concentraciones elevadas de H_2O_2 resultaron contraproducentes debido al efecto de filtro interno que limita la penetración de la radiación UV. En conjunto, los resultados indican que los PAOs UV + H_2O_2 no son adecuados para la degradación del PFOA y que deben explorarse mecanismos alternativos independientes de la producción de $\bullet\text{OH}$ (Javed et al., 2020).

En adición a esto, otro estudio evaluó el comportamiento de las PFAS en sistemas a escala piloto de PAOs basados en radicales $\bullet\text{OH}$. En todos los sistemas se observó un aumento de la concentración de PFAS tras el tratamiento, atribuible a la transformación de precursores desconocidos durante los PAOs. En algunos casos, como el del PFOA, las concentraciones posteriores al tratamiento superaron los estándares regulatorios, pese a no hacerlo antes. El incremento de PFAS dependió de la dosis de UV y del oxidante empleado, lo que confirma la ocurrencia de reacciones de transformación y no de mineralización. Estos resultados

demuestran que los PAOs basados en radicales $\bullet\text{OH}$ no son eficaces para la remoción de PFAS y pueden incluso aumentar su concentración aparente (Venkatesan et al., 2022).

1.2.2. PAOs empleando persulfato (PS) como agente oxidante

Frente a las limitaciones observadas en los PAOs basados en radicales $\bullet\text{OH}$, resulta necesario evaluar sistemas oxidativos alternativos que superen estas dificultades impuestas por la elevada estabilidad de los enlaces C-F en las PFAS. En este sentido, el radical $\text{SO}_4\bullet^-$ muestra una mayor efectividad frente a las PFAS para su correcto tratamiento (Khalili et al., 2025, Malouchi et al., 2024). En este contexto, los SR-PAOs podrían constituir una tecnología más útil y prometedora para la remoción de PFAS, puesto que, en comparación con el radical $\bullet\text{OH}$, el radical $\text{SO}_4\bullet^-$ presenta un mayor potencial redox promedio, un mayor rendimiento alcanzable en la formación de radicales, una mayor variedad de métodos disponibles para activar los precursores de estos radicales, una menor dependencia de la eficiencia del tratamiento respecto de los parámetros operativos, un rango de pH operativo más amplio, una vida media más prolongada y menores costos de almacenamiento y transporte (Lee et al., 2020, Tian et al., 2022).

Para evidenciar estas afirmaciones, se realizaron simulaciones sobre la degradación oxidativa del PFOA y PFOS, basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Los mecanismos de reacción calculados demostraron que el radical $\text{SO}_4\bullet^-$ es el responsable de la formación de radicales libres de PFOA/PFOS a través de un mecanismo de transferencia de un electrón, iniciando así la reacción de degradación, mientras que el radical $\bullet\text{OH}$ solo determina la velocidad de la reacción posterior. De este modo, se determinó que el persulfato es más favorable para la degradación oxidativa avanzada de las PFAS (Lai et al., 2024).

Tal como se mencionó, el radical $\text{SO}_4\bullet^-$ es una especie fuertemente oxidante. Se sabe que reacciona con grupos ricos en electrones a través de diversas vías de reacción, incluyendo transferencia electrónica, abstracción de hidrógeno y transferencia directa de oxígeno. Debido a la relativa estabilidad del persulfato, sus fuertes características oxidantes y su eficacia independiente del pH, el persulfato y los SR-PAOs han sido utilizados para la degradación oxidativa de diversos compuestos orgánicos. También se ha informado que el PFOA y otros PFCAs de cadena corta pueden descomponerse mediante radicales $\text{SO}_4\bullet^-$. Los resultados demostraron que el PFOA y otros PFCAs fueron efectivamente descompuestos a F^- y CO_2 utilizando $\text{SO}_4\bullet^-$, y que casi todo el PS inicial se transformó en $\text{SO}_4\bullet^-$ durante la reacción (Yang et al., 2013).

Entre las especies químicas del persulfato (PS, $S_2O_8^{2-}$), se incluyen el peroxodisulfato (PDS) y el peroximonosulfato (PMS). El PS es un sólido en polvo blanco a temperatura y presión ambiente, con alta estabilidad, buena solubilidad en agua y fácil almacenamiento y transporte. Además, puede permanecer en aguas residuales durante meses, presentando mayor durabilidad y estabilidad (Liu et al., 2020). Su estructura se muestra en la **Figura 1.2**.

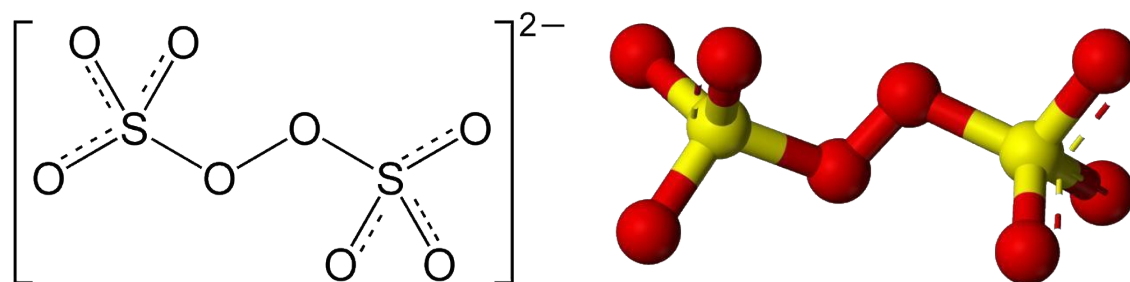
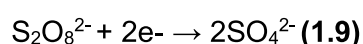
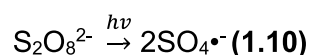


Figura 1.2. Estructura química del PS.

El PDS y el PMS no son reactivos a temperatura ambiente y les resulta difícil descomponerse por sí mismos, pero pueden activarse mediante distintos métodos para producir radicales $SO_4^{\bullet-}$ (Tian et al., 2022). Estos radicales, se generan *in situ* mediante la ruptura del enlace O-O presente en la molécula de PS a través de reacciones de transferencia de energía y de electrones (Lee et al., 2020). El anión PS ($S_2O_8^{2-}$) es un agente oxidante fuerte, con un potencial redox de 2,10 V, y puede reducirse a aniones sulfato (SO_4^{2-}), como se muestra a continuación en la **Ecuación 1.9** (Yang et al., 2013):



Además, la fotólisis del $S_2O_8^{2-}$ produce dos radicales $SO_4^{\bullet-}$ con un potencial redox más elevado (2,60-3,10 V), lo que los hace altamente reactivos permitiendo que puedan actuar como potentes agentes oxidantes en sistemas acuosos (**Ecuación 1.10**) (Hori et al., 2005):



El PS se suministra con mayor frecuencia como sal sólida de sodio ($Na_2S_2O_8$). También se encuentra disponible como persulfato de amonio y de potasio. Cuando se disuelve en agua, el persulfato de sodio se disocia en cationes sodio y aniones PS. El ion PS es bastante estable en solución acuosa a temperatura ambiente y pH neutro; sin embargo, en condiciones fuertemente ácidas ($pH < 3$), el ion PS se hidroliza lentamente para formar ácido peroximonosulfúrico (también conocido como ácido de Caro, H_2SO_5) que puede descomponerse aún más en peróxido de hidrógeno. Ambos compuestos son oxidantes altamente reactivos con potencial para oxidar compuestos orgánicos (Petri et al., 2011).

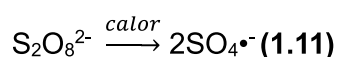
El PS contiene un enlace O-O que presenta una elevada energía de enlace (140 kJ mol^{-1}), por lo que no reacciona fácilmente de manera directa con la materia orgánica y, por ello, es necesario romperlo mediante un proceso de activación adecuado para generar radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$. En aplicaciones prácticas, los distintos métodos de activación presentan sus propias ventajas y desventajas y, en ocasiones, se emplean de manera combinada con el fin de incrementar la velocidad de activación del PS y la tasa de degradación de los contaminantes. (Waclawek et al., 2017, Wang B. et al., 2022). Además, resulta importante destacar que la reactividad de los persulfatos depende en gran medida de las técnicas de activación utilizadas y de la composición de la matriz acuosa tratada (Waclawek et al., 2017); así como también los distintos métodos de activación pueden generar diferencias en la composición de los subproductos de degradación. (Khalili et al., 2025, Li et al., 2023). En adición, en un entorno operativo real, deben considerarse la influencia de las sales inorgánicas y la materia orgánica presentes en el agua, así como problemas asociados a las variables operativas, tales como el rango de pH, la generación de subproductos tóxicos y nocivos, el incremento en los costos de operación del equipamiento y la desactivación de los catalizadores, entre otros (Wang B. et al., 2022).

1.2.2.1. Métodos de activación del PS

Se han desarrollado diversas técnicas innovadoras de activación del PS, entre ellas, las más importantes son los métodos térmicos, fotoquímicos y catalíticos (Khalili et al., 2025). Dentro de esta última categoría, se destacan los catalizadores basados en Fe, los cuales son reconocidos por su elevada eficiencia en la remoción de PFAS (Zhang et al., 2025). A continuación, se detalla cada método.

-Métodos térmicos

La energía térmica es una de las formas más directas de aporte energético, siendo la temperatura el factor clave. Para activar el PS, se suministra energía en forma de calor para romper su enlace O-O y generar radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (**Ecuación 1.11**). La energía térmica necesaria para romper el enlace O-O es de aproximadamente $140,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo cual indica que, aunque el PS puede activarse mediante energía suministrada en forma de calor (presentando ventajas como una rápida velocidad de reacción, la ausencia de adición de reactivos químicos y la ausencia de contaminación secundaria), su elevada demanda energética limita considerablemente su aplicación en situaciones prácticas (Liu, 2020, Wang B. et al., 2022).



En un estudio realizado por Yang et al. (2010), se investigó la degradación del colorante azoico Acid Orange 7 (AO7) mediante PS, PMS y HP bajo diferentes condiciones de activación, dentro de ellas, mediante calor (25-80 °C). Los resultados evidenciaron el orden de eficiencia de degradación de AO7 mediante activación térmica, el cual resultó siendo el siguiente: PS >> PMS > HP. Se demostró que la oxidación con PS activado por calor (> 50 °C) es una tecnología eficaz de degradación, mientras que PMS y HP prácticamente no se activan bajo estas condiciones. Esto indica que, bajo la acción de energía térmica, el enlace O-O en la molécula de PS es más susceptible a la ruptura y activación (Yang et al., 2010).

Sin embargo, aunque numerosos estudios han demostrado que la activación del persulfato aumenta con la temperatura, este comportamiento no es aplicable a todos los contaminantes orgánicos (Liu, 2020). Por ello, la velocidad de degradación en sistemas de PS activado térmicamente depende en gran medida de la estructura y las propiedades del contaminante. En adición a esto, la temperatura no debe incrementarse indefinidamente, ya que valores demasiado altos pueden provocar que parte del $\text{SO}_4^{\bullet-}$ se degrade antes de ser completamente aprovechado (Wang B. et al., 2022).

-Métodos fotoquímicos

La fotoactivación se considera una forma benigna y rentable de utilizar la luz como fuente de energía para la remediación ambiental. La energía solar, está compuesta (en términos de energía total) por un 3% de luz ultravioleta (UV), 44% de luz visible y 53% de radiación infrarroja, lo que presenta enormes ventajas frente a muchas otras fuentes de energía, ya que es gratuita, limpia, renovable y también inagotable. Los SR-PAOs bajo iluminación UV, visible o solar han demostrado lograr una eficiencia de degradación y tasas de mineralización de contaminantes significativamente mayores en comparación con aquellas obtenidas en ausencia de luz (Yang et al., 2021).

El PS puede activarse mediante luz UV, formando el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (**Ecuación 1.10**). La energía UV rompe el enlace O-O, de manera similar a la activación térmica, y se ha demostrado un rendimiento cuántico de unidad en condiciones ácidas, básicas y neutras (Matzek et al., 2016). También puede realizarse una activación catalítica homogénea o heterogénea asistida por luz a través de reacciones de transferencia de electrones (Yang et al., 2021).

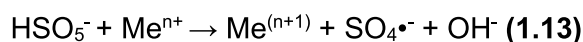
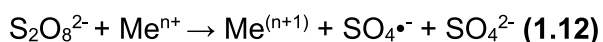
Uwayezu et al. (2023) evaluaron la degradación fotoquímica de PFAS mediante irradiación UV a 185/254 nm asistida con PS (método PS/UV). El método se aplicó para degradar PFAS en aguas residuales industriales, lixiviados de rellenos sanitarios y muestras de agua

subterránea, analizando factores operativos, incluyendo el nivel de PS, la concentración inicial de PFAS y el tiempo. Los resultados mostraron que se logró degradar una cantidad moderada de estos compuestos y que los tres factores investigados desempeñan un papel importante en la degradación de PFAS. La aplicación del método PS/UV a muestras reales produjo diferentes resultados de degradación de PFAS dependiendo de la matriz de la muestra; indicando que sus efectos pueden reducir la degradación de PFAS en diferentes tipos de aguas contaminadas. En general, el aumento de los niveles de PS, de la concentración inicial de PFAS y del tiempo de reacción incrementó la eficiencia de degradación de PFAS y la generación de fluoruro (Uwayezu et al., 2023).

-Métodos catalíticos

El proceso de activación del PS puede llevarse a cabo mediante el uso de algunos catalizadores (Wang B. et al., 2022). La activación catalítica es el método más eficaz y ampliamente utilizado, ya que una amplia variedad de materiales pueden catalizar la reacción con alta estabilidad sin requerir un aporte externo de energía, y consumiendo una cantidad relativamente pequeña de PS (Chen et al., 2022). Los catalizadores más comúnmente utilizados comprenden materiales basados en carbono, iones de metales de transición y sus correspondientes óxidos o sulfuros (Anipsitakis et al., 2004, Wang B. et al., 2022, Wang J. et al., 2018), así como catalizadores libres de metal (Liu et al., 2022). Según la forma en que se encuentren presentes, los metales de transición y los óxidos metálicos pueden clasificarse en homogéneos o heterogéneos (Wang J. et al., 2018).

En el mecanismo de activación del PS, los iones de metales de transición (como plata, cobre, hierro, zinc, cobalto y manganeso) pueden romper el enlace O-O mediante la transferencia de un electrón al PDS o al PMS, activando así el PS y generando $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tal como se muestra en las **Ecuaciones 1.12 y 1.13** (Liu, 2020, Matzek et al., 2016).



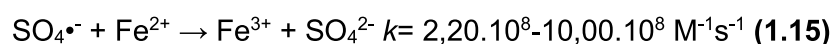
Se determinó que el cobalto divalente es el catalizador más eficiente para el PMS. En cuanto al PDS, de manera similar a la reacción de Fenton, el Fe^{2+} es el metal más comúnmente utilizado para la catálisis homogénea (Wacławek et al., 2017).

-Catalizadores basados en hierro (Fe)

Como se expuso, la activación catalítica es el método más eficaz y ampliamente utilizado. Sin embargo, la activación del PS mediante iones de metales de transición provoca problemas

de lixiviación de iones, generando contaminación secundaria. Además, éstos pueden precipitar en condiciones alcalinas, lo que vuelve más complejo el proceso de degradación (Tian et al., 2022).

Entre los metales de transición, el Fe es el más ampliamente estudiado, ya que es un activador eficaz, relativamente no tóxico, amigable con el medio ambiente y más económico que otros metales de transición (Matzek et al., 2016, Zhi et al., 2021). Además, los catalizadores basados en Fe muestran una alta actividad catalítica (Wang et al., 2017), generando radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ según la **Ecuación 1.14** (Kusic et al., 2011, Rodriguez et al., 2017). El mecanismo mediante el cual el Fe activa al PS es igual al presentado en la **Ecuación 1.12**, mientras que el propio Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} según la **Ecuación 1.15** (Neta et al., 1988, Rodriguez et al., 2016). Sin embargo, en el sistema Fe^{2+}/PS , el Fe^{2+} es difícil de regenerar una vez que se convierte en Fe^{3+} (Wang X. et al., 2018). Además de ser relativamente lento, constituye el paso determinante de la velocidad durante la activación del PS en sistemas basados en hierro (Zhang et al., 2024). Por otro lado, un exceso de Fe^{2+} puede capturar el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ generado, (**Ecuación 1.15**), lo que reduce la eficiencia de degradación de los contaminantes objetivo.



Estudios realizados utilizando materiales basados en Fe para activar el PS revelan un desempeño prometedor en la eliminación de PFAS, frecuentemente superior al 90%. Los ambientes ácidos favorecen la activación del PS para la degradación de contaminantes orgánicos, mientras que concentraciones adecuadas de Fe^{2+} incrementan la eficiencia de remoción, siendo la regeneración de Fe^{3+} el paso determinante de la velocidad del proceso (Zhang et al., 2025).

- Combinación de métodos

Los diversos métodos de activación mencionados anteriormente, pueden activar el PS por sí solos y lograr buenos efectos de activación. Sin embargo, en muchos casos, con el objetivo de lograr una degradación completa de los contaminantes o ahorrar energía, se utilizan diversas combinaciones de métodos de activación (Wang B. et al., 2022).

En un estudio realizado por Pan et al. (2018), combinaron calor, iones de metales de transición (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}), radiación UV y visible para activar el PS y degradar benzofenona-3 (BP-3). Los resultados mostraron que estos métodos de activación pueden mejorar

notablemente la eficiencia de eliminación de BP-3, logrando su eliminación completa en 3 horas. Además, se evidenció que al disminuir el pH y aumentar la dosis de PS, se aumentó la degradación de BP-3 y se aceleró la reacción, respectivamente (Pan et al., 2018).

1.2.2.2. Parámetros del proceso con PS como agente oxidante

Además de la activación de precursores de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$, en los procesos estudiados, la vía de degradación de las PFAS depende en gran medida de los parámetros operativos, tales como el pH, la temperatura, y el tipo y la concentración del oxidante, lo que influye en la distribución y formación de los productos de degradación (Khalili et al., 2025). Además, los aniones presentes en las aguas a tratar también tienen una influencia muy importante, tanto en la activación del PS como en la degradación de contaminantes orgánicos (Wang B. et al., 2022). A continuación, se detallan algunos parámetros y su influencia.

-pH

En todos los procesos de oxidación avanzada, el parámetro que controla la eficiencia del proceso es el pH inicial de la solución (Ghaed Rahmat et al., 2019). Se ha demostrado que la descomposición del PS a radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reduce el pH de la solución a medida que avanza la reacción, observándose que la máxima velocidad de oxidación ocurre en el rango de pH 3 a 6. Un estudio realizado con un número limitado de muestras de aguas naturales mostró la misma dependencia de la velocidad de oxidación con el pH. Sin embargo, las soluciones con condiciones extremadamente ácidas o básicas no son favorables para la oxidación con PS (Goulden et al., 1978).

En condiciones alcalinas, la velocidad de descomposición es menor que en condiciones ácidas, y la reacción reversible también es poco significativa. Esto ocurre porque los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ son estables en soluciones neutras y ácidas, pero se convierten aparentemente en radicales $\bullet\text{OH}$ en presencia de oxígeno cuando el pH es mayor a 8,50, y desaparecen completamente a un rango de pH de 10,70-10,80 (Huang et al., 2009). Además, a valores altos de pH, los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y $\bullet\text{OH}$ pueden reaccionar entre sí, lo que reduce la eficiencia del proceso debido al agotamiento de los radicales del sistema de oxidación (Ghaed Rahmat et al., 2019).

