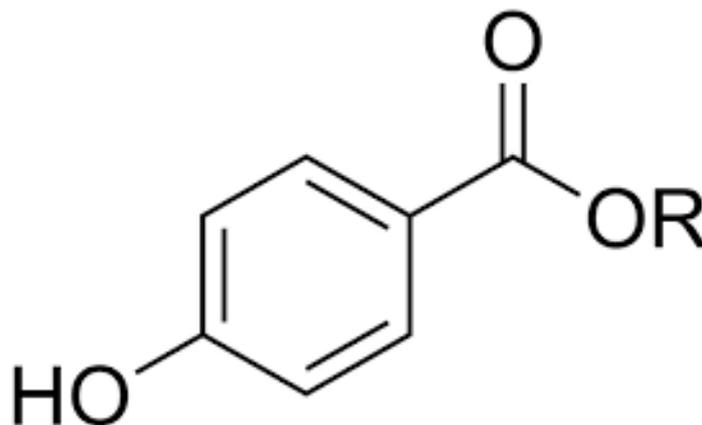




UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

APLICACIÓN DE PROCESO FOTO-FENTON EN AGUAS CON PARABENOS. ANÁLISIS DE FOTODEGRADACIÓN Y FOTODETOXIFICACIÓN.



Autora: Yadira Andrea Rivas Garrido

Tutora: Ana María Amat Payá

Tutora Externa: Sara García Ballesteros

Directora Experimental: Paula García Negueroles

TRABAJO FINAL DE GRADO

Titulación: Grado en Ingeniería Química

Defensa en Septiembre de 2018

A mis padres, por ser la fuerza que me impulsa a seguir y enseñarme que no hay mejor regalo que el conocimiento.

A mi hermano por ser la constancia en guiarme y enseñarme que día a día se aprende algo nuevo.

A mi tía Teresa, por sonreír a mi lado en cada logro y por estos años de apoyo incondicional.

¡Mil gracias!

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la fotodegradación y detoxificación de una serie de parabenos, en concreto tres parabenos (metilparabeno, etilparabeno y propilparabeno), habitualmente utilizados en la industria cosmética como conservantes, mediante la aplicación del proceso foto-Fenton.

El estudio de la fotodegradación se seguirá mediante cromatografía líquida de ultra alta resolución (UHPLC) para determinar la degradación de los contaminantes; mediante el ensayo basado en la bacteria marina *Vibrio Fischeri* se estudiará la fotodetoxificación de las aguas tratadas.

Las pruebas se realizarán a distintas condiciones con variación del pH y de la cantidad de peróxido de hidrógeno a usar. El objetivo es determinar las mejores condiciones de reacción antes de extrapolar el proceso a planta piloto con el objetivo de poder realizar un estudio que nos permita estimar la viabilidad de la aplicación del tratamiento a escala industrial.

ABSTRACT

In the present work we study the degradation of a series of parabens, in particular three parabens (methylparaben, ethylparaben and propylparaben), commonly used in the cosmetic industry as preservatives, by applying the photo-Fenton process.

The study of photodegradation will be followed by ultra high resolution liquid chromatography (UHPLC) to determine the degradation of pollutants and by means of the marine bacterium *Vibrio Fischeri* test the photodetoxification of the treated waters will be studied.

The tests will be carried out at different conditions with variation of the pH and the amount of hydrogen peroxide to be used, to determine the best working conditions and to be able to extrapolate the process to the pilot plant in order to be able to carry out a study to estimate the viability of the the application of the treatment on an industrial scale.

Contenido

RESUMEN	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABLAS.....	11
1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Parabenos.....	12
1.1.1. Metilparabeno.....	13
1.1.2. Etilparabeno	14
1.1.3. Propilparabeno.....	15
1.2. Alarma sobre los parabenos.....	16
2. OBJETIVOS	18
3. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN	18
4. MARCO TEÓRICO.....	19
4.1. Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas	19
4.1.1. Fotólisis con radiación UV-Vis	20
4.1.2. Fenton y foto-Fenton	21
4.2. Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio Fischeri</i>	22
4.2.1. Método de adición de Catalasa para la eliminación del peróxido de hidrógeno	23
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	24
5.1. Materiales y reactivos	24
5.2. Equipos utilizados.....	25
5.2.1. Simulador Solar 81160 (ORIEL).....	25
5.2.2. Cromatógrafo de líquido de ultra alta presión (UHPLC)	27
5.2.3. pH-metro	29
5.2.4. Planta piloto de fototratamientos basada en CPC (Colectores cilíndrico- parabólicos compuestos)	31
5.3. Cálculos previos.....	32
5.3.1. Cálculo para la identificación de los parabenos mediante una recta patrón en UHPLC	32
5.3.2. Cálculo para la cantidad de peróxido de hidrógeno	34
5.3.3. Cálculo para la cantidad de hierro	36
5.4. Metodología experimental.....	37
5.4.1. Fotólisis.....	37
5.4.2. Proceso foto-Fenton.....	37
5.4.2.1. Foto-Fenton a condiciones óptimas.....	38

5.4.2.2.	Foto-Fenton a pH 5 sin adición de sustancias tipo húmicas	39
5.4.2.3.	Foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas	39
5.4.3.	Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio Fischeri</i>	40
5.4.4.	Ensayo en planta piloto de detoxificación solar	42
6.	RESULTADOS	44
6.1.	Resultados del tiempo de retención de cada parabeno	44
6.2.	Resultados de la fotodegradación seguidos por UHPLC	45
6.2.1.	Fotólisis.....	45
6.2.2.	Foto-Fenton a condiciones óptimas.....	47
6.2.3.	Foto-Fenton a pH 5 sin adición de sustancias tipo húmicas.	50
6.2.4.	Foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas	53
6.3.	Resultados del ensayo en planta piloto de detoxificación solar	57
6.4.	Resultados de toxicidad usando el software T.E.S.T (<i>Toxicity Estimation Software Tool</i>)	57
6.5.	Resultados del ensayo basado en la bacteria marina <i>Vibrio Fischeri</i>	58
6.6.	Ensayos de toxicidad con fangos activos	59
7.	ESCALADO Y COSTE ECONÓMICO	60
7.1.	Escalado.....	60
7.2.	Coste económico	62
7.2.1.	Gastos del equipo.....	62
7.2.2.	Gastos fijos	63
7.2.2.1.	Gastos en personal.....	63
7.2.2.2.	Gastos de mantenimiento	64
7.2.3.	Gastos variables	64
7.2.3.1.	Gastos energéticos	64
7.2.3.1.	Gastos en productos químicos	65
7.2.4.	Gastos totales.....	66
8.	AHORRO EN LA TASA DE SANEAMIENTO	66
9.	CONCLUSIONES	68
	Referencias.....	69
	ANEXOS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estructura general del parabeno	12
Figura 2 : Estructura molecular del metilparabeno	13
Figura 3: Estructura molecular del etilparabeno	14
Figura 4 : Estructura molecular del propilparabeno	15
Figura 5: Esquema disruptor endocrino	16
Figura 6: Mecanismo de reacción foto-Fenton	22
Figura 7: Simulador Solar en funcionamiento	26
Figura 8: Esquema Simulador Solar	26
Figura 9: UHPLC	27
Figura 10: Esquema básico de UHPLC	28
Figura 11: Disoluciones tampón	29
Figura 12: pH-metro en funcionamiento	30
Figura 13: Esquema electrodo medición del pH	30
Figura 14: Esquema colectores CPC	31
Figura 15: Planta piloto	32
Figura 16: Sustancias tipo húmicas usadas en el trabajo	40
Figura 17: Comprobación mediante el método de metavanadato de amonio la presencia de peróxido en las muestras	41
Figura 18 : Resultados del UHPLC para la obtención de los tiempos de retención de cada parabeno.	44
Figura 19: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por fotólisis.	45
Figura 20: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso de fotólisis.	46
Figura 21: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a condiciones óptimas con la adición de 14 μ L de peróxido.	47
Figura 22: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a condiciones óptimas con la adición de 14 μ L de peróxido.	48
Figura 23: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a condiciones óptimas con la adición de 92 μ L de peróxido.	49
Figura 24: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a condiciones óptimas con la adición de 92 μ L de peróxido.	49
Figura 25: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias tipo húmicas y con la adición de 14 μ L de peróxido.	50
Figura 26: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias tipo húmicas y con la adición de 14 μ L de peróxido.	51
Figura 27: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias tipo húmicas y con la adición de 92 μ L de peróxido.	52
Figura 28: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias tipo húmicas y con la adición de 92 μ L de peróxido.	52
Figura 29: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas y con 14 μ L de peróxido.	53
Figura 30: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas y con 14 μ L de peróxido.	54
Figura 31: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas y con 92 μ L de peróxido.	55

Figura 32: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas y con 92 μ L de peróxido.	56
Figura 33: Resultado de la degradación en planta piloto de los parabenos estudiados	57
Figura 34: Plano hidráulico de la planta industrial	61
Figura 35: Bornes de conexión	62
Figura 36: Ajuste estequiométrico de la oxidación total del metilparabeno	71
Figura 37: Ajuste estequiométrico de la oxidación total del etilparabeno	72
Figura 38: Ajuste estequiométrico de la oxidación total del propilparabeno	72
Figura 39: Calendario de días laborables 2018	72
Figura 40: Tarifas del Canon 2018	73
Figura 41: Clasificación del coeficiente corrector del Canon según la clasificación de los vertidos según la actividad industrial.	74
Figura 42: Clasificación del coeficiente corrector del Canon para la calidad ambiental del medio receptor (Artículo 99 bis del TRLA)	74
Figura 43: Noticia sanción 1	75
Figura 44: Noticia sanción 2	76
Figura 45: Noticia sanción 3	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas del metilparabeno	13
Tabla 2: Propiedades físicas y químicas del etilparabeno.....	14
Tabla 3: Propiedades físicas y químicas del propilparabeno	15
Tabla 4: Potencia de oxidación de diferentes especies oxidantes.....	19
Tabla 5: Procesos fotoquímicos/no fotoquímicos de oxidación avanzada.....	20
Tabla 6: Perfil del gradiente:.....	28
Tabla 7: Preparación concentraciones.....	33
Tabla 8: Valores de pH medidos durante el proceso de fotólisis	37
Tabla 9: Valores de pH medidos durante el proceso de foto-Fenton a condiciones óptimas....	38
Tabla 10: Valores de pH medidos durante el proceso foto-Fenton a pH 5 sin adición de sustancias tipo húmicas	39
Tabla 11: Valores de pH medidos durante el proceso foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas	40
Tabla 12: pH regulado para el ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina V. Fischeri	40
Tabla 13: Datos de la planta piloto	43
Tabla 14: Tiempos de retención para cada parabeno	44
Tabla 15: Estimación de toxicidad para los parabenos estudiados obtenidos de T.E.S.T	58
Tabla 16: Toxicidad obtenida en % del ensayo con la bacteria marina Vibrio Fischeri.	58
Tabla 17: Datos de la planta a nivel industrial que constaría de diferentes módulos de 30L. ...	60
Tabla 18: Gastos de inversión para 1 módulo.....	63
Tabla 19: Gastos en personal.....	64
Tabla 20: Gastos de mantenimiento.....	64
Tabla 21: Cantidad necesaria de H ₂ O ₂ y FeCl ₃ · 6 H ₂ O al año.....	65
Tabla 22: Gatos en productor químicos.....	65

1. INTRODUCCIÓN

En la introducción de este trabajo, inicialmente se realiza una explicación de lo que son los parabenos y su función, y se explica en concreto las características que presentan cada uno de los parabenos que se van a estudiar (metilparabeno, etilparabeno y propilparabeno). Por último, se expone la alarma que ha surgido en torno a estos compuestos en los últimos años.

1.1. Parabenos

Los parabenos son los conservantes más empleados en la industria cosmética; también están presentes en sectores como la alimentación y el sector farmacéutico. Se usan en gran cantidad debido a su elevada eficacia como conservantes y su bajo coste.

Desde un punto de vista químico son ésteres del ácido para-hidroxibenzoico (**Figura 1**), donde R es un grupo alquilo; entre los más empleados destacan el metilparabeno, propilparabeno y etilparabeno.

Normalmente se emplea más de un parabeno en un mismo producto y en varias ocasiones se encuentra en combinación con otro tipo de conservantes para otorgar una mayor protección frente a un mayor número de microorganismos. Usar varios parabenos en un mismo producto permite bajar la dosis necesaria e incrementar la actividad preservadora.

La importancia de usar conservantes en cosméticos radica en que ayudan a proteger los productos del crecimiento de microorganismos, inhiben el crecimiento de bacterias, hongos y mohos además de mantener la integridad del producto, así como ayudar a proteger la salud de los consumidores.

Algunos de los productos que generalmente presentan parabenos son los desodorantes, champús, acondicionadores, pasta de dientes, protectores solares, maquillaje, gel para rasurar, cremas hidratantes, entre otros.

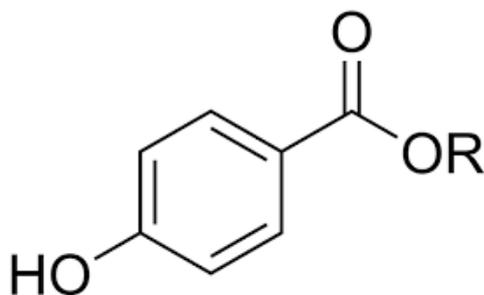


Figura 1: Estructura general del parabeno

Fuente: (Organics magazine, s.f.)

1.1.1. Metilparabeno

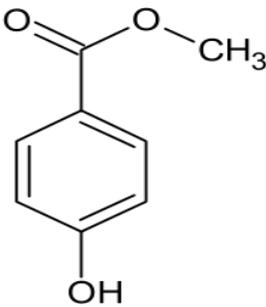
El metilparabeno es uno de los conservantes más utilizados en la industria alimentaria por sus propiedades bactericidas (especialmente las Gram-positivas¹) y fungicidas codificado como E-218 en el anexo de aditivos alimentarios del *Codex Alimentarius* (Organización Mundial de la Salud; Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 1995), se trata de un polvo de color blanco inodoro y estable a temperatura ambiente, muy soluble en alcohol.

Para productos alimentarios y farmacéuticos la concentración que se usa es de 0.05 a 0.2 % en peso (COSMOS), es recomendable que siempre se encuentre por debajo del 0.1% en volumen.

