



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Evaluación del ciclo de vida, de partículas híbridas Fe_3O_4 , para la foto-degradación del Bisfenol A, en presencia de oxidantes auxiliares.

MEMORIA PRESENTADA POR:

Germán Fernández Moreno

GRADO DE [*Ingeniería Química*]

Convocatoria de defensa: [30-07-2019]

RESUMEN

El objetivo principal de este proyecto es el Análisis del Ciclo de Vida (ACV) del Bisfenol A (BPA), el cual es el principal causante de trastornos endocrinos y de numerosos impactos categóricos ambientales; habiendo desarrollado dos sistemas de degradación de este contaminante mediante luz ultravioleta (UVA) en función de diferentes especies oxidativas para distintos pH.

En el sistema UV / H₂O₂ se ha observado como la eficacia de la degradación aumenta de la siguiente manera (pH 6 < pH 4 < pH 3), siendo la principal especie oxidante de este sistema el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). En el sistema UV / S₂O₈²⁻ la principal especie oxidativa es radical sulfato (SO₄⁻) aumentando la eficacia de degradación en el mismo orden de pH que para el sistema UV / H₂O₂.

Cabe destacar la importancia del efecto tampón causado por la adición de ácido húmico en las nanopartículas. En comparación a los dos sistemas la mayor efectividad en cuanto a la degradación del BPA se refiere, refleja mejores resultados el sistema UV / H₂O₂ debido a que el ($\cdot\text{OH}$) ha resultado ser el radical más efectivo.

Palabras clave: Análisis del ciclo de vida (ACV), bisfenol A, H₂O₂, S₂O₈²⁻, UVA, pH, endocrino, impacto ambiental, UVA.

ABSTRACT

This project aims to analyze Bisphenol A(BPA) 's Life Cycle Assessment (LCA), being this responsible of endocrine disorders and numerous environmental categorical impacts, throughout the development of two degradation systems for this contaminant using ultraviolet light (UVA) based on different oxidative species for different pH.

Whereas for the UV / H₂O₂ system it has been observed how the efficiency of degradation increases in the direction (pH 6 < pH 4 < pH 3) being the hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) the main oxidant species, in the UV / S₂O₈²⁻ system the main oxidant species is sulfate radical (SO₄⁻) increasing the degradation efficiency in the same pH range as for the UV / H₂O₂ system.

In this context, emphasis shall be placed on the buffer effect caused by the addition of humic acid in the nanoparticles therein. Comparing both systems, the more effective the degradation is in terms of BPA, the better are the final results obtained throughout the UV / H₂O₂ system because ($\cdot\text{OH}$) has proved to be the most effective radical.

Keywords: Life cycle Assessment (LCA), bisphenol A, H₂O₂, S₂O₈²⁻, UVA, pH, environmental impacts, endocrine-disrupting chemical.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 5 |
| 1.1 DISPONIBILIDAD DEL AGUA COMO PRINCIPAL PROBLEMA EN LA ACTUALIDAD. | 5 |
| 1.2 DISRUPTORES ENDOCRINOS. | 7 |
| 1.3 BISFENOL A. | 8 |
| 1.4 ÁCIDO HÚMICO. | 9 |
| 1.5 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN. | 10 |
| 1.5.1 FUNDAMENTOS DE LOS PAOS Y PRINCIPALES APLICACIONES..... | 10 |
| 1.5.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA..... | 11 |
| 1.5.3 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON $Fe_3O_4/0,5\%$ ÁCIDO HÚMICO..... | 14 |
| 2. OBJETIVOS DEL PROYECTO | 17 |
| 3. METODOLOGÍA DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 19 |
| 3.1 SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE Fe_3O_4 RECUBIERTAS DE ÁCIDO HÚMICO 0,5%. 19 | |
| 3.2 ELABORACIÓN DE LAS DISOLUCIONES Y MUESTRAS ESTÁNDAR..... | 22 |
| 3.3 PROCESO DE FOTODEGRADACIÓN DEL BPA MEDIANTE RADIACIÓN UV-A EN PRESENCIA PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H_2O_2) Y PERSULFATO ($Na_2S_2O_8$) PARA DISTINTOS PHI. | 24 |
| 3.4 ANÁLISIS DE LA MUESTRA MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA EFICACIA (HPLC). 27 | |
| 4. DATOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS OBTENIDOS | 29 |
| 4.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL PROCESO DE FOTODEGRADACIÓN MEDIANTE UV-A PARA DISTINTOS PH EN PRESENCIA DE H_2O_2 | 29 |
| 4.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL PROCESO DE FOTODEGRADACIÓN MEDIANTE UV-A PARA DISTINTOS PH EN PRESENCIA DE $Na_2S_2O_8$ | 32 |
| 4.3 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA FOTODEGRADACIÓN PARA AMBOS SISTEMAS UVA/ $Na_2S_2O_8$ Y UVA/ H_2O_2 | 34 |
| 4.4 EFECTOS DE LA ADICIÓN DE METANOL A LA SOLUCIÓN..... | 36 |
| 5. ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DEL BISFENOL A. | 37 |
| 5.1 CONCEPTO DE ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DEL BISFENOL A. | 37 |
| 5.2 SOFTWARE EMPLEADO PARA EL ACV. | 37 |
| 5.3 INVENTARIO REALIZADO PARA EL ACV..... | 38 |
| 5.4 MÉTODOS EMPLEADOS PARA EL ACV PARA EL BISFENOL A..... | 41 |
| 6. CONCLUSIONES..... | 45 |
| 6.1 EFECTOS DEL PH EN LA FOTODEGRADACIÓN..... | 45 |
| 6.2 ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA (BPA). | 46 |
| 7. REFERENCIAS | 47 |
| 8. ANEXOS..... | 51 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Disponibilidad del agua como principal problema en la actualidad.

El término agua, actualmente se encuentra definido bajo la Ley de Aguas 29/1985 y el Real Decreto Legislativo 1/2001 como un “recurso natural escaso, indispensable para la vida y el ejercicio de toda actividad económica; irremplazable, no ampliable por la mera voluntad del hombre, irregular en su forma de presentarse en el tiempo y en el espacio, fácilmente vulnerable y susceptible de usos sucesivos.

En la actualidad el 97% de la totalidad del agua a nivel mundial es salada, mientras que tan solo un 3% es agua dulce, de los cuales alrededor de un 60% de esa agua dulce se encuentra congelada en los glaciares y casquetes polares.

El agua dulce es un recurso renovable, sin embargo, actualmente la demanda de ese recurso a nivel mundial es cada vez mayor. Uno de los principales problemas de este aumento en la demanda de agua dulce a nivel mundial es el aumento de la población.

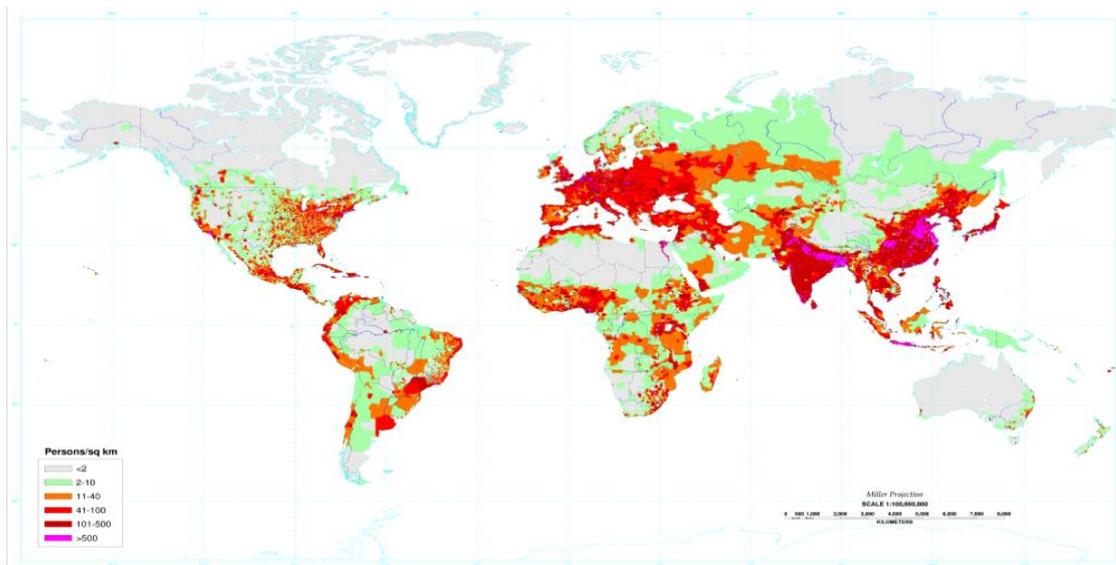


Figura 1. Densidad de población a nivel mundial.

La Figura 1 es una representación del nivel de densidad de población a nivel mundial en el año 1994, con 5400 millones de persona, mientras que, en el año 2019, con tan solo 25 años de diferencia la población mundial ha aumentado hasta alcanzar la grandiosa cifra de 7545 millones de personas.

La escasez del agua es un fenómeno en gran parte causado por la acción del ser humano, uno de los principales problemas actuales del siglo XXI es la intensificación del cambio climático, el cual se esta viendo potenciado debido a la contaminación y a la mala practica llevada a cabo en los ámbitos industriales, comerciales ...

Sin embargo, el término escasez hídrica hoy en día no es considerado un problema ya que hay suficiente agua potable como para abastecer a toda la población mundial, el problema es su distribución irregular, desperdicio, su contaminación y su gestión.

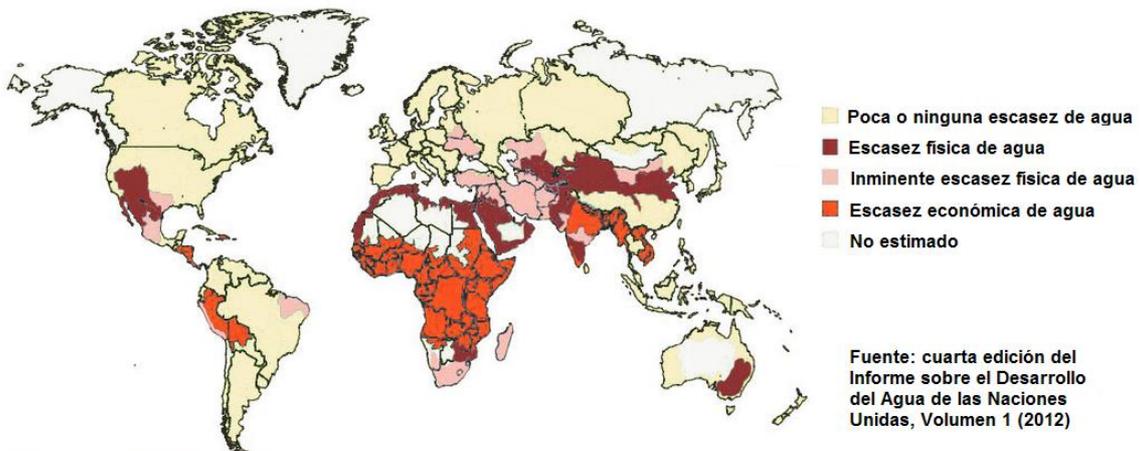


Figura 2. Recursos hídricos a nivel mundial (WWAP 2012).

En la Figura 2 se muestra la distribución de los recursos hídricos a nivel mundial en el año 2012 teniendo en cuenta una serie de parámetros como son la escasez física de agua, la escasez económica de agua, etc.

Sin embargo, en el año 2017 se confirmó que alrededor de 1.300 millones de personas se encontraban afectadas por la escasez física de agua, 1.600 millones se enfrentan a escasez económica de agua, donde los países carecen de la infraestructura necesaria para hacer frente a esa demanda de agua.

Dada la preocupación que suscita la situación actual del agua, se han implantado una serie de tecnologías, procesos y prácticas cuyo objetivo principal es mitigar y/o solucionar este problema. El Real Decreto 1620/2007, el cual se aprobó el 7 de diciembre de 2007, recoge el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas, para el cual se implantaron una serie de actuaciones cuyo fin era implementar la reutilización de aguas a nivel doméstico e industrial.

La reutilización de las aguas presentes en el Real Decreto 1620/2007, conllevan, por tanto, el cumplimiento de una serie de requisitos que adapten el recurso para una determinada finalidad, teniendo en cuenta la calidad y composición del agua.

Lo que se lleva a cabo mediante la implantación de diversas tecnologías y procesos de tratamientos de agua, entre los cuales cabe destacar los Procesos de Oxidación Avanzada.

1.2 Disruptores Endocrinos.

Según el Dr. Nicolas Olea (Universidad de Granada): Se trata de sustancias químicas, de contaminantes ambientales, generalmente hechas por el hombre y la industria del hombre y que una vez dentro del organismo modifican el equilibrio de las hormonas. Las hormonas, como se sabe bien son mediadoras químicas que conectan un órgano con otro y mandan o son señales químicas. Estas señales químicas pueden ser interferidas, aumentadas, disminuidas por otro compuesto químico que utiliza o que se planta en su lugar. El fenómeno es que hay algunas consecuencias biológicas de esa interferencia. O que algún sistema hormonal se ve acentuado con mayor función o que algún sistema hormonal es deficitario porque las sustancias químicas, los disruptores endocrinos en este caso, bloquean a la actividad de la hormona.

El agua residual consta de numerosos agentes químicos contaminantes, uno de los principales es el Bisfenol A, también conocido como BPA, es el principal causante de efectos negativos sobre la actividad estrogénica.

La producción de estas sustancias cada vez es mayor, ya que su carácter renovable no muy avanzado y tienen baja degradabilidad. Además, debido a la exposición de los seres vivos a estas sustancias químicas podríamos vernos directamente afectados ya que podría incluirse en la cadena trófica, puesto que se almacena en la grasa de los organismos.

Es habitual que el ser humano entre en contacto con estas sustancias contaminantes ya que es habitual su presencia en efluentes tratados a aguas que a posteriori se destinan tras un proceso de depuración y purificación al consumo humano, teniendo en cuenta que en los análisis realizados la concentración mínima que ha de haber para que el agua sea de uso adecuado nunca va a ser nula.

| Sustancias | Investigados en relación a... | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------|-------|----------|----------|------|-----------|
| | Efectos sobre la salud humana | | | | | | | | | | | Efectos sobre la vida silvestre | | | | | | | |
| | Salud reproductiva masculina | Pubertad precoz femenina | Fecundidad femenina | Síndrome de ovarios poliquísticos | Fertilidad femenina | Endometriosis | Fibroides uterinos | Cáncer de mama | Cáncer de próstata | Cáncer de testículos | Cáncer de tiroides | Neurotoxicidad durante el desarrollo | Síndrome metabólico | Invertebrados | Peces | Anfibios | Reptiles | Aves | Mamíferos |
| PCBs, PCDDs, PCDFs* | ● | ● | ● | | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | | ● | ● | ● | ● | ● |
| Éteres polibromados (PBDEs) | ● | ● | | | | | ● | | | ● | | ● | ● | | | ● | | ● | ● |
| Compuestos perfluorados (PFCs) | | | ● | | | | | | | | | ● | ● | | ● | ● | | ● | |
| DDT/DDE | ● | ● | ● | | ● | ● | ● | ● | ● | ● | | ● | ● | | ● | ● | ● | ● | ● |
| Plaguicidas | ● | ● | ● | | ● | ● | | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | |
| Metales pesados | ● | ● | ● | | ● | | | ● | ● | | | ● | | | | | | ● | ● |
| Alquifenoles, bisfenol A, parabenos | | ● | | ● | ● | ● | | ● | | | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | | |
| Ftalatos | ● | ● | | | ● | ● | ● | | | ● | | ● | ● | | ● | ● | | | |
| Farmacéuticos estrogénicos | ● | | | | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | | | ● | |
| Fitoestrógenos | | ● | ● | | | ● | ● | ● | ● | | ● | ● | | | | | | ● | |
| Organoestánicos | | | | | | | | | | | ● | ● | ● | | | | | | |

Figura 3. Grupos de disruptores endocrinos con efectos sobre la salud humana y la fauna silvestre (Romano, 2012).