En los SR-PAOs, que utilizan hierro divalente (Fe^{2+}), para la activación y producción de radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, el pH influye tanto en el tipo y estado del Fe presente en la solución como en las reacciones de los aniones $\text{SO}_4^{\bullet-}$ con los contaminantes. Así, con un aumento gradual del pH desde condiciones ácidas hacia alcalinas, el Fe del sistema de oxidación se transforma en especies de hierro trivalente (Fe^{3+}). Dado que solo el Fe^{2+} es capaz de activar el anión PS, al

disminuir la relación entre Fe^{2+} y Fe^{3+} , la eficiencia del proceso disminuye. Cuando el pH es mayor que 4, la solubilidad de los iones divalentes disminuye y estos se vuelven coloidales, lo que a su vez reduce la eficiencia del proceso, según la **Ecuación 1.16**.



Además, el aumento en la formación de especies de hidróxidos férricos, como $\text{Fe}(\text{OH})_3^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^\bullet$ y $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^{4+}$, presenta una capacidad limitada para activar el anión PS (Ghaed Rahmat et al., 2019).

-Temperatura

Como se mencionó, la temperatura es un factor clave en la activación del PS: un aumento de la temperatura acelera las tasas de activación del PS y la transformación y/o eliminación de contaminantes. (Farias et al., 2009, Ma et al., 2017, Zrinyi et al., 2017, Vaz et al., 2025). Temperaturas bajas limitan la generación de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e impiden una oxidación más profunda (Wang B. et al., 2022).

Sin embargo, temperaturas extremadamente altas no implican necesariamente una mejor degradación de los contaminantes, ya que estas condiciones pueden favorecer reacciones entre radicales en lugar de reacciones entre contaminantes y radicales, debido a la alta concentración de estos últimos (Vaz et al., 2025). Además, se incrementa el consumo energético (Wang B. et al., 2022). Por lo tanto, la temperatura óptima encontrada en algunos estudios se encuentra alrededor de 50 °C (Vaz et al., 2025, Wang et al., 2024).

Por otro lado, en los casos que se utilice como forma de activación del PS al Fe, resulta importante prevenir el uso de temperaturas superiores a 55 °C junto con altas concentraciones de Fe para evitar que precipite en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Farias et al., 2009).

-Concentración del agente oxidante (PS)

Se ha comprobado que las tasas de eliminación de contaminantes aumentan a medida que aumenta la cantidad de PS (Ji et al., 2014, Zhang et al., 2014, Zhao et al., 2014). Sin embargo, algunos estudios sugieren que existe una cantidad óptima de PS, por encima de la cual la degradación se ve inhibida, debido a la reacción del exceso de PS con los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$, lo que reduce la eficacia de la oxidación de compuestos orgánicos. El ajuste de los niveles de PS puede optimizar la degradación de los contaminantes objetivo (Matzek et al., 2016).

Por otro lado, en procesos que utilizan al Fe como catalizador, si la concentración de PS es baja en relación con el activador metálico, el exceso de Fe puede actuar como un "atrapador"

de los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$, limitando la oxidación del contaminante (Zhang et al., 2014, Zhao et al., 2014).

También resulta importante destacar que una mayor cantidad de agente oxidante utilizada en el proceso puede conllevar un aumento de los costos operativos, debido al precio de persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Un análisis llevado a cabo por Starling et al. (2011), expuso que los costos operativos fueron mayores para un sistema solar/ $\text{Fe}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en comparación con un sistema solar/ $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ (sistema foto-Fenton), debido al costo del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, que es 26 veces más caro que el H_2O_2 (Starling et al., 2021).

-Fuente y concentración de Fe

Como se expuso, las sales de Fe^{2+} y Fe^{3+} son los activadores de PS más comunes, siendo Fe^{2+} la principal especie involucrada en el mecanismo de activación. Con base en lo anterior, para un sistema ideal de activación de PS basado en Fe^{2+} es necesario mantener un suministro continuo de Fe^{2+} durante todo el proceso de activación. Por lo tanto, mantener una concentración adecuada de Fe^{2+} a lo largo de todo el proceso de tratamiento es fundamental para asegurar un funcionamiento eficiente del sistema.

En este sentido, para aumentar la velocidad de reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} durante la activación del PS, el aumento de la disponibilidad de Fe^{2+} mediante su complejación con agentes complejantes (oxalato, EDTA, EDDS, CA, citrato, entre otros) ha demostrado ser una buena alternativa para controlar la cantidad de Fe^{2+} disponible en el sistema (Chen et al., 2023, Zhang et al., 2024).

Por otro lado, los ácidos policarboxílicos (por ejemplo, citrato (CA), oxalato (OXA) y ácido tartárico (TA)), son ambientalmente amigables y pueden aplicarse de forma segura en la remediación de aguas (Chen et al., 2023). Estos complejos ferricarboxilato formados, pueden regenerar Fe^{2+} mediante el proceso de transferencia de carga de ligando a metal (LMCT, por sus siglas en inglés) en el ciclo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de los complejos ferricarboxilato bajo luz visible. Teóricamente, es posible que los policarboxilatos actúen tanto como agentes complejantes como donadores de electrones impulsados por luz visible, mejorando la activación del PS mediante Fe^{2+} (Zhang et al., 2024).

El ácido oxálico es una especie importante producida biológicamente en el ambiente natural. Su forma desprotonada, el oxalato (OXA), predomina en soluciones acuosas bajo condiciones de pH cercanas a la neutralidad y es un ligando fuerte para Fe^{3+} . La alta afinidad del oxalato por Fe^{3+} hace que los complejos Fe^{3+} -OXA, tanto en superficie como en solución acuosa,

sean comunes y puedan conducir a una disolución promovida por ligandos (Kubicki et al., 2017).

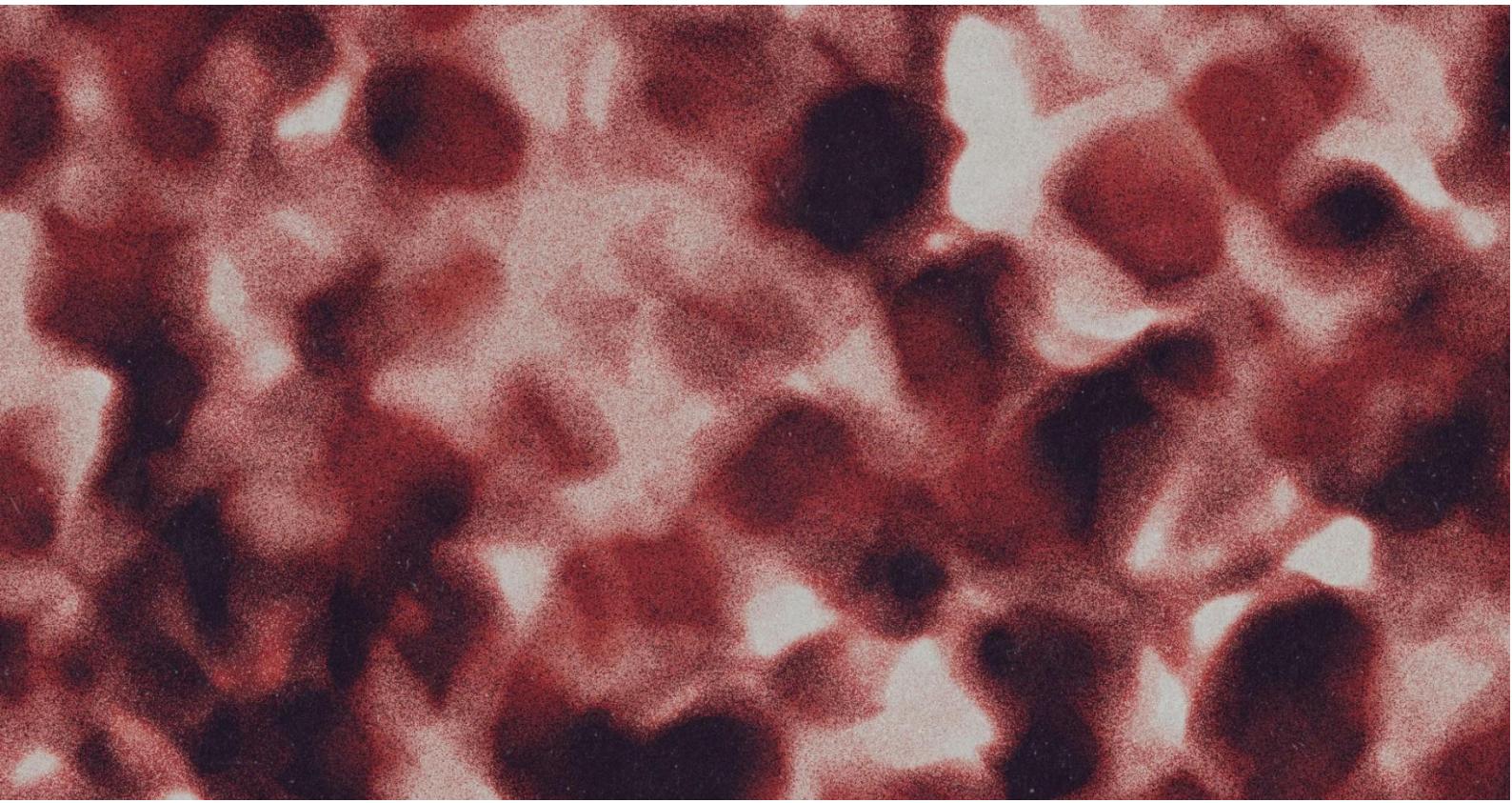
Por lo tanto, la introducción de OXA en el proceso Fe^{2+}/PS es una tecnología posible y prometedora para mantener el Fe en solución y en una concentración adecuada a lo largo de todo el proceso de oxidación.

-Presencia de aniones y materia orgánica (efecto matriz)

Diversos iones, que pueden estar presentes en aguas naturales o residuales, afectan la degradación de contaminantes acuosos mediante PS activado. Los PAOs de compuestos orgánicos se ven inhibidos en diferentes grados por los iones carbonatos, bicarbonatos, fluoruros, bromuros, fosfatos y sulfatos, dependiendo de sus concentraciones. Dichos aniones pueden estar presentes inicialmente en el agua residual o formarse como productos finales a partir de los compuestos que se están degradando. La inhibición causada por estas especies puede deberse a la precipitación del Fe, a la captura de radicales o a la coordinación con Fe^{2+} disuelto para formar un complejo menos reactivo (Lee et al., 2020, Pignatello et al., 2006).

La materia orgánica natural y la materia orgánica de efluentes también dificultan las reacciones de PS activado en la degradación de diferentes compuestos (Lee et al., 2020, Matzek et al., 2016). La inhibición cinética inducida por los componentes de la matriz orgánica depende del grado de oxidación de grupos funcionales altamente reactivos frente al $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Por ejemplo, la degradación de compuestos orgánicos poco reactivos frente a $\text{SO}_4^{\bullet-}$, como ibuprofeno o PFOA, puede inhibirse notablemente cuando están presentes sustancias tipo húmicas, que contienen estructuras aromáticas y olefínicas capaces de capturar $\text{SO}_4^{\bullet-}$ con mayor facilidad que los componentes alifáticos. Además, algunos grupos funcionales presentes en la materia orgánica natural pueden actuar como activadores de PS, acelerando la autodescomposición del PS (Lee et al., 2020).

OBJETIVOS



2. Objetivos

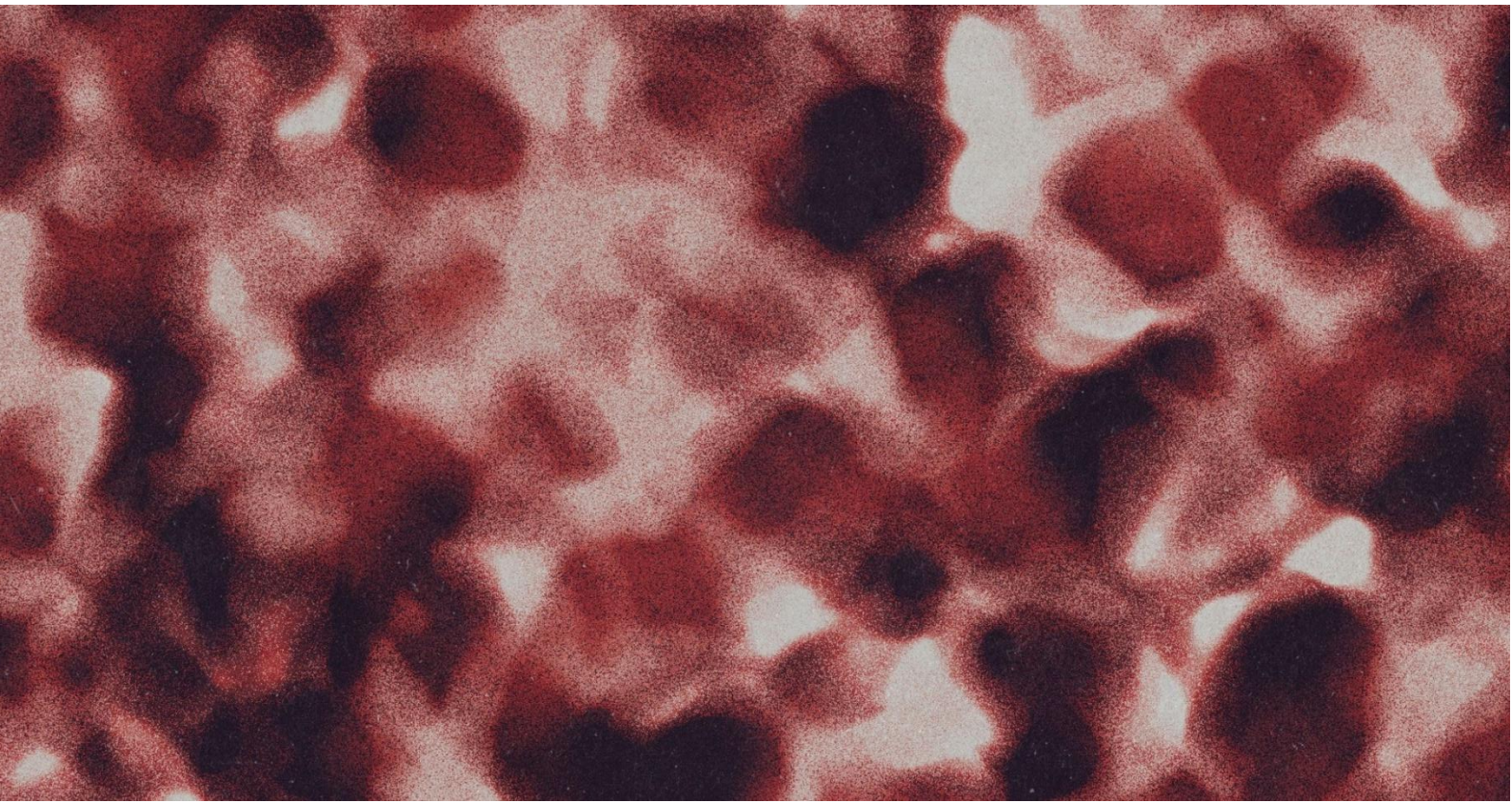
2.1. Objetivo General

Estudiar la degradación de PFOA a través de procesos tipo-foto-Fenton con persulfato como agente oxidante, empleando un reactor a escala laboratorio.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudiar la eficiencia de sistemas tipo-foto-Fenton para la degradación de PFOA bajo condiciones controladas de operación en un reactor de laboratorio, con radiación solar simulada.
- Evaluar el efecto de las condiciones operacionales tales como, dosificación de reactivos; especie del hierro del catalizador; temperatura y pH, para optimizar la efectividad química (conversión de contaminante) del proceso.
- Evaluar la eficiencia del proceso tipo-foto-Fenton utilizando persulfato como agente oxidante, solo o combinado con peróxido de hidrógeno.

MATERIALES Y MÉTODOS



3. Materiales y Métodos

3.1. Reactivos químicos

El ácido perfluorooctanoico, PFOA, ($C_8HF_{15}O_2$, pureza 95%) y la sal $Na_2S_2O_8$ (pureza $\geq 98\%$), utilizada como fuente de persulfato (PS), fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Por otro lado, se utilizaron dos sales de Fe como fuentes de Fe^{3+} y Fe^{2+} , respectivamente: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (pro-análisis), y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (pro-análisis), ambas obtenidas de Cicarelli. El ion oxalato (OXA) se utilizó en forma de oxalato de potasio ($K_2C_2O_4$, pureza 99,50%) y fue adquirido de Carlo Erba. El ferrioxalato de potasio ($K_3[Fe(C_2O_4)]_3 \cdot 3H_2O$) se preparó mezclando una solución de oxalato de potasio (4000 mg L^{-1}) con una solución de cloruro férrico ($1000 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$) o sulfato ferroso ($1000 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$) en cantidades adecuadas. El buffer de acetato de sodio fue preparado a partir de una solución de acetato de sodio anhidro (grado analítico) obtenida de Cicarelli. La 1,10-fenantrolina (grado analítico) también fue provista por Cicarelli. El acetonitrilo (CH_3CN , grado HPLC) y el metanol (CH_3OH , grado HPLC) fueron adquiridos de J.T. Baker, el ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98%, pro-análisis) y el peróxido de hidrógeno (HP, 30%), de Cicarelli. El bicarbonato de sodio (grado analítico), cloruro de sodio (grado analítico), ftalato ácido de potasio (grado analítico), hidróxido de sodio (grado analítico), yoduro de potasio (grado analítico), sulfato de sodio anhidro (grado analítico) y nitrato de sodio (grado analítico) fueron suministrados por Cicarelli. En todos los casos, para la preparación de las soluciones, se utilizó agua ultrapura (conductividad= $0,055 \mu S \text{ cm}^{-1}$) (Osmoion, APEMA).

3.2. Dispositivo experimental

Para llevar a cabo la degradación del PFOA, los ensayos se realizaron en un reactor de placas planas de vidrio borosilicato, con sección transversal circular y provisto de un sistema de reciclo externo. El reactor se encuentra iluminado lateralmente por un simulador solar (UV-Visible) Oriel 9600, equipado con una lámpara de Xenón de 150 W libre de ozono, que produce un haz colimado de 33 mm de diámetro. En la **Tabla 3.1** se presentan las dimensiones del reactor y en la **Figura 3.1** se presenta el esquema del dispositivo empleado.

Tabla 3.1. Dimensiones del reactor de placas planas.