Se mantiene en su forma no disociada hasta pH 9 y es bastante eficaz contra el moho. Se puede encontrar de forma natural en los arándanos.

La peligrosidad de este compuesto que se puede presentar en la piel son síntomas que incluyen enrojecimiento, dolor, picazón y puede causar reacciones alérgicas (COSMOS).

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas del metilparabeno

Propiedades		Estructura molecular
Fórmula semidesarrollada	C ₈ H ₈ O ₃	 <p>Figura 2 : Estructura molecular del metilparabeno</p>
Nombre IUPAC	Metil 4-hidroxibenzoato	
Número CAS	99-76-3	
Masa Molecular (g/mol)	152.16	
Punto de fusión (°C)	127	
Punto de ebullición (°C)	275	
pKa	8.17	

Fuente: Elaboración propia obtenida a partir de la ECHA, 2018

¹ Bacterias Gram-positivas, se caracterizan por teñirse de azul oscuro o violeta ante la tinción de Gram (técnica empleada para la clasificación de las bacterias)

1.1.2. Etilparabeno

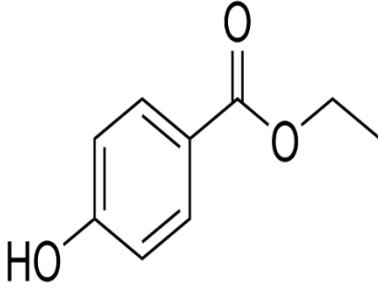
El etilparabeno es un conservante sintético sólido en forma de polvo color blanco inodoro, que se utiliza en cosméticos de higiene personal, perfumes, productos farmacéuticos y en la industria alimentaria.

En la industria alimentaria es muy usado por sus propiedades antimicrobianas y esta codificado como E-214 en el anexo de aditivos alimentarios del *Codex Alimentarius* (Organización Mundial de la Salud; Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 1995).

Se suele emplear con dosis de 10mg/kg (kilogramo de peso corporal) y dicha dosis se acumula en el organismo.

Es un compuesto fácilmente biodegradable y es muy soluble en etanol. Según la clasificación que establecen las empresas a la ECHA² en notificaciones CLP identifican la sustancia como mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias, causa irritación ocular y en la piel de manera grave y puede causar reacción alérgica en la piel (Lastra Bello, 2016). Este compuesto puede causar hipersensibilidad que por lo general se manifiesta como dermatitis.

Tabla 2: Propiedades físicas y químicas del etilparabeno.

Propiedades		Estructura molecular
Fórmula semidesarrollada	C ₉ H ₁₀ O ₃	 <p>Figura 3: Estructura molecular del etilparabeno</p>
Nombre IUPAC	Acetato de 4-hidroxibenzoato	
Número CAS	120-47-8	
Masa Molecular (g/mol)	166.17	
Punto de fusión (°C)	116	
Punto de ebullición (°C)	298	
pKa	8.22	

Fuente: Elaboración propia obtenida a partir de la ECHA, 2018

² ECHA, es la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas encargada de que las empresas cumplan con la normativa de la UE respecto a sustancias químicas.

1.1.3. Propilparabeno

El propilparabeno es un conservante para cosméticos, el segundo parabeno más usado después del metilparabeno que en combinación con este se utiliza en formulaciones farmacéuticas parentales.

Este compuesto es de apariencia sólida en forma de polvo y cristalina, de color blanco. Se encuentra de manera natural en varios vegetales e insectos, pero para su comercialización se sintetiza de manera artificial por esterificación de ácido p-hidroxibenzoico.

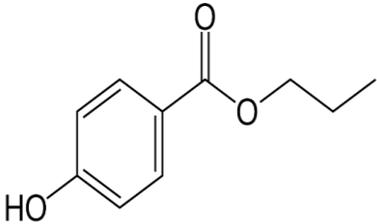
Este parabeno es más eficaz que el metilparabeno ya que se requiere menor cantidad para conseguir los mismos efectos (COSMOS, s.f.).

En la industria alimentaria estaba codificado como E-216 en el anexo de aditivos alimentarios del *Codex Alimentarius*, pero en 2007 la Comisión de las Comunidades Europeas decidió retirar este aditivo como conservante en alimentación alegando “tener efectos en las hormonas sexuales y órganos reproductores masculinos de las ratas jóvenes” (Comisión de las Comunidades Europeas, 2007).

Debido a que este compuesto es soluble en agua se ha convertido en el conservante de elección, especialmente para los cosméticos a base de agua, como cremas hidratantes, champús, protectores solares, acondicionadores y bases.

Las pruebas de efectos tóxicos agudos o crónicos han indicado que el propilparabeno puede ser levemente irritante para la piel y puede causar reacciones alérgicas, normalmente no se suele acumular en el cuerpo ya que se descompone rápidamente (ECHA, s.f.).

Tabla 3: Propiedades físicas y químicas del propilparabeno

Propiedades		Estructura molecular
Fórmula semidesarrollada	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	 <p>Figura 4 : Estructura molecular del propilparabeno</p>
Nombre IUPAC	Propil 4-hidroxibenzoato	
Número CAS	94-13-3	
Masa Molecular (g/mol)	180.20	
Punto de fusión (°C)	96	
Punto de ebullición (°C)	133	
pKa	8.50	

Fuente: Elaboración propia obtenida a partir de la ECHA, 2018

1.2. Alarma sobre los parabenos

La alarma sobre los efectos negativos que provocan en la salud los parabenos fue dada por la farmacóloga Philippa Darbre en el año 2004 con la publicación de su trabajo *“Concentrations of Parabens in Human Breast Tumours”* (Darbre, y otros, 2004), donde se concluyó tras diversos ensayos realizados con animales de experimentación e in vitro que dicho compuesto poseía propiedades estrogénicas. Los estrógenos son las hormonas femeninas involucradas en el desarrollo del cáncer de mama.

En la investigación se demostró que había presencia de parabenos en veinte tumores de mama y en los ganglios linfáticos auxiliares que conectaban con los tumores de la mama. Estos hechos no demostraron que los parabenos pudieran causar cáncer, pero fue un hecho alarmante para la sociedad por lo que se empezó a realizar estudios acerca de la toxicidad de dichos compuestos.

En investigaciones recientes se ha detectado la presencia de ésteres de parabenos en un 99% en tejidos de cáncer analizados (40 mujeres). Los niveles de parabenos más altos fueron en los casos n-propilparabeno y metilparabeno, los niveles más bajos fueron para el n-butilparabeno, etilparabeno y el isobutilparabeno (Mercola, 2012).

Los parabenos interfieren en el equilibrio hormonal del cuerpo, es decir, actúan como disruptores endocrinos, pero además se les ha asociado con la disminución de la fertilidad, aumento de la sensibilidad a daños causados por el sol, disfunción del sistema inmunitario y diversos casos graves de dermatitis alérgica (IMI, 2014).

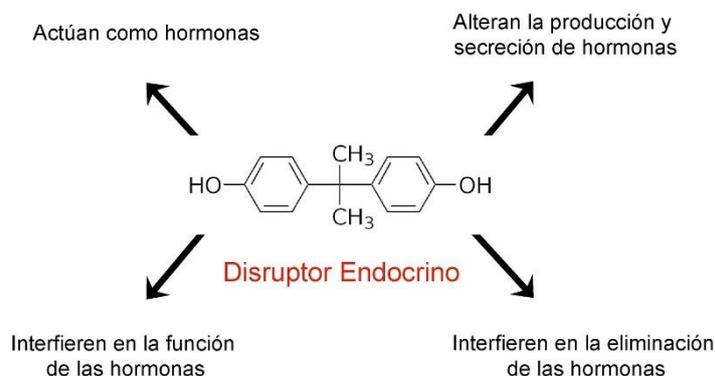


Figura 5: Esquema disruptor endocrino

Fuente: (IMI, 2014)

A pesar de todos los estudios realizados sobre la relación entre los parabenos y el cáncer de mama, en ninguno se ha podido demostrar su relación directa ni existe evidencia científica que los relacione con algún tipo de tumor.

En 2010 el Comité Científico de Seguridad de los Consumidores concluyó que “los estudios experimentales en animales han demostrado que la toxicidad de estos parabenos es por lo general baja y que no provocan cáncer” siendo seguras para la salud

ya que el organismo es capaz de absorberlos y metabolizarlos para eliminarlos sin rastros tóxicos.

Cabe destacar que el metabolismo del cuerpo humano es capaz de eliminar de manera sencilla y rápida los parabenos consumidos por vía oral, pero aquellos que llegan a nuestro cuerpo a través de la piel son más difíciles de eliminar por nuestro organismo. Por este motivo los estudios sobre la peligrosidad de los parabenos recaen principalmente en los productos de higiene personal y cosmética.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal del trabajo es estudiar la fotodegradación que se produce en cada uno de los tres parabenos que se van a estudiar mediante la técnica foto-Fenton y analizar la fotodetoxicidad presente en estos después del tratamiento. Para ello se realizan distintas pruebas con objeto de demostrar la eficiencia de degradación en cada caso y en diferentes condiciones.

También es importante encontrar las condiciones adecuadas de trabajo con las que se obtengan resultados efectivos en la fotodegradación y fotodetoxicación de los parabenos estudiados para determinar si el proceso foto-Fenton es adecuado para dicho propósito y en tal caso, estudiar la viabilidad de trasladar el tratamiento a nivel industrial.

3. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICACIÓN

En los últimos años han surgido diversas dudas sobre la seguridad para la salud de los parabenos. Esta alarma en la sociedad ha llevado a que las personas exijan y compren productos libres de parabenos, hecho que ha provocado que algunas compañías que usaban estos compuestos en sus productos los sustituyan por otros menos tóxicos y que cada vez aparezcan más productos, sobre todo cosméticos, libres de parabenos.

La motivación para realizar este trabajo es estudiar la toxicidad que tienen estos compuestos en el medio ambiente y ver si mediante la aplicación de un proceso sencillo como es irradiar luz que simula a la solar en una mezcla contaminante de parabenos a la que se le ha añadido previamente un catalizador como es el hierro y un oxidante como es el hidróxido de hidrogeno se puede degradar los tres compuestos estudiados y eliminar o disminuir la toxicidad que estos presentan.

Este estudio puede ser interesante para empresas que trabajan con parabenos y viertan aguas residuales contaminadas con estos compuestos o una EDAR que difícilmente pueden eliminar compuestos orgánicos mediante procesos biológicos.

4. MARCO TEÓRICO

En este apartado se explica de manera teórica lo que son y en qué consisten los procesos y técnicas que se van a usar en este trabajo.

4.1. Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas

Estos procesos tienen como objetivo la eliminación de compuestos solubles no biodegradables, presentes en las aguas residuales (IQD Invesquia, s.f.).

En este tipo de procesos de oxidación avanzada se forman especies muy reactivas como el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que permiten una elevada oxidación de compuestos orgánicos. Este radical puede formarse por procesos fotoquímicos o por otros tipos de energía que poseen una gran efectividad para oxidar compuestos orgánicos.

El radical hidroxilo es un poderoso oxidante no selectivo cuyo poder oxidante solo es superado por el fluoruro (**Tabla 4**), la vida de este radical es muy corta por lo que se debe de generar "in situ".

Tabla 4: Potencia de oxidación de diferentes especies oxidantes.

Especie oxidante	Potencia de oxidación (V)
Fluoruro	3.06
Radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)	1.77
Ion permanganato	1.67
Dióxido de cloro	1.50
Cloro	1.36

Fuente: (Michel)

En los procesos de oxidación avanzada se consigue reducir las cantidades de DQO, COT y toxicidad que los compuestos orgánicos dejan en las aguas residuales tratadas. Estos procesos físico-químicos son capaces de producir grandes cambios en la estructura química de los contaminantes, consiguiendo romper las moléculas del contaminante y de esa manera degradarlo.

Existen diversos procesos de oxidación avanzada y se puede clasificar de muchas maneras, en la **Tabla 5** se clasificar atendiendo a si son procesos fotoquímicos o no, es decir, en si requieren de luz para realizarse o si por el contrario no la requieren.

Tabla 5: Procesos fotoquímicos/no fotoquímicos de oxidación avanzada

Procesos no Fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino [O ₃ /OH ⁻]	UV/O ₃
Ozonización con peróxido de hidrógeno [O ₃ /H ₂ O ₂]	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío [UVV]
Proceso Fenton [Fe ²⁺ /H ₂ O ₂]	Foto-Fenton
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno

Fuente: (IQD Invesquia, s.f.)

Estos procesos poseen varias ventajas entre las que se encuentran (AINIA, 2012):

- Se puede alcanzar la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
- Normalmente no generan lodos que requieran tratamiento y/o eliminación.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Son eficientes para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Son eficaces en la disminución de la toxicidad de los efluentes.

Este trabajo se centra en el proceso de oxidación avanzada foto-Fenton y se realiza una prueba en fotólisis con radiación UV. Las muestras de contaminante serán tratadas mediante estos procesos para ver la efectividad que tienen en nuestro contaminante.

4.1.1. Fotólisis con radiación UV-Vis

La fotólisis consiste en emitir radiación que simula el espectro solar sobre el contaminante, para provocar la degradación del compuesto. En este método a diferencia del foto-Fenton no hay necesidad de añadir reactivos químicos.

Mediante este método la degradación puede ocurrir por dos vías:

- **Fotólisis directa:** es la que se produce cuando el contaminante absorbe la luz de manera directa, lo cual produce una reacción química desde su estado excitado. Es muy importante y preciso que haya solapamiento entre el espectro de absorción del contaminante y el espectro de emisión de la fuente.
- **Fotólisis indirecta:** en este tipo de fotólisis, el contaminante reacciona con especies reactivas que se han formado en el proceso. Las especies reactivas se pueden formar "in situ" a partir de un reactivo relativamente inocuo.

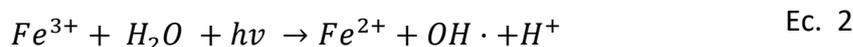
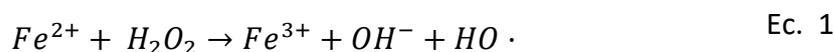
4.1.2. Fenton y foto-Fenton

El método foto-Fenton es un proceso de oxidación avanzada que consiste en la combinación de sales de hierro disueltas con peróxido de hidrógeno.