1.3 Bisfenol A.

Según (Gómez y Sarria, 2009; Romano, 2012), el bisfenol A es un monómero ampliamente utilizado en la industria de polímeros, resinas epóxicas y policarbonatos (Tsai et al., 2009; Daskalaki et al., 2011). Las resinas epoxi-fenólicas se utilizan en recubrimientos y revestimientos de conservas y en depósitos de alimentos y bebidas (AESAN, 2013). El policarbonato es un tipo de plástico rígido transparente que se usa para hacer envases de alimentos, como botellas de bebidas, biberones y recipientes. Varios estudios afirman que este compuesto puede provocar poliquistosis ovárica, problemas de fertilidad femenina, formación de cromosomas fetales anormales, feminización, alteraciones reproductivas inmunológicas y de desarrollo.

En torno al 96% del consumo de bisfenol A se dan en secciones como podría ser la producción de policarbonatos y resinas epoxy.

| Muestra | Mínimo ($\mu\text{g/L}$) | Máximo ($\mu\text{g/L}$) | Medio ($\mu\text{g/L}$) |
|------------------------|--|--|---|
| Industria Metalúrgica | 2,6 | 35 | 17 |
| Industria Química | 2,5 | 50 | 18 |
| Industria Papelera | 28 | 72 | 41 |
| Industria Alimentaria | No detectado | 3,8 | 2,1 |
| Agua Residual Urbana | 10 | 37 | 21 |
| Efluente Tratado EDAR | No detectado | 2,5 | 1,5 |
| Lixiviado de vertedero | 0,8 | 17.200 | 2.320 |
| Aguas superficiales | No detectado | 0,88 | 0,09 |

Tabla 1. Análisis de la concentración de bisfenol A en agua para diferentes sectores. (Garralón, 2009).

La Tabla 1 revela los datos de la mayor concentración de BPA, la cual tiene un máximo exponente en las aguas residuales de los lixiviados de un vertedero mientras que la menor carga de este contaminante se encuentra en las aguas superficiales.

Cabe destacar la posición que adoptaron algunos países miembros de la unión europea, como por ejemplo Francia, el cual aprobó una prohibición totalitaria del uso de BPA en todos los envases alimenticios, para determinadas edades. A esta posición se sumó la directiva del gobierno belga, restringiendo de manera similar a Francia el uso de BPA en cualquier envase alimenticio.

Sin embargo, el gobierno español no ha tomado ninguna medida restrictiva como el algunos de los países miembros de la unión europea (UE). El único avance positivo fue la inclusión del BPA como un alterador endocrino en la lista de valores límite de exposición profesional a agentes químicos en el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. En el ámbito laboral se ha fijado un Valor Límite Ambiental de Exposición Diaria (VLA-ED) de 10 mg/m³ para el BPA (INSHT, 2011).

1.4 Ácido húmico.

El ácido húmico, puede formar complejos con hierro y óxido de hierro a través de varios tipos de grupos funcionales carboxilato, fenólico y carbonilo en la molécula de ácido húmico. Se ha explorado el papel de la ácido húmico en la degradación de compuestos orgánicos por Fenton o reacciones similares a Fenton. El ácido húmico puede pasivar la superficie del hierro y, por lo tanto, evitar la transferencia de electrones del hierro a las sustancias. Por otro lado, el ácido húmico puede actuar como un mediador de

transferencia de electrones en la degradación química de contaminantes orgánicos. Se han notificado tanto el efecto inhibitorio como el efecto del ácido húmico sobre la degradación de contaminantes orgánicos en la superficie de hierro o óxido de hierro.

En este estudio, se preparan las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 recubiertas con ácido húmico y se usan para eliminar el bisfenol A del agua. En comparación con las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , el Fe_3O_4 / ácido húmico puede catalizar el H_2O_2 y el $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ de manera más eficiente para producir radicales hidroxilo y radicales sulfato para degradar la mayor parte de bisfenol A en menos de

1.5 Procesos avanzados de oxidación.

Hoy en día se dispone de diversas alternativas utilizadas en el tratamiento de compuestos orgánicos, siendo en este caso el objetivo principal de este proyecto el BPA, una de las alternativas más utilizadas son los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOS).

1.5.1 Fundamentos de los PAOS y principales aplicaciones.

Los PAOs quedan definidos bajo un conjunto de tecnologías cuya base son procesos de destrucción de los contaminantes mediante radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$). Pueden degradar u oxidar casi la totalidad del contaminante debido a su elevado potencial de oxidación e incluso podrían llegar a la mineralización del contaminante o formación de CO_2 .

Abarcan procesos como ozono/luz UV, H_2O_2 /luz UV, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /luz UV, ultrasonido, fotocatalisis heterogénea y homogénea, y tratamientos electroquímicos.

A continuación, se presentan las principales ventajas de los PAOs:

- Gracias a su elevado potencial de oxidación se consigue generalmente la destrucción completa del contaminante generando la mineralización en la mayoría de las sustancias orgánicas hasta CO_2 e iones. (Garcés, Mejía y Santamaría, 2006).
- Capacidad de aplicación del proceso de tratamiento para concentraciones muy bajas de contaminante. (Domènech, Jardim y Litter, 2001).
- La mayoría de los PAOs no suelen generar lodos por lo que no se necesita de ningún proceso auxiliar de tratamiento para estos. (Domènech, Jardim y Litter, 2001).
- Son empleados en procesos de tratamiento de aguas, para los cuales suele mostrar una elevada efectividad en lo que a la mejora de las características organolépticas se refiere. (Garcés, Mejía y Santamaría, 2006; Santos-Juanes, 2008).

- Aplicable a cualquier tipo de contaminante incluso cuando sus niveles de toxicidad no pueden tratarse por técnicas convencionales. (Garcés, Mejía y Santamaría, 2006).

No obstante, también presentan alguna desventaja (Suty et al, 2003):

- Reactividad inespecífica de los radicales hidroxilos.
- Conocimientos escasos acerca de la toxicidad de los subproductos generados.
- Producción de subproductos más hidrofílicos (por tanto, más difíciles de tratar) que el producto original.

La principal aplicación de los procesos avanzados de oxidación es el tratamiento de los contaminantes presentes en el agua y aguas residuales, así bien también cabe destacar la aplicación de los procesos avanzados de oxidación en el tratamiento de aguas subterráneas, producción de agua ultrapura, degradación de contaminantes del aire y un amplio campo en diversas aplicaciones.

Algunos de los principales contaminantes para los cuales se han empleado estos procesos avanzados de oxidación son: bifenilos policlorados (PCB), plaguicidas, compuestos orgánicos volátiles (VOC), compuestos orgánicos semivolátiles (SVOC), sustancias húmicas y un largo etc...

1.5.2 Fotocatálisis heterogénea.

Según (Blesa y Sánchez, 2004), la fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas: por excitación directa del mismo, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso, o por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La fotocatálisis heterogénea es una disciplina la cual incluye gran variedad de reacciones, como podrían ser: deshidrogenación, desintoxicación del agua, oxidaciones leves o totales, eliminación de contaminantes gaseosos, etc.

Se considera una de las principales tecnologías avanzadas de oxidación (AOT) para el tratamiento y purificación del aire y del agua.

Se puede realizar tanto a niveles de concentración de contaminante muy bajas como en varios tipos de medios: fase gaseosa, fase líquida orgánica pura o soluciones acuosas.

La fotocatalisis heterogénea consta básicamente de cinco pasos independientes:

- Transferencia de los reactivos en la fase fluida a la superficie.
- Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- Reacción en la fase adsorbida.
- Desorción del producto.
- Eliminación de los productos de la región de interfaz.

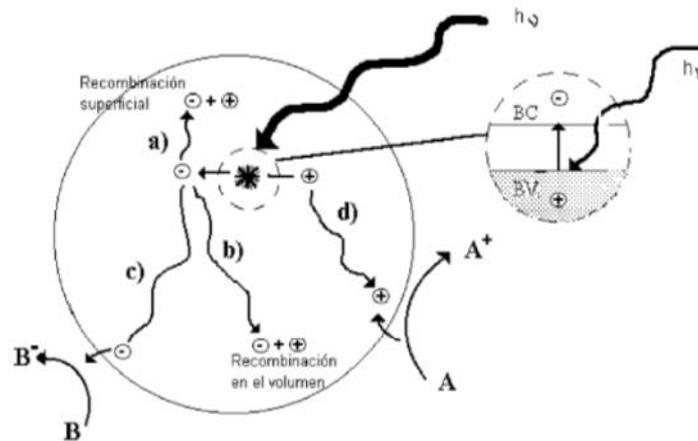


Figura 4. Procesos en la interfaz de un semiconductor – electrolito bajo iluminación (Domènech, Jardim y Litter, 2001).

En la Figura 4 se muestran los procesos químicos llevados a cabo en la partícula de un semiconductor cuando esta se ve excitada con una luz la cual ha de tener la suficiente energía como para ello.

Creándose así los denominados electrones pares – hueco los cuales con en el tiempo de vida media que presentan (nanosegundos) han de migrar a la superficie para reaccionar con las especies adsorbidas (c y d).

Los electrones los cuales no llegan a la superficie a reaccionar con las especies adsorbidas se recombinan, tanto en la superficie como en el seno de la partícula y la energía de estos se disipa (a y b).

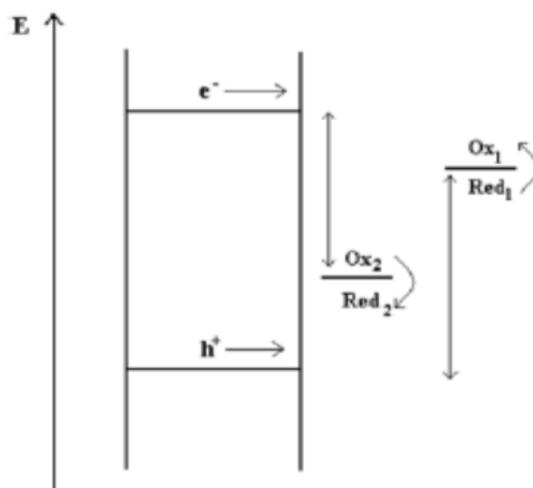
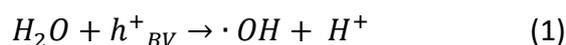


Figura 5. Procesos redox en la interfaz de un semiconductor – electrolito bajo iluminación (Domènech, Jardim y Litter, 2001).

En la Figura 5 se hace referencia al proceso de transferencia electrónica debida a la diferencia energética entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies las cuales han sido absorbidas.

Como se puede observar en el gráfico los electrones de la banda de conducción son aquellos que originan el proceso de reducción mientras que los electrones pares - hueco dan lugar al proceso de oxidación.

Los electrones pares – hueco una vez migran a la superficie allí reaccionan con las especies absorbidas, generando radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y/u otros radicales, como se muestran en las siguientes reacciones.



La efectividad de la fotocatalisis heterogénea depende básicamente de dos factores, el primero y el más determinante es la alta probabilidad de la recombinación electrón – hueco como se ha mencionado anteriormente, así como la posible generación de reacciones inversas, ya que tienen lugar en el mismo medio, teniendo en cuenta que su principal desventaja es la baja eficiencia que presenta en un espectro de luz visible (Domínguez, S.,2012).

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para procesos los cuales requieren una mayor especificidad para actuar como catalizadores, la eficiencia de estos queda determinada básicamente por la energía que existe entre la banda de valencia y la de conducción, también denominado “band gap”.

Los semiconductores mas usuales suelen presentar un “band gap” entre (+1 a +3,5 V) en bandas oxidantes y entre (+0,5 a -1,5 V) en bandas reductoras (Blesa y Sánchez, 2004).

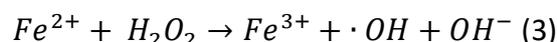
Según (Domínguez, 2012), el nivel del potencial de cada banda localiza la energía de ambos portadores de energía en la interfase entre el electrolito y el semiconductor, dependiendo de la naturaleza del material y del sistema en equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico, una especie adsorbida puede ser fotocatalíticamente reducida por los electrones de la banda de conducción si tiene un potencial redox más positivo que el nivel del potencial de dicha banda. Y puede ser oxidada por los huecos de la banda de valencia si tiene un potencial más negativo que el nivel de potencial de esta banda

1.5.3 Fotocatálisis homogénea con Fe₃O₄/0,5% ácido húmico.

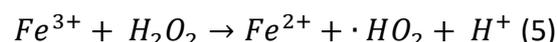
Basándose en (Malato et al., 2009) la técnica Foto-Fenton es una TAO fotoquímica utilizada cada vez con más frecuencia ya que ha mostrado ser un proceso muy eficiente, debido a que los ferro-hidroxilos solubles y los complejos orgánicos ácidos de hierro, no sólo absorben la radiación ultravioleta sino parte del espectro visible.

Según (Chen et al., 2009; Abbas et al., 2008), la tecnología Foto-Fenton es usualmente utilizada cuando se requiere una alta reducción de Demanda Química de Oxígeno. En este proceso el reactivo de Fe(II) se oxida a Fe(III) descomponiendo el peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo (Ec. 3), el empleo de la radiación UV-Vis incrementa el poder de oxidación principalmente por la foto-reducción de Fe(III) a Fe(II) la cual produce más radicales hidroxilo (Ec. 3) y de esta forma se establece un ciclo en el reactivo de Fenton y se producen los radicales hidroxilo para la oxidación de compuestos orgánicos (Ec. 5); adicionalmente es posible usar la radiación solar, lo que eliminaría el costo de la radiación UV.

En el proceso de Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂), la generación de radicales hidroxilos y la degradación del contaminante se describieron en las ecuaciones (3) y (4):



De acuerdo con Ec.(3), Fe²⁺ ha sido oxidada a Fe³⁺ y después regenerada mediante la reducción de Fe³⁺ por H₂O₂ (Ec.(5)).



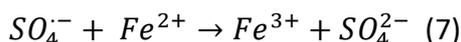
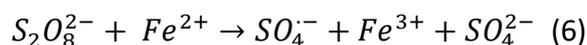
Sin embargo, la velocidad de reacción de la Ec. (5) fue mucho más lento que eso de la Ec. (3), el Fe²⁺ se consumió rápidamente, pero se regeneró lentamente. La reacción de Fenton se ralentizó debido a la baja concentración de Fe²⁺. Se informó que el Fe²⁺ en la superficie de Fe₃O₄ también es responsable del inicio de la reacción de tipo Fenton. Por lo tanto, la rápida generación de Fe²⁺ aceleraría el consumo de H₂O₂.

El reactivo (H_2O_2/ Fe^{2+}) tiene ciertas limitaciones, como la formación de residuos de lodo, que requieren un pH bajo ($pH < 3.0$), la utilización ineficaz de los radicales hidroxilos ($\cdot OH$) generados rápidamente y la eliminación limitada de carbono orgánico.

Una alternativa bastante eficiente es el empleo del radical sulfato ($SO_4^{\cdot -}$), ya que presenta un potencial redox en comparación con ($\cdot OH$), (2.5 – 3.1 v) respectivamente (1.8 – 2.7 v).