REACTOR DE PLACAS PLANAS	Diámetro (cm)	4,40
	Longitud (cm)	4,60
	Volumen irradiado (cm³)	69,94

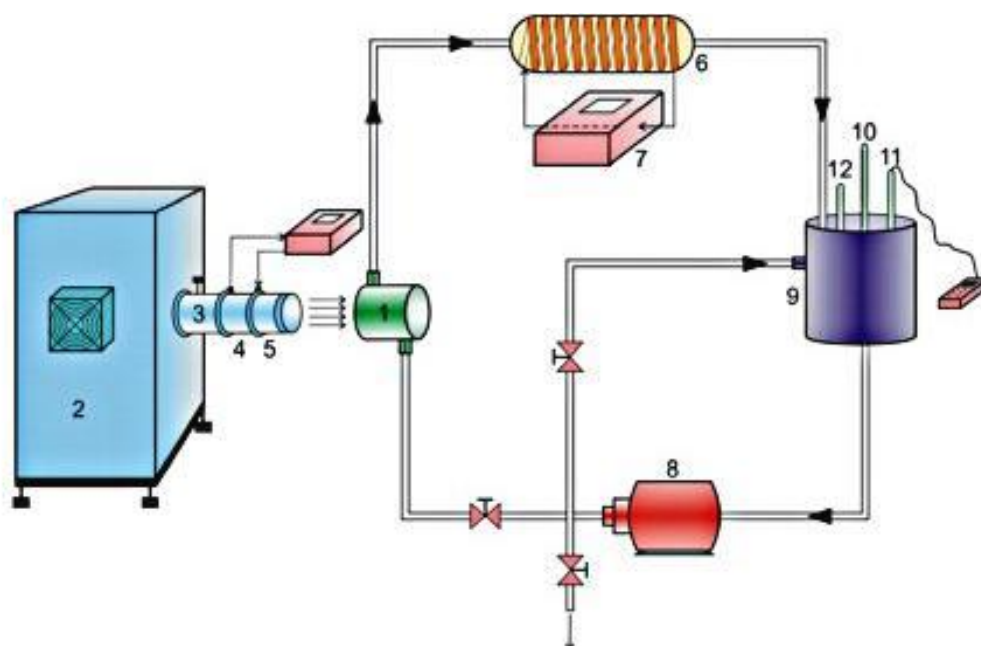


Figura 3.1. Esquema del dispositivo experimental. (1) Foto-reactor de placa plana, (2) Lámpara, (3) Colimador, (4) Filtro de agua, (5) Porta-filtro, (6) Intercambiador de calor, (7) Baño termostático, (8) Bomba de recirculación, (9) Tanque de almacenamiento, (10) Termómetro, (11) Medidor de pH y (12) Recolección de muestras y dosificación de reactivos.

El sistema experimental está compuesto por un tanque de almacenamiento de vidrio Pyrex que posee una capacidad de 3000 cm³. Dispone de un sistema de muestreo de líquidos, junto con un termómetro y un medidor de pH. En adición, el sistema incorpora un intercambiador de calor de vidrio, conectado a un baño termostático para asegurar condiciones de temperatura constante durante la reacción. La recirculación de la solución acuosa se realiza mediante una bomba centrífuga, que permite mantener un alto caudal y una adecuada homogeneización del sistema.

El simulador solar permite el acople de diferentes filtros (filtros de aire, filtros líquidos y filtros de atenuación) sobre el colimador del dispositivo, para lograr diferentes niveles de radiación. Se emplearon dos flujos locales de radiación promedio sobre la ventana del reactor (q_w): 231,27 W m⁻² (86,29 nE cm⁻² s⁻¹) al que se denominó RAD A, y 437,28 W m⁻² (162,60 nE cm⁻² s⁻¹) denominado RAD B. Estos flujos fueron medidos en el rango de 300 a 550 nm utilizando un espectrómetro USB2000 (Ocean Optics). Estas condiciones son comparables a la radiación solar UV-Vis natural y a la irradiancia promedio previamente reportada por Giménez et al (q_w^{avg} = 225,81 W m⁻²) (Giménez et al., 2024).

3.3. Condiciones de reacción

3.3.1. Ensayos preliminares

Se llevaron a cabo una serie de ensayos iniciales exploratorios con el objetivo de determinar cuáles eran las principales variables operativas que afectan la degradación fotoquímica del PFOA.

Se realizaron cinco ensayos (**B1-B5**), en los que se mantuvo la temperatura a 50 °C y se fijó el pH inicial en 3. Las condiciones que variaron en cada ensayo (RAD, concentraciones iniciales de PFOA, PS, Fe y OXA, pulsos de OXA) se detallan a continuación en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2. Condiciones de los ensayos iniciales exploratorios. La especie de Fe utilizada en cada ensayo se indica como “a” o “b”. La concentración de los pulsos de OXA (en mg L⁻¹) utilizada en cada ensayo se indica entre paréntesis.

ENSAYO	RAD	C_{PFOA}^0 (mg L ⁻¹)	C_{PS}^0 (mg L ⁻¹)	C_{Fe}^0 (mg L ⁻¹)	C_{OXA}^0 (mg L ⁻¹)	Pulsos (min)
B1	A	-	-	10,00 ^a	47,50	-
B2	A	-	-	10,00 ^a	47,50	90 (47,50)
B3	A	-	1855,00	10,00 ^a	47,50	-
B4	Sin RAD	40,00	6194,00	-	-	-
B5	A	40,00	-	10,00 ^b	47,50	60, 120, 180, 240 y 300 (23,50)

^a La especie de hierro es Fe³⁺

^b La especie de hierro es Fe²⁺

3.3.2. Ensayos de degradación del PFOA

Se llevó a cabo una serie de experimentos a escala laboratorio con el fin de degradar el contaminante PFOA presente en agua, fijando la concentración inicial de PFOA en 40 o 100 mg L⁻¹. El agente oxidante (PS) se agregó en concentraciones variables entre 1855 y 18550 mg S₂O₈²⁻ L⁻¹ (relación molar PS/PFOA entre 100:1 y 1000:1, respectivamente, para una concentración de contaminante de 40 mg L⁻¹), con el fin de evaluar su efecto. Estas concentraciones fueron elegidas en base a estudios previos que reportaron una degradación

completa de PFOA con un 20% de defluoración (Olatunde et al., 2020, Yang et al., 2013, Yin et al., 2016).

Tal como se mencionó, la eficacia de los SR-PAOs depende principalmente de la activación del PS, y, en la mayoría de los casos, los mayores niveles de degradación de contaminantes se logran combinando métodos de activación (Wang B. et al., 2022). En este trabajo, se utilizaron tres métodos de activación del PS: iones de hierro (catalizadores basados en Fe), la radiación UV-Vis (método fotoquímico), y la temperatura (método térmico).

La concentración de Fe varió entre 10 y 20 mg L⁻¹, manteniendo una relación molar inicial OXA/Fe de 3:1. El límite inferior se estableció en función del límite legal de descarga para efluentes tratados (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2017), y con el fin de evaluar si bajas concentraciones de Fe son suficientes para mantener una degradación eficiente del contaminante. Al Fe se lo complejó con iones OXA utilizando una concentración inicial de 47,50 o 71 mg L⁻¹ del ion según el ensayo realizado. Se evaluaron dos sistemas catalíticos: por un lado, ferrioxalato de potasio (Fe³⁺-OXA), preparado mezclando oxalato de potasio (4000 mg L⁻¹) con cloruro férrico (1000 mg Fe³⁺ L⁻¹) y, por el otro lado, Fe²⁺, obtenido a partir de sulfato ferroso (1000 mg Fe²⁺ L⁻¹) y oxalato de potasio (4000 mg L⁻¹).

El pH inicial de la reacción se fijó en 3 ya que esta condición permite la máxima velocidad de oxidación, que ocurre en el rango de pH 3 a 6, tal como lo muestran investigaciones previas (Goulden et al., 1978). Asimismo, con el fin de evaluar la influencia del pH dentro de este intervalo, se realizó un ensayo adicional a pH 4,50, permitiendo analizar el comportamiento del sistema bajo condiciones alternativas dentro del rango óptimo de operación.

Por último, con respecto a la temperatura, esta se varió entre 25 y 50 °C, evitando temperaturas superiores a 55 °C para evitar la precipitación de Fe(OH)₃ y, en consecuencia, la disminución de la eficiencia del proceso de oxidación (Farias et al., 2009).

Se realizó un ensayo adicional: se agregó como oxidante complementario peróxido de hidrógeno (HP) con el fin de evaluar su impacto en la degradación del PFOA (Javed et al., 2020). Se fijaron las concentraciones iniciales de PFOA y PS en 40 mg L⁻¹ y 6194 mg L⁻¹, respectivamente, y se agregaron 3000 mg L⁻¹ de HP a los 60 min de reacción. Se adicionaron 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺ y se lo complejó con OXA tal como se describió anteriormente. Adicionalmente, se realizaron pulsos de OXA a los 90, 180 y 300 min de reacción de 47,50 mg L⁻¹. Se empleó la RAD A y se fijaron los valores de pH inicial en 3 y temperatura en 50 °C.

3.3.3. Ensayos complementarios utilizando una matriz simulada

Como se mencionó, los aniones presentes en las aguas naturales pueden inhibir la degradación de contaminantes acuosos mediante PS activado, pudiendo causar la precipitación del Fe o la captura de radicales (Lee et al., 2020, Pignatello et al., 2006).

Con el objetivo de imitar matrices reales y evaluar el efecto que tienen estos aniones sobre el proceso de oxidación basado en PS y, en particular, para estudiar la captura de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (*radical scavenging*), se generó una matriz simulada de aniones. La composición de esta matriz fue Cl^- (88 mg L⁻¹), HCO_3^- (100 mg L⁻¹), SO_4^{2-} (55 mg L⁻¹) y NO_3^- (25 mg L⁻¹).

Para estos ensayos, se fijaron las concentraciones iniciales de PFOA y PS en 40 mg L⁻¹ y 6194 mg L⁻¹, respectivamente. Se adicionaron 10 mg L⁻¹ de Fe^{2+} y se lo complejó con OXA tal como se describió anteriormente. Adicionalmente, se realizaron pulsos de OXA a los 60, 120, 180, 240 y 300 min de reacción de 23,50 mg L⁻¹. Se empleó la RAD A y se fijaron los valores de pH y temperatura inicial en 3 y 50 °C, respectivamente.

3.4. Procedimiento experimental

Al inicio de cada experimento, el tanque de almacenamiento se llenó con una solución acuosa que contenía PFOA, Fe y OXA en las concentraciones establecidas para cada ensayo. El volumen total de líquido tratado fue de 1,70 L. Una vez llenado el tanque, se ajustó la temperatura requerida (50 °C) a través de un baño térmico. Una vez alcanzados los 50 °C, el pH se ajustó a 3 utilizando H_2SO_4 3 M. Luego, se añadió el agente oxidante sólido (PS) para alcanzar la concentración indicada, y se realizó la homogenización del sistema durante 2 min. Posteriormente, se tomó la muestra inicial en $t = 0$ min, seguida de la remoción del obturador de la lámpara del simulador solar, permitiendo el paso de la radiación al reactor.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos a lo largo de cada ensayo: $t = 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300$ y 360 min, para cuantificar y monitorear las distintas especies reactivas. Además, a medida que se avanzó con la reacción, se aplicaron pulsos periódicos de OXA con el fin de mantener la actividad catalítica. Por último, las muestras fueron fraccionadas en alícuotas para realizar las determinaciones analíticas correspondientes.

3.5. Determinaciones analíticas

Se aplicaron diferentes técnicas analíticas para evaluar la influencia de las distintas variables estudiadas para la degradación del PFOA. En esta sección, se detallan dichas técnicas.

3.5.1. PFOA

El monitoreo de las concentraciones de PFOA y de sus productos de transformación, durante el tiempo de reacción, permite evaluar la degradación del contaminante y el progreso del proceso oxidativo, así como inferir los posibles mecanismos involucrados.

En este sentido, se determinó la concentración de PFOA a través de Cromatografía Líquida de Alta Performance con detector de arreglo de diodos (HPLC-DAD) (Waters), utilizando una columna YMC-Triart C18 (250 x 4,60 mm, 5 μ m) y una fase móvil compuesta por acetonitrilo:agua acidificada al 1% con HCl (50:50) con un flujo de 1 mL min⁻¹. Se seleccionó la longitud de onda 205 nm. Las muestras tomadas para determinar el contaminante y sus intermediarios de reacción no fueron tratadas para detener la reacción, simplemente se guardaron en la heladera y se realizó la medición correspondiente en el día.

Para la cuantificación del PFOA, se confeccionó una curva de calibrado que abarcaba el rango de concentraciones de trabajo (desde 0 hasta 100 mg L⁻¹) con límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) de 1,99 y 6,05 mg L⁻¹, respectivamente.

3.5.2. Intermediarios del PFOA

La identificación de los intermediarios generados durante la degradación del PFOA resulta fundamental para comprender los mecanismos involucrados y evaluar la eficiencia del tratamiento. Dado que la ruptura del enlace C-F ocurre de manera secuencial, pueden formarse compuestos perfluorados de cadena más corta, que en algunos casos presentan mayor movilidad, persistencia o incluso toxicidad que el compuesto original. Por ello, es necesario considerar tanto los productos de transformación como sus precursores (frecuentemente difíciles de identificar) como fuentes relevantes dentro del sistema (Wang et al., 2017).

En primer lugar, el ion fluoruro (F⁻) se cuantificó mediante un electrodo selectivo de iones (Thermo Fisher Scientific), empleando una solución TISAB IV.

Por otro lado, los productos de degradación se analizaron mediante UPLC-MS/MS utilizando un sistema ACQUITY UPLC I-Class acoplado a un espectrómetro Xevo TQ-XS (Waters). La separación cromatográfica se realizó con una columna ACQUITY UPLC BEH C18 (1,70 μ m, 2,10 x 100 mm), operada a 40 °C. Como fase móvil se empleó una mezcla de metanol y acetato de amonio (5 mM, pH 6), a un caudal de 0,20 mL min⁻¹. Se aplicó un programa de gradiente, iniciando con 40% de metanol durante 10 min, seguido de un incremento hasta 80%, y posteriormente un retorno a las condiciones iniciales en 2 min, manteniéndose éstas durante 5 min para la reequilibración del sistema.

La detección se llevó a cabo mediante un espectrómetro de masas triple cuadrupolo (Xevo TQ-XS, Waters), empleando monitoreo de reacciones múltiples (MRM) en modo de ionización negativa. Las condiciones de operación incluyeron una presión de nebulización de 7 bar, voltaje de capilar de 2 kV, temperatura de desolvatación de 350 °C, flujo de gas de desolvatación de 750 L h⁻¹, flujo de gas de cono de 150 L h⁻¹ y temperatura de la fuente de 150 °C.

Adicionalmente, los análisis por resonancia magnética nuclear de flúor-19 (¹⁹F-RMN) se realizaron en un espectrómetro Bruker 300 Avance II equipado con una sonda BBI ¹H/D-BB de 5 mm. Las muestras, preparadas en H₂O, fueron adicionadas con D₂O, y los espectros se adquirieron a una frecuencia de 282,38 MHz, con 2000 escaneos y un tiempo de relajación de 1,00 s.

3.5.3. Persulfato

El seguimiento de la concentración de PS resulta fundamental en el proceso de degradación del PFOA, ya que este agente oxidante constituye uno de los principales costos asociados al tratamiento. Su cuantificación permite evaluar su consumo a lo largo de la reacción y establecer condiciones operativas que permitan lograr un uso adecuado del PS y mejorar la eficiencia del proceso. Con este fin, la concentración de PS se determinó mediante una técnica colorimétrica, la cual consiste en medir la solución amarillenta formada de la reacción del PS presente en una muestra con ioduro de potasio (KI), dando como productos sulfato y yodo.

El reactivo de color está formado por una solución de 100 g L⁻¹ KI y 5 g L⁻¹ de NaHCO₃, agregado para evitar la oxidación del ioduro por acción del oxígeno. Para realizar la determinación analítica, se colocaron 1 mL del reactivo preparado, 3,90 mL de agua destilada y 0,10 mL de muestra en un tubo HACH. El triioduro formado genera una solución amarillenta, la cual fue medida luego de un tiempo de reposo de 15 min, a 350 nm empleando un espectrofotómetro UV-Vis (Lambda 35, Perkin-Elmer) utilizando una cubeta de cuarzo. En los casos que la muestra a medir contuviera más de 2000 mg L⁻¹ de PS, se realizó una dilución previa a la reacción de color, donde se tomó 0,50 mL de muestra y se llevó a un volumen final de 5,50 mL con agua ultrapura.

Para su cuantificación, se confeccionó una curva de calibrado que abarcaba el rango de concentraciones de trabajo desde 0 hasta 2000 mg L⁻¹, con LOD y LOQ de 47,90 y 145 mg L⁻¹, respectivamente.

3.5.4. *Peróxido de Hidrógeno*

Para determinar la concentración de HP durante la reacción, y analizar el efecto sobre el proceso de eliminación del contaminante, se empleó, al igual que para el PS, una técnica colorimétrica basada en la técnica iodométrica modificada planteada por Allen et al. (1952).

El reactivo para la determinación fue preparado mediante la mezcla de iguales volúmenes de solución A y B. La solución A está formada por 2 g L⁻¹ de NaOH, 66 g L⁻¹ de KI, y 0,20 g L⁻¹ molibdato de amonio en agua destilada. Por otro lado, la solución B contiene 20 g L⁻¹ ftalato ácido de potasio. El HP reacciona con los iones yoduro en medio ácido en presencia del molibdato. Este último actúa como catalizador. Se genera triyoduro, el cual genera una solución de color amarillento. Para realizar la determinación, se agregaron 2,50 mL de solución A, 2,50 mL de solución B, y 5 mL de agua destilada en un tubo HACH. Posteriormente, se adicionaron 0,05 mL de la muestra a determinar. Una alícuota del tubo HACH se colocó en una cubeta de cuarzo y se midió la absorción del complejo triyoduro formado a 350 nm, empleando un espectrofotómetro UV-Vis (Lambda 35, Perkin-Elmer). En los casos que la muestra a medir contuviera más de 300 mg L⁻¹ de HP, se realizó una dilución previa a la reacción de color: 1/10.

Para su cuantificación, se confeccionó una curva de calibrado que abarcaba el rango de concentraciones de trabajo desde 0 hasta 300 mg L⁻¹, con un LOD de 6,05 mg L⁻¹ y un LOQ de 18,33 mg L⁻¹.

3.5.5. *Hierro*

Como se ha señalado, el mantenimiento de concentraciones adecuadas de Fe²⁺ resulta clave para sostener la eficiencia del sistema de oxidación y favorecer la generación de especies reactivas para la eliminación del PFOA. Por otro lado, asegurarse que la concentración de Fe total (FeT) se mantenga constante a lo largo del proceso, garantiza que el Fe se encuentre siempre en solución, evitando su precipitación y por lo tanto que disminuya la eficiencia del proceso de oxidación. Es por esto que, determinar los niveles de Fe²⁺ y FeT a medida que avanza la reacción de oxidación, resulta de suma importancia.

Para la determinación de Fe se empleó un método colorimétrico basado en la formación de un complejo coloreado: el Fe²⁺ forma un complejo de color naranja-rojizo con 3 moléculas de 1,10-fenantrolina en el rango de pH 2-9. Dicho complejo presenta una absorbancia máxima a 510 nm. Cualquier Fe³⁺ presente en la muestra se reduce a Fe²⁺ mediante la adición de ácido ascórbico, dado que el Fe³⁺ no forma complejos con 1,10-fenantrolina. Para asegurar la formación adecuada del complejo, es necesario mantener el medio en condiciones ácidas,

en un rango de pH entre 3 y 4. Para esto, se adicionó una solución buffer de acetato de sodio (*Analytical Methods Committee*, 1978).

Los reactivos empleados para la técnica fueron: el reactivo colorimétrico (formado por una solución de 2 g L⁻¹ de 1,10-fenantrolina), buffer de acetato de sodio (preparado con una solución de 49,43 g L⁻¹ de acetato de sodio anhidro y con 10 mL de H₂SO₄ concentrado), y ácido ascórbico en el caso de FeT.