El reactivo Fenton fue descubierto por Henry J.H. Fenton a finales del siglo XIX, de ahí se debe su nombre a la técnica. En el proceso, el hierro actúa como catalizador para acelerar la reacción de oxidación y actúa como intermediario entre la radiación y el compuesto que sufre reacción química, mientras que el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante. Estamos frente a un proceso de fotocatalisis homogénea ya que el proceso se realiza en presencia de luz.

La fotocatalisis según la IUPAC se define como la reacción catalítica que implica absorción de luz por un catalizador o por un sustrato.

Como ya se ha mencionado anteriormente, el proceso Fenton consiste en la reacción del peróxido de hidrógeno con sales ferrosas, que generan radicales hidroxilos en condiciones de pH óptimos (pH 2.8) y la descomposición foto-asistida del peróxido de hidrógeno con sales ferrosas (reacción foto-Fenton). El proceso se convierte en catalítico cuando el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} (Ec. 1) y se reduce de nuevo a Fe^{2+} debido a la radiación (Ec. 2) (Silva, Trujillo, Aguilar, & Hincapié, 2009).



El proceso foto-Fenton es bastante agresivo en la oxidación de contaminantes, pero su aplicación se ve restringido por el efecto del pH. Para trabajar a pH óptimo en foto-Fenton es necesario que la disolución del contaminante se encuentre a pH 2.8, no se puede trabajar a pHs superiores a 3,5 ya que, a partir de este valor, el hierro usado como catalizador empieza a precipitar en forma de óxidos e hidróxidos. Para solucionar este problema y poder trabajar a pHs superiores (más cercanos a la neutralidad), se usa agentes complejantes³ que evitan que el hierro precipite.

Existen diversos tipos de agentes complejantes. En este trabajo me centrare en sustancias tipo húmicas derivadas de los residuos generados tras la extracción del aceite de oliva.

³ Agentes complejantes, son sustancias que tiene la capacidad de unirse a otras formando un complejo que es normalmente mucho más soluble, especialmente útil para atacar metales.

En la Figura 6 se muestra el mecanismo que se produce en la reacción foto-Fenton.

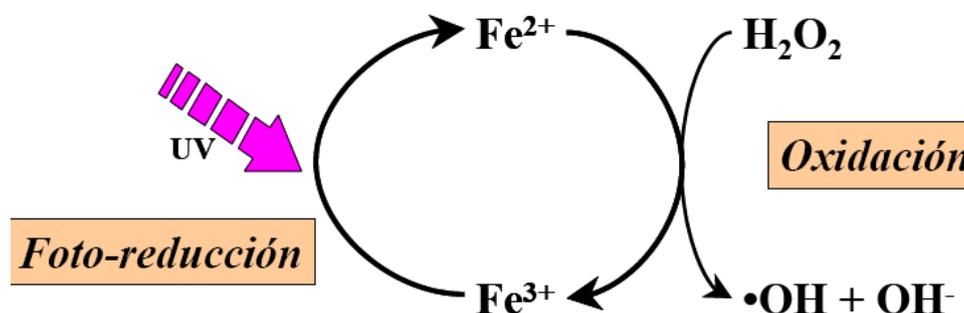


Figura 6: Mecanismo de reacción foto-Fenton

Fuente: (Louwen Pérez, 2010)

El proceso foto-Fenton es mucho más efectivo que el Fenton ya que como se muestra en la Figura 6 y en la Ec. 1 y Ec. 2, la oxidación del Fe^{2+} debido a la acción oxidante del H_2O_2 continúa, mientras que el Fe^{3+} acumulado se reduce nuevamente a Fe^{2+} a consecuencia de la foto-reducción, de esta manera el proceso vuelve a ocurrir formándose un ciclo continuo (Louwen Pérez, 2010).

4.2. Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio Fischeri*

La bioluminiscencia es la luz producida por organismos vivos, en este trabajo se realizan ensayos de bioluminiscencia con la bacteria marina *Vibrio Fischeri*, el hábitat principal de estas especies es el océano, viviendo de manera libre o asociadas frecuentemente de manera simbiótica (en el tracto intestinal y en órganos luminosos) con otros organismos marinos (González-Lama & Díez del Pino, 1996). Esta bacteria es Gram-negativa, anaerobia facultativa⁴, de la familia Vibrionaceae.

Se realizan ensayos con dichas bacterias debido a la estabilidad en la emisión de luz, así como la gran sensibilidad que presentan a una amplia variedad de sustancias tóxicas. Se puede detectar la toxicidad presente en muestras medioambientales y en compuestos puros basándose en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria en presencia de agentes contaminantes.

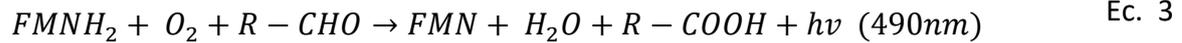
En este trabajo se va a analizar un agua residual con contaminante, por lo que la toxicidad se expresará como porcentaje de inhibición de la emisión de luz de la bacteria.

La reacción de emisión de luz por parte de estas bacterias depende de la enzima luciferasa (Sáenz Marta & Nevárez Moorillón, 2010), dicha enzima consiste en dos

⁴ Bacteria anaerobia facultativa, es aquella que puede desarrollarse tanto en presencia como en ausencia de oxígeno.

subunidades alfa (α) y beta (β), cuyo peso molecular es aproximadamente de 80KDa (Wood, 1998). La actividad catalítica en esta enzima requiere de tres substratos: luciferina, oxígeno y ATP.

En las reacciones de emisión de luz también está involucrada la oxidación de riboflavin fosfato reducido (FMNH) en una larga cadena de un aldehído con emisión de luz verde-azulada, $\lambda_{\text{máx}} = 490 - 505 \text{ nm}$ (Lin, Chao, & Weng, 1993). A continuación, se muestra la reacción (Ec. 3) que tiene lugar:



La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y es un indicativo del estado metabólico de la célula, por este motivo una disminución de la luz emitida por la bacteria indica una disminución de la respiración celular. Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y lípidos, por lo que el nivel de emisión de bioluminiscencia se ve modificado.

Para realizar los ensayos en este trabajo es importante que la concentración resultante en las muestras de ensayo no excede la osmolaridad de una solución de NaCl de 35g/L.

También es muy importante eliminar el peróxido que queda en cada muestra después del proceso foto-Fenton, ya que la presencia de este oxidante aumenta la toxicidad y no daría resultados reales sobre la toxicidad del contaminante que es lo que interesa.

4.2.1. Método de adición de Catalasa para la eliminación del peróxido de hidrógeno

Para poder obtener una elevada fiabilidad en los análisis de toxicidad por bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri* es necesario eliminar el peróxido de hidrógeno presente en las muestras, para ello vamos a utilizar el método de adición de Catalasa.

La catalasa que se usa se obtiene del hígado de bovino que es una enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas del oxígeno como es el H_2O_2 convirtiéndolo en agua y oxígeno molecular.

Una unidad de catalasa descompone 1.0 μmol de peróxido de hidrógeno por minuto a pH 7 y a 25 °C aproximadamente. Una vez preparada la disolución de catalasa, dura solo 2 días ya que después de este tiempo pierde su actividad y por lo consiguiente su efectividad.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Materiales y reactivos

➤ **Reactivos analíticos**

- Metilparabeno (C₈H₈O₃), pureza > 99%
- Etilparabeno (C₉H₁₀O₃), pureza > 99%
- Propilparabeno (C₁₀H₁₂O₃), pureza >99%
- Peróxido de hidrógeno (H₂O₂), 33% w/w
- Cloruro de hierro (III) hexahidratado (FeCl₃ · 6 H₂O), pureza > 99%
- Metanol⁵ (CH₄O)
- Solución de metavanadato de amonio
- Catalasa

➤ **Disolventes cromatográficos**

- Agua destilada ultrapura, purificada mediante un equipo Mili-Q.
- Acetonitrilo (C₂H₃N) al 10%
- Acetonitrilo (C₂H₃N) grado UHPLC

➤ **Soluciones para ajustar el pH y calibrar el pH-metro**

- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0.1 M, para bajar el pH
- Hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M, para subir el pH
- Buffer pH 4.01
- Buffer pH 7.00

➤ **Materiales**

- Filtros de poliamina⁶, marca CHROMAFIL Xtra PA-45/25
- Matraces aforados de 250 mL, 50 mL y 1 L
- Vasos de precipitado de 50 mL y de 250 mL
- Agitadores magnéticos de laboratorio
- Vidrios de reloj y espátulas
- Jeringuillas de plástico
- Cronómetro
- Viales

⁵ El metanol se usa en las muestras con el fin de detener la reacción de degradación en el tiempo deseado.

⁶ Los filtros de PA se usan con el fin de eliminar posibles sólidos en suspensión y evitar que la columna del UHPLC se dañe.

- Pipetas de 0-100 μL , de 100-1000 μL y de 1000-5000 μL

5.2. Equipos utilizados

En el trabajo se ha hecho uso de los siguientes equipos principalmente: Simulador Solar 81160 (Oriel), cromatógrafo de líquidos de ultra alta presión (UHPLC), pH – metro, planta piloto de fototratamientos basada en CPC (Colectores cilíndrico-parabólicos compuestos).

5.2.1. Simulador Solar 81160 (ORIEL)

El simulador solar que se utiliza en los experimentos es de la marca Oriel Instruments modelo 81160 (**Figura 7**), este equipo es útil en los experimentos ya que aporta la radiación necesaria para realizar el proceso foto-Fenton.

Este equipo permite disponer del espectro solar en condiciones controladas a partir de fuentes artificiales, para conseguir esto el equipo posee una lámpara de Xenón de 300W de potencia con filtro de bloqueo del espectro ultravioleta B y C, esto quiere decir que no deja pasar radiación que esté por debajo de los 280nm, emitiendo también en la zona UV-Visible y UV-A del espectro.

El simulador dispone de sistemas ópticos como se muestra la **Figura 8** para conseguir un haz de rayos paralelos. Posee un reflector elipsoidal que recoge el 70% de la radiación producida.

La lámpara de xenón se basa en la emisión de gas xenón a alta presión por la cual circula una corriente eléctrica; este tipo de lámparas producen unas bandas de emisión muy anchas que se ajustan mucho al espectro solar que llega a la superficie de la tierra.

Los filtros son sustancias que eliminan parte de la radiación, se basa en la absorción por sustancias presentes en el filtro de parte de la radiación.

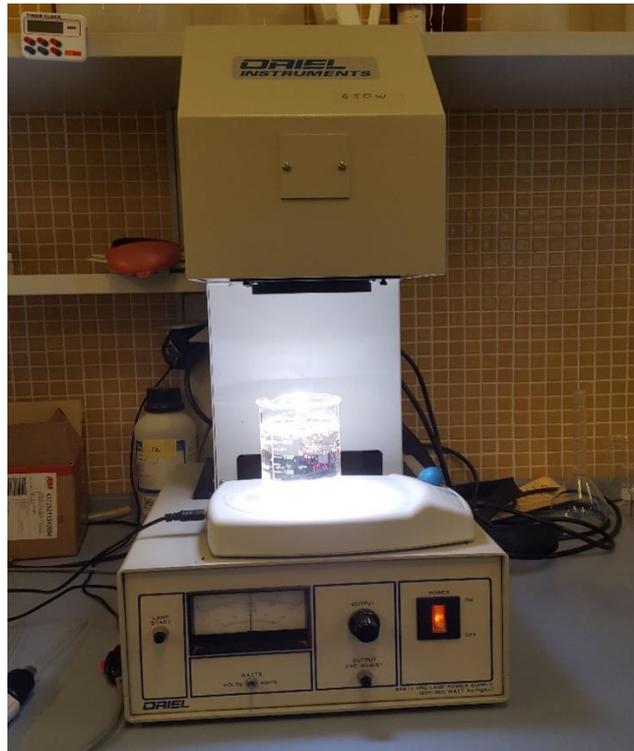


Figura 7: Simulador Solar en funcionamiento

Fuente: elaboración propia, 2018

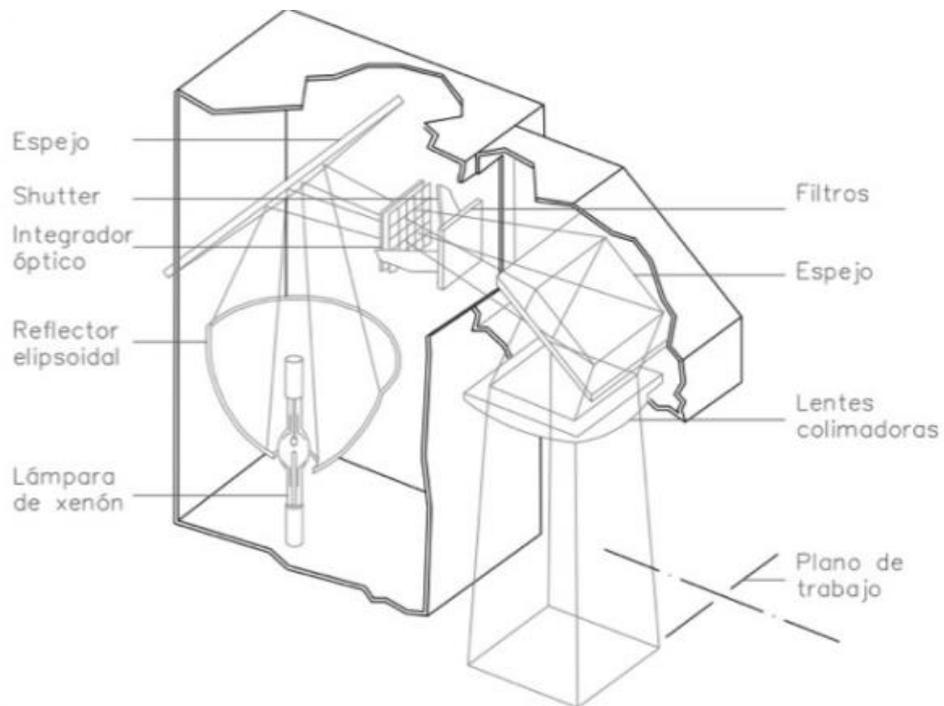


Figura 8: Esquema Simulador Solar

Fuente: (Rojas Hernández, 2011)

5.2.2. Cromatógrafo de líquido de ultra alta presión (UHPLC)

Esta técnica se usa para identificar los tres parabenos que se van a estudiar mediante el tiempo de retención ⁷característico de cada uno y para realizar el seguimiento de la concentración de los contaminantes durante la degradación que se produce en cada prueba.