El empleo del radical sulfato se debe a una serie de ventajas sobre el radical hidroxilo, destacando como principal el tiempo de vida media del radical, el cual es mucho mayor que el del radical ($\cdot OH$), debido a su preferencia para la transferencia electrónica.

Generalmente, es producido a partir de oxidantes como podría ser el Persulfato (PS, $S_2O_8^{2-}$) y peroximonosulfato (PM, HSO_3^-). Sin embargo, entre estos metales de transición, los iones ferrosos son los más preferibles y se aplican ampliamente como activadores de PS, ya que los otros son tóxicos. El mecanismo de activación de PS por Fe^{2+} puede ilustrarse como sigue:



La cinética de la reacción esta directamente influenciada por una serie de parámetros físicos:

1. Catalizador.

De acuerdo con (Domínguez, 2012), un área superficial elevada, una distribución de tamaño de partícula uniforme, la forma esférica de las partículas y la ausencia de porosidad interna son, generalmente, características ventajosas para un fotocatalizador. La forma cristalina del catalizador también repercute en la eficiencia del proceso fotocatalítico, resultando con mejores propiedades fotocatalíticas la anatasa, puesto que tiene una mayor capacidad de fotoadsorción por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y una baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón.

Según (Garriga, 2007), generalmente la degradación fotocatalítica aumenta al hacerlo la concentración de catalizador, debido a la presencia de mayor área superficial disponible para la adsorción y degradación. Sin embargo, a partir de cierta concentración el exceso de catalizador provoca un efecto pantalla y enmascara parte de la superficie de las partículas, reduciéndose el paso de la radiación. Además se ha indicado que altas concentraciones de catalizador favorecen ciertas reacciones de desactivación

2. Temperatura y pH.

La temperatura no es un factor crucial en lo que a la velocidad de la reacción fotocatalítica respecta, sin embargo, el pH si que es un condicionante ya que como se

ha observado en el análisis de los resultados obtenidos en las reacciones fotocatalíticas hay cierta variación en función de las especies oxidativas empleadas y el pH al que se lleve a cabo la degradación del bisfenol A (BPA), ya que el pH afecta principalmente al tamaño de las partículas y la carga superficial.

3. Concentración inicial del contaminante.

Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (Ec. 8) donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente con la fracción de superficie cubierta por el sustrato (Blesa y Sánchez, 2004).

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{inicial} = -\frac{K \times K_{ads} \times C}{1 + K_{ads} \times C}$$

Siendo K_{ads} = Coeficiente de adsorción (L/mg), K = Constante cinética (mg/L·min) y C = concentración de BPA (mg/L).

Los valores de las constantes vienen directamente influenciados por las condiciones de trabajo en las que se realice el proceso de fotocátalisis homogénea, pH, temperatura, catalizador, intensidad de irradiación (Garcés, Mejía y Santamaría, 2004).

La cinética de la reacción disminuye a medida que la concentración inicial del BPA es mayor, ya que el medio se satura debido a que proporcionalmente aumenta la adsorción.

4. Longitud de onda de la lámpara e intensidad de la luz.

La velocidad de la reacción viene determinada por el rango de radiación, sin embargo, según (Blesa y Sánchez, 2004) la proporcionalidad de esta no es la misma cuando de intensidades grandes se trata.

La profundidad de penetración de los fotones dentro de la partícula de magnetita se ve reducida de manera proporcional a media que la longitud de onda empleada es más corta ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con mas fuerza.

De acuerdo con (Garriga, 2007), lo que se traduce de manera que a medida que las longitudes de onda empleadas sean mas cortas generaran mas pares electrón – hueco mas cerca de la superficie siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada.

2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

El principal objetivo de este proyecto es el análisis del ciclo de vida del bisfenol A para poder analizar con profundidad las categorías de impacto que tiene sobre el medio ambiente, mediante un estudio exhaustivo construido a partir de una base de datos (Simapro).

Los principales objetivos específicos son:

- La síntesis de nanopartículas híbridas de Fe_3O_4 cubiertas con ácido húmico (AH) 0,5%, también conocidas como magnetita, dirigiendo la degradación del contaminante, en este caso el bisfenol A, hacia una mayor efectividad.
- Para ello, se han realizado pruebas de degradación del bisfenol A en presencia de las nanopartículas híbridas ($\text{Fe}_3\text{O}_4/0,5\%$ AH) con luz ultravioleta A (UVA) y con peróxido de hidrógeno como especie oxidativa (H_2O_2) para distintos pH.
- En adición, se han realizado pruebas de degradación del bisfenol A en presencia de las nanopartículas híbridas ($\text{Fe}_3\text{O}_4/0,5\%$ AH) con luz ultravioleta A (UVA) y con persulfato como especie oxidativa ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) para distintos pH.
- Finalmente, a través de los objetivos específicos anteriormente desarrollados se concluye el proyecto mediante el análisis del ciclo de vida del bisfenol A (ACV) en función de los resultados obtenidos.

3. METODOLOGÍA DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 recubiertas de ácido húmico 0,5%.

Se procede al montaje del instrumento, el cual se utilizará para la síntesis de la magnetita.

El conjunto consta de un agitador mecánico con una varilla de vidrio, un flujo de hidrógeno, un termómetro para controlar la temperatura, un calentador para llevar a cabo la evaporación del contenido y un balón de destilación, donde se llevará a cabo la síntesis.

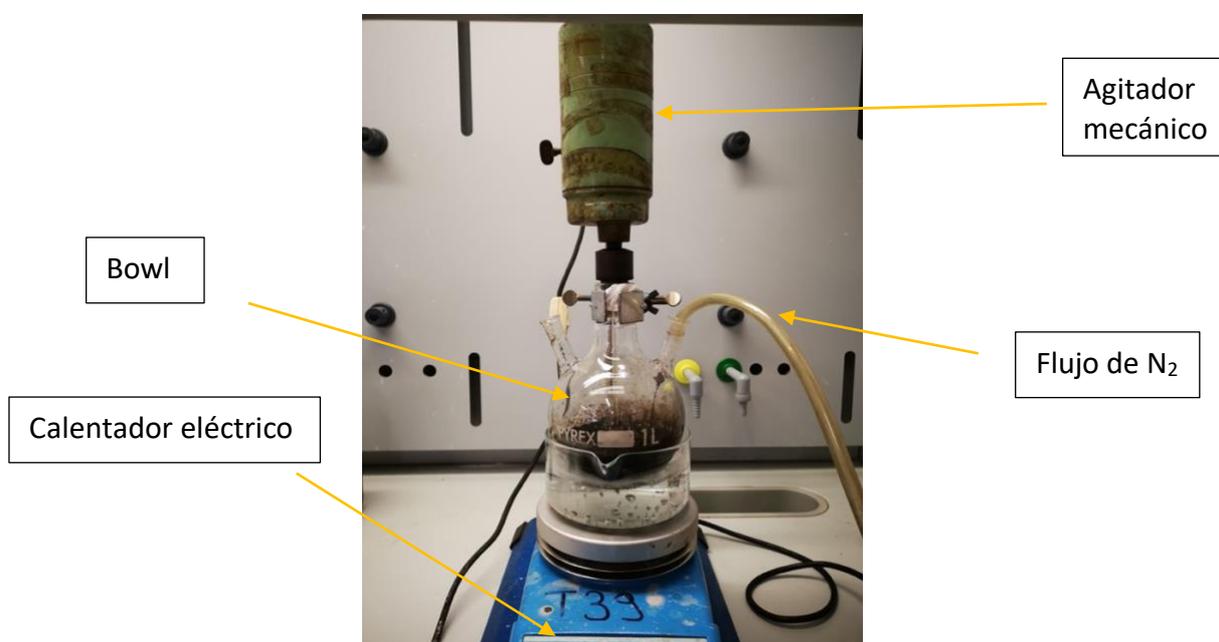


Figura 6. Sistema utilizado para la síntesis de la magnetita.

El catalizador ($\text{Fe}_3\text{O}_4/0,5\%$ ácido húmico) fue sintetizado por un método de coprecipitación en el cual se llevaron a cabo los siguientes pasos:

- Inicialmente se preparó la disolución de FeCl_3 (100 mL), para la cual se han pesado 18,5 gramos de FeCl_3 .
- Preparación de la segunda sal, FeSO_4 para la cual se utilizaron 4,17 gramos.
- Elaboración de la disolución 0,5 % de ácido húmico (250 mg hasta 50 mL con agua destilada ($\text{H}_2\text{O}_\infty$)).
- A continuación, se introdujeron 70 mL de H_2O para que hirviese durante treinta minutos.

- Una vez alcanzada la temperatura de 70°C (23') se añadieron 35 mL de la disolución de la primera sal (FeCl_3) y 4,17 gr. de FeSO_4 .
- Se esperó a que la temperatura de la solución alcanzase los 90°C para añadir 10 mL de amonía (NH_4OH 25%) hasta un pH de 11, acto seguido el ácido húmico preparado anterior y rápidamente la NaOH (1M) junto con aproximadamente 10 mL de $\text{H}_2\text{O}_\infty$.
- Durante treinta minutos se efectuó la agitación mecánica de la disolución con un flujo de hidrógeno simultáneamente para conseguir que fuese lo mas homogénea posible, y una vez transcurridos treinta minutos, se sacó del baño y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante aproximadamente una hora y media.
- A continuación, se virtió el contenido del matraz de destilación, y se procedió al proceso de separación tres veces mediante centrifugación, a 3000 rpm cada diez minutos.

La deposición de material resultante de la centrifugación fue separada de cualquier fluido, y esta misma pasó a centrifugarse de nuevo con agua cinco veces para obtener la magnetita sintetizada lo mas limpia posible.



Figura 7. Equipo de centrifugado ALC PK131R.

El equipo de centrifugado fue empleado en la separación del catalizador sintetizado después del proceso de enfriamiento una vez transcurrida la reacción de homogeneización en el Bowl.

El proceso llevado a cabo consta de tres centrifugaciones de diez minutos cada una, a 3000 rpm para poder extraer la fase líquida restante presente en la disolución de la síntesis del catalizador.

Posteriormente se realizaron otras tres centrifugaciones a 5000 rpm, de diez minutos cada una, pero con el fin de limpiar el catalizador restante con agua destilada.

Una de las características más importantes de este instrumento es la capacidad de refrigeración que tiene, lo que nos permitía trabajar a una temperatura requerida por el proceso, en este caso fue a la temperatura del "cooling up", es decir temperatura ambiente (25°C).

Finalmente, el material obtenido fue introducido en un horno de vacío de nitrógeno, dejando transcurrir 17 horas aproximadamente a unos 80°C. Transcurrido este tiempo, el siguiente paso fue la homogenización del material y su posterior pesaje. (2,4921 gr.)



Figura 8. Horno de vacío Lenton YL3216 CC.

El Lenton termal desing – YL3216 CC fue empleado en el proceso de secado al vacío del catalizador (Fe_3O_4 / 0,5 % ácido húmico) una vez centrifugado.

El trascurso del tiempo de secado fue de quince horas a 150°C con un flujo de N_2 constante.

Las características del flujo de nitrógeno son las siguientes:

Horno de vacío de nitrógeno N_2 de gas de la cámara de prueba de la cámara de vacío desgaseado es utilizado en la industria como cámara de vacío.

Horno de vacío de nitrógeno N_2 de gas de la cámara de prueba de cámara de vacío de desgaseación de características:

1. Controlador de temperatura.
2. Tiempo de esterilización rápido.
3. La convección de aire forzado.
4. Para automática cuando se alcanza la temperatura deseada.
5. Ajuste a la entrada y salida del horno de la temperatura y control de distribución del flujo de nitrógeno (N_2).



Figura 9. Matraz de destilación con la magnetita sintetizada junto con la magnetita extraída en una probeta de plástico.

3.2 Elaboración de las disoluciones.

El proceso de degradación parte de dos disoluciones:

- La disolución madre de bisfenol A, la cual tiene una concentración 0,4 mmol para un volumen de 100 mL, se introducirá en un baño de ultrasonido durante noventa minutos para lograr la mayor homogeneidad posible de la disolución. **Anexo 1.**
- La disolución de H_2SO_4 , tiene una concentración de 5×10^{-2} M para un volumen de 25 mL. **Anexo 2.**
- La disolución a partir de la cual se llevará a cabo el experimento de degradación con radiación UVA en presencia de distintos catalizadores y en distintos niveles de pH.



Figura 10. pH – Metro de solución Bluelab.

El pH-Metro de solución Bluelab mide el valor del pH en una solución. Este medidor de ph (ph-metro) de gran calidad incluye el electrodo de pH de doble junta.

Ha sido empleado para cada uno de los procesos de fotodegradación ya que el principal objetivo de este proyecto se basa en la capacidad de degradación que tiene el catalizador sintetizado (Fe_3O_4 / 0,5% ácido húmico) en función del medio en el que se encuentre.

Elaboración de la disolución de persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$):

- Para la segunda parte del experimento se utilizó un catalizador distinto al peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para el cual se elaboró una disolución con aproximadamente la misma concentración que el catalizador utilizado anteriormente H_2O_2 , el cual tenía una concentración de $9,37 \times 10^{-2}$ M.
- La concentración de la disolución del persulfato sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) empleada para el experimento es de 0,1 M. **Anexo 4.**

3.3 Proceso de fotodegradación del BPA mediante radiación UV-A en presencia peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y persulfato ($Na_2S_2O_8$) para distintos pH.



Figura 11. Lámpara de radiación UVA, Phillips Actinic BL TL – D15W.

La lámpara de radiación UVA empleada en el proyecto es Actinic BL TL-D 15W (Phillips, Eindhoven, Nederland).

La región espectral se extiende desde 340 a 410 nm, con un máximo centrado en 370 nm y una banda estrecha centrada en 435 nm.

La irradiación UV integrada en las células en longitudes de onda del rango de 290–400 nm fue de $35 \pm 1 \text{ Wm}^{-2}$ (los espectros de emisión de las lámparas y la irradiancia incidente se registraron con un radiómetro de espectro calibrado, espectrofotómetro Ocean Optics SD2000 CCD, equipado con fibra óptica y corrector de coseno CC-3-UV-T).

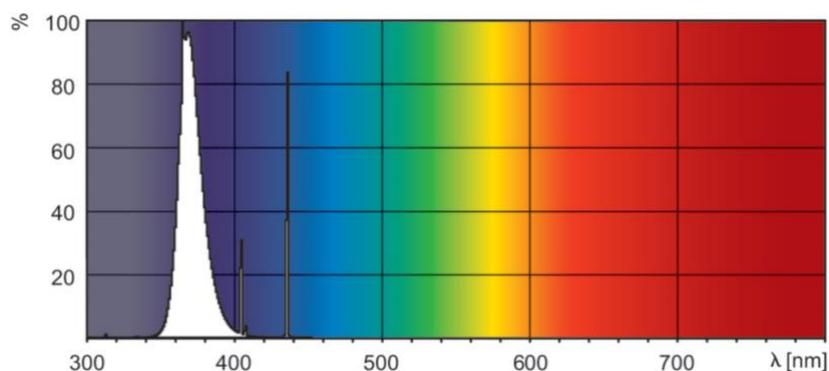


Figura 12. Región espectral Actinic BL TL-D 15W Phillips.

pH 3

El siguiente proceso de fotodegradación se inicia partiendo de las disoluciones anteriormente mencionadas, la cual consta de los siguientes porcentajes:

- 20 μM de bisfenol A, lo cual corresponde con 2,5 mL de la disolución 0.4 mmol.
- 500 μL de la disolución de H_2SO_4 (0.05M).