El procedimiento de la técnica consistió en preparar dos frascos: uno para Fe²⁺ y otro para el FeT. Al frasco utilizado para medir FeT, se le agregó previamente una pizca de ácido ascórbico (agente reductor). Posteriormente, a los frascos preparados se les agregaron 2 mL de muestra, 1 mL de buffer y 0,50 mL de solución de fenantrolina. Una alícuota de cada tubo se colocó en una cubeta de cuarzo y se midió la absorción del complejo coloreado formado a 510 nm, empleando un espectrofotómetro UV-Vis (Lambda 35, Perkin-Elmer).

Para la cuantificación del hierro, se confeccionó una curva de calibrado que abarcaba el rango de concentraciones de trabajo desde 0 hasta 10 mg L⁻¹, con un LOD de 0,20 mg L⁻¹ y un LOQ de 0,60 mg L⁻¹. En el caso de concentraciones mayores, se realizó una dilución previa a la muestra para entrar en el rango de la curva de calibrado.

3.5.6. Oxalato

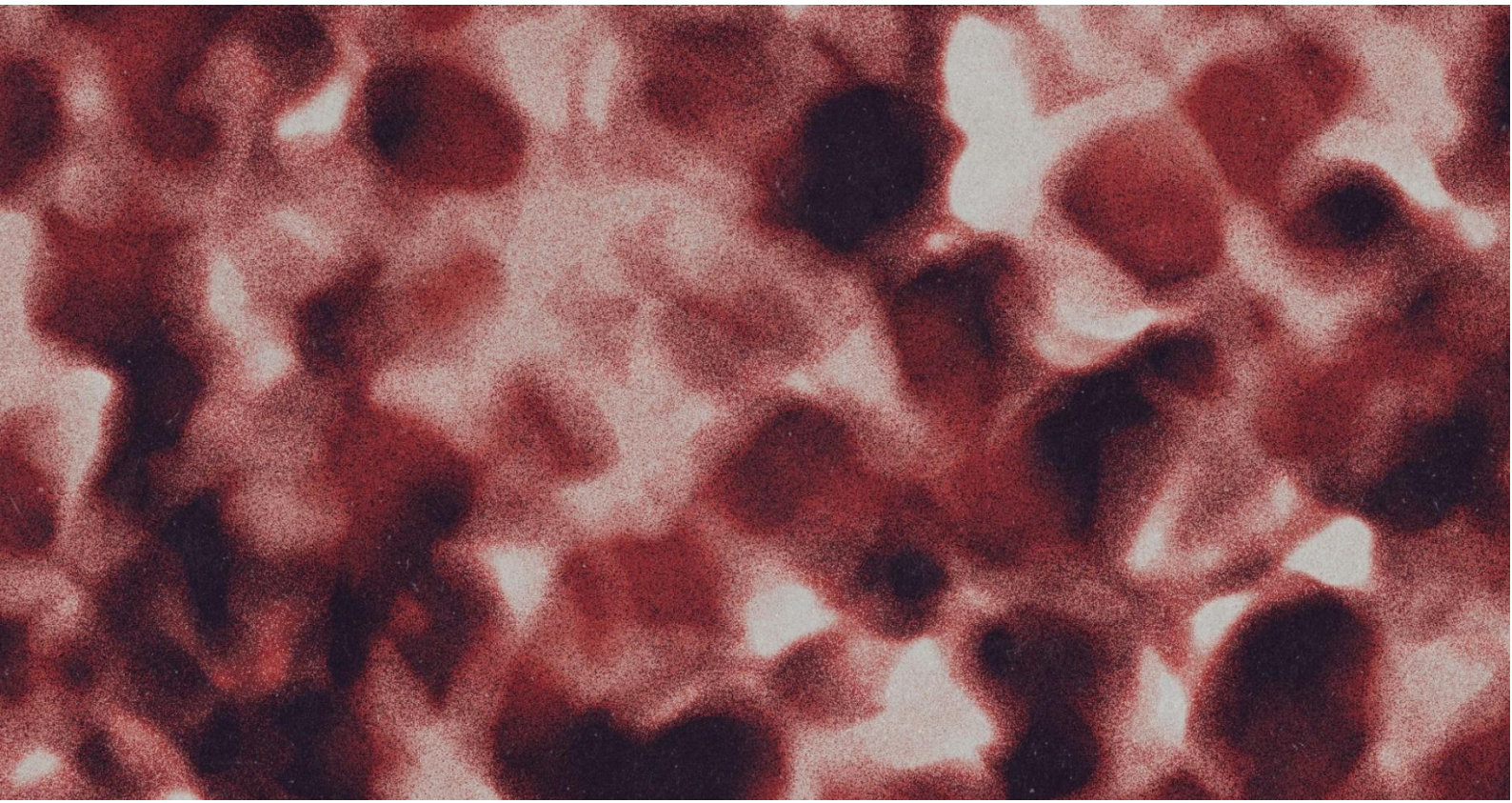
Como se mencionó, la incorporación de OXA se presenta como una estrategia viable para mantener el Fe en solución y en niveles adecuados durante todo el proceso de oxidación.

En este sentido, la concentración de OXA se determinó mediante cromatografía de intercambio iónico utilizando un sistema HPLC acoplado a un detector de conductividad (Waters). Esta técnica permite la separación de especies iónicas presentes en la muestra en función de sus interacciones diferenciales con la resina cargada de la columna cromatográfica, posibilitando la cuantificación selectiva del ion oxalato.

El análisis se llevó a cabo utilizando una columna de intercambio aniónico IonPac AS22, una unidad supresora de regeneración electrolítica (Dionex ERS 500) y un detector de conductividad (Waters 432). Como fase móvil se empleó una solución de 0,60 mM de Na₂CO₃ y 3,20 mM de NaHCO₃, operando a un caudal de 1,20 mL min⁻¹.

Para la cuantificación del OXA, se confeccionó una curva de calibrado que abarcaba el rango de concentraciones de trabajo desde 0 hasta 60 mg L⁻¹, con un LOD de 0,16 mg L⁻¹ y un LOQ de 0,48 mg L⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4. Resultados y Discusión

4.1. Estudios preliminares

Se realizaron ensayos exploratorios preliminares (**Tabla 3.2**) con el fin de identificar las variables operativas más relevantes que influyen en la degradación fotoquímica del PFOA. Los ensayos **B1-B3** fueron llevados a cabo con el fin de evaluar la estabilidad del complejo Fe-OXA bajo irradiación. A continuación, en las **Figuras 4.1-4.3** se muestra la variación de las concentraciones de OXA, FeT y Fe^{2+} en función del tiempo.

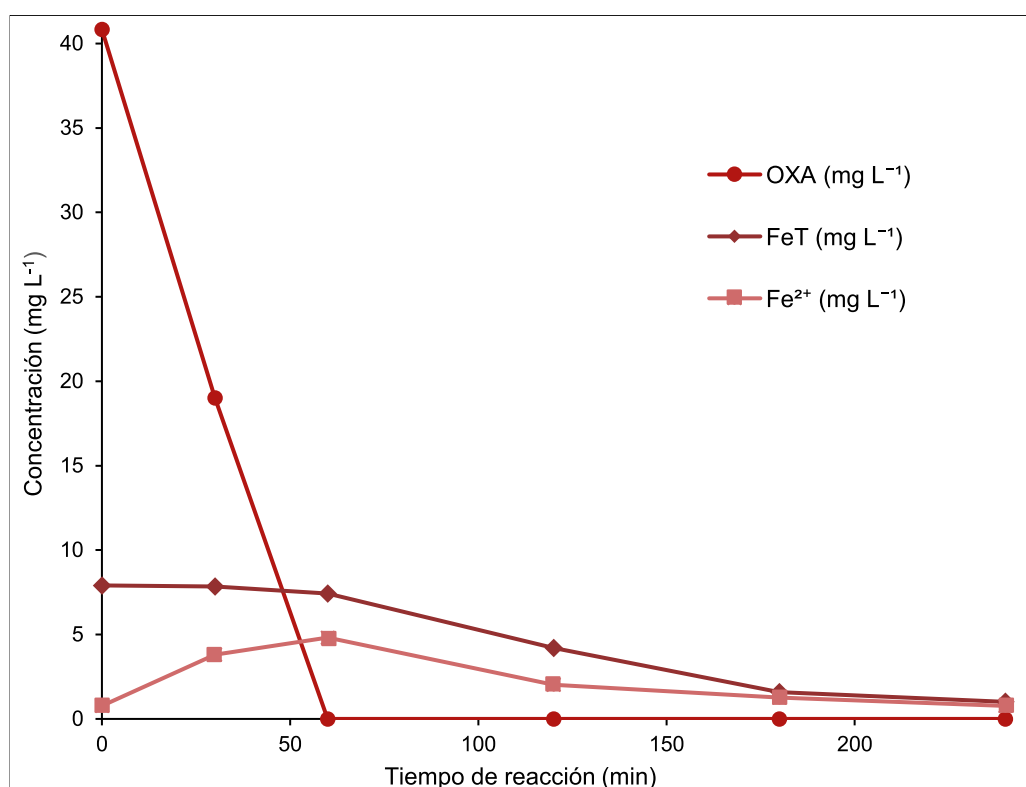


Figura 4.1. Evolución temporal de las concentraciones de OXA, FeT y Fe^{2+} bajo las condiciones descritas para el experimento **B1**. Temperatura= 50 °C y pH= 3.

Durante el ensayo **B1** se observó que sólo la fotólisis es suficiente para degradar al OXA por completo a los 60 min de reacción. En ese punto, el FeT comienza a precipitar, pudiendo disminuir la eficiencia del proceso de oxidación.

Con el fin de mejorar la estabilidad del complejo Fe-OXA y lograr mantener el Fe en solución durante un período más prolongado de reacción, se implementó una estrategia de dosificación del reactivo complejante, adicionando un pulso de OXA de 47,50 mg L⁻¹ a los 90 min (ensayo **B2**).

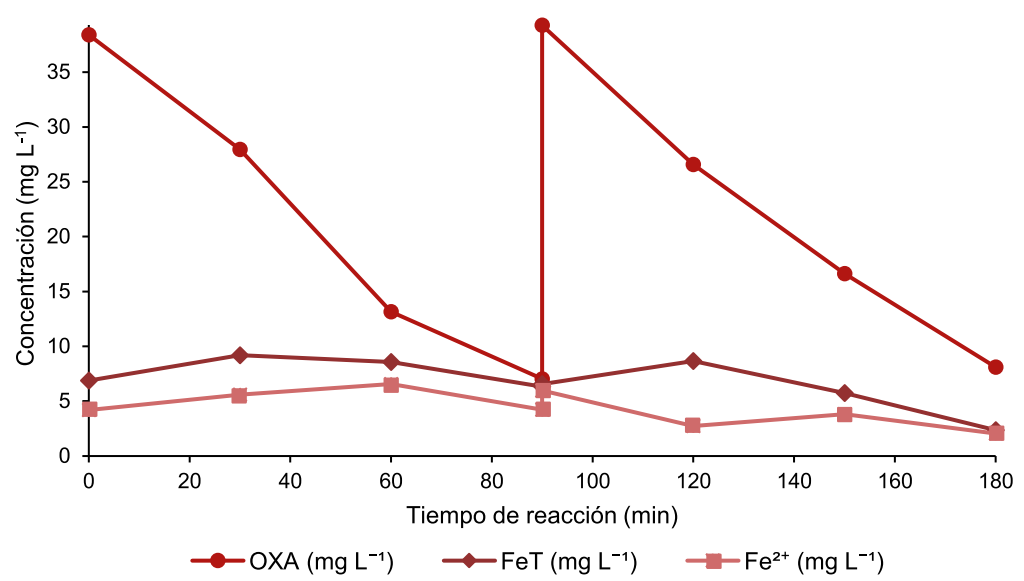


Figura 4.2. Evolución temporal de las concentraciones de OXA, FeT y Fe²⁺ bajo las condiciones descritas para el experimento **B2**. Pulso de 47,50 mg L⁻¹ de OXA a los 90 min, temperatura= 50 °C y pH= 3.

Como se puede observar, realizando esta dosificación, el FeT se mantiene por más tiempo en solución (hasta los 180 min de reacción). Esta estabilización resulta fundamental, ya que el complejo Fe-OXA presenta una absorptividad molar UV-Vis mucho mayor que los aquo-complejos de Fe, lo que mejora la utilización de fotones y la eficiencia general del proceso.

Por otro lado, con el objetivo de analizar si el agregado del agente oxidante influía en la degradación de OXA, se adicionó PS en una concentración de 1855 mg L⁻¹ (ensayo **B3**).

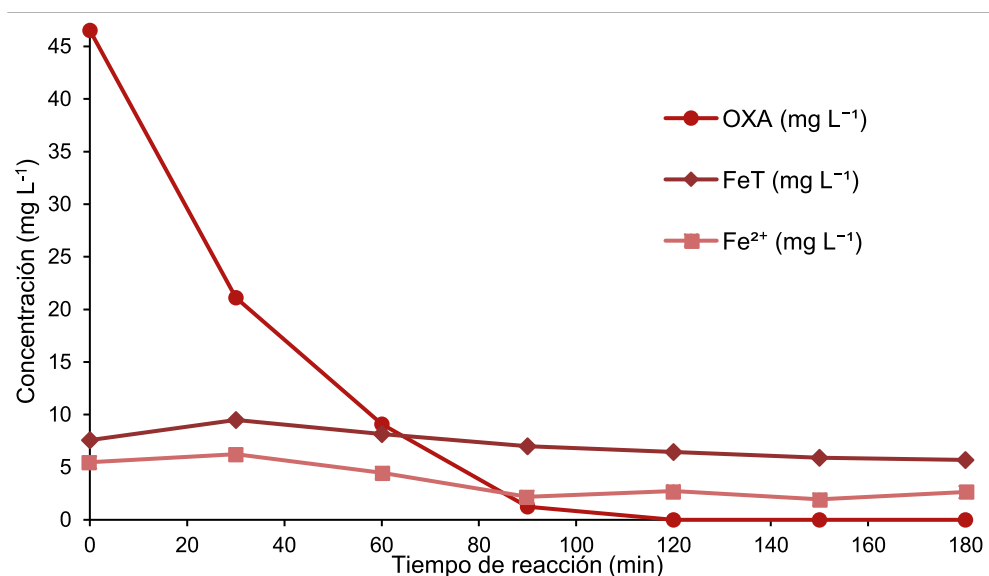


Figura 4.3. Evolución temporal de las concentraciones de OXA, FeT y Fe²⁺ bajo las condiciones descritas para el experimento **B3**. PS= 1855 mg L⁻¹, temperatura= 50 °C y pH= 3.

Se observó que el agregado de PS no influye en la degradación del OXA, ya que no se registraron modificaciones con respecto al ensayo **B1**, en el cual se evaluó únicamente la fotólisis del OXA. Por lo tanto, la activación del PS se produce principalmente a través del ciclo fotorredox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en lugar de la oxidación directa del ligando.

En base a los resultados obtenidos, en los ensayos posteriores se implementó la adición de pulsos de OXA en distintos tiempos de reacción, con el objetivo de prolongar la permanencia del Fe en solución y mejorar la estabilidad del complejo Fe-OXA.

Además, se llevó a cabo un ensayo (**B4**) con el objetivo de estudiar la capacidad oxidante del PS, estudiando su interacción con el contaminante activado únicamente de manera térmica (50 °C). Para ello se estudió la conversión del contaminante durante la reacción (**Ecuación 4.1**) utilizando 6194 mg L⁻¹ de PS y 40 mg L⁻¹ de PFOA. La **Figura 4.4** muestra estos resultados. El resto de las condiciones se encuentran detalladas en la **Tabla 3.2**.

$$X_{\text{PFOA}}^t(\%) = \left(1 - \frac{C_{\text{PFOA}}^t}{C_{\text{PFOA}}^0}\right) 100\% \quad (4.1)$$

Donde C_{PFOA}^t es la concentración de PFOA a un tiempo determinado de la reacción (en min) y C_{PFOA}^0 es la concentración inicial de PFOA, ambas en unidades de mg L⁻¹.

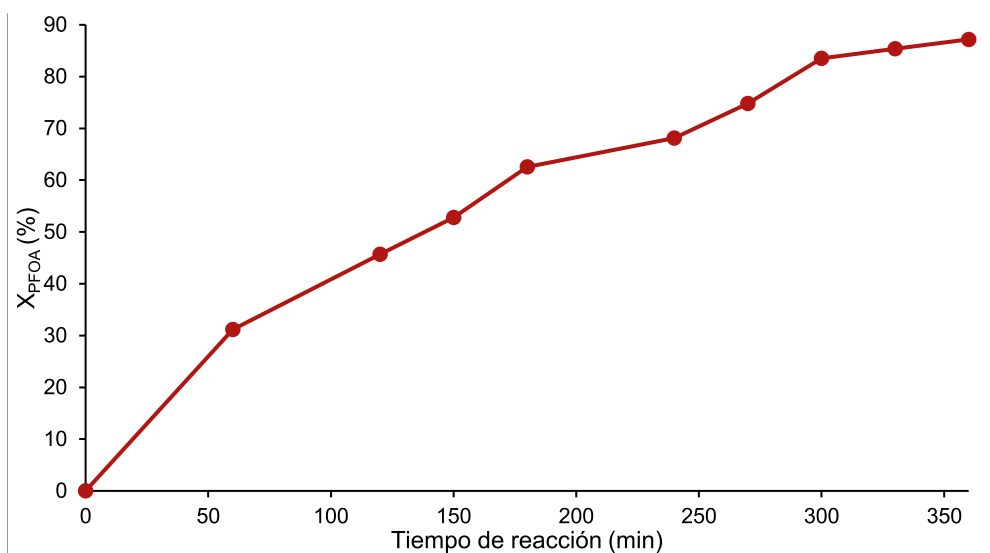


Figura 4.4. Evolución temporal de la degradación del contaminante, representada por la conversión de PFOA (X_{PFOA} %) bajo las condiciones descritas para el experimento **B4**. PS= 6194 mg L⁻¹, temperatura= 50 °C y pH= 3.

Como se puede observar, bajo las condiciones evaluadas y únicamente utilizando PS, la conversión de PFOA (87% a los 360 min de reacción) fue más lenta y menos eficiente en ausencia de radiación y del catalizador metálico.

Por último, se evaluó la degradación del PFOA inducida por irradiación UV-Vis y el catalizador Fe (ensayo **B5**) sin el uso de un agente oxidante externo (es decir, sin PS) y adicionando pulsos de OXA tal como se describió anteriormente. Como resultado, se obtuvo una conversión mínima de PFOA del 3,89% luego de 360 min de reacción. Esto indica que el complejo Fe-PFOA formado presenta una fotorreactividad mínima intrínseca (Wang et al., 2008). Este bajo rendimiento se atribuye al escaso flujo de fotones con longitudes de onda inferiores a 300 nm que incide sobre el medio de reacción.

4.2. Estudio de la degradación del PFOA utilizando PS como agente oxidante

A partir de los ensayos previos de degradación del PFOA con PS, se compararon diferentes variables y sus incidencias en el sistema de oxidación y en la eliminación del contaminante.