En el este trabajo se ha utilizado un cromatógrafo modelo Flexar UHPLC FX-10 de la marca PERKIN-ELMER que trabaja en fase reversa (**Figura 9**).

La técnica UHPLC es un tipo de cromatografía en columna utilizada para separar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas que determinan la separación de los contenidos de la muestra, entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

Consiste en una fase móvil, diferentes disolventes que son portadores de la muestra que se bombea a través de un sistema de separación, compuesto por un prefiltro y una columna; esta última conteniendo la fase estacionaria, a una elevada presión. La diferente interacción de los analitos con la fase móvil y el relleno de la columna permite la separación de los componentes de la mezcla para posterior detección, y/o caracterización, y/o cuantificación utilizando diversos detectores.

La ventaja que tiene el UHPLC frente al HPLC es que aporta una mejor resolución cromatográfica disminuyendo los tiempos de análisis y permitiendo trabajar a mayor presión.



Figura 9: UHPLC

Fuente: Elaboración propia, 2018

⁷ Tiempo de retención, es el tiempo que tarda cada sustancia desde que pasa por la columna hasta que llega al detector según la afinidad que tenga, por lo que suele ser característico de cada sustancia permite identificarla

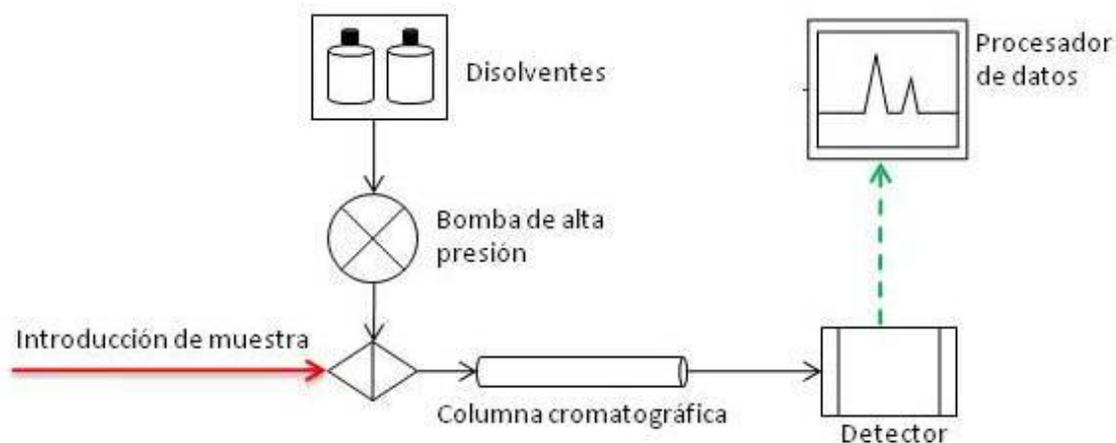


Figura 10: Esquema básico de UHPLC

Fuente: (Universidad Autónoma de Barcelona, s.f.)

➤ **Condiciones cromatográficas:**

- Tipo de elución: Gradiente
- Disolvente A: 10% acetonitrilo en agua
- Disolvente B: Acetonitrilo
- Velocidad de flujo: 0.3 mL/min
- Temperatura de la columna: Ambiente
- Detección: UV-Vis- Longitud de onda (UV) a 254 nm (22 °C)

Tabla 6: Perfil del gradiente:

Paso nº	Tiempo (min)	%A	%B
1	0	90	10
2	4	70	30
3	5	60	40
4	6	60	40

Fuente: elaboración propia, 2018

5.2.3. pH-metro

En este trabajo se ha utilizado el pH-metro pHenomenal® MU6100L de la marca VWR (**Figura 12**).

El pH-metro es un instrumento que se utiliza para medir la acidez o alcalinidad de una disolución mediante el método electroquímico usando un sensor (electrodo). La medición del pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de una fina membrana de vidrio que separa dos disoluciones con diferente concentración de protones, donde se conoce muy bien la sensibilidad y la selectividad de las membranas de vidrio delante el pH.

La celda para la medida del pH consiste en un par de electrodos, uno de calomelanos y otro de vidrio.

La varita de soporte del electrodo es de vidrio común y no es conductor, mientras que el bulbo sensible está formado por un vidrio polarizable (sensible al pH).

Es muy importante que los electrodos estén bien calibrados y se haga de manera periódica la calibración ya que estos miden la concentración de H^+ relativa a sus referencias y es necesario asegurar una buena precisión en la medida. Para realizar la calibración se usan disoluciones tampón en las cuales el pH se encuentra perfectamente definido. En este trabajo se ha calibrado el pH-metro con dos disoluciones tampón a pH=4.01, y pH=7 (**Figura 11**).



Figura 11: Disoluciones tampón

Fuente: Elaboración propia, 2018

Para evitar daños en el electrodo es importante que el pH-metro se mantenga siempre húmedo, preferiblemente en una disolución saturada de KCl, nunca en agua destilada ya que provocaría que el electrodo se volviera inútil ante la medida.



Figura 12: pH-metro en funcionamiento

Fuente: Elaboración propia, 2018

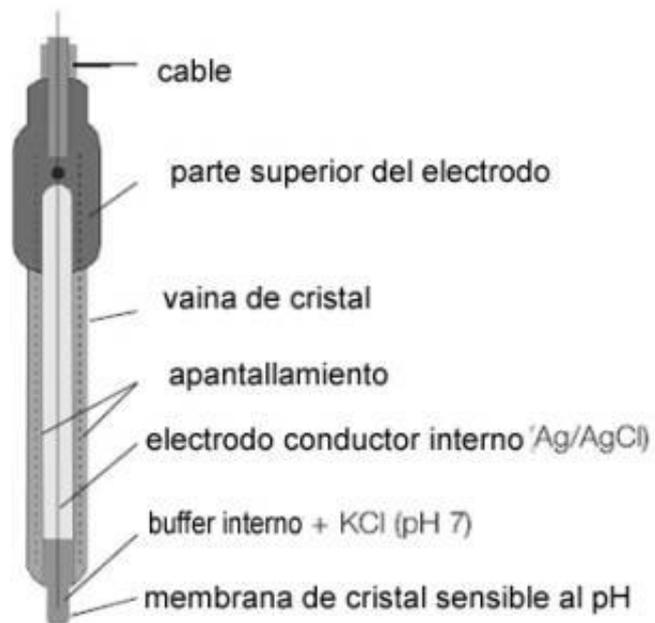


Figura 13: Esquema electrodo medición del pH

Fuente: (Academia Online, s.f.)

5.2.4. Planta piloto de fototratamientos basada en CPC (Colectores cilíndrico-parabólicos compuestos)

Los fotorreactores solares CPC disponen de una geometría de espejos idónea que permite dirigir la radiación directa y difusa hacia un tubo por el que circula el agua a tratar. Gracias a esta geometría se puede aprovechar al máximo la radiación solar del día, permitiendo el trabajo incluso cuando el sol está bajo. Este tipo de fotorreactor trabaja con una relación volumen tratado/área iluminada constante que depende del diámetro del tubo y se requiere de una bomba para que el agua pueda circular por los tubos.

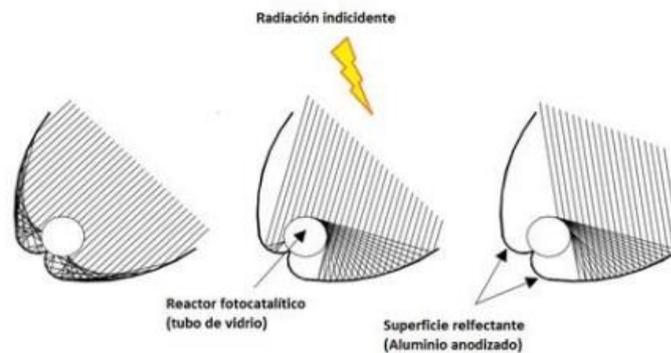


Figura 14: Esquema colectores CPC

Fuente: (Blanco, 2002)

La planta piloto que se utilizó en este trabajo es de la marca Ecosystem modelo SOLARDETOX® ARCADUS-2005 de 5 L de capacidad. La muestra es impulsada por una bomba centrífuga PanWorld 5PX-Z. La planta dispone de 4 tubos de borosilicato. Los colectores CPC son de aluminio anodizado.

Las características de la planta piloto se encuentran en la **Tabla 13**.

Es muy importante poder medir la radiación solar que llega al fotorreactor ya que no es constante pues depende de la estación del año, la ubicación, la hora del día, etc.

La planta piloto dispone de un radiómetro ACADUS 85 que permite medir tanto la radiación instantánea ($W \cdot m^{-2}$) como acumulada ($W \cdot h$).

Como se ha mencionado anteriormente, la radiación no es constante por eso en este trabajo se representará mediante un valor de tiempo que normalice la radiación por ejemplo t_{30W} (min) donde se supone que la radiación ha sido una constante de $30W/m^2$ durante todo el proceso.



Figura 15: Planta piloto

Fuente: Proporcionada por la tutora

5.3. Cálculos previos

Antes de empezar con los experimentos se realizan una serie de cálculos previos.

5.3.1. Cálculo para la identificación de los parabenos mediante una recta patrón en UHPLC

Primero se realiza la recta patrón para los tres parabenos que se estudian en este trabajo. Se inyectan patrones en el UHPLC a diferentes concentraciones de cada parabeno por separado para poder identificar el tiempo de retención de cada uno.

Se realiza una disolución de 500 mL para cada parabeno con concentración 10mg/L, a partir de esta disolución realizaremos diluciones de 50 mL a distintas concentraciones.

Las concentraciones que se harán son: 10 mg/L, 7.5 mg/L, 5mg/L, 2.5 mg/L, 1.5 mg/L, 1 mg/L.

Para preparar la disolución madre de 10 mg/L, se pesan 5 mg/L de cada parabeno y se disuelven en 500 mL de agua destilada. Se realizan tres disoluciones, una para cada parabeno.

Los cálculos para conseguir las concentraciones indicadas a partir de la disolución madre de 10mg/L se realizan mediante la sencilla Ec. 4.

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

Ec. 4

- Concentración 7.5 mg/L

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot V_i \text{ L} = 7.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0.05 \text{ L}$$

$$V_i = 0.0375 \text{ L} = 37.5 \text{ mL disolución madre}$$

- Concentración 5 mg/L

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot V_i \text{ L} = 5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0.05 \text{ L}$$

$$V_i = 0.025 \text{ L} = 25 \text{ mL disolución madre}$$

- Concentración 2.5 mg/L

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot V_i \text{ L} = 2.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0.05 \text{ L}$$

$$V_i = 0.0125 \text{ L} = 12.5 \text{ mL disolución madre}$$

- Concentración 1.5 mg/L

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot V_i \text{ L} = 1.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0.05 \text{ L}$$

$$V_i = 0.0075 \text{ L} = 7.5 \text{ mL disolución madre}$$

- Concentración 1 mg/L

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$$10 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot V_i \text{ L} = 1 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0.05 \text{ L}$$

$$V_i = 0.005 \text{ L} = 5 \text{ mL disolución madre}$$

Tabla 7: Preparación concentraciones

Concentración (mg/L)	Volumen disolución madre (mL)	Volumen agua destilada (mL)
10	-	-
7.5	37.5	12.5
5	25	25
2.5	12.5	37.5
1.5	7.5	42.5
1	5	45

Fuente: Elaboración propia, 2018

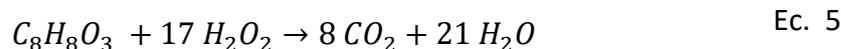
5.3.2. Cálculo para la cantidad de peróxido de hidrógeno

Antes de realizar las pruebas es necesario calcular la cantidad de peróxido de hidrógeno que se va a usar en las disoluciones de parabenos para el proceso foto-Fenton, este cálculo se realiza teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de oxidación que se produce en el proceso foto-Fenton.

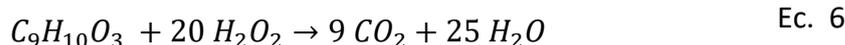
El ajuste estequiométrico se hace con ayuda de la calculadora estequiométrica online www.endmemo.com. Ver ANEXO

Reacción de oxidación avanzada que se produce en el proceso:

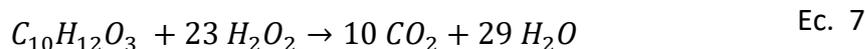
- Metilparabeno (Ec. 5).



- Etilparabeno (Ec. 6).



- Propilparabeno (Ec. 7).



La concentración que se usará en los experimentos es de 30 mg/L de contaminante, de los cuales se desglosa en 10 mg/L de cada parabeno.

Teniendo en cuenta la concentración de cada parabeno presente en la disolución problema y la estequiometría de la reacción que se produce, se puede obtener la cantidad de peróxido que se necesita, mediante unos sencillos cálculos.

Primero se calcula la cantidad de peróxido que es necesario para cada parabeno.