- 100 mg/L de catalizador Fe_3O_4 / 0.5 ácido húmico lo cual corresponde con 0,0052 gramos.

Dicha disolución de 50 mL se introduce en un baño de ultrasonido durante veinte minutos. Trascurrido este tiempo, se lleva a cabo el proceso de degradación mediante UV-A en presencia de la especie oxidante, la cual podría ser (H_2O_2) o bien ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), solamente difieren en la cantidad de esa especie oxidante que se introduce para el proceso de fotodegradación, ya que la concentración es parcialmente similar como se mencionó anteriormente.



Figura 13. Baño de ultrasonido, Branson YL132.

Los CPXH baño digital de modelos de calefacción, control digital completa con capacidades programables y tecnología de auto-adaptativo.

El equipo de ultrasonido se empleo tanto en la homogeneización de cada una de las disoluciones preparadas, como en la limpieza del material del laboratorio ya que este dispositivo facilitaba una serie de ventajas y características técnicas tales como la temperatura del baño y la potencia del ultrasonido, lo cual facilitaba los procesos de disolución y limpieza.

El proceso efectuado consta de los siguientes pasos:

- Inicialmente se introduce el contenido del matraz de disolución una vez transcurridos los veinte minutos en el baño de ultrasonido, en un recipiente de cincuenta mililitros.
- A continuación, se añaden 200 μL de MeOH junto con 3 mL de la disolución (*Stock Solution 2*) a partir de la cual se realizará el experimento.
- Una vez mezclados ambos volúmenes, se procede al proceso de filtración mediante un filtro de membrana hidrofílica, para disolventes polares y no polares, especialmente adecuado para mezclas acuosas y con disolventes orgánicos.
 - (PET 45-25; Poro \varnothing μm : 0,45; Filtro \varnothing μm : 25)
- Posteriormente añadimos 535 μL de H_2O_2 , dando comienzo al proceso de degradación, o en su defecto los 500 μL en el caso del persulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

- Para cada una de las muestras llevadas a cabo, la mezcla de los 200 μL junto con los 3 mL de disolución, se realiza el proceso de filtración y es introducido en un viral de 1 mL, para su posterior análisis en el HPLC.

| TIEMPO (<i>minutos</i>) | MID BOTTLE | VIRAL |
|---------------------------|--|-------------------------------|
| - T_0 | - 3mL Stock solution 2 + 200 μL MeOH | - 1 mL Disolución filtrada |
| - T_{10} | - 3mL Stock solution 2 + 200 μL MeOH | - 1 mL Disolución filtrada |
| - T_{20} | - 3mL Stock solution 2 + 200 μL MeOH | - 1 mL Disolución filtrada |
| - T_{30} | - 3mL Stock solution 2 + 200 μL MeOH | - 1 mL Disolución filtrada |
| - T_{60} | - 3mL Stock solution 2 + 200 μL MeOH | - 1 mL Disolución filtrada |
| - T_{120} | - 3mL Stock solution 2 + 200 μL MeOH | - 1 mL Disolución filtrada |
| - T_{180} | - 3mL Stock solution 2 + 200 μL MeOH | - 1 mL Disolución filtrada |

Tabla 2. Toma de muestras para el análisis de la fotodegradación del BPA para pHi 3, pHi 4 y pHi 6. (H_2O_2) y ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

La *Tabla 2* hace referencia al periodo de toma de muestras, partiendo de un tiempo cero y llegando hasta 3 horas en los intervalos de tiempos mostrados en la *Tabla 2*.

pH 4

En este caso, el proceso de fotodegradación consta de los siguientes porcentajes:

- 20 μM de bisfenol A, lo cual corresponde con 2,5 mL de la disolución 0.4 mmol.
- 50 μL de la disolución de H_2SO_4 (0.05M).
- 100 mg/L de catalizador Fe_3O_4 / 0.5 ácido húmico lo cual corresponde con 0,0052 gramos.

pH 6

El proceso de fotodegradación consta en este caso de los siguientes porcentajes:

- 20 μM de bisfenol A, lo cual corresponde con 2,5 mL de la disolución 0.4 mmol.
- Nueva disolución de H_2SO_4 (5×10^{-4} M).
- 50 μL de la disolución de H_2SO_4 (5×10^{-4} M). **Anexo 5.**
- 100 mg/L de catalizador Fe_3O_4 / 0.5 ácido húmico, que se corresponden con 0,0052 gramos.

3.4 Análisis de la muestra mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

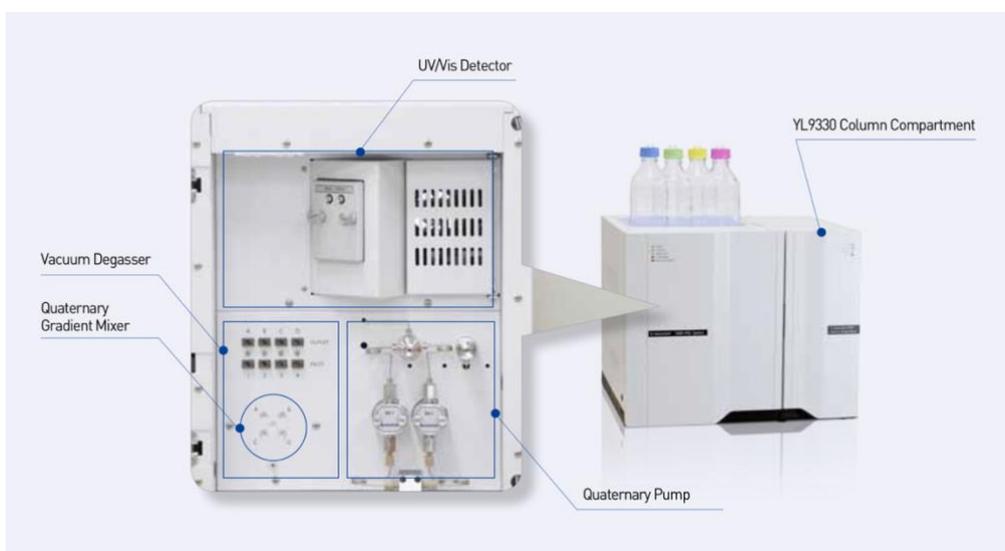


Figura 14. Esquema de instrumentación de un HPLC YL9150 Autosampler.

La cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) es una forma de cromatografía en columna que bombea una mezcla de muestra o analito en un disolvente (conocido como fase móvil) a alta presión a través de una columna con material de empaque cromatográfico (fase estacionaria).

La muestra es transportada por una corriente de gas portador en movimiento de helio o nitrógeno. La cromatografía líquida de alto rendimiento tiene la capacidad de separar e identificar compuestos que están presentes en cualquier muestra que pueda disolverse en un líquido en concentraciones mínimas de partes por billón.

Debido a esta versatilidad, la HPLC se utiliza en una variedad de aplicaciones industriales y científicas, tales como productos farmacéuticos, ambientales, forenses y químicos.

El tiempo de retención de la muestra variará dependiendo de la interacción entre la fase estacionaria, las moléculas que se analizan y el solvente o solventes utilizados. A medida

que la muestra pasa a través de la columna, interactúa entre las dos fases a una velocidad diferente, principalmente debido a las diferentes polaridades en los analitos.

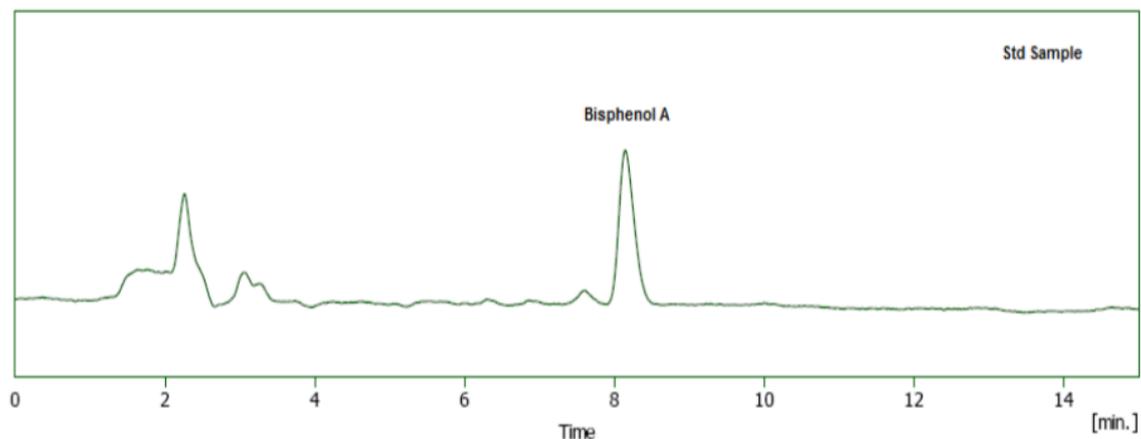


Figura 15. Análisis cromatográfico para una muestra estándar de BPA mediante la técnica HPLC

Esta figura representa el análisis cromatográfico llevado a cabo en el experimento para las disoluciones estándar.

Como información adicional, cabe destacar la importancia del proceso de purga, el cual es llevado a cabo tanto en el proceso de encendido como en el de apagado para evitar fallos en el análisis de las muestras.

Consiste en la apertura de una de sus válvulas para evitar que la presión aumente en el proceso de purga y poder así eliminar las burbujas presentes en los canales que conectan los disolventes con el instrumento.

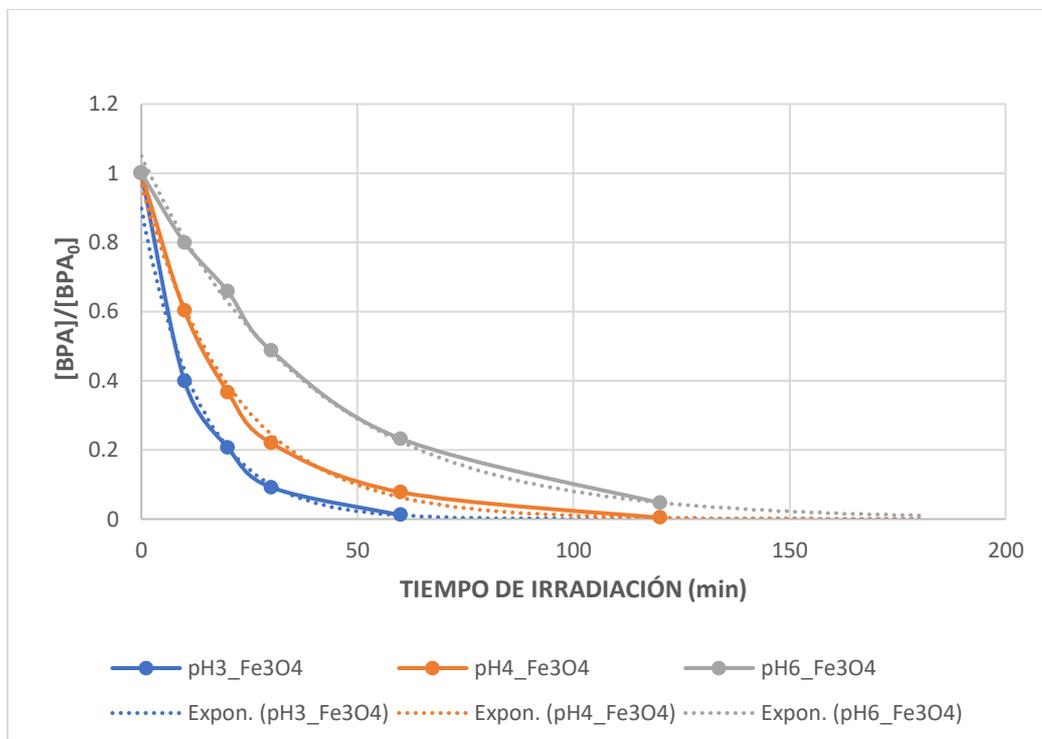
Una vez realizado dicho proceso de purga, se establecen las cantidades de los disolventes en nuestro caso A y B con las cuales queremos trabajar, empezando por un 100 % de A y reduciendo a medida que vamos aumentando el porcentaje de B, logrando finalmente que aumenten los porcentajes de los disolventes A y B (35% - A y 65% - B) junto con la presión requerida (74,85 Pa).

Las condiciones analíticas del instrumento empleado son las siguientes:

- Disolventes empleados (A – 35% y B – 65%)
 - o Siendo A (METANOL)
 - o SIENDO B (AGUA)
- Flujo de 1 mL/min.
- Volumen de inyección: 0,05 mL.
- Altura de la columna: 50,00 mm.
- Horno de la columna: 35º C.
- Columna: C18 (4.6*250mm, 5µm)
- Tiempo de muestreo: 14 minutos.
- Presión de operación – trabajo: 74,85 Pa

4. DATOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS OBTENIDOS

4.1 Análisis de los resultados obtenidos para el proceso de fotodegradación mediante UV-A para distintos pH en presencia de H₂O₂.



Gráfica 2. Comparación del proceso de fotodegradación UVA para distintos pH en presencia de H₂O₂.

La influencia del pH en la degradación del BPA se exploró ajustando el pH de la solución a 3, 4 y 6. La *Gráfica 5* describe la desaparición del BPA a diferentes niveles de pH en presencia de Fe₃O₄ cubierto con ácido húmico y H₂O₂ 9.37 x10⁻² M.

La eficiencia de eliminación de bisfenol A disminuyó al aumentar el pH, y el valor k (constante cinética) correspondiente a pH 3, 4 y 6 fue de 0.076, 0.046 y 0.025 min⁻¹, respectivamente.

Aunque la tasa de degradación del BPA fue baja en solución ligeramente ácido – neutro, el 100 % del BPA se eliminó a pH 3, pH 4 y pH 6 al final del período de reacción, respectivamente.

En la *Gráfica 2* se puede observar que a medida que el pH desciende (conforme el pH va adquiriendo un carácter ácido), la descomposición del BPA catalizada por H₂O₂ es más eficiente.

Siendo la concentración inicial de BPA constante y la relación directa entre la eficiencia del proceso de degradación al efecto del pH, se podría decir que un medio con pH3 y pH4 (moderadamente ácidos) favorece la generación de especies oxidativas (OH•), lo cual acelera la degradación del BPA a media que el pH adquiere un comportamiento más ácido.

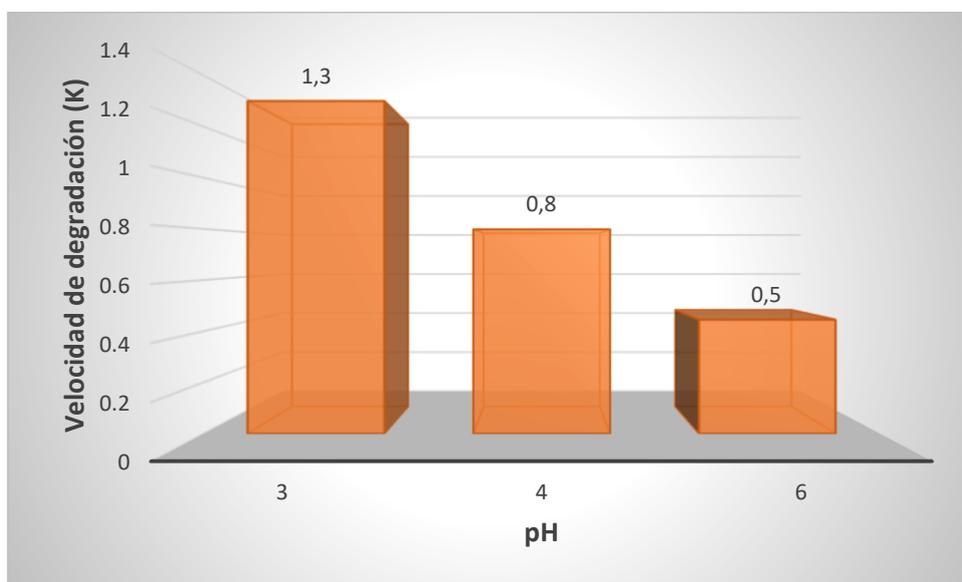
Se debe a que la generación de radicales hidroxilo se ve favorecida a un pH de carácter ácido, por lo que la Ec.(3) Ec.(4) y Ec.(5) son las que definen el proceso de generación de radicales hidroxilo y su vez la degradación del contaminante, en este caso el BPA.