4.2.1. Influencia de la radiación sobre la eficiencia del proceso de oxidación

En primer lugar, se evaluó la mejora del proceso modificando la radiación del sistema (RAD). Para ello, se realizaron dos ensayos donde se evaluó la conversión del contaminante a lo largo de la reacción. La **Figura 4.5** muestra la evolución temporal del PFOA para los ensayos de la **Tabla 4.1**.

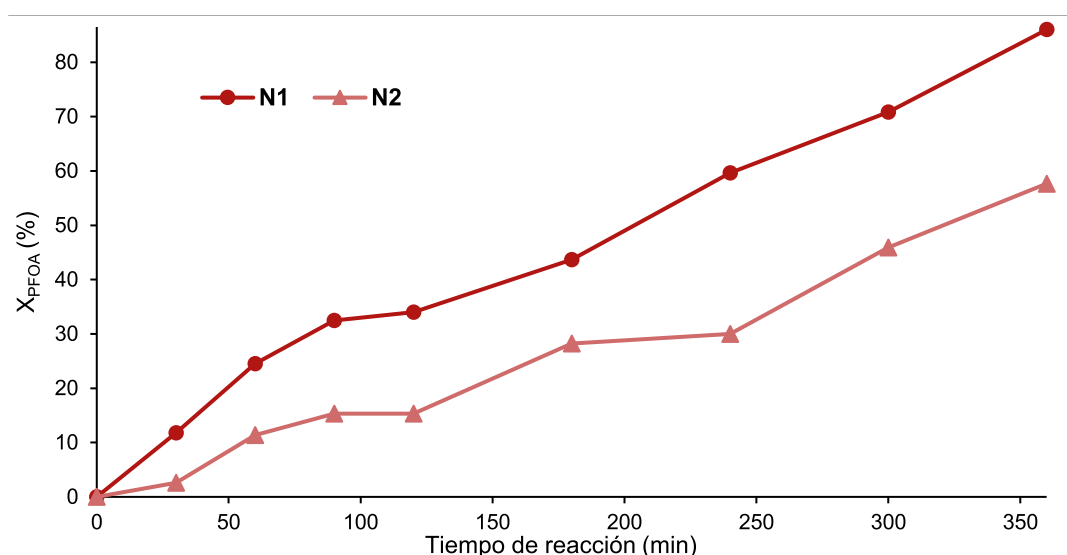


Figura 4.5. Evolución temporal de la degradación del contaminante, representada por la conversión de PFOA (X_{PFOA} %) para los experimentos **N1** (RAD A) y **N2** (RAD B). PS= 18550 mg L⁻¹, Fe³⁺ = 10 mg L⁻¹ y OXA= 47,50 mg L⁻¹, con pulsos de OXA administrados a los 60 y 180 min (47,50 mg L⁻¹ cada uno).

Durante toda la reacción, la degradación de PFOA fue más rápida en el caso del ensayo **N1**, con menor flujo de radiación, llegándose a valores mayores de conversión hacia el final de la reacción. La **Tabla 4.1** muestra los valores obtenidos de conversión a los 360 min, utilizando 18550 mg L⁻¹ de PS, para los dos niveles de radiación, A y B.

Tabla 4.1. Conversión de PFOA a los 360 min con respecto a la radiación del sistema bajo las condiciones descritas (PS 18550 mg L⁻¹, Fe³⁺ 10 mg L⁻¹).

ENSAYO	RAD (W m ⁻²)	X ³⁶⁰ _{PFOA} (%)
N1	A (231,27)	86,02
N2	B (437,28)	57,66

Como se puede observar, la conversión de PFOA fue mayor en el caso de menor radiación en el sistema (86,02%). Esto puede deberse a una saturación del ciclo fotorredox Fe³⁺/Fe²⁺ en las condiciones evaluadas (Giménez et al., 2021). En ambos ensayos (**N1** y **N2**) la concentración relativa de FeT, se mantuvo prácticamente constante a lo largo de la reacción (**Figura 4.6**). Las concentraciones relativas de FeT se calcularon según la **Ecuación 4.2**.

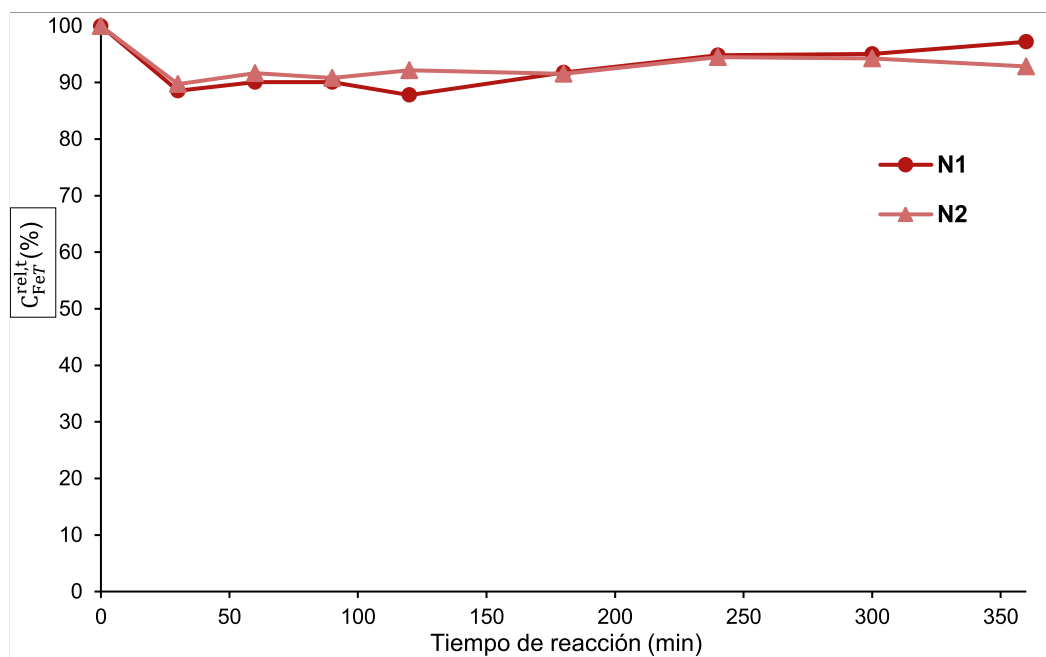


Figura 4.6. Evolución temporal de la concentración relativa de FeT (%) para los experimentos **N1** (RAD A) y **N2** (RAD B). PS= 18550 mg L⁻¹, Fe³⁺ = 10 mg L⁻¹ y OXA= 47,50 mg L⁻¹, con pulsos de OXA administrados a los 60 y 180 min (47,50 mg L⁻¹ cada uno).

$$C_{FeT}^{rel,t} = \left(\frac{C_{FeT}^t}{C_{FeT}^0} \right) 100\% \quad (4.2)$$

Donde C_{FeT}^t representa la concentración de FeT a un dado tiempo en la reacción y C_{FeT}^0 es la concentración de FeT inicial, ambas en unidades de $mg\ L^{-1}$.

En base a estos resultados, los siguientes ensayos se llevaron a cabo con el menor nivel de RAD, es decir, RAD A ($231,27\ W\ m^{-2}$).

4.2.2. Influencia del PS sobre la degradación del contaminante

Se estudió el efecto del agente oxidante sobre la eficiencia del proceso de oxidación para la remoción del contaminante dado que constituye uno de los factores más relevantes en este proceso.

En primer lugar, con el fin de encontrar la mejor concentración de PS, se evaluó si un aumento o disminución de la concentración de éste mejoraba la eliminación del PFOA. Para ello, se evaluó la conversión del contaminante utilizando tres concentraciones diferentes de PS: 1850, 9275 y 18550 $mg\ L^{-1}$ (**N3**, **N4** y **N1**, respectivamente). El resto de los parámetros para estos ensayos fueron PFOA= 40 $mg\ L^{-1}$, pH= 3, temperatura= 50 °C, Fe^{3+} = 10 $mg\ L^{-1}$, y OXA inicial manteniendo la relación 3:1 con respecto al hierro. La conversión de PFOA a los 360 min de reacción para estas concentraciones se muestra a continuación en el **Figura 4.7**.

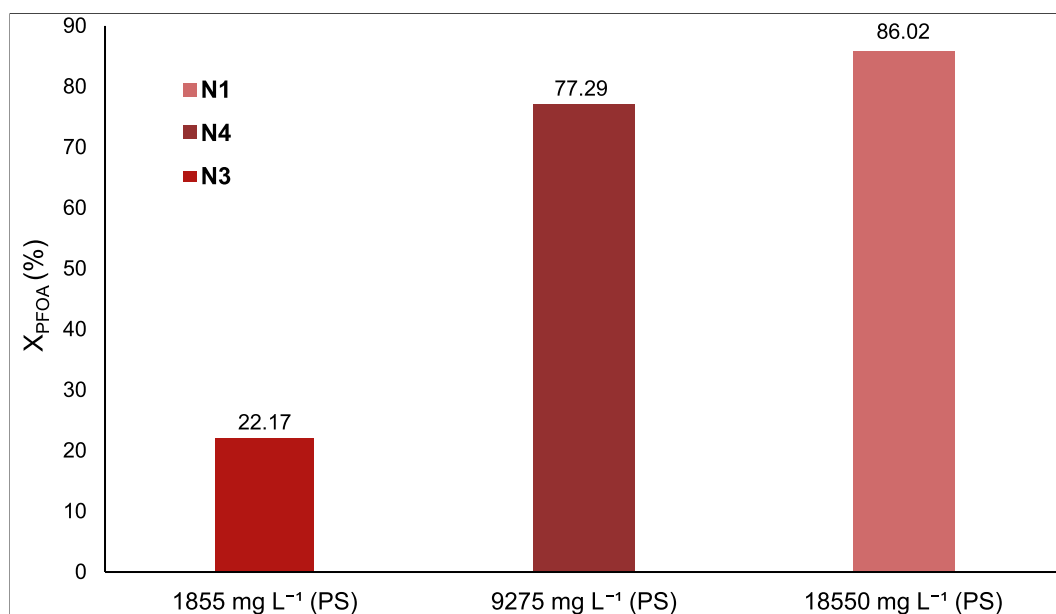


Figura 4.7. Degradación del contaminante, representada por la conversión de PFOA ($X_{PFOA}\%$) a los 360 min de reacción para los experimentos **N1**, **N3** y **N4**. Fe^{3+} =10 $mg\ L^{-1}$ y OXA= 47,50 $mg\ L^{-1}$, con pulsos de OXA administrados a los 60 y 180 min (47,50 $mg\ L^{-1}$ cada uno).

Se observa que, a medida que aumenta la concentración del agente oxidante, se incrementa la conversión del contaminante, es decir, se elimina mayor cantidad de PFOA. Considerando

1855 mg L⁻¹ como el límite inferior del rango de concentraciones (**N3**), y aumentando cinco (**N4**) y diez veces (**N1**) la concentración de PS, la conversión de PFOA a los 360 min de reacción aumentó de 22,17% a 77,29% y 86,02%, respectivamente. Estos resultados pueden explicarse dado que la concentración del agente oxidante condiciona directamente la generación de radicales: a medida que aumenta la concentración de PS, mayor será la cantidad de radicales SO₄•⁻ disponibles para degradar al contaminante.

Además, en el proceso resulta importante evaluar el consumo de PS durante el tratamiento (relevancia económica). Para ello, el consumo específico del agente oxidante ($\gamma_{PS/PFOA}^t$) (Conte et al., 2019), resulta un parámetro útil y se expresa según lo indica la **Ecuación 4.2**. Los resultados se presentan en la **Figura 4.8**.

$$\gamma_{PS/PFOA}^t = \frac{C_{PS}^0 - C_{PS}^t}{C_{PFOA}^0 - C_{PFOA}^t} \quad (4.2)$$

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⁻¹.

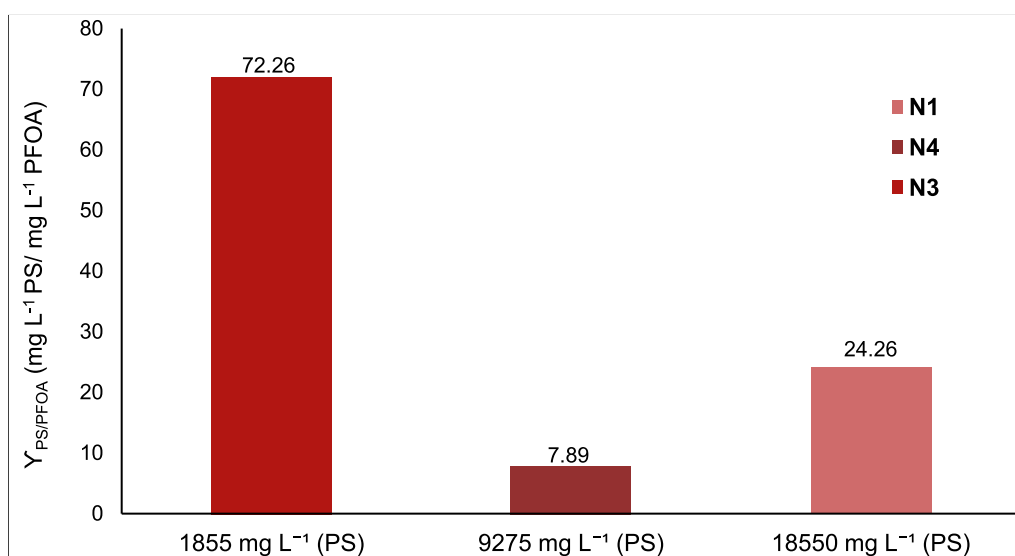


Figura 4.8. Consumo de PS en relación al grado de degradación del PFOA, calculado a los 360 min de reacción para diferentes concentraciones iniciales de PS.

Se observa que el mayor consumo de PS fue en un nivel bajo de oxidante (**N3**), pero en ese caso, la cantidad de PFOA al final de la reacción fue la más elevada (sólo un 22,17% de conversión se alcanzó según lo muestra el **Figura 4.7**). En el ensayo **N4** se obtuvo el menor consumo de agente oxidante, lo que constituye una ventaja operativa, y si bien la conversión fue inferior a la del ensayo **N1** (aproximadamente un 10% menor), esta disminución se

compensa con el empleo de una concentración inicial de PS equivalente a la mitad de la utilizada en **N1**.

4.2.3. Influencia de la concentración y la especie de Fe como catalizador

Se realizó un experimento adicional (**N5, Tabla 4.2**) incrementando la concentración de Fe^{3+} a 20 mg L^{-1} , con el objetivo de evaluar su influencia sobre la activación del PS y el desempeño del proceso en la eliminación del PFOA. El resto de los parámetros se mantuvieron en los niveles del experimento **N1** (PS= 18550 mg L^{-1} , OXA= $47,50 \text{ mg L}^{-1}$, con pulsos de $47,50 \text{ mg L}^{-1}$ de OXA administrados a los 60 y 180 min). Se observó una disminución en la conversión del contaminante a los 360 min con respecto al ensayo **N1** (62,69% vs. 82,02%, respectivamente), en el cual se utilizó una menor concentración de Fe^{3+} (10 mg L^{-1}).

Tabla 4.2. Conversión de PFOA a los 360 min con respecto a la concentración inicial de Fe^{3+} . PS= 18550 mg L^{-1} . OXA inicial = $47,50 \text{ mg L}^{-1}$, con pulsos de OXA administrados a los 60 y 180 min ($47,50 \text{ mg L}^{-1}$ cada uno).

ENSAYO	$C_{\text{Fe}^{3+}}^0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$X_{\text{PFOA}}^{360}(\%)$
N1	10,00	86,02
N5	20,00	62,69

Este comportamiento se puede deber a la captura de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ producida por el exceso de Fe (**Ecuación 1.15, Sección 1.2.2.1**) y es consistente con un efecto causado por el exceso de ligando, donde la gran cantidad de OXA compite con el PFOA por el radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (**Ecuación 4.3**), desviando los radicales de la oxidación del contaminante (Conte et al., 2023).



Dado que la activación del PS de forma catalítica puede realizarse mediante Fe^{2+} o Fe^{3+} , se evaluó el desempeño de la especie de hierro en su estado de oxidación +2 como activador del PS, con el objetivo de determinar cuál de ellas promueve una activación más eficiente del agente oxidante y, en consecuencia, una mayor eficacia en el proceso de oxidación.

El ensayo **N1** se comparó con un nuevo ensayo (**N6**) en el cual se comenzó la reacción con Fe^{2+} como especie catalítica en lugar de Fe^{3+} . Para éste, se utilizó una concentración menor de PS (6194 mg L^{-1}) y se realizaron cinco pulsos de OXA (a los 60, 120, 180, 240 y 300 min). Los resultados se presentan a continuación en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3. Conversión de PFOA a los 240 y 360 min con respecto a la especie catalítica inicial. Fe^{2+} y $\text{Fe}^{3+} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, PS= 18550 mg L^{-1} para **N1**, PS= 6194 mg L^{-1} para **N6**. OXA inicial = $47,50 \text{ mg L}^{-1}$ con pulsos de OXA administrados a los 60, 120, 180, 240 y 300 min ($23,5 \text{ mg L}^{-1}$ cada uno).

ENSAYO	ESPECIE CATALÍTICA	$X_{\text{PFOA}}^{240}(\%)$	$X_{\text{PFOA}}^{360}(\%)$
N1	Fe^{3+}	59,54	86,02
N6	Fe^{2+}	100,00	100,00

En **N6**, la conversión completa de PFOA se logró en tan solo 240 min de reacción. Este comportamiento cinético superior se atribuye principalmente a la mayor reactividad del Fe^{2+} hacia el PS, en comparación a Fe^{3+} (**Ecuaciones 1.14 y 4.4**) (Conte et al., 2023). El sistema Fe^{2+} /PS produjo un rendimiento mayor de especies reactivas, en particular radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Cabe destacar que estas mejoras se lograron utilizando dosis de oxidante significativamente menores. A concentraciones idénticas de catalizador (Fe^{3+} ó $\text{Fe}^{2+} = 10 \text{ mg L}^{-1}$), el sistema Fe^{2+} alcanzó la eliminación completa de PFOA en 240 min utilizando un 66% menos de PS que el sistema Fe^{3+} (PS= 6194 mg L^{-1} vs. 18550 mg L^{-1} , respectivamente).

Además, esta mejora se explica ya que tras la rápida reacción inicial del Fe^{2+} con el PS, el Fe^{3+} producido se compleja con OXA para formar Fe^{3+} -OXA. Al irradiarse, este complejo sufre fotorreducción, regenerando Fe^{2+} , que reacciona rápidamente con el PS para mantener la producción de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Este ciclo mecanístico está fuertemente influenciado por la frecuencia de dosificación del OXA. Entonces, la mayor frecuencia de dosificación favoreció la persistencia del Fe^{2+} fotogenerado, reforzando el ciclo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y manteniendo una activación eficiente del PS.



4.2.4. Influencia de la temperatura sobre la eficiencia del proceso de oxidación

El umbral de temperatura exacto necesario para activar al PS en los procesos de oxidación que lo utilizan como agente oxidante y obtener una producción significativa de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$, sigue siendo objeto de debate (Wang et al., 2025).

Con el fin de evaluar este parámetro en el sistema bajo estudio, se realizó un ensayo bajo las mismas condiciones que el ensayo **N6** pero disminuyendo la temperatura de reacción a 25°C (ensayo **N7**). Bajo estas condiciones, a los 360 min de reacción se obtuvo una

conversión del contaminante únicamente del 32,72%, en comparación con el ensayo **N6**, en el cual se alcanzó la eliminación completa de PFOA en tan solo 240 min iniciada la reacción.