- Metilparabeno

Primero se calculan los moles de metilparabeno que hay:

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{0.01}{152} = 6.58 \cdot 10^{-5} \text{ mol Metilparabeno}$$

Según la estequiometría por cada mol de metilparabeno hay 17 de peróxido de hidrógeno, por lo que:

$$n = 17 \cdot 6.58 \cdot 10^{-5} = 0.0011 \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

Ahora se va a calcular la masa de peróxido de hidrógeno que es necesario:

$$n = \frac{m}{Mr} \rightarrow m = n \cdot Mr = 0.0011 \cdot 34 = 0.0374 \text{ g H}_2\text{O}_2 = 37.4 \text{ mg H}_2\text{O}_2$$

- Etilparabeno

Se calculan los moles de etilparabeno que hay:

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{0.01}{166} = 6.02 \cdot 10^{-5} \text{ mol etilparabeno}$$

Según la estequiometria por cada mol de etilparabeno hay 20 de peróxido de hidrógeno, por lo que:

$$n = 20 \cdot 6.02 \cdot 10^{-5} = 0.0012 \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

Ahora se va a calcular la masa de peróxido de hidrógeno que es necesario:

$$n = \frac{m}{Mr} \rightarrow m = n \cdot Mr = 0.0012 \cdot 34 = 0.0408 \text{ g H}_2\text{O}_2 = 40.8 \text{ mg H}_2\text{O}_2$$

- Propilparabeno

Se calculan los moles de propilparabeno que hay:

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{0.01}{180} = 5.56 \cdot 10^{-5} \text{ mol propilparabeno}$$

Según la estequiometria por cada mol de propilparabeno hay 23 de peróxido, por lo que:

$$n = 23 \cdot 5.56 \cdot 10^{-5} = 0.0013 \text{ mol H}_2\text{O}_2$$

Ahora se va a calcular la masa de peróxido de hidrógeno que es necesario:

$$n = \frac{m}{Mr} \rightarrow m = n \cdot Mr = 0.0013 \cdot 34 = 0.0434 \text{ g H}_2\text{O}_2 = 43.4 \text{ mg H}_2\text{O}_2$$

Una vez obtenidas las masas de peróxido de hidrógeno necesarias para cada parabeno, se calcula la masa total:

$$m T H_2O_2 = 37.4 + 40.8 + 43.4 = 121.6 \text{ mg H}_2\text{O}_2$$

Hay que tener en cuenta que el peróxido que se va a usar se encuentra al 33% de m/V, esto quiere decir que por cada mL hay 330 mg de H₂O₂.

$$\frac{1 \text{ mL}}{330 \text{ mg H}_2\text{O}_2} \cdot 121.6 \text{ mg H}_2\text{O}_2 = 0.368 \text{ mL} = 368 \mu\text{L}$$

Se tendrá que usar 368 μL en 1 L de contaminante, como nosotros usamos 250 mL para realizar los experimentos de foto-Fenton, tendremos que usar **92 μL** de peróxido de hidrógeno.

5.3.3. Cálculo para la cantidad de hierro

En el proceso foto-Fenton es necesario añadir hierro a la disolución a tratar; este hierro actúa como catalizador para acelerar la reacción de oxidación avanzada.

En este apartado se va a calcular la cantidad de hierro necesario para la muestra de contaminante que se va a analizar.

Teniendo en cuenta el trabajo realizado por Juan Gomis Vicens en su tesis doctoral "Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales" donde estudio como se acomplexaban los ácidos húmicos con el catalizador hierro, llego a la conclusión que la concentración de hierro óptimo para usar con ácidos húmicos esta entre 4-5 mg/L de hierro (Gomis Vicens, 2015).

En este trabajo siempre se añadirá la misma cantidad de hierro en todos los experimentos (4 mg/L).

Los cálculos se realizan debido a que nuestro compuesto no es hierro puro, sino una mezcla hexahidratada de tricloruro de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) con peso molecular de 270.32 g/mol.

El porcentaje de hierro presente en la mezcla es del:

$$\% \text{ Fe} = \frac{55.9 \text{ g de Fe}}{270.32 \text{ g de mezcla}} \cdot 100 = 20 \% \text{ de Fe}$$

Partimos de una disolución muy concentrada, en este caso elegimos 12,5 g/L de tricloruro de hierro hexahidratado. Preparamos 50 mL a la concentración indicada, por lo que habrá que pesar 0.625 g de la mezcla e introducirlos en los 50 mL añadiendo previamente H_2SO_4 0.5M para que se disuelva más rápidamente el tricloruro de hierro.

Mediante la Ec. 4 se calcula la cantidad de la disolución concentrada que es necesaria para obtener la concentración deseada de hierro:

$$12.5 \cdot V_i = 0.004 \cdot 0.25$$

$$V_i = 8 \cdot 10^{-5} \text{ L disolución concentrada} = 0.08 \text{ mL}$$

Como en la mezcla solo el 20% es hierro, se calcula la cantidad real que hay que coger para obtener 4 mg/L de hierro:

$$V \text{ disolución concentrada} = \frac{0.08}{0.2} = \mathbf{0.4 \text{ mL}}$$
 de la disolución concentrada.

5.4. Metodología experimental

5.4.1. Fotólisis

Para realizar la fotólisis primero se coge 250 mL de la disolución problema en un vaso de precipitado y se regula el pH a 5; una vez regulado el pH la muestra está lista para introducirla en el simulador solar durante 2 horas.

Se toman muestras a los tiempos: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos.

En cada toma de muestra se coge 1.7 mL y se filtra con ayuda de una jeringuilla plástica por un filtro de PA, después se coge 1.4 mL de la muestra filtrada y se introduce en los viales donde previamente se han introducido 0.4 mL de metanol.

Por último, los viales con las muestras son introducidos en el UHPLC.

Tabla 8: Valores de pH medidos durante el proceso de fotólisis

pH inicial	4.513
pH regulado inicio fotólisis	5.007
pH final después de la fotólisis	4.627

Fuente: Elaboración propia, 2018

5.4.2. Proceso foto-Fenton

Se realizan seis pruebas a distintas condiciones: cambiando el pH, la concentración de peróxido de hidrógeno y añadiendo o no sustancias tipo húmica.

Se preparan 2 litros de muestra contaminante a 30mg/L, la concentración se desglosa en 10 mg/L de metilparabeno, 10 mg/L de etilparabeno y 10 mg/L de propilparabeno.

El procedimiento general consiste en:

- ✓ Coger 250mL de contaminante y medir el pH.
- ✓ Regular el pH a cada situación con adición de H₂SO₄ 0.1M o NaOH 0.1M.
- ✓ Añadir la sustancia tipo húmica si procede.
- ✓ Añadir 4 mg/L de hierro.
- ✓ Volver a regular el pH.
- ✓ Añadir 0.4 mL de metanol a los viales que se van a usar.
- ✓ Antes de empezar con el proceso foto-Fenton añadir el peróxido de hidrógeno y mantener durante el proceso la disolución en agitación.
- ✓ Coger 1.7 ml de muestra durante una hora y media a los siguientes tiempos: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 y 90 minutos

- ✓ Cada muestra se filtra por un filtro de PA de diámetro del filtro 25 mm y medida del poro de 0.45 μm con ayuda de una jeringuilla.
- ✓ Coger 1.4 ml de la muestra filtrada e introducirla en los viales.
- ✓ Introducir los viales en el UHPLC y ver los resultados.

5.4.2.1. Foto-Fenton a condiciones óptimas

El experimento se realiza dos veces. En el primero se adiciona 14 μL de peróxido (se toma esta cantidad para ver el efecto de la cantidad de peróxido de hidrógeno a valores mucho menores del estequiométrico) y en el segundo se adiciona 92 μL , que es la cantidad de peróxido estequiométrica necesaria para poder eliminar los parabenos presentes en la muestra problema.

La primera prueba se realiza a condiciones óptimas (pH 2.8).

En primer lugar, se coge 250 mL del contaminante en un vaso de precipitado y se baja el pH a aproximadamente 3.5 con la adición de gotas de H_2SO_4 0.1M, cuando se llega a ese valor se añaden 0.4 mL de hierro y se continúa bajando el pH hasta obtener pH 2.8.

Se prepara 12 viales añadiendo 0.4 mL de metanol y se empieza el proceso foto-Fenton en el Simulador solar, añadiendo en el momento de empezar el H_2O_2 a 33% w/w.

Se coge 1.7 mL de muestra durante una hora y media a los tiempos indicados en el apartado 5.4.1.

Cada muestra se introduce en el interior de una jeringuilla de plástico y se filtra con los filtros de PA, una vez filtrada la muestra se coge 1.4 mL y se introduce en el vial.

Finalizada la hora y media de irradiación de luz, se apaga el equipo y los viales se introducen en el cromatógrafo UHPLC para medir el porcentaje de degradación de los parabenos en la muestra contaminada después del proceso foto-Fenton.

Se mide el pH final de la muestra después del proceso.

Tabla 9: Valores de pH medidos durante el proceso de foto-Fenton a condiciones óptimas

Cantidad de peróxido añadida (μL)	14	92
pH inicial	4.400	5.125
pH adición de hierro	3.475	3.527
pH regulado inicio foto-Fenton	2.873	2.850
pH final después de foto-Fenton	2.745	2.768

Fuente: Elaboración propia, 2018

5.4.2.2. Foto-Fenton a pH 5 sin adición de sustancias tipo húmicas

Este experimento también se realiza dos veces cambiando la cantidad de peróxido, el primer experimento será a 14 μL y el segundo será a 92 μL .

En esta ocasión ya no se realiza el experimento a condiciones óptimas de pH, se modifica el pH a 5, valor con el cual se iniciará el proceso foto-Fenton.

Se coge 250 ml del contaminante en un vaso de precipitado y se mide el pH, posteriormente añadido 0.4 mL de hierro y subo el pH a 5 con ayuda de la adición de NaOH 0.1 M.

El procedimiento a continuación es igual al descrito en el apartado 5.4.1.1.

Tabla 10: Valores de pH medidos durante el proceso foto-Fenton a pH 5 sin adición de sustancias tipo húmicas

Cantidad de peróxido añadida (μL)	14	92
pH inicial	4.724	4.858
pH adición de hierro	3.510	3.957
pH regulado inicio foto-Fenton	5.008	5.020
pH final después de foto-Fenton	5.441	3.942

Fuente: Elaboración propia, 2018

5.4.2.3. Foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas

Este experimento se realiza dos veces a distintas condiciones:

- El primer experimento es con 14 μL de peróxido y sustancia tipo húmica.
- El segundo experimento es con 92 μL de peróxido y sustancia tipo húmica.

Este experimento es similar al explicado en el apartado 5.4.1.2. pero en esta ocasión se adicionan sustancias tipo húmicas.

Se coge 250 mL de muestra problema y se mide el pH inicial, después se le añade a la muestra 10 ppm de la sustancia húmica correspondiente y se deja en ultrasonidos durante 3-4 minutos hasta que las sustancias húmicas se disuelvan por completo.

Se mide el pH nuevamente y se procede a añadir 0.4 mL de hierro, una vez adicionado el hierro se observará que el pH baja por lo que hay que ajustarlo a pH 5.

Cuando el pH ya este a 5 se procede a realizar el proceso foto-Fenton de la misma manera que se ha procedido en los apartados anteriores.

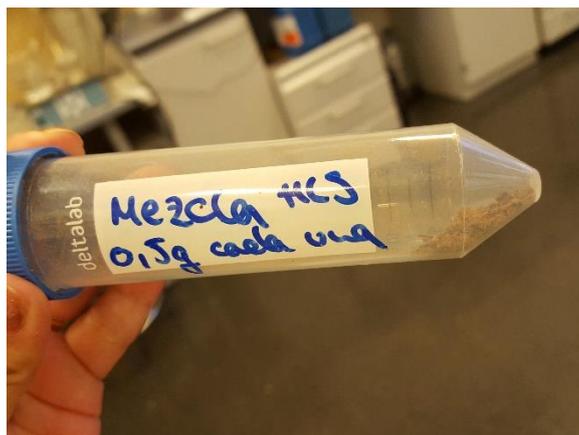


Figura 16: Sustancias tipo húmicas usadas en el trabajo

Fuente: elaboración propia, 2018

Tabla 11: Valores de pH medidos durante el proceso foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas

Cantidad de peróxido añadida (μL)	14	92
pH inicial	5.049	4.460
pH adición HLS	6.126	6.301
pH adición de hierro	3.548	3.609
pH regulado inicio foto-Fenton	5.035	4.993
pH final después de foto-Fenton	5.174	4.173

Fuente: Elaboración propia, 2018

5.4.3. Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio Fischeri*

Antes de empezar con el ensayo es necesario preparar las muestras previamente a las condiciones necesarias para que las bacterias puedan dar resultados fiables.

Primero se debe regular el pH a 6-7 (**Tabla 12**), ya que este es el pH del medio en el que viven las bacterias un pH más bajo o más elevado provocaría la muerte de estas, además de ser el óptimo para adicionar la catalasa ya que a valores diferentes la enzima se inactiva y pierde eficiencia.

Tabla 12: pH regulado para el ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *V. Fischeri*

Cantidad de peróxido añadida (μL)	14
pH regulado muestra sin tratar	6.730
pH regulado foto-Fenton condiciones óptimas	6.452
pH regulado foto-Fenton sin adición de HLS	6.649
pH regulado foto-Fenton con adición de HLS	6.551

Fuente: Elaboración propia, 2018

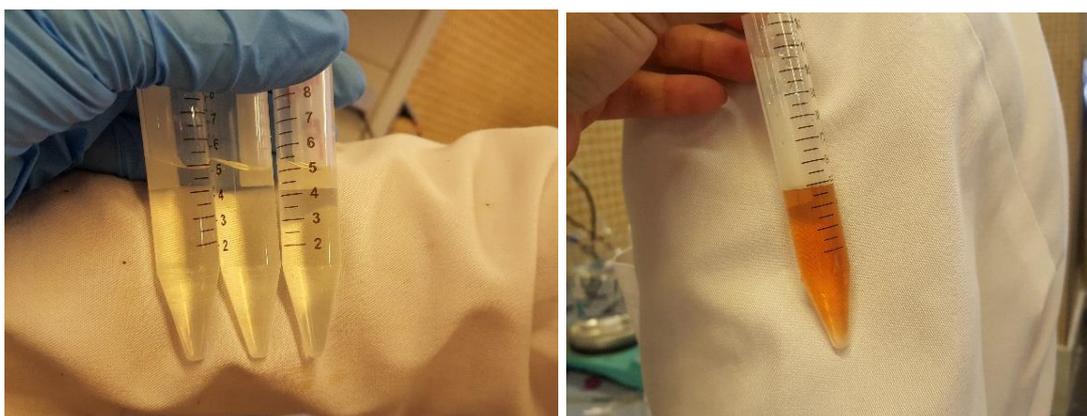
Una vez regulado el pH se procede a adicionar la catalasa para eliminar el peróxido que haya podido quedar en las muestras tratadas en el proceso foto-Fenton.

Primero se prepara una disolución de catalasa a una concentración de 0.1 g/L con agua ultra pura (Mili-Q). Para poder garantizar la eliminación completa de peróxido en la muestra; se añade tres veces más catalasa de la necesaria para dicho propósito, hay que tener en cuenta que para eliminar una muestra de 25 mL que contenga 20 mM de peróxido será necesario añadir 0.5 mL de la disolución de catalasa y dejarla reaccionar durante 10 minutos.