Sin embargo, la velocidad de reacción de la Ec. (5) fue mucho más lento que eso de la Ec. (3), el Fe²⁺ se consumió rápidamente, pero se regeneró lentamente.

La reacción de Fenton se ralentizó debido a la baja concentración de Fe²⁺. El Fe²⁺ en la superficie de Fe₃O₄ también es responsable del inicio de la reacción de tipo Fenton. Por lo tanto, la rápida generación de Fe²⁺ + aceleraría el consumo de H₂O₂ y la degradación del BPA.

Según Scott et, el complejo Fe (II) - ácido húmico reaccionaría más rápidamente con H₂O₂ que con Fe (II), lo que también contribuyó a la rápida tasa de degradación de las sustancias objetivo y al alto rendimiento de •OH en el sistema de Fe₃O₄ / ácido húmico - H₂O₂.

Para la evaluación de la fotodegradación del BPA se ha elaborado la siguiente gráfica, la cual representa la tasa de degradación del BPA.



Gráfica 3. Comparación del proceso de fotodegradación UVA para distintos pH en presencia de H₂O₂.

$$\text{Velocidad de degradación} = K \times [BPA]_t$$

Siendo K la constante de ajuste exponencial y [BPA]_t la concentración de

BPA para un instante de tiempo determinado.

| Velocidad de degradación (K) | | C * K |
|------------------------------|-------|------------|
| pH3 | 0,076 | 1,29971448 |
| pH4 | 0,046 | 0,79812472 |
| pH6 | 0,025 | 0,44535104 |

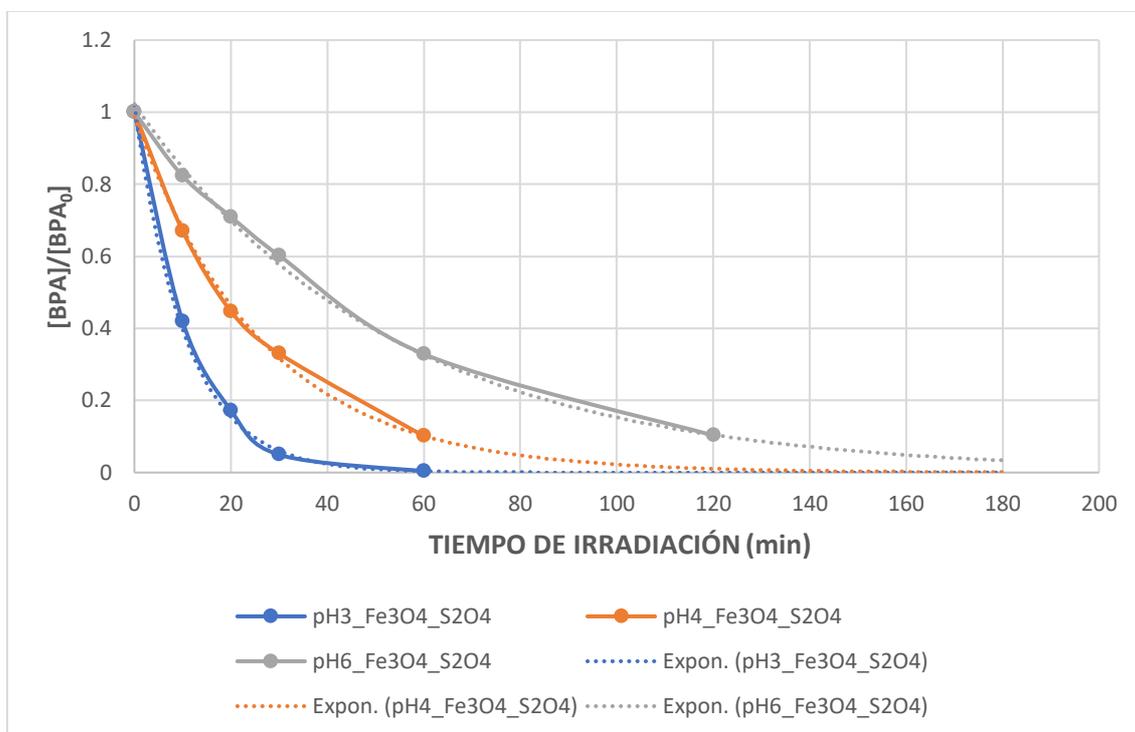
Tabla 2. Cálculo de la velocidad de degradación en presencia de H₂O₂ para distintos pH.

La velocidad de una reacción se puede definir como la variación de la concentración de cualquier reactivo o producto en función del tiempo.

Lo que se transcribe a la relación empírica entre velocidad y concentración de cualquier reactivo en cualquier instante de tiempo.

Por consiguiente, se deduce que a medida que el pH se va neutralizando la velocidad de degradación disminuye la velocidad de degradación del componente BPA presente en la disolución.

4.2 Análisis de los resultados obtenidos para el proceso de fotodegradación mediante UV-A para distintos pH en presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.



Gráfica 4. Comparación del proceso de fotodegradación UVA para distintos pH en presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

En la Gráfica 4. se puede observar como a medida que el pH va disminuyendo, es decir conforme el pH va adquiriendo un carácter ácido, la descomposición del BPA catalizada por $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ logra una mayor eficiencia.

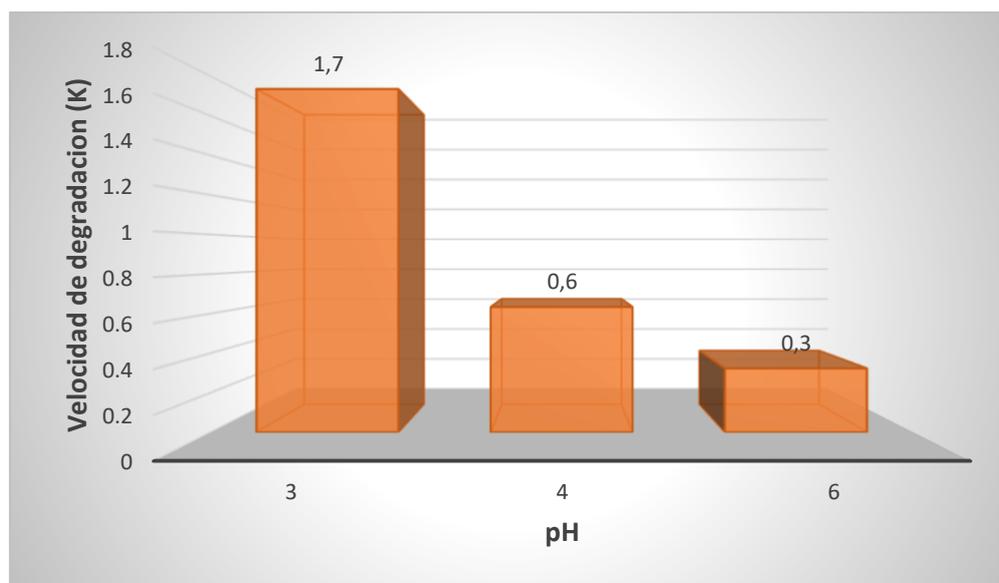
El efecto del pH se muestra en la Gráfica 4 siendo la concentración inicial de BPA constante, la eficiencia del proceso de degradación viene ligada al efecto del pH, se podría decir que en un pH ligeramente ácido como sería el pH 3 y pH 4 (moderadamente ácido) se favorece la generación de especies oxidativa en el sistema UV / S_2O_8^- .

El pH cae a un valor ácido debido a la formación de protones (H^+) y SO_4^{2-} . Sin embargo, en el experimento, la caída del pH fue insignificante debido a El efecto de tamponamiento del pH. La eficiencia de degradación de BPA por UV / SO_4^{2-} aumentó en el siguiente orden: pH neutro ($\text{pH}_i = 3$) < pH ácido ($\text{pH}_i = 4$) < pH básico ($\text{pH}_i = 6$).

La mayor eficiencia en el pH ácido se atribuye mayormente a la rápida disociación de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a SO_4^{2-} .

El sistema UV / $S_2O_8^{2-}$ no siempre tiene el mismo comportamiento. Un estudio previo de Lau et al, informó que la eficiencia de degradación de hidroxianisol butilado (BHA) por UV / S – aumenta con el aumento en el inicial pH (pHi = 3 – 12). Se infiere que el efecto del pH en el proceso UV / $S_2O_8^{2-}$ no es constante sino que varía según los contaminantes presentes.

Para la evaluación de la fotodegradación del BPA se ha elaborado una gráfica, la cual representa la tasa de degradación del BPA.



Gráfica 5. Comparación del proceso de fotodegradación UVA para distintos pH en presencia de $Na_2S_2O_8$.

$$\text{Velocidad de degradación} = K \times [BPA]_t$$

Siendo K la constante de ajuste exponencial y siendo $[BPA]_t$ la concentración de BPA para un instante de tiempo determinado.

| Velocidad de degradación (K) | de | C * K |
|------------------------------|-------|------------|
| pH3 | 0,076 | 1,29971448 |
| pH4 | 0,046 | 0,79812472 |
| pH6 | 0,025 | 0,44535104 |

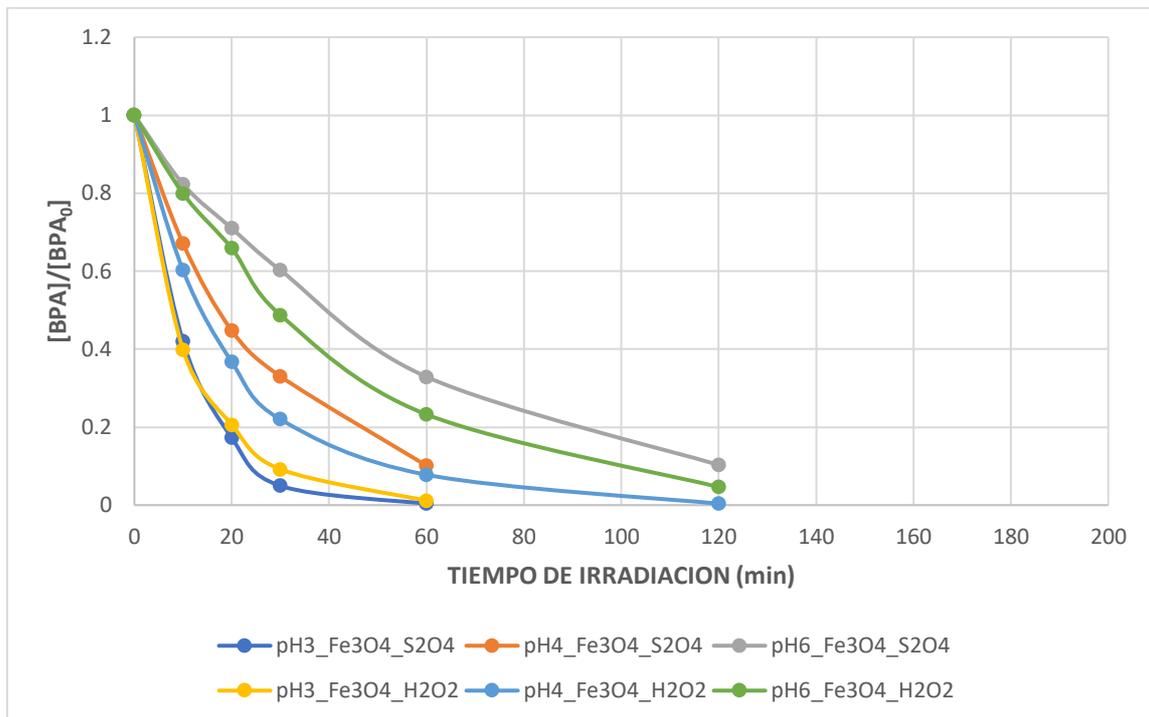
Tabla 3. Cálculo de la velocidad de degradación en presencia de $Na_2S_2O_8$ para distintos pH.

La velocidad de una reacción se puede definir como la variación de la concentración de cualquier reactivo o producto en función del tiempo.

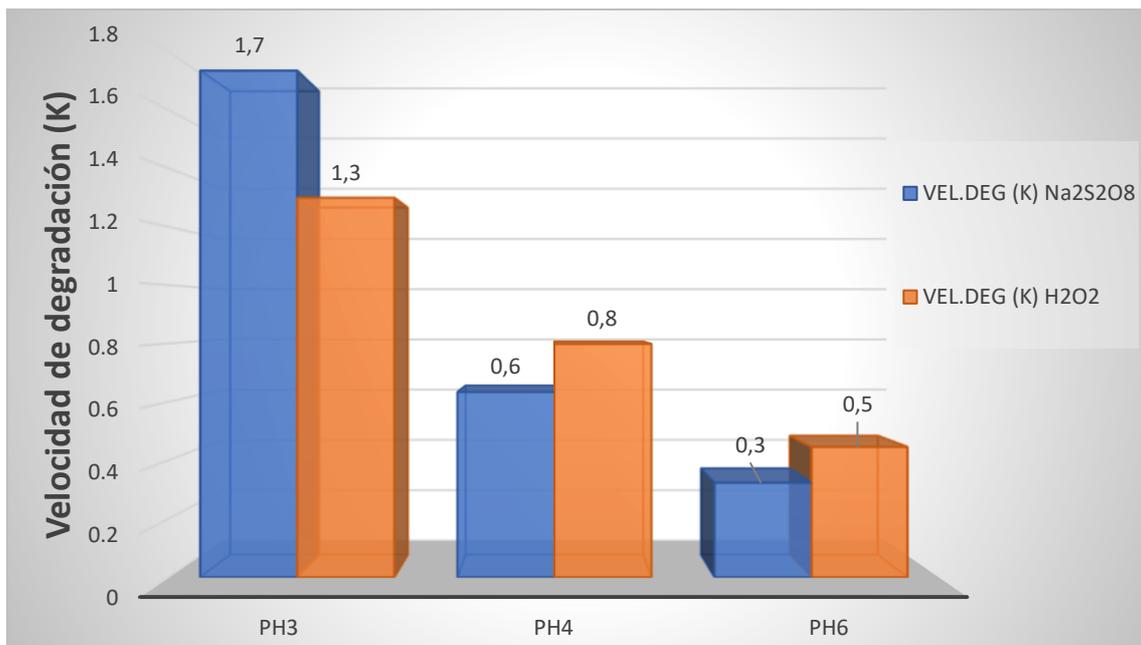
Lo que se transcribe a la relación empírica entre velocidad y concentración de cualquier reactivo en cualquier instante de tiempo.

Por lo que se deduce que a medida que el pH se va neutralizando la velocidad de degradación va tardando mas en degradar el componente BPA en la disolución.

4.3 Comparación de los resultados obtenidos en la fotodegradación para ambos sistemas UVA/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y UVA/ H_2O_2 .