Este resultado se explica dado que temperaturas bajas limitan la generación de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$, impidiendo una oxidación más profunda (Wang B. et al., 2022) y, en consecuencia, disminuyendo la eficiencia en la remoción del contaminante. El incremento de la temperatura favorece la activación del PS, acelerando la generación del radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y potenciando la transformación y/o remoción de contaminantes (Ma et al., 2017, Vaz et al., 2025, Zrinyi et al., 2017). Además, desde un punto de vista práctico, mantener una temperatura moderada ($\sim 50^\circ\text{C}$) permite equilibrar el consumo de energía con la eficiencia de oxidación, y puede lograrse fácilmente con energía solar (Farias et al., 2009).

4.2.5. Influencia del pH sobre la eficiencia del proceso de oxidación

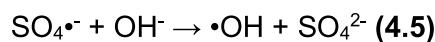
Se evaluó el efecto del pH inicial de la solución, dado que esta variable afecta la activación del PS y la especiación de radicales. Para este fin, se realizó un ensayo utilizando las mismas condiciones que en el ensayo **N6**, pero aumentando el pH inicial de la solución a 4,5 (ensayo **N8**). Los resultados obtenidos bajo estas condiciones, se presentan en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4. Conversión de PFOA a los 240 y 360 min con respecto al pH inicial. PS= 6194 mg L^{-1} , $\text{Fe}^{2+} = 10\text{ mg L}^{-1}$ y OXA= $47,50\text{ mg L}^{-1}$, con pulsos de OXA administrados a los 60, 120, 180, 240 y 300 min ($23,50\text{ mg L}^{-1}$ cada uno).

ENSAYO	pH	$X_{\text{PFOA}}^{240}(\%)$	$X_{\text{PFOA}}^{360}(\%)$
N5	3,00	100,00	100,00
N8	4,50	36,26	47,00

En el caso donde se aumentó el pH inicial de la solución (**N8**), la conversión del PFOA resulta mucho más lenta: la remoción del contaminante decayó más de un 50% a los 360 min de reacción con respecto al ensayo donde se mantiene un pH inicial inferior (**N6**). Por lo tanto, un aumento del pH a 4,50 perjudica significativamente a la reacción de degradación del contaminante.

Este comportamiento puede deberse a que a pH más elevados, los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pueden reaccionar con iones hidroxilos (OH^-) para generar radicales $\bullet\text{OH}$ (**Ecuación 4.5**). Si bien este radical tiene un potencial redox más alto ($E^\circ = 2,8\text{ V}$ frente a $2,6\text{ V}$ para el $\text{SO}_4^{\bullet-}$), es menos efectivo en el ataque a los enlaces C-F del PFOA.



4.2.6. Identificación y estudio de los intermediarios de reacción

Con el fin de poder identificar los intermediarios de la reacción de degradación del PFOA, se llevó a cabo un nuevo ensayo en el que se aumentó la concentración del contaminante a 100 mg L⁻¹ (ensayo **N9**), y el resto de las condiciones fueron iguales a las del ensayo **N6**. Al final de la reacción se obtuvo una conversión del contaminante del 66,38%. Este valor corresponde a una disminución de la conversión del 33,62% con respecto al ensayo **N6**. Esta reducción de la eficiencia se atribuye a la menor proporción de especies reactivas oxidantes con respecto a las moléculas contaminantes, ya que las dosis de Fe²⁺/PS resulta insuficiente para mantener la generación de radicales a mayores cargas de contaminantes.

Las muestras de los tiempos 0, 180 y 360 min del ensayo **N9** fueron sometidas a análisis por UPLC-MS/MS, revelando la presencia de dos ácidos carboxílicos perfluorados de cadena más corta: ácido perfluoroheptanoico (PFHpA, C₇F₁₃O₂H) y ácido perfluorohexanoico (PFHxA, C₆F₁₁O₂H). La aparición de PFHxA (de menor peso molecular) fue posterior a la de PFHpA (de mayor peso molecular). Los resultados se muestran en la **Tabla 4.5**.

Tabla 4.5. Parámetros de los principales picos observados en los cromatogramas UPLC-MS/MS de las muestras a los 0, 180 y 360 min de reacción del ensayo **N9**. PFOA= 100 mg L⁻¹.

MUESTRA (min)	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)	SEÑALES EN EL ESPECTRO DE MASAS (m/z)		ASIGNACIÓN DE IDENTIDAD
0		Ion padre	Ion hijo	
	10, 75	413,00	219,00	C ₈ F ₁₅ O ₂ H (PFOA)
180	10,75	413,00	219,00	C ₈ F ₁₅ O ₂ H (PFOA)
	9,40	363,00	319,00	C ₇ F ₁₃ O ₂ H (PFHpA)
	7,66	313,00	269,00	C ₆ F ₁₁ O ₂ H (PFHxA)
360	10,75	413,00	219,00	C ₈ F ₁₅ O ₂ H (PFOA)
	9,40	363,00	319,00	C ₇ F ₁₃ O ₂ H (PFHpA)
	7,66	313,00	269,00	C ₆ F ₁₁ O ₂ H (PFHxA)

En relación con la defluoración del PFOA, en la bibliografía se han propuesto diversas reacciones que explican el mecanismo. En todas se concluye que se elimina una unidad CF₂ en cada etapa, y se considera que estas reacciones ocurren de manera continua en presencia de cantidades suficientes de radicales SO₄^{•-}. La descarboxilación y la formación de alcoholes

inestables del tipo $C_nF_{2n+1}OH$ constituyen los mecanismos predominantes en la defluoración del PFOA (Yang et al., 2020). Además, como se mencionó, la aparición de PFHxA fue posterior a la de PFHpA, lo cual coincide con la evidencia científica existente.

Con el fin de complementar la información obtenida, se empleó espectroscopía de RMN de ^{19}F para analizar las muestras de los tiempos 0, 60, 180, 210 y 360 min obtenidas del ensayo N9. Las señales obtenidas luego de analizar las muestras, permiten confirmar la integridad estructural del compuesto y posibilitan el seguimiento de los subproductos de transformación durante el proceso de degradación. En términos generales, se distinguieron cuatro grupos de señales correspondientes a diferentes átomos de flúor presentes en el PFOA: el CF_3 terminal (un triplete alrededor de 82 ppm), cinco grupos internos CF_2 (entre 122 y 127 ppm) y el grupo CF_2-COOH (una señal desprotegida alrededor de 118 ppm). Los resultados se muestran en la **Figura 4.9**.

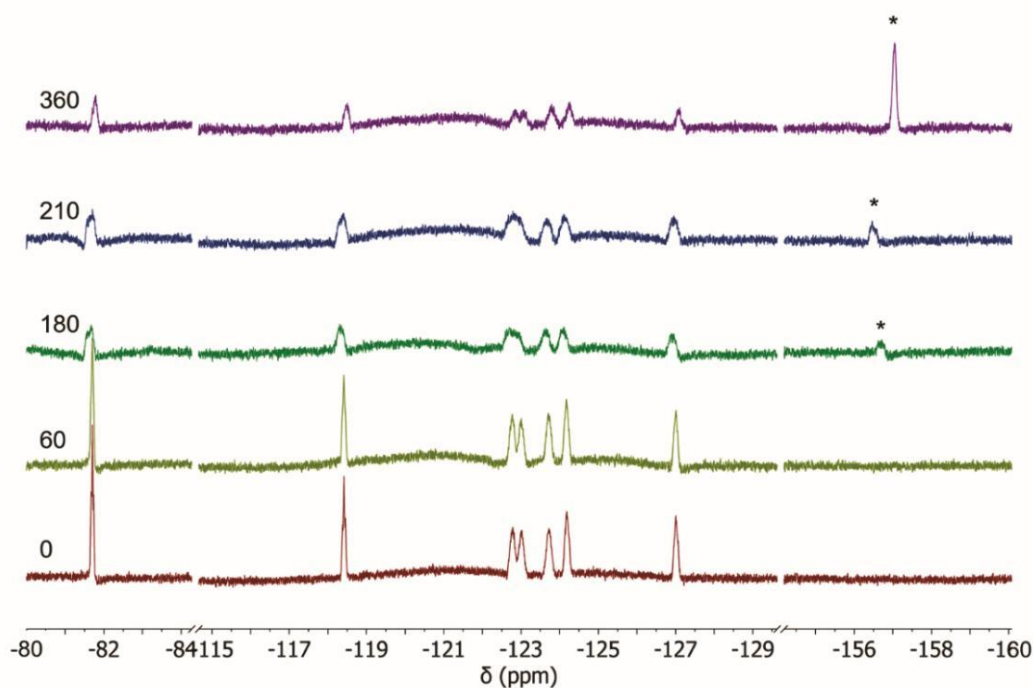


Figura 4.9. Espectros de RMN de ^{19}F de las muestras a los 0, 60, 180, 210 y 360 min de reacción del ensayo N9 (PFOA= 100 mg L $^{-1}$). Tiempos indicados sobre cada traza. Todas las señales corresponden al PFOA, excepto la marcada con un asterisco (*), asignada a una mezcla de HF/F $^-$.

Se puede observar que las intensidades de las señales decrecen de manera uniforme, dentro del margen de precisión de la integración. Asimismo, a los 180 min emerge una nueva señal única alrededor de 157 ppm, la cual alcanza su máxima intensidad a los 360 min. La ausencia de estructura de multiplete en dicha señal sugiere la presencia de una especie inorgánica de flúor, la cual puede atribuirse a HF o F $^-$. La integración de las señales de RMN

correspondientes al PFOA y al fluoruro inorgánico (HF/F^-) indica que aproximadamente el 60% de los átomos de flúor se transformaron, de los cuales aproximadamente el 20% se liberaron como HF/F^- . Estos resultados concuerdan con la cuantificación realizada con el electrodo ion selectivo, con el que se obtuvo un porcentaje de defluoración (**Ecuación 4.6**) del 20% luego de 360 min, que a su vez es consistente con valores reportados para la degradación de PFOA fotoasistida (~25%) (Garcia-Costa et al., 2020).

$$\text{Defluoración} = \frac{C_{\text{F}^-}(t)}{C_{\text{PFOA}}(t=0) \cdot 15} 100\% \quad (4.6)$$

Donde $C_{\text{PFOA}}(t = 0)$ es la concentración inicial de PFOA (mol L^{-1}), $C_{\text{F}^-}(t)$ es la concentración del ion F^- a un determinado tiempo (mol L^{-1}), y el factor 15 corresponde al número de átomos de flúor en una molécula de PFOA.

4.3. Estudio de la degradación del PFOA utilizando PS y HP como agente oxidante

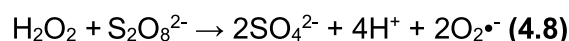
Con el objetivo de analizar el impacto de la adición de un segundo agente oxidante (HP), se comparó la conversión del contaminante a los 240 y 360 min iniciada la reacción (ensayo **N10**) con respecto al ensayo **N6** en el que únicamente se adicionó PS. La **Tabla 4.6** muestra los valores obtenidos de conversión de PFOA utilizando 6194 mg L^{-1} de PS y 3000 mg L^{-1} de HP con respecto al ensayo en el que no se adiciona HP.

Tabla 4.6. Conversión de PFOA a los 240 y 360 min con respecto al agente oxidante y pH inicial. PS= 6194 mg L^{-1} , HP= 3000 mg L^{-1} , $\text{Fe}^{2+} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, OXA= $47,50 \text{ mg L}^{-1}$ con pulsos de OXA administrados a los 90, 180 y 300 min ($47,50 \text{ mg L}^{-1}$ cada uno) para **N10**.

ENSAYO	AGENTE OXIDANTE ^a	pH	$X_{\text{PFOA}}^{240}(\%)$	$X_{\text{PFOA}}^{360}(\%)$
N6	PS	3,00	100,00	100,00
N10	PS y HP	3,00	69,18	100,00

^a Se dosificaron 3000 mg L^{-1} de HP en el sistema a $t = 60 \text{ min}$.

Se observa una conversión más lenta de PFOA con el agregado de HP con respecto al ensayo en el que solo se utiliza PS (**N6**), ya que la conversión completa requirió 360 minutos en comparación con los 240 minutos del ensayo con PS solo. Este comportamiento podría explicarse por una posible interacción entre los agentes oxidantes, generando radicales menos reactivos (**Ecuaciones 4.7 y 4.8**).



Adicionalmente, se evaluó el consumo del agente oxidante (PS) en relación con el grado de degradación del contaminante al final de la reacción (360 min), de acuerdo con la **Ecuación 4.2**. Los resultados se presentan en la **Figura 4.10**.

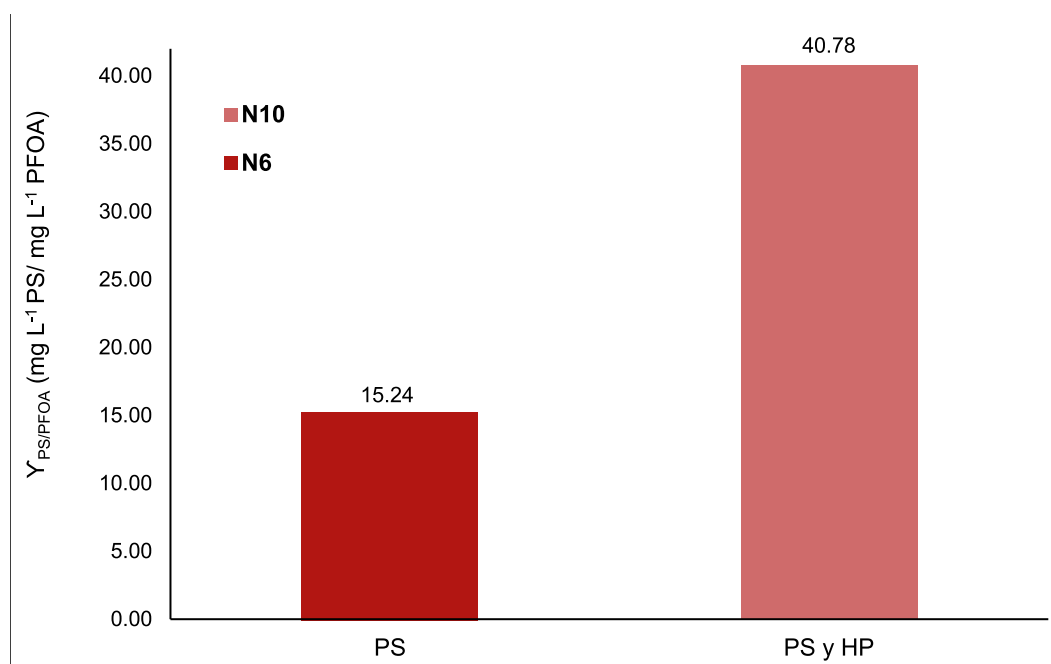


Figura 4.10. Consumo de PS en relación al grado de degradación del PFOA, calculado a los 360 min de reacción. PS= 6194 mg L^{-1} , HP= 3000 mg L^{-1} .

En el caso donde se agregó el segundo agente oxidante (**N10**), el consumo de PS fue mayor con respecto al ensayo donde sólo se utilizó PS (**N6**). Estos resultados acompañan a los expuestos anteriormente: una posible interacción entre los agentes oxidantes, resulta en un mayor consumo del PS y, por lo tanto, en una menor degradación del contaminante para estas condiciones. Estos resultados no sólo son relevantes en términos de la eficiencia del proceso, sino también desde el punto de vista económico, dado que un mayor consumo del agente oxidante conlleva un incremento en los costos operativos del tratamiento.

4.4. Influencia de aniones inorgánicos en la degradación del PFOA

Dado que las matrices de aguas naturales y subterráneas suelen contener aniones capaces de reaccionar con especies oxidantes, se evaluó el efecto que pueden tener diversos iones

($\text{Cl}^- = 88 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-} = 55 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{HCO}_3^- = 100 \text{ mg L}^{-1}$ y $\text{NO}_3^- = 25 \text{ mg L}^{-1}$) sobre el proceso de degradación del PFOA utilizando PS activado. Se estudió la conversión del PFOA en función del tiempo (ensayo **N11**) y se lo comparó con un ensayo realizado en las mismas condiciones, pero sin la presencia de aniones (ensayo **N6**). La **Figura 4.11** muestra los resultados obtenidos de la conversión del PFOA en ambos ensayos utilizando 6194 mg L^{-1} y las concentraciones de aniones mencionadas.

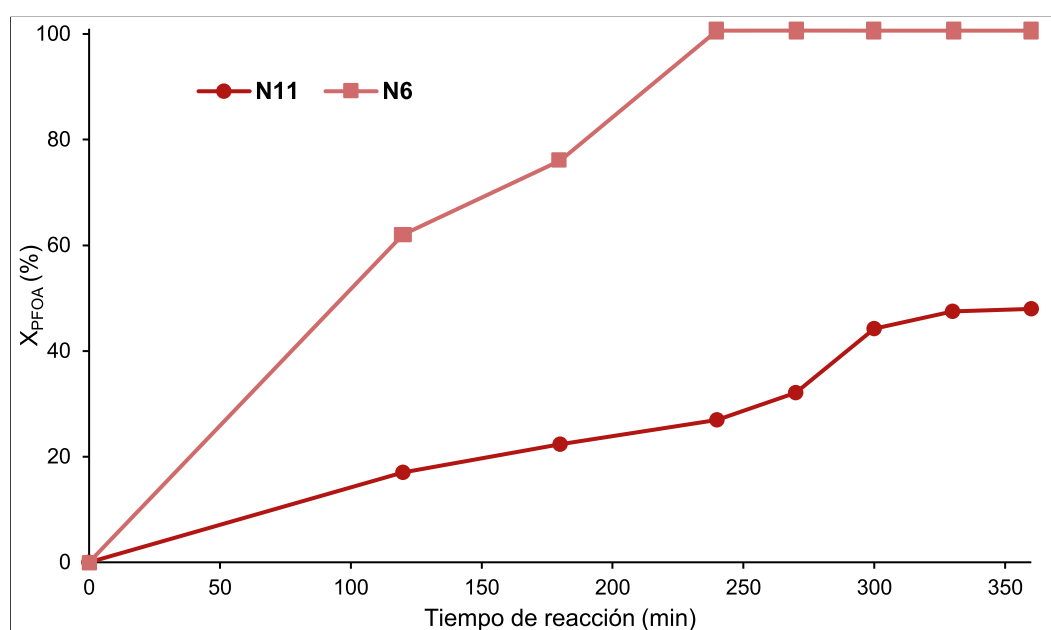
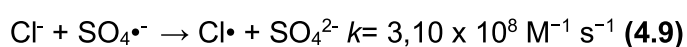


Figura 4.11. Evolución temporal de la degradación del contaminante, representada por la conversión de PFOA ($X_{\text{PFOA}} \%$). PS= 6194 mg L^{-1} , $\text{Fe}^{2+} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, OXA= $47,50 \text{ mg L}^{-1}$, con pulsos de OXA administrados a los 60, 120, 180, 240 y 300 min ($23,50 \text{ mg L}^{-1}$ cada uno). **N11**: $\text{Cl}^- = 88 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{SO}_4^{2-} = 55 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{HCO}_3^- = 100 \text{ mg L}^{-1}$ y $\text{NO}_3^- = 25 \text{ mg L}^{-1}$.