Después de añadir la catalasa a las muestras, compruebo que efectivamente el peróxido se ha eliminado aplicando el método de metavanadato de amonio:

- Se coje 4.5 mL de muestra
- Se añade 500 μ L de metavanadato de amonio

Si el color de la disolución cambia a rojo es que aún queda peróxido en la muestra, si no cambia el color es que ya no hay peróxido.



a) No hay presencia de H_2O_2 en las muestras b) Presencia de H_2O_2 en la muestra

Figura 17: Comprobación mediante el método de metavanadato de amonio la presencia de peróxido en las muestras

Fuente: elaboración propia, 2018

Después de comprobar que ya no queda peróxido en la muestra añado un 2% (p/v) de sal a las muestras, esta adición se debe a que las bacterias están acostumbradas a un medio salino, por lo que las muestras deben ser acondicionadas a un medio similar al habitual de las bacterias.

Una vez acondicionadas las muestras que procede a realizar la medida de toxicidad aguda que se reflejará en forma de porcentaje de inhibición de la actividad bioluminiscente de la bacteria después de 5, 15 y 30 minutos de exposición.

Se emplea el método "BioTox-B" del equipo Biofix®Lumi-10.

Primero se añaden 500 μL de suspensión bacteriana en cada vial y después de 10 minutos de estabilización se realiza la medida de luminiscencia inicial, después se añaden 500 μL de la muestra acondicionada y se espera 30 minutos, una vez terminado el tiempo el equipo da el valor del porcentaje de inhibición correspondiente a la muestra.

5.4.4. Ensayo en planta piloto de detoxificación solar

Para realizar el ensayo en la planta piloto se cogen 5 L del contaminante y se regula el pH a las condiciones más viables obtenidas en la escala de laboratorio. En este caso, en los resultados obtenidos en el laboratorio se observó que las mejores condiciones de trabajo es a pH 2.8 con adición de 14 μL de peróxido de hidrógeno (se usa esta cantidad de peróxido y no la estequiométrica por que demostró resultados eficientes para la degradación total de los parabenos en un tiempo bastante corto usando menos cantidad de peróxido que la estequiométrica).

Se baja el pH de los 5 litros con la ayuda de gotas de H_2SO_4 1M a un valor aproximado de 3.5; una vez bajado el pH se añade 8 mL de la disolución de hierro que se ha preparado previamente y continúo bajando el pH hasta 2.8.

Antes de introducir la mezcla en la planta piloto se adiciona la cantidad de peróxido necesaria para 5 L (280 μL) y se introduce en la planta piloto.

Se toman muestras durante 30 minutos a los tiempos: 0, 1, 5, 10, 15, 30 minutos.

Y se apunta la radiación acumulada en el radiómetro para poder calcular el t_{30W} mediante la Ec. 8:

$$t_{30W}(\text{min}) = \frac{R_{ac} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} \cdot V_{irrad}}{R_m \cdot A \cdot V_T} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

- R_{ac} = radiación acumulada (W/m^2)
- V_{irrad} = volumen irradiado (L)
- R_m = la radiación media que se establece en 30 W/m^2
- A = superficie útil (m^2)
- V_T = Volumen total tratado (L)

El procedimiento de la toma de muestras e introducción en los viales es igual al que se realiza en foto-Fenton a escala de laboratorio.

Tabla 13: Datos de la planta piloto

Volumen tratado (L)	5
Cantidad de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a 12.5 g/L (mL)	8
Cantidad de H_2O_2 usado (μL)	280
Dimensiones (mm)	760×1000×600
Superficie útil (m^2)	0.257
Nº tubos de borosilicato	4
Longitud de cada tubo (mm)	760
\varnothing de cada tubo (mm)	32
Volumen de cada tubo (L)	2
Volumen irradiado de cada tubo (L)	1.83
Caudal máximo de la bomba (L/h)	300-360
Potencia (W)	20

Fuente: elaboración propia, 2018

6. RESULTADOS

En este apartado se van a representar y analizar los resultados obtenidos en los experimentos realizados.

6.1. Resultados del tiempo de retención de cada parabeno

En esta prueba se obtienen los tiempos de retención de cada parabeno estudiado, para así poder identificarlos en las cromatografías que se realizan después de hacer el proceso foto-Fenton y poder realizar el seguimiento de la fotodegradación que sufren en cada experimento.

La **Figura 18** muestra los resultados obtenidos del cromatógrafo UHPLC sobre la recta patrón que permiten identificar cada parabeno según el tiempo de retención que presentan.

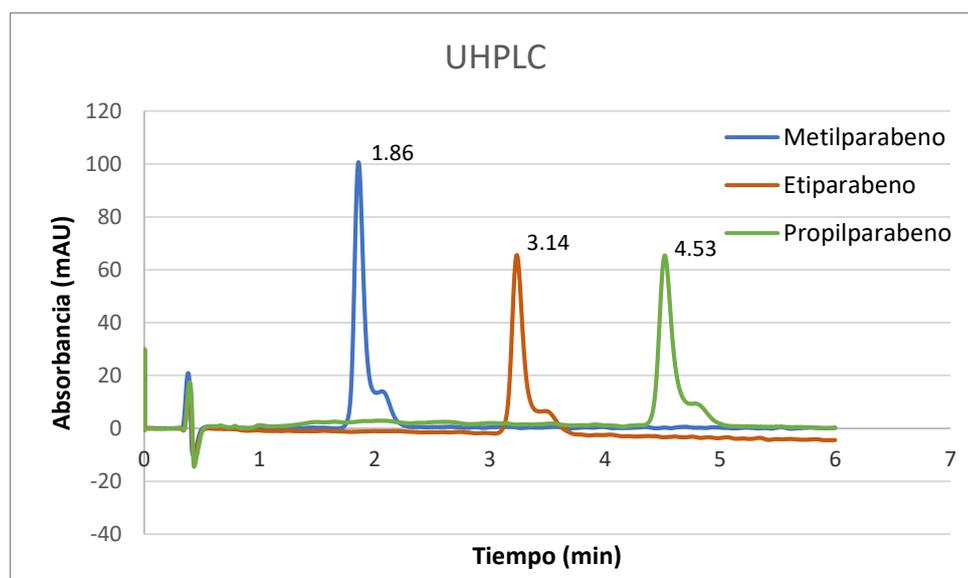


Figura 18 : Resultados del UHPLC para la obtención de los tiempos de retención de cada parabeno.

Fuente: elaboración propia, 2018

Tabla 14: Tiempos de retención para cada parabeno

Tiempo de Retención (min)	Parabeno
1.86	Metilparabeno
3.14	Etilparabeno
4.53	Propilparabeno

Fuente: elaboración propia, 2018

6.2. Resultados de la fotodegradación seguidos por UHPLC

Después de realizar el proceso foto-Fenton se realiza un seguimiento de la fotodegradación con ayuda del cromatógrafo UHPLC. Hay que tener en cuenta que la concentración es proporcional al área obtenida, de esta manera se puede saber el grado de degradación que sufren los parabenos en cada prueba.

6.2.1. Fotólisis

Primero se realiza una fotólisis en la que no se añade ningún compuesto químico, para ver cómo se comporta el contaminante ante la radiación de luz UV.

En la **Figura 19** se muestran los resultados obtenidos por el cromatógrafo UHPLC después de realizar el proceso de fotólisis donde se representa la absorbancia frente al tiempo, para el tiempo inicial (t=0 min) y para el tiempo final (t=120 min).

Los tiempos de retención obtenidos corresponden a:

- Tr = 1.843 → Metilparabeno
- Tr = 3.002 → Etilparabeno
- Tr = 4.407 → Propilparabeno

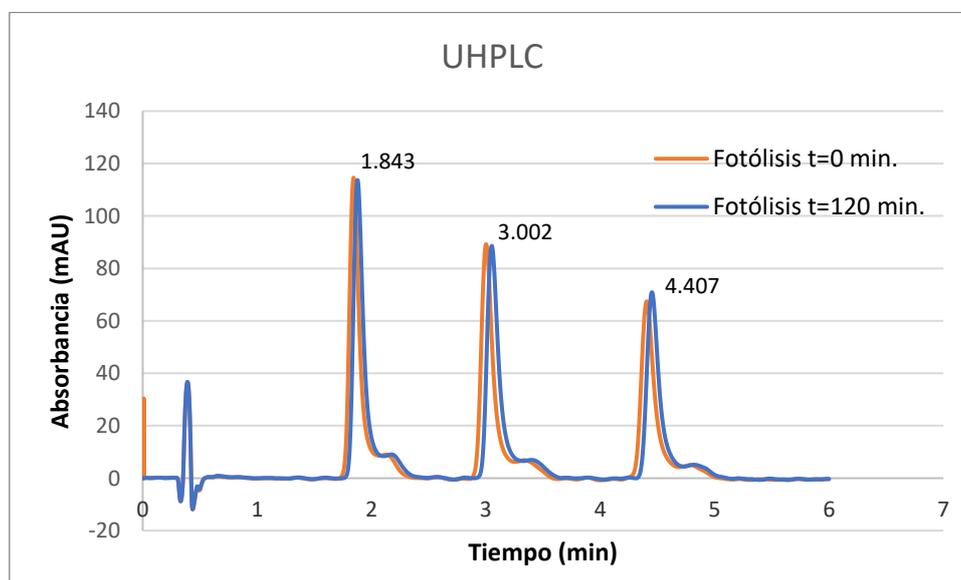


Figura 19: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por fotólisis.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 20** se representa la degradación que se obtiene de los parabenos después de realizar el proceso de fotólisis, se representa la C/C_0 frente al tiempo tratado sobre la muestra en el proceso de fotólisis.

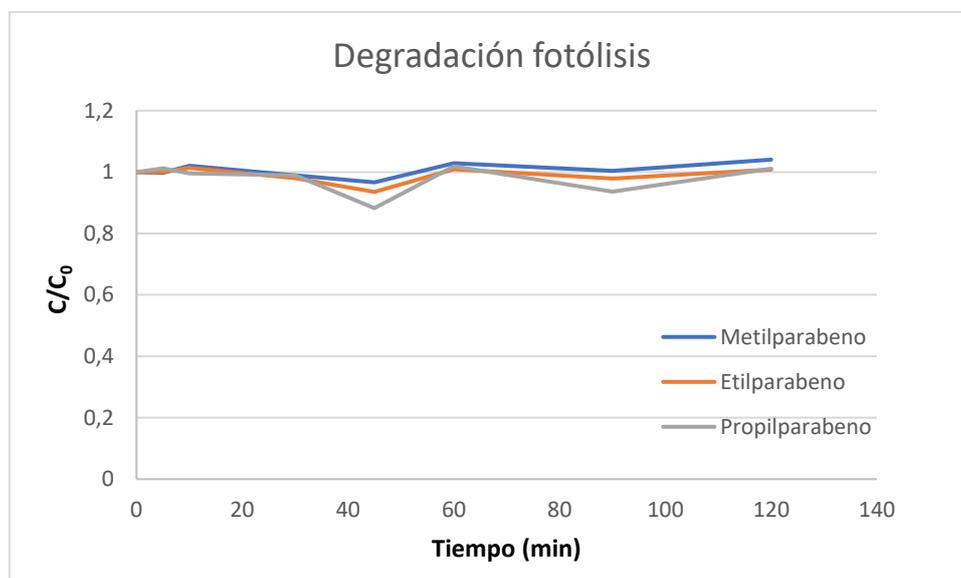


Figura 20: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso de fotólisis.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 19** se observa cómo tanto en el tiempo inicial ($t = 0$ min) al proceso de fotólisis como en el tiempo final ($t = 120$ min) no se produce ninguna disminución respecto al área de cada parabeno.

En la **Figura 20** se puede observar que no se produce disminución respecto a la concentración a lo largo del tiempo en que se realizó el proceso de fotólisis como ya se preveía en la **Figura 19**, las rectas permanecen casi constantes a excepción de los picos que se observan en el minuto 45 y en el minuto 90 que pueden ser debidos a un error a la hora de obtener las muestras en esos minutos.

Por lo tanto, se concluye que el proceso de fotólisis no es efectivo para degradar los parabenos, ya que para ningún parabeno estudiado se produce degradación. Para poder degradarlos fotoquímicamente será necesario realizar algún proceso de fotocatalisis, por eso se recurre al proceso foto-Fenton.

6.2.2. Foto-Fenton a condiciones óptimas

En este apartado se representan los resultados obtenidos en el proceso foto-Fenton a condiciones óptimas (pH 2.8).

➤ **Adición de peróxido 14 μ L en 250 mL de contaminante.**

En la **Figura 21** se muestran los resultados obtenidos en UHPLC para los tres parabenos estudiados.

Los tiempos de retención obtenidos corresponden a:

- Tr = 1.888 \rightarrow Metilparabeno
- Tr = 3.115 \rightarrow Etilparabeno
- Tr = 4.493 \rightarrow Propilparabeno

Se representa el tiempo inicial (t = 0 min) al proceso foto-Fenton y el minuto 30 de la aplicación del proceso.

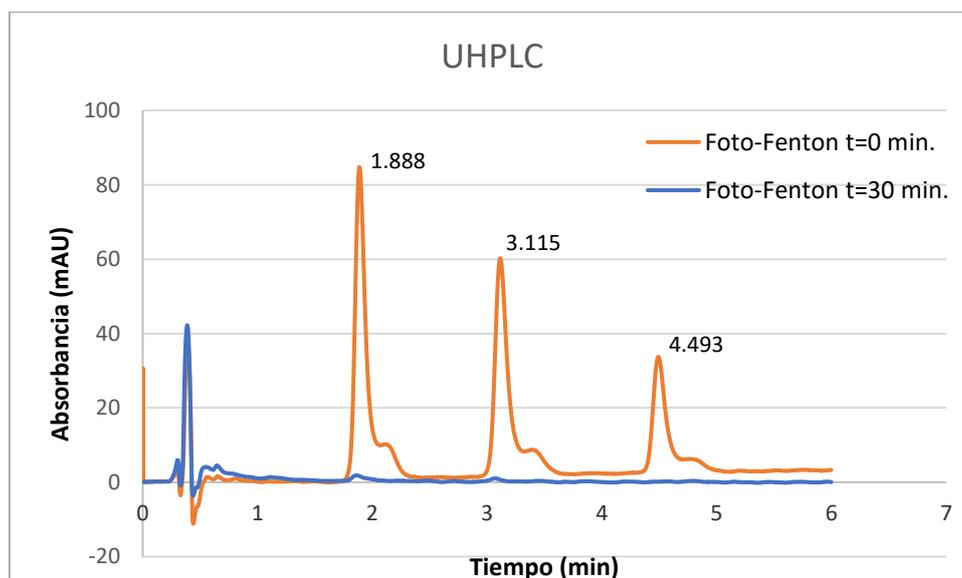


Figura 21: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a condiciones óptimas con la adición de 14 μ L de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 22** se observa el resultado de la degradación producida en los tres parabenos estudiados realizando el proceso foto-Fenton a condiciones óptimas.