Gráfica 5. Comparación del proceso de fotodegradación UVA para distintos pH en presencia de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ vs H_2O_2 .



Gráfica 6. Comparación de la velocidad de degradación del BPA mediante UVA para distintos pH en presencia de Na₂S₂O₈ vs H₂O₂.

Las eficiencias de degradación de BPA por UV / S₂O₈²⁻ y UV / H₂O₂ se muestran en la Gráfica 5. El proceso UV / S₂O₈²⁻ fue un proceso más efectivo que el proceso UV / H₂O₂ para pH 3 y para el pH 4 pero no para el pH 6 como se puede observar en la Gráfica 5 y la Gráfica 6.

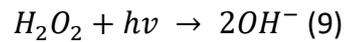
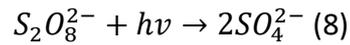
Cuando se agregó S₂O₈²⁻ o H₂O₂ en concentraciones similares, 1 x 10⁻³ y 9,37 x 10⁻² M el porcentaje de degradación de BPA en diez minutos por UV / S₂O₈²⁻ y UV / H₂O₂ fueron del 59,09% y 60,20%, respectivamente.

Como se puede apreciar en la Gráfica 15 a los sesenta minutos, las eficiencias de degradación del BPA por medio del sistema y para un pH 4 UV / S₂O₈²⁻ y UV / H₂O₂ fueron 89,87% y 92,21%, respectivamente.

Sin embargo para el caso del sistema UV / S₂O₈²⁻ y UV / H₂O₂ en un medio ligeramente ácido – neutro, es decir pH 6, una vez transcurridos ciento veinte minutos la degradación del BPA fue del 89,69% y de un 95,34% respectivamente.

Haciendo referencia a las constantes cinéticas expresadas en la Tabla 3 y la Tabla 2, se concluye con una mayor efectividad en la degradación del BPA al sistema UV / H₂O₂.

Se concluye con que la velocidad de degradación del sistema UV / S₂O₈²⁻ es más lenta que el sistema UV / H₂O₂. En el momento en el comienza la fotodegradación se generan dos radicales sulfato SO₄²⁻ para el sistema UV / S₂O₈²⁻ y dos radicales hidroxilo (-OH) para el sistema UV / H₂O₂, sin embargo la producción de los radicales sulfato es menor que la generación de los radicales hidroxilo (8) y (9).



En este experimento la mayor eficacia en la degradación del BPA es adquirida por el sistema UV / H₂O₂, la diferencia entre ambos sistemas es minúscula por lo que concretamos como el sistema UV / S₂O₈²⁻ como una buena alternativa posible para el proceso de degradación de un contaminante mediante un proceso de fotocatalisis homogénea.

4.4 Efectos de la adición de metanol a la solución.

El principal objetivo con el que se ha añadido metanol a nuestra disolución es debido a que los alcoholes como el metanol, los cuales poseen grupos α - hidrogenados son buenos depuradores tanto para los radicales (\cdot OH) como para los radicales (SO₄^{·-}). El metanol reacciona de la misma manera ante los radicales hidroxilos como también lo hace para los radicales anión sulfato.

El rango de su constante biomolecular esta comprendido entre (1,2 x 10⁹ a 2,8 x 10⁹ M⁻¹ s⁻¹) con OH mientras que con SO₄^{·-} la constante biomolecular va de (1,6 x 10⁷ a 7,7 x 10⁷ M⁻¹ s⁻¹).

5. ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA DE LA DEGRADACION DEL BISFENOL A.

5.1 Concepto de Análisis del Ciclo de Vida del Bisfenol A.

El Análisis de Ciclo de Vida es una herramienta de carácter medioambiental cuya finalidad es analizar de forma objetiva, metódica, sistemática y científica, el impacto ambiental originado por un proceso/producto durante su ciclo de vida completo.

En la norma UNE-EN ISO 14040 (Gestión Ambiental. Análisis del Ciclo de Vida se define el Análisis de Ciclo de Vida como una técnica que trata los aspectos medioambientales y los impactos ambientales potenciales a lo largo del ciclo de vida de un producto, mediante:

- la recopilación de un inventario de los inputs y outputs relevantes del sistema del producto (producto/proceso en estudio);
- la evaluación de los potenciales impactos medioambientales asociados con los inputs y outputs identificados en el inventario;
- la interpretación de los resultados de las fases de análisis de inventario y evaluación de impacto de acuerdo con los objetivos del estudio.

Las normas de referencia para la realización de un ACV son:

- Norma UNE-EN ISO 14040 Gestión Ambiental. Análisis del Ciclo de Vida. Principios y marco de referencia (ISO 14040:2006)
- Norma UNE-EN ISO 14044 Gestión Ambiental. Análisis del Ciclo de Vida. Requisitos y Directrices (ISO 14044:2006)

En el contexto del Análisis del Ciclo de Vida, se incluye el estudio y la cuantificación de los impactos ambientales asociados a la vida de un producto, proceso o actividad desde “la cuna a la tumba”, esto es, el conjunto de las siguientes etapas: adquisición de materias primas, fabricación, distribución, uso y fin de vida útil.

Cada una de estas etapas tiene asociados unos inputs (principalmente consumo de materias primas y energía) y unos outputs (esencialmente residuos y emisiones).

5.2 Software empleado para el ACV.

El método empleado para el proceso del análisis del ciclo de vida del BPA es Simapro, este es un software el cual consta de una base de datos el cual nos permitirá analizar la influencia de una serie de parámetros sobre el medio ambiente, como sería:

- Huella de Carbono.
- Huella de Agua y Huella Hídrica.
- Declaración Ambiental de Producto.
- Huella Ambiental de la Unión Europea.

- Ecodiseño, etc.

Simapro incorpora como anteriormente se ha mencionado las bases de datos mas importantes, como Ecoinvent, ILCD, Agri-footprint.

Por lo general utiliza las metodologías de evaluación de impacto mas importantes, como CML – IA baseline, CED, etc.

5.3 Inventario realizado para el ACV.

Como se ha mencionado anteriormente Simapro es un software que trabaja con una serie de inputs, los cuales nos permitirán realizar los cálculos acerca de emisiones, impacto medioambiental, etc.

| | |
|------------------------|------------|
| Catalizador peso final | 2,4921 gr. |
| FeCl3 | 6,475 gr. |
| FeSO4 | 4,17 gr. |
| NH3 | 8,8 mL |
| N2** | 91 gr. |

Tabla 4. Inventario del catalizador.

Esta tabla muestra las cantidades empleadas para la síntesis del catalizador, los valores subrayados en este apartado, en lo que al ACV se refiere adoptarán el significado de inputs, es decir entradas de datos las cuales se emplearan en nuestro Software de cálculo.

| | | | |
|----------------|-------|-----|------------|
| Bowl 1,5h | 0,12 | kWh | Estimación |
| Centrifugación | 0,075 | kWh | Real |
| Horno de Vacío | 0,2 | kWh | Estimación |

Tabla 5. Inventario energético del catalizador.

En la Tabla 17. podemos apreciar un baremo energético de la energía que ha sido necesaria para la síntesis del catalizador empleado en la degradación del bisfenol A, en diferentes procesos.

Para nuestros procesos de degradación con diferentes especies oxidativas se han llevado a cabo una serie de cálculos los cuales nos permiten conocer el tiempo de degradación del BPA para cada uno de los casos concretamente.

Así bien el sistema de calculo para el tiempo de degradación total consta de los siguientes pasos:

$$y = e^{(-Kx)} \quad (1)$$

$$X = -\left(\frac{\ln y}{K}\right) \quad (2)$$

$$y = \frac{C}{C_0} \quad (3)$$

El valor de la fracción entre la concentración de BPA (C) y la concentración inicial (C₀) ha de estar entre 0 y 0,0001, por lo que:

$$\ln(0,0001) = -9,2034$$

Considerando la constante cinética del caso de la degradación del BPA a pH3 con S₂O₈⁻ como especie oxidativa 0,094 se procede a calcular el parámetro X.

$$X = \frac{9,2034}{0,094} = 97,9823 \text{ min}$$

El valor de 97,9823 minutos seria en tiempo en el que el BPA seria completamente degradado en un medio de pH 3 en presencia del catalizador y del persulfato como especie oxidante.

El tiempo total empleado en la síntesis del catalizador ha supuesto un consumo de energía de 0,0646 kWh.

Las siguientes tablas representan tanto los inputs, las emisiones y el tiempo de degradación obtenido para cada uno de los procesos de degradación necesarios para el inventario del ciclo de vida del BPA.

| | |
|---------------|--|
| INPUTS | |
| EMISIONES | |
| T.DEGRADACIÓN | |

Tabla 6. Legenda del inventario.

| | INPUT | Quantity (g) | l | mol | g |
|------|------------------------------|--------------|----------|-----------|-------------------------|
| pH 3 | H2O2 | 535 uL | 0,000535 | 5,01E-05 | 1,71E-03 |
| | Catalizador | 0,0052 g | | | |
| | Ácido sulfurico | 500 uL | 0,0005 | 0,000025 | 0,002451975 |
| | NaOH | 0,00199985 | | | |
| | Emisión del Sulfato de Sodio | 0,003551 | | 121,18869 | Degradación total (min) |
| | Constante cinética | 0,076 | | 0,0161585 | kWh |

Tabla 7. Inventario del ACV del BPA para pH 3 y H₂O₂ como especie oxidante.

| | INPUT | Quantity (g) | l | mol | g |
|------|------------------------------|--------------|----------|-----------|-------------------------|
| pH 4 | H2O2 | 535 uL | 0,000535 | 5,01E-05 | 1,71E-03 |
| | Catalizador | 0,0052 g | | | |
| | Ácido sulfurico | 50 uL | 0,00005 | 0,0000025 | 0,000245198 |
| | NaOH | 0,00019999 | | | |
| | Emisión del Sulfato de Sodio | 0,0003551 | | 200,22479 | Degradación total (min) |
| | Constante cinética | 0,046 | | 0,0266966 | kWh |

Tabla 8. Inventario del ACV del BPA para pH 4 y H₂O₂ como especie oxidante.

| | INPUT | Quantity (g) | l | mol | g |
|------|------------------------------|--------------|----------|-----------|-------------------------|
| pH 6 | H2O2 | 535 uL | 0,000535 | 5,01E-05 | 1,71E-03 |
| | Catalizador | 0,0052 g | | | |
| | Ácido sulfurico | 50 uL | 0,00005 | 2,5E-08 | 2,45198E-06 |
| | NaOH | 1,9999E-06 | | | |
| | Emisión del Sulfato de Sodio | 3,551E-06 | | 368,41361 | Degradación total (min) |
| | Constante cinética | 0,025 | | 0,0491218 | kWh |

Tabla 9. Inventario del ACV del BPA para pH 6 y H₂O₂ como especie oxidante.

| | INPUT | Cantidad (g) | l | mol | g |
|------|------------------------------|--------------|--------|-----------|-------------------------|
| pH 3 | Persulfato | 500 uL | 0,0005 | 5,00E-07 | 1,19E-04 |
| | Catalizador | 0,0052 g | | | |
| | Ácido sulfurico | 500 uL | 0,0005 | 0,000025 | 0,002451975 |
| | NaOH | 0,00199985 | | | |
| | Emisión del Sulfato de Sodio | 3,62E-03 | | 97,982344 | Degradación total (min) |
| | Constante cinética | 0,094 | | 0,0130643 | kWh |

Tabla 10. Inventario del ACV del BPA para pH 3 y S₂O₈⁻ como especie oxidante.

| | INPUT | Cantidad (g) | l | mol | g |
|------|------------------------------|--------------|---------|-----------|-------------------------|
| pH 4 | Persulfato | 500 uL | 0,0005 | 5,00E-07 | 1,19E-04 |
| | Catalizador | 0,0052 g | | | |
| | Ácido sulfurico | 50 uL | 0,00005 | 0,0000025 | 0,000245198 |
| | NaOH | 0,000199985 | | | |
| | Emisión del Sulfato de Sodio | 4,26E-04 | | 242,37738 | Degradación total (min) |
| | Constante cinética | 0,038 | | 0,032317 | kWh |

Tabla 11. Inventario del ACV del BPA para pH 4 y S₂O₈⁻ como especie oxidante.

| | INPUT | Cantidad (g) | l | mol | g |
|------|------------------------------|--------------|---------|-----------|-------------------------|
| pH 6 | Persulfato | 500 uL | 0,0005 | 5,00E-07 | 1,19E-04 |
| | Catalizador | 0,0052 g | | | |
| | Ácido sulfurico | 50 uL | 0,00005 | 2,5E-08 | 2,45198E-06 |
| | NaOH | 1,99985E-06 | | | |
| | Emisión del Sulfato de Sodio | 0,000074571 | | 484,75476 | Degradación total (min) |
| | Constante cinética | 0,019 | | 0,064634 | kWh |

Tabla 12. Inventario del ACV del BPA para pH 6 y S₂O₈⁻ como especie oxidante.

5.4 Métodos empleados para el ACV para el Bisfenol A.

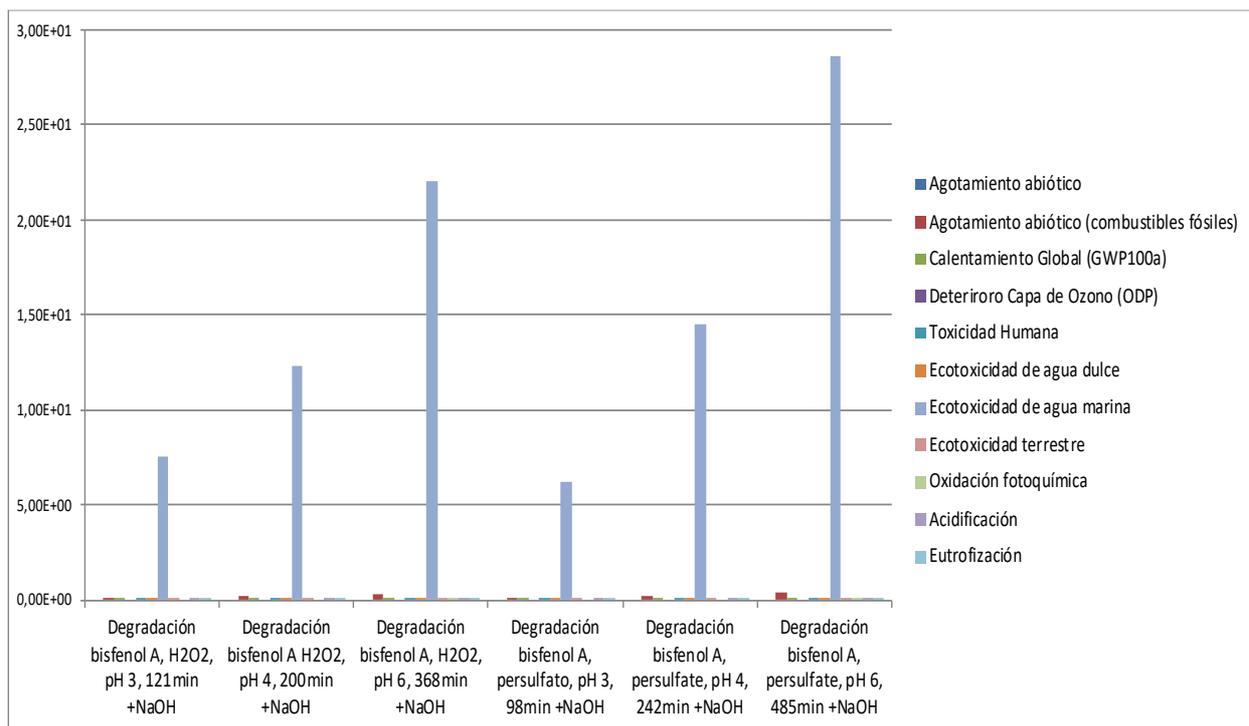
El método empleado para el ACV del BPA hace referencia a la base de datos empleada en el análisis mediante el software *Simapro*.