La remoción de PFOA disminuyó al 48% luego de 360 min de reacción (**N11**) comparado con el ensayo sin aniones donde se obtiene una conversión del 100% en tan solo 240 min de reacción (**N6**). Esta disminución en la remoción se podría atribuir a una inhibición en la degradación del contaminante debido a la captura de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ por parte de estos aniones agregados, formándose, en su lugar, especies menos reactivas. Los iones Cl^- , HCO_3^- y NO_3^- pueden reaccionar con los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ provocando su transformación en radicales cloro ($\text{Cl}^{\bullet}$), radicales carbonato ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) y radicales nitrato ($\text{NO}_3^{\bullet}$), respectivamente (**Ecuaciones 4.9-4.11**), pudiendo afectar el desempeño del proceso de eliminación del PFOA.

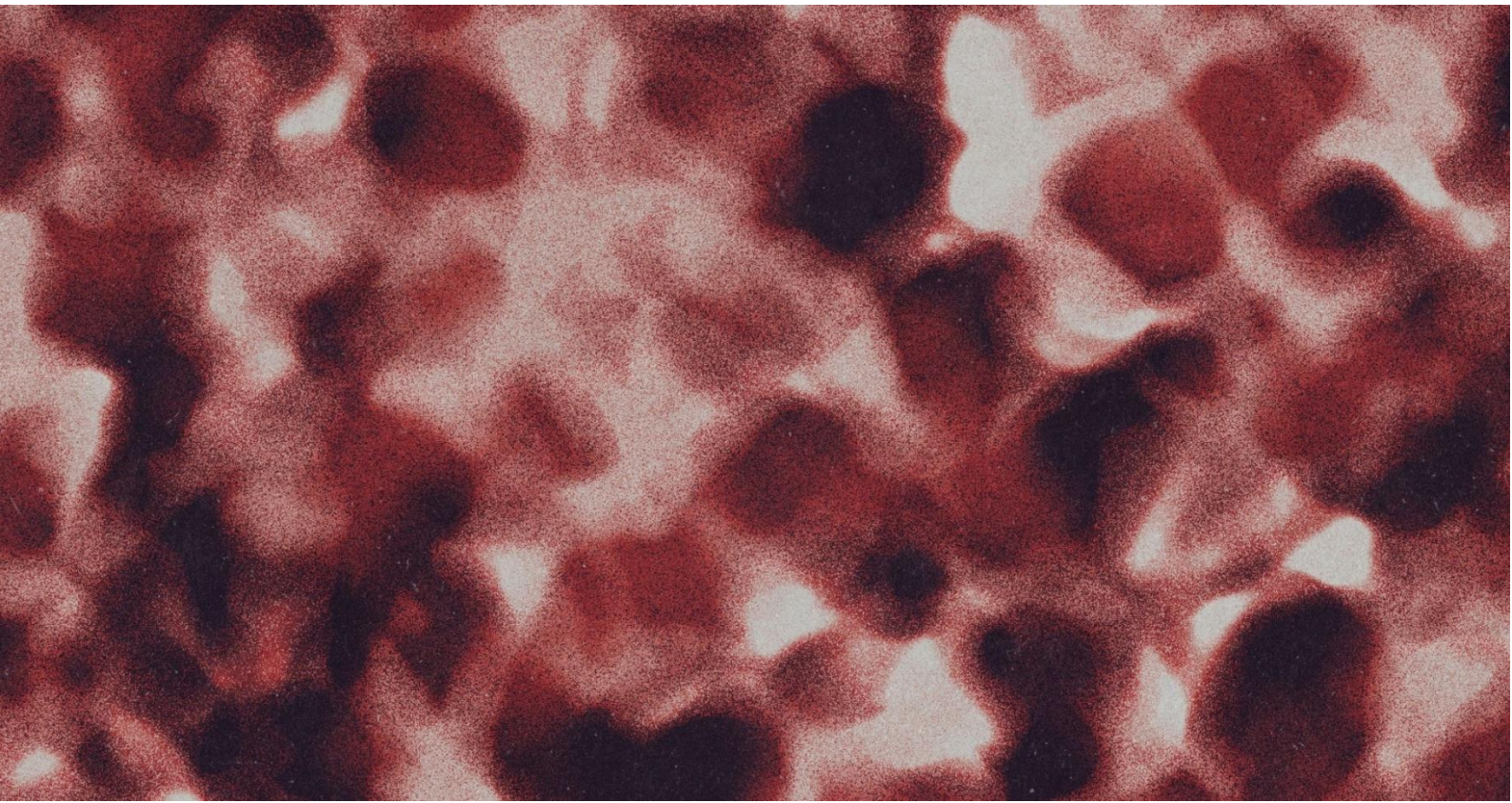


Por su parte, los iones SO_4^{2-} no pueden reaccionar con los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Sin embargo, altas concentraciones de iones SO_4^{2-} pueden provocar una disminución del potencial de reducción de los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ disminuyendo así su poder oxidante (Wang J. et al., 2021).

En adición, la inhibición causada por estos iones también podría deberse a la precipitación del Fe o a la coordinación con Fe^{2+} disuelto para formar un complejo menos reactivo (Lee et al., 2020, Pignatello et al., 2006).

En conjunto, la presencia de aniones inorgánicos provocó una disminución de aproximadamente el 50% en la eficiencia de degradación del PFOA, evidenciando que la composición de la matriz constituye un factor fundamental para la aplicación de los sistemas Fe^{2+} /PS en aguas reales.

CONCLUSIONES



5. Conclusiones

En el presente trabajo, se estudió el efecto de múltiples variables operativas sobre la degradación del ácido perfluorooctanoico (PFOA), un contaminante emergente de elevada persistencia en el ambiente, con el objetivo de identificar las variables más influyentes en el proceso de degradación de éste. Para ello, se analizaron Procesos Avanzados de Oxidación basados en el uso de persulfato (PS) como agente oxidante, activado mediante radiación y ferrioxalato en un reactor a escala laboratorio, iluminado por un simulador solar. Del análisis de todos los resultados se desprenden las siguientes conclusiones.

En primer lugar, se realizaron una serie de ensayos preliminares. De éstos se pudieron obtener las siguientes conclusiones:

- Dado que la fotólisis fue suficiente para degradar al OXA y en consecuencia causar la precipitación del Fe, una dosificación ajustada del agente quelante basada en pulsos frecuentes de baja concentración, permitió mantener al catalizador en solución durante un período mayor de tiempo.
- El agente oxidante no presentó influencia sobre la degradación del agente quelante, dado que no aceleró la degradación de OXA en relación con la fotólisis.
- El complejo Fe-PFOA formado durante la reacción de oxidación presentó una fotorreactividad intrínseca mínima, evidenciada por una mínima conversión del contaminante en ausencia del agente oxidante en el medio de reacción.
- La activación térmica del PS, por sí sola, resultó insuficiente para lograr una degradación eficiente del PFOA en las condiciones evaluadas. Si bien se alcanzó una conversión relativamente alta, el proceso fue más lento y menos efectivo en comparación con los sistemas que se llevaron a cabo bajo radiación UV-Vis y en presencia del catalizador metálico, lo que evidencia la importancia de estos factores para potenciar la generación de especies reactivas y mejorar el desempeño del proceso de oxidación.

A partir de los resultados obtenidos de los estudios preliminares, se llevaron a cabo una serie de ensayos utilizando PS como agente oxidante en la degradación del PFOA. Estos ensayos tenían como objetivo determinar el efecto de las siguientes variables y su influencia sobre el proceso de oxidación: la radiación, la dosificación del agente oxidante, la especie de Fe y la concentración del catalizador, temperatura, pH y el agregado de agentes oxidantes adicionales (HP). El efecto de las variables estudiadas puede sintetizarse en los siguientes aspectos:

- Se observó que un menor nivel de radiación favorece la degradación de PFOA, alcanzándose una mayor conversión del contaminante en esta condición. Esto ocurre dado que se produce una saturación del ciclo fotorredox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a intensidades de radiación más elevadas, limitando la generación de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$.
- La concentración del agente oxidante (PS) tiene un efecto importante en la degradación del contaminante estudiado. Se observó que, a mayores concentraciones de PS, la eficiencia de degradación de PFOA a los 360 min puede disminuir, debido a la captura de radicales. Por otro lado, las bajas concentraciones de PS limitan la generación de radicales, lo que ralentiza la cinética y requiere tiempos de tratamiento más prolongados para una degradación eficaz de PFOA.
- Comenzando la reacción con Fe^{2+} , y usando sólo 6194 mg L^{-1} de PS, se logró eliminar completamente el PFOA en 240 min debido a la mayor reactividad de esta especie de hierro, concluyendo en una mayor generación de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Sin embargo, el incremento en la concentración de Fe resultó en una disminución de la conversión del contaminante, debido a la captura de radicales por exceso de Fe. Esto evidencia la importancia de optimizar tanto la especie catalítica como su concentración para maximizar la eficiencia del proceso.
- Tanto la reducción de la temperatura a 25°C como el incremento del pH a 4,50 afectaron negativamente la degradación del PFOA, lo que confirma que condiciones ácidas y temperaturas moderadamente elevadas (pH= 3 y 50 °C) son necesarias para asegurar un desempeño eficiente del proceso.
- La adición de un segundo agente oxidante (HP) no mejoró el proceso de eliminación del contaminante; y si bien se alcanza una conversión total de PFOA mediante su agregado, la reacción fue más lenta, indicando la presencia de reacciones improductivas entre el PS y el HP, como el efecto atrapador que ejerce un exceso de HP sobre los radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$. En concordancia con este comportamiento, se observó un mayor consumo de PS en comparación con el sistema que empleó únicamente PS.
- Por otro lado, se identificaron los intermediarios de la reacción de degradación del PFOA. La detección de estos productos de transformación de cadena corta (ácidos perfluorocarboxílicos C6-C7) indicó una defluoración parcial del PFOA, concluyéndose que se elimina una unidad CF_2 en cada etapa del mecanismo de degradación tal como se propone en la bibliografía científica existente. En este sentido, la información obtenida a partir del análisis por UPLC-MS/MS y RMN sobre los mecanismos de degradación del contaminante, proporcionan un fundamento sólido para futuras investigaciones enfocadas en las rutas de mineralización completa del PFOA, como también sobre el destino de los subproductos de degradación.

Una vez establecidas las condiciones de operación utilizando la matriz de agua destilada, se avanzó hacia el estudio del comportamiento del sistema en una matriz que se asemeje a una matriz real, evaluando la influencia que tienen los aniones inorgánicos presentes en aguas naturales y subterráneas sobre el proceso de eliminación del PFOA. A partir de la información obtenida, se concluyó que:

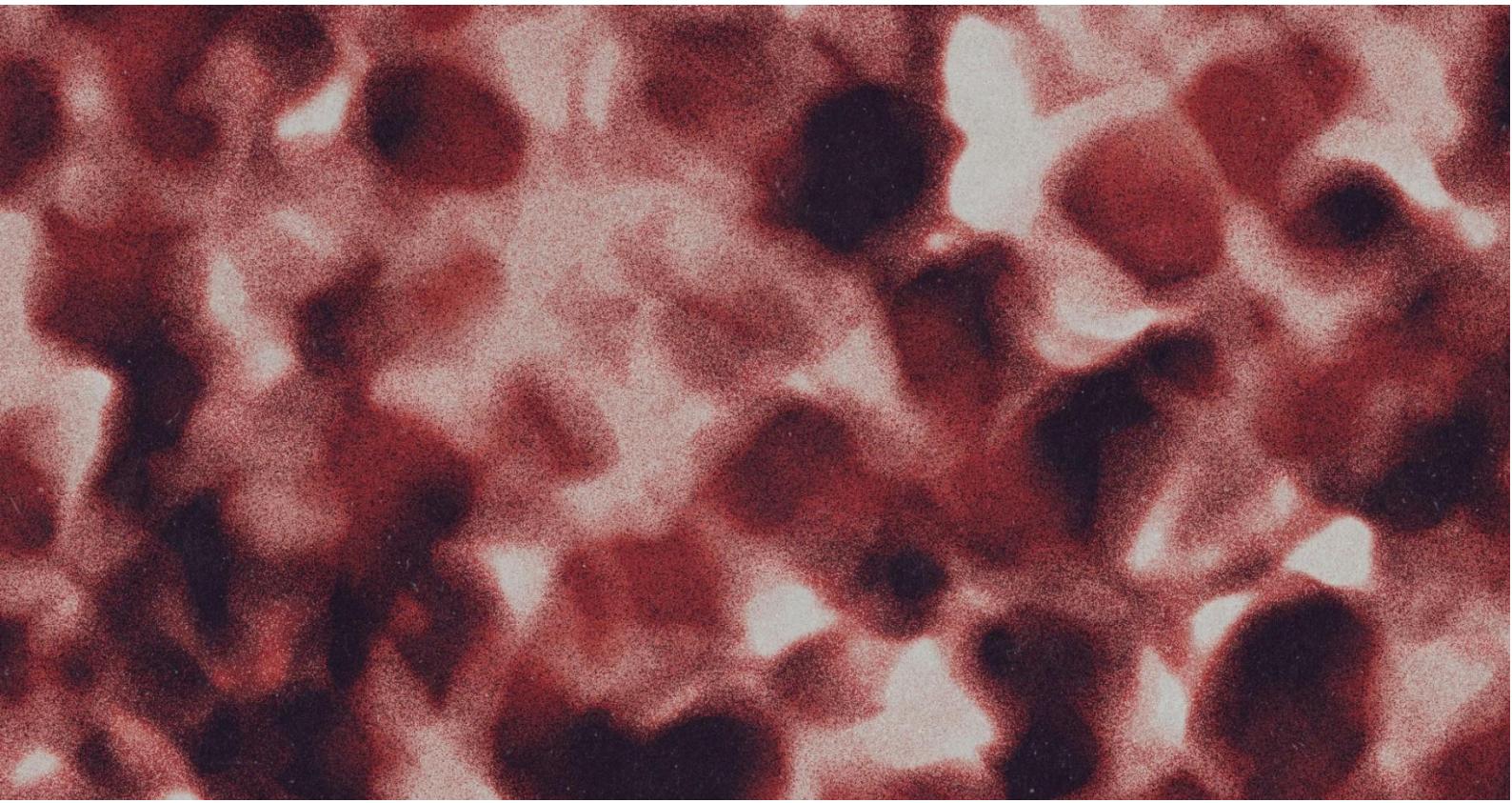
- La presencia de aniones inorgánicos en la matriz acuosa afectó significativamente la eficiencia del proceso de degradación del PFOA, evidenciándose una disminución cercana al 50% en la conversión respecto al sistema sin aniones. Este comportamiento confirma que la composición del medio es un factor crítico en el desempeño de los sistemas basados en Fe^{2+}/PS .
- La principal causa de la inhibición del sistema de degradación del contaminante se atribuye a la captura de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ por parte de aniones como Cl^- , HCO_3^- y NO_3^- . Esta captura conduce a la formación de especies radicalarias menos reactivas ($\text{Cl}^\bullet$, $\text{CO}_3^{\bullet-}$ y $\text{NO}_3^\bullet$) y, en consecuencia, a una disminución del poder oxidante del sistema. En el caso de los iones SO_4^{2-} , si bien no reacciona directamente con $\text{SO}_4^{\bullet-}$, puede reducir su potencial oxidante a altas concentraciones.
- Los aniones pueden interferir con el ciclo catalítico del Fe, ya sea promoviendo su precipitación o formando complejos menos reactivos con éste, lo que contribuye aún más a la pérdida de eficiencia del proceso.

En conjunto, estos resultados ponen de manifiesto que la presencia de especies inorgánicas comunes en aguas naturales puede limitar considerablemente la aplicabilidad del sistema de oxidación, por lo que su implementación en matrices reales requiere considerar y, eventualmente, mitigar estos efectos.

A modo de síntesis, se concluye que el sistema propuesto resultó efectivo para la degradación de PFOA. La combinación de bajas dosis del agente oxidante con irradiación y Fe^{2+} como catalizador permitieron alcanzar elevadas eficiencias de degradación bajo condiciones operativas relativamente suaves, comparables a las que pueden alcanzarse en sistemas asistidos por energía solar.

Esta flexibilidad operativa amplía considerablemente su potencial de aplicación a escala real, posicionándolo como una alternativa relativamente accesible y de implementación sencilla. En conjunto, estas características convierten al sistema en una alternativa viable, de bajo costo operativo e impacto ambiental en comparación a los procesos existentes para la eliminación de ECs y, particularmente, de PFAS.

BIBLIOGRAFÍA



6. Bibliografía

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2021). Toxicological profile for perfluoroalkyls (Draft for public comment). U.S. Department of Health and Human Services.

<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>

Analytical Methods Committee (1978). Standardised general method for the determination of iron with 1,10-phenanthroline. *Analyst*, 103, 391-396.

<https://doi.org/10.1039/AN9780300391>

Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D. (2004). Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental Science & Technology*, 38(13), 3705-3712.