Se representa la C/C_0 frente al tiempo total en que el contaminante estuvo expuesto al proceso foto-Fenton.

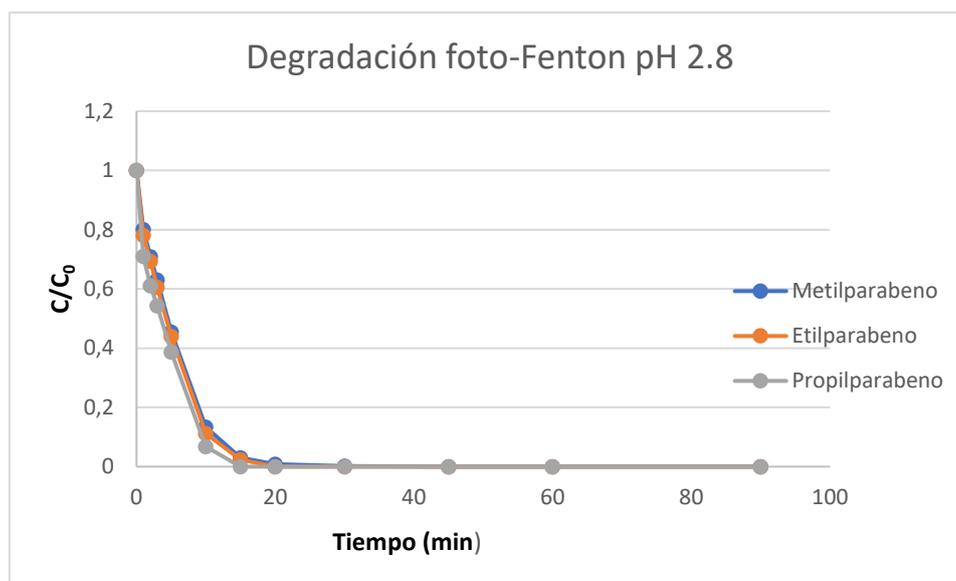


Figura 22: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a condiciones óptimas con la adición de 14 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 21** se puede ver como trabajando a condiciones óptimas si se consigue disminuir el área de cada parabeno, se observa que al minuto 30 del proceso foto-Fenton ya no queda rastro de ninguno de los tres parabenos estudiados.

La **Figura 22** muestra la degradación que experimentan los tres parabenos donde se observa la rapidez con la que se degradan. Al minuto 15 ya no queda nada de propilparabeno, al minuto 20 desaparece el etilparabeno y al minuto 30 se degradan por completo los tres parabenos.

➤ **Adición de peróxido 92 μL en 250 mL de contaminante.**

En esta ocasión se adiciona la cantidad estequiométrica de peróxido necesaria para eliminar la concentración de parabenos que hay.

En la **Figura 23** se muestran los resultados obtenidos en UHPLC a las condiciones indicadas para el tiempo inicial y al minuto 10 del proceso foto-Fenton.

Los tiempos de retención obtenidos corresponden a:

- $\text{Tr} = 1.868 \rightarrow$ Metilparabeno
- $\text{Tr} = 3.025 \rightarrow$ Etilparabeno
- $\text{Tr} = 4.433 \rightarrow$ Propilparabeno

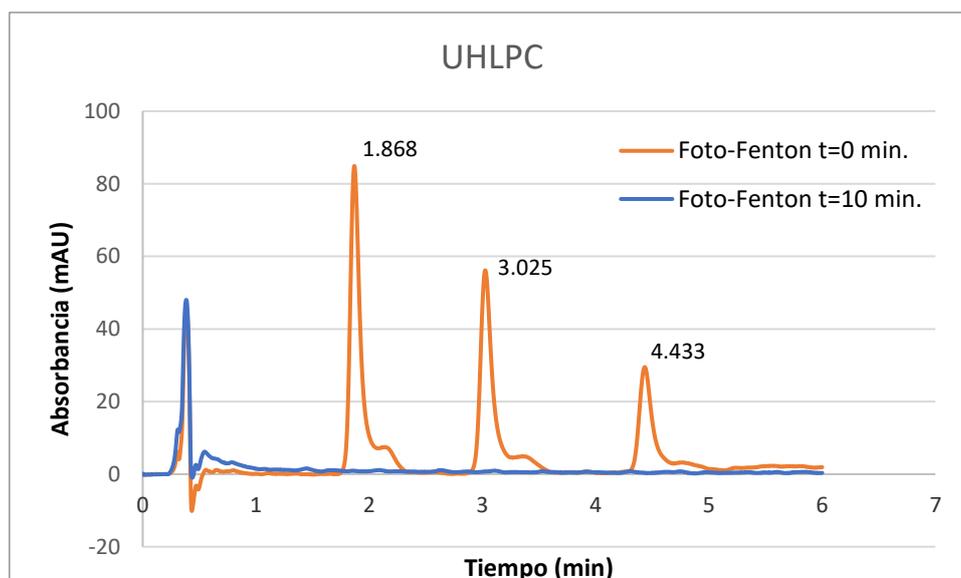


Figura 23: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a condiciones óptimas con la adición de 92 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

La **Figura 24** muestra la degradación que sufren los tres parabenos estudiados añadiendo la cantidad estequiométrica de peróxido y en las condiciones óptimas a las que trabaja el proceso foto-Fenton.

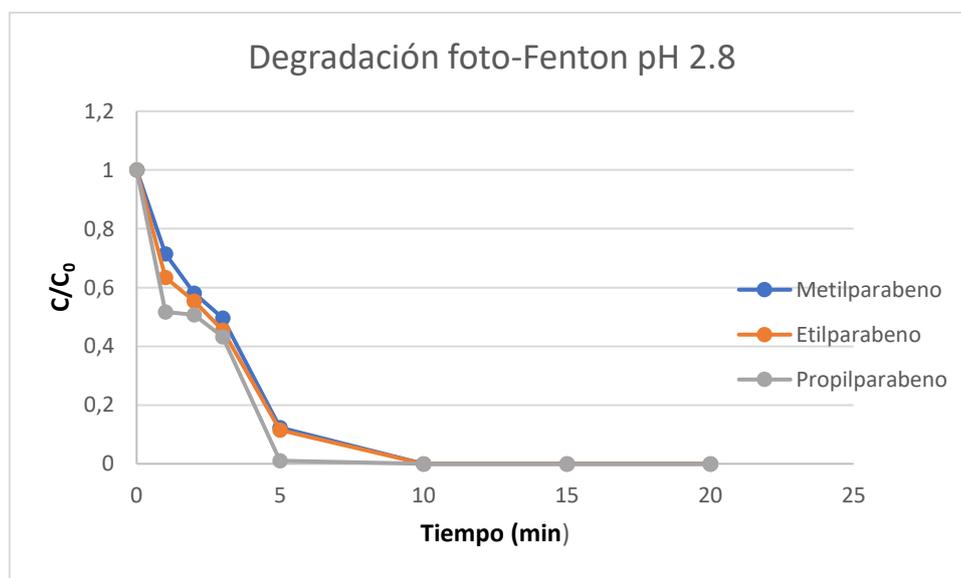


Figura 24: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a condiciones óptimas con la adición de 92 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 23** se puede ver como al tiempo 10 minutos del tratamiento los tres parabenos estudiados han desaparecido, este hecho se corrobora en la **Figura 24** donde se observa que la degradación de los tres parabenos (metilparabeno, etilparabeno y propilparabeno) al minuto 10 del proceso foto-Fenton es completa. Al minuto 5 del proceso el parabeno propilparabeno ya ha desaparecido, quedando solo concentración del metilparabeno y del etilparabeno.

En esta ocasión el proceso foto-Fenton fue mucho más rápido que cuando se añaden 14 μL , esto es debido a la mayor cantidad de peróxido que hay que provoca que el proceso sea más rápido.

6.2.3. Foto-Fenton a pH 5 sin adición de sustancias tipo húmicas.

➤ Adición de peróxido 14 μL en 250 mL de contaminante

En la **Figura 25** se muestran los resultados obtenidos en el cromatógrafo UHPLC para los tres parabenos estudiados al tiempo inicial del proceso foto-Fenton ($t = 0$ min) y al tiempo final del proceso ($t = 90$ min).

Los tiempos de retención obtenidos corresponden a:

- $\text{Tr} = 1.88 \rightarrow$ Metilparabeno
- $\text{Tr} = 3.105 \rightarrow$ Etilparabeno
- $\text{Tr} = 4.498 \rightarrow$ Propilparabeno

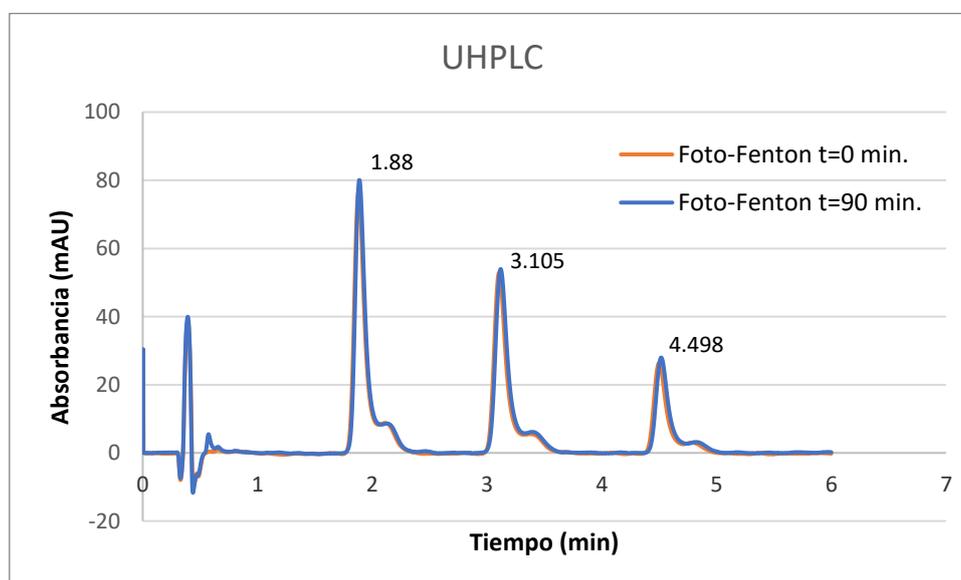


Figura 25: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias tipo húmicas y con la adición de 14 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 26** se representa la degradación que presentan los parabenos en el proceso foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias húmicas.

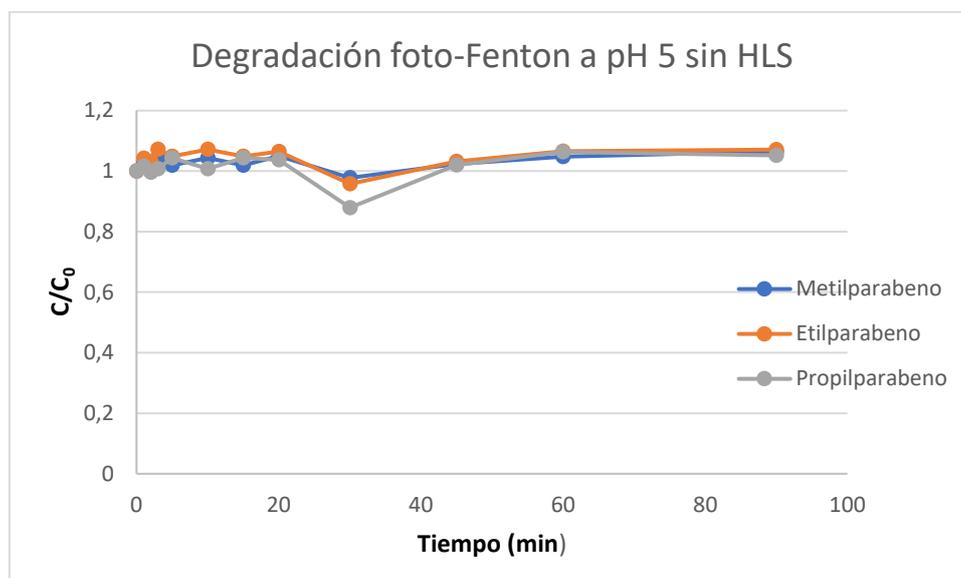


Figura 26: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias tipo húmicas y con la adición de 14 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 25** se observa que los resultados de la cromatografía son los mismos tanto para el tiempo inicial como para el tiempo final del proceso foto-Fenton, no varía el área de ninguno de los parabenos estudiados, esto indica que no se ha producido degradación en ningún parabeno.

En la **Figura 26** se observa que efectivamente no se ha producido degradación de los parabenos, la concentración inicial de parabenos es similar a la final. En el minuto 30 se observa un pico que puede ser debido a un error humano a la hora de coger la muestra.

➤ **Adición de peróxido 92 μL en 250 mL de contaminante.**

En la **Figura 27** se representan los resultados obtenidos en la cromatografía UHPLC para el proceso foto-Fenton al inicio ($t = 0$ min) y al final ($t = 90$ min).

Las condiciones del proceso son adición de la cantidad estequiométrica de peróxido a pH 5 sin adición de sustancias tipo húmicas.