Las bases de datos empleadas son CML – IA baseline y CED, la diferencia entre ambas es que la primera tiene en consideración diversos factores, lo que se conoce como las distintas categorías de impacto a nivel medioambiental, mientras que la segunda CED (Cumulative Energy Demand), solo tiene en cuenta el gasto energético que demanda el proceso de degradación por completo del contaminante.

En la Tabla 13 se muestran las categorías de impacto medioambiental que el CML -IA baseline establece.

| Grupo de impacto categórico | Nombres de las categorías de impacto en el grupo |
|---------------------------------------|--|
| Acidificación | Potencial de acidificación - Media Europea |
| Cambio climático | Cambio climático - GWP100 |
| Agotamiento de las reservas abióticas | Agotamiento de los recursos abioticos - reservas |
| | Agotamiento de los recursos abioticos - combustibles fósiles |
| Ecotoxicidad | Ecotoxicidad agua potable - FAETP inf |
| | Ecotoxicidad agua marina - MAETP inf |
| | Ecotoxicidad terrestre - TETP inf |
| Eutrofización | Eutrofización - generic |
| Toxicidad Humana | Toxicidad humana- HTP inf |
| Destrucción de la capa de ozono | Agotamiento de la capa de ozono - ODP steady state |

Tabla13. Categoría de impactos según el método CML – baseline.



Gráfica 7. Análisis del Ciclo de Vida del BPA mediante el método CML – IA baseline.

La Gráfica 7 es una representación de los diversos impactos de carácter ambiental que se obtienen mediante la serie de inputs que se han introducido en el software Simapro, obteniendo como se mencionó anteriormente una serie de outputs.

Como se puede apreciar el impacto ambiental más notable es la ecotoxicidad acuática del agua del mar, este indicador de categoría medioambiental hace referencia al impacto en los ecosistemas de agua salada, debido a la emisión de sustancias contaminantes como en este caso es el componente bisfenol A.

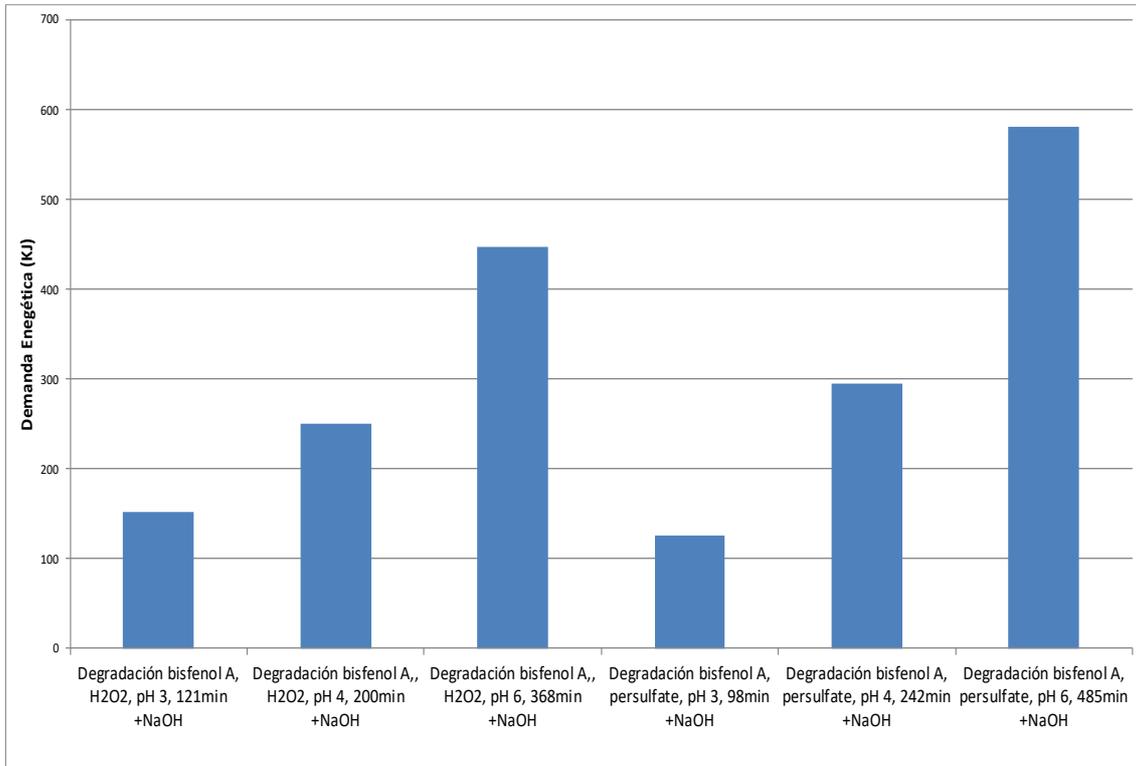
El término ecotoxicidad marina se refiere a los impactos generados por sustancias tóxicas en ecosistemas marinos.

En cuanto a la gráfica respecta se aprecia que a mayor pH mayor demora de tiempo para la degradación totalitaria del BPA tanto para el H₂O₂ como para el S₂O₈²⁻.

La ecotoxicidad marina, no es solo el único impacto que se puede observar a gran escala, también está presente el agotamiento abiótico, pero no se encuentra a gran escala, al menos en comparación con la ecotoxicidad marina.

Un recurso abiótico es una fuente natural el cual es considerado una fuente “no viva”, es una categoría de impacto a estudiar en el análisis del ciclo de vida (ACV),

generalmente el agotamiento abiótico depende del modo de empleo de las energías en el ciclo de vida.



Gráfica 8. Demanda energética para el ciclo de vida del BPA.

La *Gráfica 8* hace referencia a la cantidad de energía que ha sido empleada en el ciclo de vida del contaminante estudiado en este caso, el BPA.

Dentro de el concepto de energía nuestro software de análisis nos aporta una serie de outputs en los que hace referencia a distintos tipos de energía, como podría ser:

- Fósil, (no renovable)
- Nuclear (no renovable)
- Biomasa (renovable)
- Solar, geotérmica eólica (renovable)
- Hídrica

De manera proporcional a la *Gráfica 8*, a medida que aumentamos el pH el tiempo empleado en el ciclo de vida del BPA es mayor por lo tanto se desencadenará así un aumento en consumo energético empleado en el ciclo de vida de manera proporcional.

6. CONCLUSIONES

6.1 Síntesis de las nanopartículas (Magnetita).

Se han sintetizado las nanopartículas de Fe_3O_4 cubiertas de ácido húmico, también denominadas magnetita, con la finalidad de favorecer y mejorar el proceso de degradación del bisfenol A.

Al ser excitadas mediante radiación UVA se induce el procesos de fotocatalisis mediante el cual generan en función de la especie oxidativa presente en la solución, determinados radicales encargados de degradar el contaminante.

Basados en los resultados obtenidos en los procesos de degradación del contaminante, se confirma que la síntesis de la magnetita ha sido exitosa.

6.2 Efectos del pH en la fotodegradación.

El efecto del pH se muestra en la *Gráfica 5* y la *Gráfica 6*. Por lo general en el $\text{UVA}/\text{S}_2\text{O}_8^-$, el pH adquiere un valor ácido debido a la formación de protones (H^+) y (SO_4^{2-}). Sin embargo, en el experimento que se llevó a cabo en el laboratorio la caída del pH en este caso fue insignificante debido al efecto tamponamiento del pH, causado por NH_4OH .

La eficiencia de degradación de BPA por $\text{UV} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ como se puede apreciar en la *Gráfica 5* es en el siguiente orden: $\text{pHi} = 6 < \text{pHi} = 4 < \text{pHi} = 3$. Se podría decir que se asume la mayor eficiencia a $\text{pHi} = 3$ debido a la rápida disociación de S_2O_8^- a SO_4^{2-} , ya que es favorecida en medio ácido la generación de radicales sulfato.

El sistema $\text{UV} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ no siempre tiene el mismo comportamiento, se trata de un sistema inestable en cuanto a comportamiento se refiere. Un estudio previo de Lau et al, informó que la eficiencia de degradación de hidroxianisol butilado (BHA) por UV / S – aumenta con el aumento en el inicial pH ($\text{pHi} = 3-12$). Se infiere que el efecto del pH en el proceso $\text{UV} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ no es constante sino que varía según los contaminantes presentes.

Para el caso del sistema $\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2$, como se mencionó anteriormente en la Ec.(8) y la Ec.(9) la generación de radicales hidroxilo ($-\text{OH}$) en el sistema $\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2$ es mucho mayor que la generación de radicales sulfato (SO_4^{2-}) en el sistema $\text{UV} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, por lo que se concluye el sistema del peróxido de hidrógeno como el sistema más efectivo para la degradación del contaminante BPA.

6.3 Análisis del ciclo de vida (BPA).

Haciendo referencia a la *Gráfica 5* y *Gráfica 6* podemos concluir acerca del análisis del ciclo de la vida del bisfenol A como principal impacto considerable el término ecotoxicidad marina.

A medida que el pH va adquiriendo un comportamiento neutro, el impacto en la ecotoxicidad marina es proporcional al pH, es decir, el impacto es mayor en el ecosistema marino, consecuentemente la energía demandada en el proceso de degradación del contaminante es mucho mayor.

Como podemos observar en la *Gráfica 8* para el caso del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el tiempo de demora para la degradación completa del bisfenol A es de 368 minutos para un pH 6, con una demanda energética para ello de 446,5 KJ, con el 71% de energía fósil no renovable.

Sin embargo, para el mismo caso pH 6, pero esta vez para el caso del persulfato ($S_2O_8^{2-}$), el impacto de ecotoxicidad marina es seis unidades mayor que para el caso del H_2O_2 , siendo concretamente en el caso del persulfato 28,60726 (kg 1,4-DB eq), lo que demora a su vez una cantidad de energía para la degradación del bisfenol A de 580 KJ, de los cuales el 71,5 % es energía fósil no renovable.

Analizando individualmente la efectividad de la degradación del contaminante, es decir el tiempo de demora del bisfenol A con cada especie oxidante representada en la *Gráfica 5* y *Gráfica 6*, el peróxido de hidrógeno con un impacto menor a nivel marino y por consiguiente una menor demora de energía empleada en la degradación podríamos elegir esta especie oxidante como la mas efectiva para la degradación del BPA.

7. REFERENCIAS

- [1]. AESAN. Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición. 2013. *Bisfenol A* [sitio web]. [Consulta: 20 agosto 2013]. Disponible en: <http://www.aesan.msc.es/>.
- [2]. Blesa, M. A., Sánchez, B. 2004. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. CIEMAT, Madrid.
- [3]. Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. 2001. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*. CYTED VIII-G.
- [4]. Domínguez, S. 2012. *Estudio de la degradación fotocatalítica de dodecibencenosulfonato (DBS) en reactores con lámpara de mercurio y con LEDS*. Trabajo Fin de Carrera, Universidad de Cantabria.
- [5]. Garcés, L. F., Mejía, E. A., Santamaría, J. J. 2012. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1): 83-92
- [6]. Garralón, G. 2009. Reutilización de aguas residuales urbanas. *Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, Monografía XXII. Contaminación y Salud*.
- [8]. Garriga, C. 2007. *Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- [9]. Gómez, L. F., Sarria, V. M. 2009. Fotodegradación heterogénea de bisfenol A en agua con dióxido de titanio. *Química Nova*, 32(5): 1164-1169.
- [10]. Garcés, L. F., Mejía, E. A., Santamaría, J. J. 2012. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1): 83-92 .
- [11]. Romano, D., 2012. Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud (ISTAS). *Disruptores endocrinos*. [sitio web]. [Consulta: 20 agosto 2013]. Disponible en: <http://www.ccoo.es/>.
- [12]. Santos-Juanes, L. 2008. *Compuestos orgánicos como fotocatalizadores solares para la eliminación de contaminantes en medios acuosos: aplicaciones y estudios fotofísicos*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, Universidad Politécnica de Valencia.

- [13]. Suty, H., De Traversay, C., Coste, M. 2003. *Applications of advanced oxidation processes: present & future*. Tercera conferencia sobre tecnologías de oxidación para el tratamiento de aguas y residuos, Goslar, Alemania.
- [14]. Tsai, W. T., Lee, M. K., Su, T. Y., Chang, Y. M. 2009. Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 269-275.
- [15]. WWAP. World Water Assessment Programme. 2012. *Informe sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo*.
- [16]. Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **1988**, 333, 134–139.
- [17]. Feng, X.; Fryxell, G.E.; Wang, L.-Q.; Kim, A.Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. *Science* **1997**, 276, 923–926.
- [18]. P. Hohenblum, O. Gans, W. Moche, S. Scharf, and G. Lorbeer, *Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Australia*, *Sci. Total Environ.* 333 (2004), pp. 185–193.
- [19]. Sung-Hwan Yoon, Seongpil Jeong & Seockheon Lee (2012) Oxidation of bisphenol A by UV/S₂O: Comparison with UV/H₂O₂, *Environmental Technology*, 33:1, 123-128, DOI: 10.1080/09593330.2011.579181
- [20]. JING-FU LIU, ZONG-SHAN ZHAO, AND GUI-BIN JIANG State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, P.O. Box 2871, Beijing 100085, China. Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water.
- [21]. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Jean-Marie Herrmann Photocatalyse, Catalyse et Environnement, Ecole Centrale de Lyon, BP 163, 69131 Ecully-Cedex, France.
- [22]. Maity, D.; Agrawal, D. C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *J. Magn. Mater.* **2007**, 308, 46– 55.
- [23]. Hongyun Niua, Di Zhanga, b, Shengxiao Zhanga, c, Xiaole Zhanga, d, Zhaofu Mengb, Yaqi Caia, humic acid coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole, a State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China.
- [24]. Ills, E.; Tombacz, E. The role of variable surface charge and surface complexation in the absorption of humic acid on magnetite. *Colloids Surf., A* **2003**, 230, 99–109.

[25]. Ills, E.; Tombacz, E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 115–123.

[26]. Lejin Xu† and Jianlong Wang Laboratory of Environmental Technology, INET , magnetic nanoscaled Fe₃O₄ /CeO₂ Composite as an Efficient Fenton- Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of 4-Chlorophenol, and ‡State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084, People's Republic of China.

[27]. Yash Boyjoo a, Hongqi Sun b, Jian Liu a, Vishnu K. Pareek a, Shaobin Wang a A review on photocatalysis for air treatment. Department of Chemical Engineering, Curtin University, GPO Box U1987, Western Australia 6845, Australia b School of Engineering, Edith Cowan University, 270 Joondalup Drive, Joondalup, Perth, WA 6027, Australia.

[28]. Indones. J. Chem., 2017, 17 (2), 274 – 283 Humic Acid Coated Fe₃O₄ Nanoparticle for Phenol Sorption Soerja Koesnarpadi*, Sri Juara Santosa, Dwi Siswanta, and Bambang Rusdiarso Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, PO BOX BLS 21, Yogyakarta 55281, Indonesia.

[29]. Yanyan Zhu,a Min Yue,b Vinothkumar Natarajan,a Lingshuai Kong, a Long Ma,c Yuqiang Zhang,c Quanqin Zhao*a and Jinhua Zhan *a, Efficient activation of persulfate by F Fe₃O₄ @b- cyclodextrin nanocomposite for removal of bisphenol A†, RSC Adv., 2018, 8, 14879.