<https://doi.org/10.1021/es035121o>

Antiñolo Bermúdez, L., Pascual, J. M., Muñío Martínez, M. d. M., Poyatos Capilla, J. M. (2021). Effectiveness of Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: State of the Art. *Water*, 13(15), 2094. <https://doi.org/10.3390/w13152094>

Barber, L. B. (2014). Emerging contaminants. En *Comprehensive water quality and purification* (Vol. 1, pp. 245-266). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382182-9.00015-3>

Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., Tolman, C. A. (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(4), 627-637. <https://doi.org/10.1351/pac200173040627>

Brendel, S., Fetter, É., Staude, C., Vierke, L., Biegel-Engler, A. (2018). Short-chain perfluoroalkyl acids: Environmental concerns and a regulatory strategy under REACH. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 9. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0134-4>

Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., van Leeuwen, S. P. J. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(4), 513-541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>

Chen, L., Dong, X., Feng, R., Li, W., Ding, D., Cai, T., Jiang, C. (2023). Oxalic acid enhanced ferrous/persulfate process for the degradation of triclosan in soil: Efficiency, mechanism and

a column study. Chemical Engineering Journal, 473, 144961.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144961>

Chen, N., Lee, D., Kang, H., Cha, D., Lee, J., Lee, C. (2022). Catalytic persulfate activation for oxidation of organic pollutants: A critical review on mechanisms and controversies. Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(3), 107654.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107654>

Colella, M., Ripa, M., Coccozza, A., Panfilo, C., Ulgiati, S. (2021). Challenges and opportunities for more efficient water use and circular wastewater management: The case of Campania Region, Italy. Journal of Environmental Management, 297, 113171.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113171>

Conte, L. O., Legnettino, G., Lorenzo, D., Cotillas, S., Prisciandaro, M., Santos, A. (2023). Degradation of lindane by persulfate/ferrioxalate/solar light process: Influential operating parameters, kinetic model and by-products. Applied Catalysis B: Environmental, 324, 122288.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122288>

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 conditions of natural pH and presence of inorganic anions. Journal of Hazardous Materials, 355, 1-9.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.013>

Cserbik, D., Redondo-Hasselerharm, P. E., Farré, M. J., Sanchís, J., Bartolomé, A., Paraian, A., Herrera, E. M., Caixach, J., Villanueva, C. M., Flores, C. (2023). Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and other emerging contaminants in drinking water. npj Clean Water, 6, 16. <https://doi.org/10.1038/s41545-023-00236-y>

Di Nisio, A., Pannella, M., Vogiatzis, S., Sut, S., Dall'Acqua, S., Rocca, M. S., Antonini, A., Porzionato, A., De Caro, R., Bortolozzi, M., De Toni, L., Foresta, C. (2022). Impairment of human dopaminergic neurons at different developmental stages by perfluoro-octanoic acid (PFOA) and differential human brain areas accumulation of perfluoroalkyl chemicals. Environment International, 158, 106982. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106982>

Dixit, F., Dutta, R., Barbeau, B., Bérubé, P., Mohseni, M. (2021). PFAS removal by ion exchange resins: A review. Chemosphere, 272, 129777.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777>

European Environment Agency (EEA). (2024). PFAS pollution in European waters. Recuperado el 4 de enero de 2026, de <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/pfas-pollution-in-european-waters>

Farias, J., Albizzati, E. D., Alfano, O. M. (2009). Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid: Combined effects of temperature and iron concentration. *Catalysis Today*, 144, 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.12.027>

Gar Alalm, M., Boffito, D. C. (2022). Mechanisms and pathways of PFAS degradation by advanced oxidation and reduction processes: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 450, 138352. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138352>

Garcia-Costa, A. L., Savall, A., Zazo, J. A., Casas, J. A., Groenen Serrano, K. (2020). On the role of the cathode for the electro-oxidation of perfluorooctanoic acid. *Catalysts*, 10(8), 902. <https://doi.org/10.3390/catal10080902>

Gatica, E., Possetto, D., Reynoso, A., Natera, J., Miskoski, S., De Gerónimo, E., Bregliani, M., Pajares, A., Massad, W. A. (2019). Photo-Fenton and riboflavin-photosensitized processes of the isoxaflutole herbicide. *Photochemistry and Photobiology*, 95(3), 901-908. <https://doi.org/10.1111/php.13047>

Ghaed Rahmat, Z., Ahmadi, M. (2019). Activation of persulfate by Fe²⁺ for saline recalcitrant petrochemical wastewater treatment: Intermediates identification and kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, 166, 35-43. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24594>

Giesy, J. P., Kannan, K. (2001). Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental Science & Technology*, 35(7), 1339-1342. <https://doi.org/10.1021/es001834k>

Giménez, B. N., Schenone, A. V., Alfano, O. M., Conte, L. O. (2021). Reaction kinetics formulation with explicit radiation absorption effects of the photo-Fenton degradation of paracetamol under natural pH conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 23946–23957. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11993-5>

Giménez, B. N., Schenone, A. V., Conte, L. O. (2024). Exploring the role of hydrogen peroxide dosage strategies in the photo-Fenton process: Scaling from lab-scale to pilot plant solar reactor. *Chemical Engineering Journal Advances*, 19, 100627. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.100627>

Goulden, P. D., Anthony, D. H. J. (1987). Design of a large-scale manual continuous flow colorimetric analyzer. *Analytical Chemistry*, 59(14), 1876-1879. <https://doi.org/10.1021/ac00141a030>

Hansen, K. J., Clemen, L. A., Ellefson, M. E., Johnson, H. O. (2001). Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environmental Science & Technology*, 35(4), 766-770. <https://doi.org/10.1021/es001489z>

Hansen, S., Xu, S., Huber, S., Alvarez, M. V., Odland, J. Ø. (2024). Profile of per- and polyfluoroalkyl substances, source appointment, and determinants in Argentinean postpartum women. *Science of the Total Environment*, 915, 170096. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170096>

Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Kiatagawa, H., Arakawa, R. (2005). Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2383-2388. <https://doi.org/10.1021/es0484754>

Huang, Y.-F., Huang, Y.-H. (2009). Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2$ -Fe(II,III) two-stage oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1211-1216. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.008>

Javed, H., Lyu, C., Sun, R., Zhang, D., Alvarez, P. J. J. (2020). Discerning the inefficacy of hydroxyl radicals during perfluorooctanoic acid degradation. *Chemosphere*, 247, 125883. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125883>

Jin, Y. H., Liu, W., Sato, I., Nakayama, S. F., Sasaki, K., Saito, N., Tsuda, S. (2009). PFOS and PFOA in environmental and tap water in China. *Chemosphere*, 77(5), 605-611. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.058>

Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X., Chovelon, J.-M. (2014). Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Science of the Total Environment*, 472, 800-808. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008>

Khalili, M., Behnami, A., Zoroufchi Benis, K., Jalal Ali, H., Aghayani, E., Abdolahnejad, A., Pourakbar, M., Dehghanzadeh, R. (2025). Systematic review of various activation methods of sulfate radical precursor for the degradation of PFAS in aquatic environments.

Journal of Environmental Management, 383, 125409.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125409>

Kim, J., Xin, X., Hawkins, G. L., Huang, Q., Huang, C.-H. (2024). Occurrence, fate, and removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in small- and large-scale municipal wastewater treatment facilities in the United States. *ACS ES&T Water*, 4(12), 5428-5436.
<https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00541>

Kubicki, J. D., Tunega, D., Kraemer, S. (2017). A density functional theory investigation of oxalate and Fe(II) adsorption onto the (010) goethite surface with implications for ligand- and reduction-promoted dissolution. *Chemical Geology*, 442, 113-125.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.010>

Kusic, H., Peternel, I., Ukic, S., Koprivanac, N., Bolanca, T., Papic, S., Loncaric Bozic, A. (2011). Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 109–121.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.076>

Lai, Y., Wang, Y., Zhang, S., Duan, A. (2024). Kinetics and mechanism analysis of advanced oxidation degradation of PFOA/PFOS by UV/Fe³⁺ and persulfate: A DFT study. *Chemosphere*, 357, 141951. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141951>

Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J. (2007). Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicological Sciences*, 99(2), 366-394. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfm128>

Lee, J., von Gunten, U., Kim, J.-H. (2020). Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks. *Environmental Science & Technology*, 54(6), 3064-3081. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07082>

Liang, L., Ji, L., Ma, Z., Ren, Y., Zhou, S., Long, X., Cao, C. (2023). Application of Photo-Fenton-Membrane Technology in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, 13(4), 369. <https://doi.org/10.3390/membranes13040369>

Li, L., Xia, X. H., Chen, B., Sun, L. (2018). Public participation in achieving sustainable development goals in China: Evidence from the practice of air pollution control. *Journal of Cleaner Production*, 201, 499-506. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.046>

Lindstrom, A. B., Strynar, M. J., Libelo, E. L. (2011). Polyfluorinated compounds: Past, present, and future. *Environmental Science & Technology*, 45(19), 7954-7961. <https://doi.org/10.1021/es2011622>

Liu, F., Zhang, Y., Wang, S., Gong, T., Hua, M., Qian, J., Pan, B. (2022). Metal-free biomass with abundant carbonyl groups as efficient catalyst for the activation of peroxymonosulfate and degradation of sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, 430, 132767. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132767>

Liu, Q. (2020). Research on activating persulfate by Co-based multicomponent catalysts. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 495(1), 012062. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/495/1/012062>

Li, X., Shen, X., Jiang, W., Xi, Y., Song, L. (2024). Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 278, 116420. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116420>

Li, Y., Liu, G., He, J., Zhong, H. (2023). Activation of persulfate for groundwater remediation: From bench studies to application. *Applied Sciences*, 13(3), 1304. <https://doi.org/10.3390/app13031304>

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>

Ma, J., Li, H., Chi, L., Chen, H., Chen, C. (2017). Changes in activation energy and kinetics of heat-activated persulfate oxidation of phenol in response to changes in pH and temperature. *Chemosphere*, 189, 86-93. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.051>

Malouchi, N., Chatzimichailidou, S., Tolkou, A. K., Kyzas, G. Z., Calgaro, L., Marcomini, A., Katsoyiannis, I. A. (2024). The removal of per- and poly-fluoroalkyl substances from water: A review on destructive and non-destructive methods. *Separations*, 11(4), 122. <https://doi.org/10.3390/separations11040122>

Matzek, L. W., Carter, K. E. (2016). Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, 151, 178-188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>

Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable. (2017). Resolución E 46/2017: Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo Boletín Oficial de la República Argentina. Recuperado el 15 de abril de 2026 de <https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/resoluci%C3%B3n-46-2017-273042>

Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Contaminantes emergentes. Recuperado el 10 de diciembre de 2025, de <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes.html#:~:text=Los%20contaminantes%20emergentes%2C%20tambi%C3%A9n%20llamados,medio%20ambiente%20y%20salud%20humana>

Neta, P., Huie, R. E., Ross, A. B. (1988). Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(3), 1027–1284. <https://doi.org/10.1063/1.555808>

Olatunde, O. C., Kuvarega, A. T., Onwudiwe, D. C. (2020). Photo enhanced degradation of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances. *Heliyon*, 6(12), e05614. [10.1016/j.heliyon.2020.e05614](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05614)

Pan, X., Yan, L., Qu, R., Wang, Z. (2018). Degradation of the UV-filter benzophenone-3 in aqueous solution using persulfate activated by heat, metal ions and light. *Chemosphere*, 196, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.152>

Pedersen, K. E., Basu, N., Letcher, R. J., Greaves, A. K., Sonne, C., Dietz, R., Styrishave, B. (2015). Brain region-specific perfluoroalkylated sulfonate (PFSA) and carboxylic acid (PFCA) accumulation and neurochemical biomarker responses in east Greenland polar bears (*Ursus maritimus*). *Environmental Research*, 138, 22-31. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.01.015>

Pérez, F., Nadal, M., Navarro-Ortega, A., Fàbrega, F., Domingo, J. L., Barceló, D., Farré, M. (2013). Accumulation of perfluoroalkyl substances in human tissues. *Environment International*, 59, 354-362. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.004>

Petri, B. G., Watts, R. J., Tsitonaki, A., Crimi, M., Thomson, N. R., Teel, A. L. (2011). Fundamentals of ISCO using persulfate. En Siegrist, R. L., Crimi, M., Simpkin, T. J. (eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation* (pp. 147-191). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7826-4_4

Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>

Post, G. B., Cohn, P. D., Cooper, K. R. (2012). Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature. *Environmental Research*, 116, 93-117. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.03.007>

Priyadarshini, M., Das, I., Ghangrekar, M. M., Blaney, L. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of Environmental Management*, 316, 115295. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>

Ramírez-Malule, H., Quiñones-Murillo, D. H., Manotas-Duque, D. (2020). Emerging contaminants as global environmental hazards: A bibliometric analysis. *Emerging Contaminants*, 6, 179-193. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>

Reinoso Carrasco, J. C., Serrano Delgado, C. Y., Orellana Cobos, D. F. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. *Revista de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Cuenca*, 35(2), 55-59.

Rodriguez, S., Santos, A., Vicente, F., Gonzalez, C. (2017). Oxidation of priority and emerging pollutants with persulfate activated by iron: Effect of iron valence and particle size. *Chemical Engineering Journal*, 318, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.057>

Singh, C. K., Sodhi, K. K., Nitin, V., Rajagopalan, V., Sharma, S., Kaur, J., Kumar, Y. (2025). Managing the complexity of emerging contaminants in aquatic environments: Exploring their ecotoxicological impacts, detection techniques, and the use of innovative technologies for their remediation. *Discover Catalysis*, 2(1), 9. <https://doi.org/10.1007/s44344-025-00013-8>

Skogheim, T. S., Weyde, K. V. F., Aase, H., Engel, S. M., Surén, P., Øie, M. G., Biele, G., Reichborn-Kjennerud, T., Brantsæter, A. L., Haug, L. S., Sabaredzovic, A., Auyeung, B., Villanger, G. D. (2021). Prenatal exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and associations with attention-deficit/hyperactivity disorder and autism spectrum disorder in children. *Environmental Research*, 202, 111692. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111692>

Sodhi, K. K., Mishra, L. C., Singh, C. K., Kumar, M. (2022). Perspective on the heavy metal pollution and recent remediation strategies. *Current Research in Microbial Sciences*, 3, 100166. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2022.100166>

Starling, M. C. V. M., Costa, E. P., Souza, F. A., Machado, E. C., Araujo, J. C. d., Amorim, C. C. (2021). Persulfate mediated solar photo-Fenton aiming at wastewater treatment plant effluent improvement at neutral pH: emerging contaminant removal, disinfection, and elimination of antibiotic-resistant bacteria. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(14), 17355-17368. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11802-z>

Teglia, C. M., Gutierrez, F. A., Machado, S., Hadad, H. R., Maine, M. A., Goicoechea, H. C. (2025). Spatial occurrence of emerging contaminants in rivers and wastewater: Analysis of environmental and human risks. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 44(2), 397-409. <https://doi.org/10.1093/etjnl/vgae075>

Tian, D., Zhou, H., Zhang, H., Zhou, P., You, J., Yao, G., Pan, Z., Liu, Y., Lai, B. (2022). Heterogeneous photocatalyst-driven persulfate activation process under visible light irradiation: From basic catalyst design principles to novel enhancement strategies. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131166. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131166>

United States Environmental Protection Agency (EPA). (2026). Our current understanding of the human health and environmental risks of PFAS. Recuperado el 5 de enero de 2026, de <https://www.epa.gov/pfas/our-current-understanding-human-health-and-environmental-risks-pfas#:~:text=Lo%20que%20sabemos%20sobre%20los,y/o%20riesgo%20de%20obesidad>

Uwayezu, J. N., Carabante, I., van Hees, P., Karlsson, P., Kumpiene, J. (2023). Validation of UV/persulfate as a PFAS treatment of industrial wastewater and environmental samples. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103614. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103614>

Valbonesi, P., Profita, M., Vasumini, I., Fabbri, E. (2021). Contaminants of emerging concern in drinking water: Quality assessment by combining chemical and biological analysis. *Science of the Total Environment*, 758, 143624. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143624>

Vaz, T., Quina, M. M. J., Quina, M., Martins, R. C., Gomes, J. (2025). Activation of persulfate by temperature and iron filings for the treatment of synthetic olive mill wastewater: Optimization of conditions with a Box–Behnken design. *Separation and Purification Technology*, 359, 130605. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130605>

Venkatesan, A. K., Lee, C.-S., Gobler, C. J. (2022). Hydroxyl-radical based advanced oxidation processes can increase perfluoroalkyl substances beyond drinking water standards: Results from a pilot study. *Science of the Total Environment*, 847, 157577. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157577>

Wacławek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V. T., Černík, M., Dionysiou, D. D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 330, 44–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>

- Wang, B., Wang, Y.** (2022). A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater. *Science of the Total Environment*, 831, 154906. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154906>
- Wang, J., Bai, Z.** (2017). Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 312, 79-98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.118>
- Wang, J., Wang, S.** (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502-1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>
- Wang, J., Wang, S.** (2021). Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 411, 128392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128392>
- Wang, L., Tang, Y., Wang, P., Fu, Y., Xu, C., Wang, Z.** (2025). Radical generation in thermally activated peroxydisulfate process with temperature threshold as low as 45 °C. *Chemical Engineering Journal*, 526, 171071. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.171071>
- Wang, X., Du, Y., Liu, H., Ma, J.** (2018). Ascorbic acid/Fe⁰ composites as an effective persulfate activator for improving the degradation of rhodamine B. *RSC Advances*, 8, 12791-12798. <https://doi.org/10.1039/C8RA01506F>
- Wang, Y.-Q., Hu, L.-X., Liu, T., Zhao, J.-H., Yang, Y.-Y., Liu, Y.-S., Ying, G.-G.** (2022). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water system: Target and non-target screening and removal assessment. *Environment International*, 163, 107219. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107219>
- Wang, Y., Tian, H., Zhang, C., Xu, J., Liu, X., Ma, F., Wei, X., Sun, Y.** (2024). Degradation and mechanism of PAHs by Fe-based activated persulfate: Effect of temperature and noble metal. *Science of the Total Environment*, 931, 172768. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172768>
- Wang, Y., Zhang, P., Pan, G., Chen, H.** (2008). Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254 nm UV light. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 181-186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.105>
- Wang, Y., Zhao, M., Hou, C., Chen, W., Li, S.-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*, 414, 128940. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128940>

- Wang, Z., DeWitt, J. C., Higgins, C. P., Cousins, I. T.** (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology*, 51(5), 2508-2518. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04806>
- Wu, S., Xie, J., Zhao, H., Zhao, X., Sánchez, O. F., Rochet, J.-C., Freeman, J. L., Yuan, C.** (2024). Developmental neurotoxicity of PFOA exposure on hiPSC-derived cortical neurons. *Environment International*, 190, 108914. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108914>
- Yang, J., Zhu, M., Dionysiou, D. D.** (2021). What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? *Water Research*, 189, 116627. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627>
- Yang, L., He, L., Xue, J., Ma, Y., Xie, Z., Wu, L., Huang, M., Zhang, Z., Zhang, Z.** (2020). Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122405. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122405>
- Yang, S., Cheng, J., Sun, J., Hu, Y., Liang, X.** (2013) Defluorination of Aqueous Perfluorooctanesulfonate by Activated Persulfate Oxidation. *PLoS ONE* 8(10): e74877. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0074877>
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., Niu, R.** (2010). Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 552-558. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.039>
- Yang, W., Bu, Q., Shi, Q., Zhao, R., Huang, H., Yang, L., Tang, J., Ma, Y.** (2024). Emerging contaminants in the effluent of wastewater should be regulated: Which and to what extent? *Toxics*, 12(4), 309. <https://doi.org/10.3390/toxics12050309>
- Yin, P., Hu, Z., Song, X., Liu, J., Lin, N.** (2016). Activated Persulfate Oxidation of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Groundwater under Acidic Conditions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13, 602. <https://doi.org/10.3390/ijerph23040535>
- Zhang, M., Li, Y., Xia, T., Dai, L., Wang, G., Lei, Z., Ma, G., Zuo, Q., Li, M., Zhao, M., Ren, J.** (2025). A review of iron-based catalysts for persulfate activation to remove PFAS in water: Catalytic effects of various iron species, influencing factors and reaction pathways. *Water, Air, and Soil Pollution*, 236(1), 42. <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07632-1>
- Zhang, N., Sánchez-Montes, I., Luo, H., Qu, L., Wang, J., Chelme-Ayala, P., Luo, Z., El-Din, M. G.** (2024). Activation of persulfate by visible-light-driven Fe(II)/Fe(III) cycle of ferric

citrate for decomplexation of Cu(II)-EDTA. Journal of Water Process Engineering, 63, 105484. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105484>

Zhang, Y.-q., Xie, X.-f., Huang, S.-b., Liang, H.-y. (2014). Effect of chelating agent on oxidation rate of aniline in ferrous ion activated persulfate system at neutral pH. Journal of Central South University, 21(4), 1441-1447. <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2083-4>

Zhao, L., Hou, H., Fujii, A., Hosomi, M., Li, F. (2014). Degradation of 1,4-dioxane in water with heat- and Fe²⁺-activated persulfate oxidation. Environmental Science and Pollution Research, 21(12), 7457-7465. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2668-3>

Zhi, K., Li, Z., Ma, P., Tan, Y., Zhou, Y., Zhang, W., Zhang, J. (2021). A review of activation persulfate by iron-based catalysts for degrading wastewater. Applied Sciences, 11(23), 11314. <https://doi.org/10.3390/app112311314>

Zimbron, J. A., Reardon, K. F. (2009). Fenton's oxidation of pentachlorophenol. Water Research, 43(7), 1831–1840. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.024>

Zrinyi, N., Pham, A. L. T. (2017). Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution. Water Research, 120, 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.066>