[30]. Vermeer,A.W.P.;McCulloch,J.K.;vanRiemsdijk,W.H.;Koopal, L. K. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3892–3897.

[31]. Yantasee, W.; Warner, C. L.; Sangvanich, T.; Addleman, R. S.; Carter, T. G.; Wiacek, R. J.; Fryxell, G. E.; Timchalk, C.; Warner M. G. Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 2007, *41*, 5114–5119.

[32]. Hankins, N. P.; Lu, N.; Hilal, N. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *51*, 48–56.

[33]. Vermeer,A.W.P.;vanRiemsdijk,W.H.;Koopal,L.K.Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir* **1998**, *14*, 2810–2819.

[34]. McKnight,D.M.;Bencala,K.E.;Zellweger,G.W.;Aiken,G.R.; Feder, G. L.; Thorn, K. A. Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer creek with the Snake river, Summit county, Colorado. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1388–1396.

- [35]. Liu, X.; Ma, Z.; Xing, J.; Liu, H. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nano-spheres. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *270*, 1–6.
- [36]. Koesnarpadi, S., Santosa, S.J., Siswanta, D., and Rusdiarso, B., 2015, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticle coated humic acid (Fe_3O_4 /HA), *Procedia Environ. Sci.*, *30*, 103–108.
- [37] Laurent, S., Forge, D. Port, M. Roch, A. Robic, C. Vander Elst, M., Muller, R.N., 2008, Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chem. Rev.*, *108* (6), 2064–2110.
- [38] Environmental Protection Agency, 1978, Method 4.301 Phenolics, (Spectrophotometric, manual 4AAP with distillation).
- [39]. Ahmazurahman, M., 2008, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, *143* (1-2), 48–67.
- [40] Ahmazurahman, M., and Sharma, D.K., 2005, Adsorption of phenols from wastewater, *J. Colloid Interface Sci.*, *287* (1), 14–24.
- [41]. Watanabe, N., Horikoshi, S., Kawabe, H., Sugie, Y., Zhao, J., Hidaka, H. 2003. Photodegradation mechanism for bisphenol A at the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ interfaces. *Chemosphere*, *52*: 851-859.

8. ANEXOS

- **Anexo 1.**

Los siguientes cálculos representan la disolución madre de BPA, la cual emplearemos para elaboración de las disoluciones que van a ser expuestas a la fotodegradación de la lámpara de radiación UV – A.

Peso molecular del BPA = 228,290 g/mol.

Se requiere preparar una disolución de 100 mL cuya concentración ha de ser 0,4 mmol.

$$m_{BPA} = 0,0004 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 228,290 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,1 \text{ L} = 0,0091 \text{ g}$$

- **Anexo 2.**

Los siguientes cálculos representan la disolución madre de H₂SO₄, la cual emplearemos para elaboración de las disoluciones que van a ser expuestas a la fotodegradación de la lámpara de radiación UVA.

Peso molecular del H₂SO₄ = 98,079 g/mol.

Se requiere preparar una disolución de 25 mL cuya concentración ha de ser 5x10⁻⁴M.

Densidad del H₂SO₄ = 1,84 g/mL.

$$m_{H_2SO_4} = 0,05 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 98,079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,025 \text{ mL} \times \frac{1}{1,84 \text{ mL}} = 0,067 \text{ mL}$$

- **Anexo 3.**

Los siguientes cálculos representan las disoluciones estándar para distintas concentraciones:

- **20 μM**

$$0,4 \text{ mmol} \times V_1 = 20 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 1 \text{ mL}$$
$$V_1 = 50 \mu\text{L} + 950 \mu\text{L } H_2O_{\infty}$$

La concentración inicial de la disolución de BPA es de 0,4 mmol, teniendo en cuenta que el viral es de 1 mL, calculando así el volumen necesario de BPA para lograr esa concentración de 20 μM.

- 10 μM

$$0,4 \text{ mmol} \times V_1 = 10 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 1 \text{ mL}$$

$$V_1 = 25 \text{ μL} + 975 \text{ μL } H_2O_{\infty}$$

La concentración inicial de la disolución de BPA es de 0,4 mmol, teniendo en cuenta que el viral es de 1 mL, calculando así el volumen necesario de BPA para lograr esa concentración de 10 μM.

- 5 μM

$$0,4 \text{ mmol} \times V_1 = 5 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 1 \text{ mL}$$

$$V_1 = 12,5 \text{ μL} + 987,5 \text{ μL } H_2O_{\infty}$$

La concentración inicial de la disolución de BPA es de 0,4 mmol, teniendo en cuenta que el viral es de 1 mL, calculando así el volumen necesario de BPA para lograr esa concentración de 5 μM.

- 1 μM

$$0,4 \text{ mmol} \times V_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 1 \text{ mL}$$

$$V_1 = 50 \text{ μL} + 950 \text{ μL } H_2O_{\infty}$$

La concentración inicial de la disolución de BPA es de 0,4 mmol, teniendo en cuenta que el viral es de 1 mL, calculando así el volumen necesario de BPA para lograr esa concentración de 1 μM.

En esta disolución como la concentración es tan baja se opto por calcular el volumen de la disolución de 20 μM necesario para lograr una concentración de 1 μM.

- **Anexo 4.**

Los siguientes cálculos representan la disolución de H₂SO₄, la cual emplearemos para elaboración de las disoluciones que van a ser expuestas a la fotodegradación de la lámpara de radiación UVA.

Peso molecular del H₂SO₄ = 98,079 g/mol.

Se requiere preparar una disolución de 25 mL cuya concentración ha de ser 5 x 10⁻⁴ M.

Densidad del H₂SO₄ = 1,84 g/mL.

$$m \text{ H}_2\text{SO}_4 = 0,005 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 98,079 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,025 \text{ mL} \times \frac{1}{1,84 \text{ mL}} = 0,0067 \text{ mL}$$

- **Anexo 5.**

La concentración inicial de la disolución de Na₂S₂O₈ es de 0,1 M, teniendo en cuenta que tiene que ser similar a la concentración de la disolución de H₂O₂ (9,37 x 10⁻² M).

Peso molecular del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 238,10$ gramos

Se requiere preparar una disolución de 25 mL con una concentración de 0,1 M

$$m \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 238,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0,025 \text{ mL} \times 0,1 \text{ M} = 0,59525 \text{ g}$$

El siguiente paso es calcular cuanto volumen ha de añadirse a la disolución la cual va a ser expuesta a la fotodegradación, una disolución de 50 mL:

$$0,1 \times 10^{-3} \times V_1 = 1 \times 10^{-3} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = 500 \mu\text{L}$$

- **Anexo 6.**

| Fe ₃ O ₄ / 0.5 HA pH=3 | | | |
|--|---------|--------------------|-------------|
| Tiempo (min) | Área | Concentración (μM) | C/C0 |
| 0 | 554,935 | 17,10150635 | 1 |
| 10 | 226,533 | 6,80793574 | 0,398089829 |
| 20 | 121,764 | 3,524012077 | 0,206064425 |
| 30 | 59,432 | 1,570251615 | 0,091819491 |
| 60 | 15,654 | 0,198055544 | 0,011581175 |
| 120 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | 0 | 0 | 0 |

Tabla13 . Resultados obtenidos para el proceso de degradación mediante UV-A a pH 3 en presencia de H₂O₂.

Para un pH3, se obtiene un área inicial de 554,935 (mVs⁻¹) a partir de la cual se calcula la concentración en función de la recta de calibrado, obtenida mediante la recta de calibrado de las muestras estándar. Se emplean las siguientes fórmulas:

- $f(x) = mx + b$

- Pendiente (m) = 31,9036
- Ordenada en el origen (b) = 9,3353
- Cálculo de la concentración (C):

- $[BPA] = \frac{(554,935-9,3353)}{31,9036} = 17,10151 \mu\text{M}$

Una vez calculada la concentración de la muestra, el siguiente paso es el calculo de la degradación de la concentración en función del tiempo.

- Cálculo de (C/C_0) :

- $\frac{[BPA]_t}{[BPA]_0} = \frac{17,10150635}{17,10150635} = 1$

- **Anexo 7.**

| Fe ₃ O ₄ / 0.5 HA pH=4 | | | |
|--|---------|--------------------|------------------|
| Tiempo (min) | Área | Concentración (μM) | C/C ₀ |
| 0 | 560,663 | 17,35053739 | 1 |
| 10 | 340,567 | 10,44360001 | 0,601917957 |
| 20 | 210,749 | 6,369719542 | 0,367119438 |
| 30 | 129,338 | 3,814922186 | 0,219873431 |
| 60 | 50,789 | 1,349938615 | 0,07780385 |
| 120 | 9,877 | 0,066059662 | 0,003807355 |
| 180 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 14. Resultados obtenidos para el proceso de degradación mediante UV-A a pH 4 en presencia de H₂O₂.

El proceso se inicia con un área de 560,663 (mVs⁻¹), a partir de la cual calcularemos la concentración en función de la recta de calibrado obtenida a partir de las muestras estándar, empleando para ello las siguientes fórmulas:

- $f(x) = mx + b$

- Pendiente (m) = 31,9036
- Ordenada en el origen (b) = 9,3353
- Cálculo de la concentración (C):

- $[BPA] = \frac{(560,663-9,3353)}{31,9036} = 17,3505 \mu M$

Una vez calculada la concentración de la muestra, el siguiente paso es calcular la degradación de la concentración en función del tiempo:

- Cálculo de (C/C_0) :

- $\frac{[BPA]_t}{[BPA]_0} = \frac{17,35053}{17,35053} = 1$

- **Anexo 8.**

| Fe ₃ O ₄ / 0.5 HA pH=6 | | | |
|--|---------|--------------------|------------------|
| Tiempo (min) | Área | Concentración (μM) | C/C ₀ |
| 0 | 575,433 | 17,81404179 | 1 |
| 10 | 461,366 | 14,23445095 | 0,799057907 |
| 20 | 381,539 | 11,72936186 | 0,658433498 |
| 30 | 284,42 | 8,681624272 | 0,48734725 |
| 60 | 139,754 | 4,141791642 | 0,232501511 |
| 120 | 34,233 | 0,830386896 | 0,046614177 |
| 180 | 0 | 0 | |

Tabla 15. Resultados obtenidos para el proceso de degradación mediante UV-A a pH 6 en presencia de H₂O₂.

El proceso se inicia con un área de 575,433 (mVs⁻¹) a partir de la cual calcularemos la concentración en función de la recta de calibrado obtenida a partir de las muestras estándar, empleando para ello las siguientes fórmulas:

- $f(x) = mx + b$

- Pendiente (m) = 31,9036
- Ordenada en el origen (b) = 9,3353
- Cálculo de la concentración (C):

- $[BPA] = \frac{(575,433 - 9,3353)}{31,9036} = 17,81404 \mu M$

Una vez calculada la concentración de la muestra, el siguiente paso es el cálculo de la degradación de la concentración en función del tiempo.

- Cálculo de (C/C₀):

- $\frac{[BPA]_t}{[BPA]_0} = \frac{17,8140}{117,8140} = 1$

- **Anexo 9.**

| Fe ₃ O ₄ / 0.5 HA pH=3 S204 | | | |
|---|---------|--------------------|------------------|
| Tiempo (min) | Área | Concentración (μM) | C/C ₀ |
| 0 | 596,081 | 18,46200651 | 1 |
| 10 | 254,699 | 7,748935419 | 0,419723361 |
| 20 | 109,327 | 3,186947467 | 0,172621945 |
| 30 | 36,859 | 0,912794652 | 0,04944179 |
| 60 | 9,981 | 0,069323336 | 0,003754919 |
| 120 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 16. Resultados obtenidos para el proceso de degradación mediante UV-A a pH 3 en presencia de Na₂S₂O₈.

Para pH3 inicialmente se obtiene un área de 596,081 (mVs⁻¹) a partir de la cual se calcula la concentración en función de la recta de calibrado obtenida mediante la recta de calibrado de las muestras estándar, empleando para ello las siguientes fórmulas:

- $f(x) = mx + b$

- Pendiente (m) = 31,9036
- Ordenada en el origen (b) = 9,3353
- Cálculo de la concentración (C):

- $[BPA] = \frac{(596,081 - 9,3353)}{31,9036} = 18,4620$

Una vez calculada la concentración de la muestra, el siguiente paso es el cálculo de la degradación de la concentración en función del tiempo.

- Cálculo de (C/C₀):

- $\frac{[BPA]_t}{[BPA]_0} = \frac{18,4620}{18,4620} = 1$

- **Anexo 10.**

| Fe ₃ O ₄ / 0.5 HA pH=4 S2O4 | | | |
|---|---------|--------------------|-------------|
| Tiempo (min) | Área | Concentración (μM) | C/C0 |
| 0 | 538,909 | 16,66786476 | 1 |
| 10 | 363,985 | 11,17849142 | 0,670661275 |
| 20 | 245,597 | 7,463301223 | 0,447765885 |
| 30 | 183,107 | 5,502272778 | 0,330112636 |
| 60 | 61,579 | 1,688544743 | 0,101305402 |
| 120 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 17. Resultados obtenidos para el proceso de degradación mediante UV-A a pH 4 en presencia de Na₂S₂O₈.

El proceso se inicia con un área de 538,909 (mVs⁻¹) a partir de la cual calcularemos la concentración en función de la recta de calibrado obtenida a partir de las muestras estándar, empleando para ello las siguientes fórmulas:

- $f(x) = mx + b$

- Pendiente (m) = 31,9036
- Ordenada en el origen (b) = 9,3353
- Cálculo de la concentración (C):

- $[BPA] = \frac{(538,909 - 9,3353)}{31,9036} = 16,6679$

Una vez calculada la concentración de la muestra, el siguiente paso es el cálculo de la degradación de la concentración en función del tiempo.

- Cálculo de (C/C₀):

- $\frac{[BPA]_t}{[BPA]_0} = \frac{16,6679}{16,6679} = 1$

- **Anexo 11.**

| Fe ₃ O ₄ / 0.5 Ácido hú pH=6 S2O4 | | | |
|---|---------|--------------------|-------------|
| Tiempo (min) | Área | Concentración (μM) | C/C0 |
| 0 | 549,443 | 16,99843723 | 1 |
| 10 | 453,627 | 13,99158971 | 0,823110355 |
| 20 | 392,336 | 12,06818765 | 0,709958656 |
| 30 | 334,042 | 10,23883588 | 0,602339835 |
| 60 | 185,906 | 5,59010953 | 0,328860204 |
| 120 | 63,601 | 1,751998088 | 0,103068186 |
| 180 | 0 | 0 | 0 |

Tabla 18. Resultados obtenidos para el proceso de degradación mediante UV-A a pH 6 en presencia de Na₂S₂O₈.

El proceso se inicia con un área de 549,443 (mVs⁻¹) a partir de la cual calcularemos la concentración en función de la recta de calibrado obtenida a partir de las muestras estándar, empleando para ello las siguientes fórmulas:

- $f(x) = mx + b$

- Pendiente (m) = 31,9036
- Ordenada en el origen (b) = 9,3353
- Cálculo de la concentración (C):

- $[BPA] = \frac{(549,433 - 9,3353)}{31,9036} = 16,9984$

Una vez calculada la concentración de la muestra, el siguiente paso es el cálculo de la degradación de la concentración en función del tiempo.

- Cálculo de (C/C₀):

- $\frac{[BPA]_t}{[BPA]_0} = \frac{16,9984}{16,9984} = 1$