Los tiempos de retención obtenidos corresponden a:

- $\text{Tr} = 1.89 \rightarrow$ Metilparabeno
- $\text{Tr} = 3.083 \rightarrow$ Etilparabeno
- $\text{Tr} = 4.492 \rightarrow$ Propilparabeno

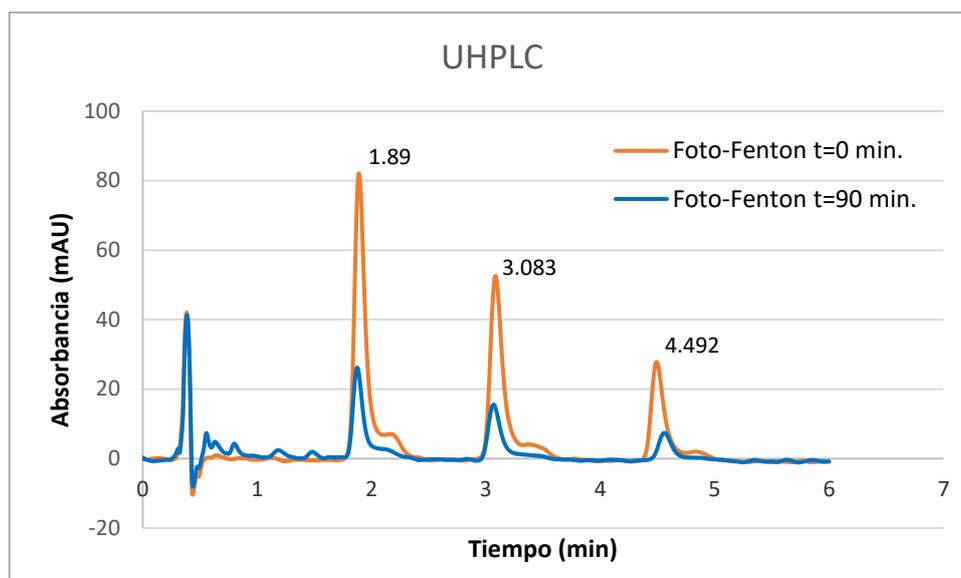


Figura 27: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias tipo húmicas y con la adición de 92 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 28** se representa la degradación que experimentan los tres parabenos estudiados durante todo el tiempo que duro el proceso foto-Fenton.

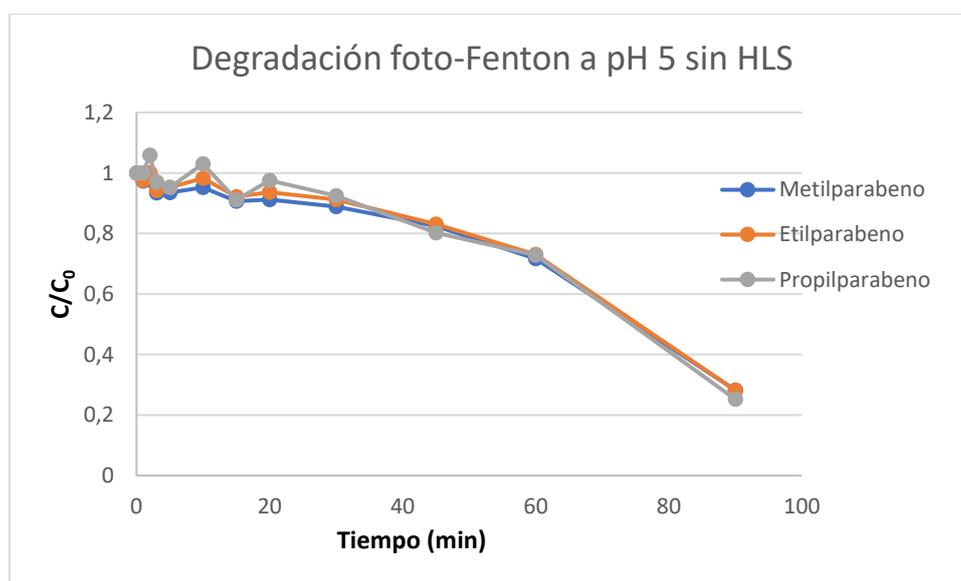


Figura 28: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a pH 5 sin añadir sustancias tipo húmicas y con la adición de 92 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 27** se puede observar que existe una variación importante respecto al área de los parabenos al inicio del proceso foto-Fenton respecto al final del proceso, el área de los tres parabenos ha disminuido de forma significativa, aunque persisten los 3 en la mezcla tras los 90 minutos de tratamiento.

En la **Figura 28** se muestra la degradación que se ha producido en los tres parabenos a lo largo del proceso foto-Fenton, se puede observar la disminución de la concentración en los tres parabenos y la tendencia de degradación. En esta ocasión, los parabenos a los 90 minutos de aplicar el proceso foto-Fenton se han degradado aproximadamente un 80 %.

6.2.4. Foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas

➤ Adición de peróxido 14 μL en 250 mL de contaminante.

En la **Figura 29** se muestran los resultados obtenidos en el UHPLC después de realizar el proceso foto-Fenton a la muestra con adición de sustancias tipo húmicas. Se muestran los resultados al principio del proceso ($t = 0$ min) y al final del proceso ($t = 90$ min).

Los tiempos de retención obtenidos corresponden a:

- $\text{Tr} = 1.877 \rightarrow$ Metilparabeno
- $\text{Tr} = 3.073 \rightarrow$ Etilparabeno
- $\text{Tr} = 4.5 \rightarrow$ Propilparabeno

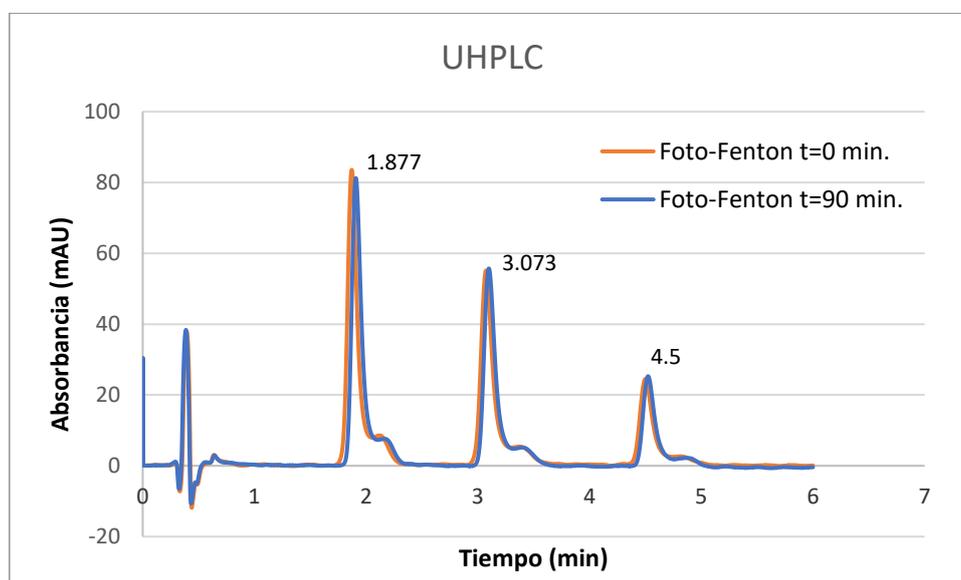


Figura 29: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas y con 14 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 30** se representa la degradación que se produce en los tres parabenos estudiados durante la duración total del proceso foto-Fenton ($t = 90$ min). La muestra se realiza a pH 5 con adición de sustancias húmicas.

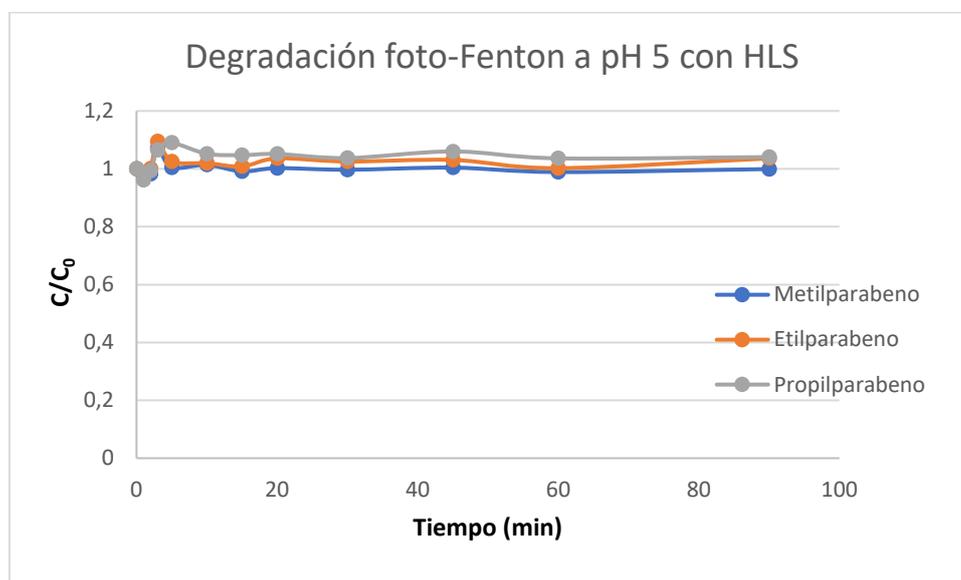


Figura 30: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas y con 14 μ L de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 29** se puede observar que no se ha producido ningún efecto sobre los parabenos ya que el resultado inicial es igual al final, para ver mejor el resultado de la degradación recurrimos a la **Figura 30** donde se observa que efectivamente no se produce degradación de ninguno de los tres parabenos, ya que las rectas permanecen prácticamente constantes. Este comportamiento de los parabenos en presencia de sustancias tipo húmicas, que normalmente favorecen el proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad por su actividad quelante del hierro, difiere de lo observado con otros contaminantes y de lo esperado inicialmente. Estos resultados nos hacen intuir que las sustancias tipo húmicas están entrando en competencia con los parabenos para reaccionar con los radicales hidroxilos generados, por lo que será necesario añadir más peróxido de hidrógeno.

➤ **Adición de peróxido 92 μ L**

En la **Figura 31** se representan los resultados obtenidos en el UHPLC del proceso foto-Fenton realizado a la muestra con adición de sustancias tipo húmicas al tiempo inicial del proceso ($t = 0$ min) y al final del proceso ($t = 90$ min).

Los tiempos de retención obtenidos corresponden a:

- $Tr = 1.898 \rightarrow$ Metilparabeno
- $Tr = 3.088 \rightarrow$ Etilparabeno
- $Tr = 4.502 \rightarrow$ Propilparabeno

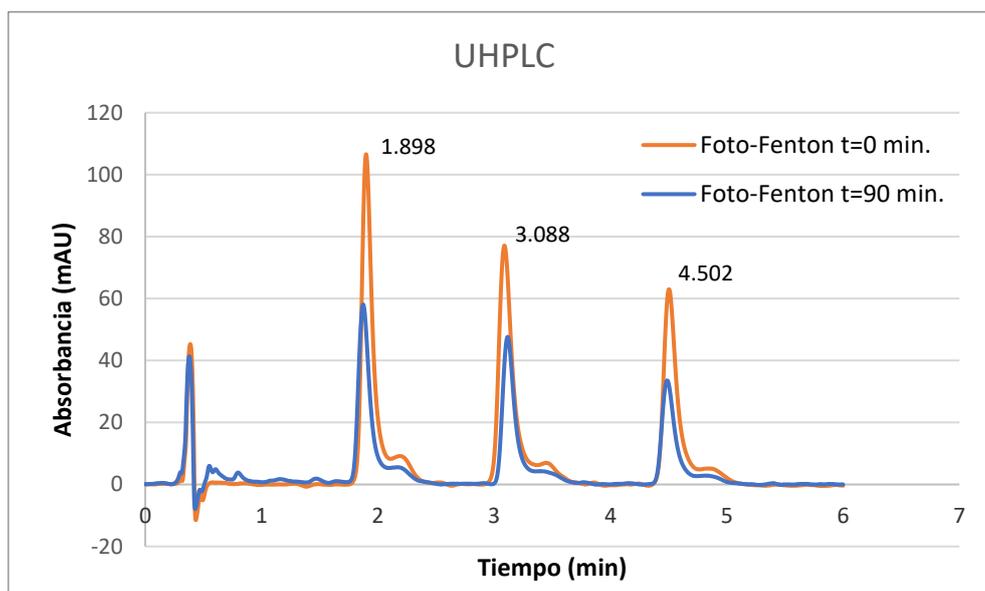


Figura 31: Resultados del cromatógrafo UHPLC sobre el contaminante tratado por foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas y con 92 μ L de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 32** muestra la degradación que experimentan los parabenos durante el proceso foto-Fenton.

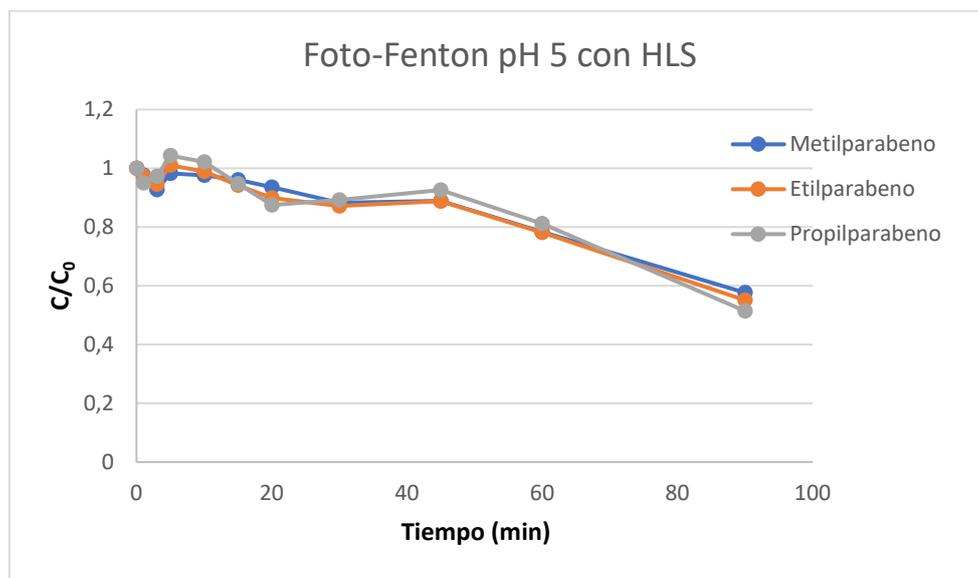


Figura 32: Resultado de la degradación de los parabenos estudiados en el proceso foto-Fenton a pH 5 con adición de sustancias tipo húmicas y con 92 μL de peróxido.

Fuente: elaboración propia, 2018

En la **Figura 31** se observa que el área de tres parabenos al final del proceso es menor que el área inicial, eso significa que se ha producido una disminución de los parabenos en la disolución.

En la **Figura 32** se puede ver como se produce algo de degradación en los tres parabenos estudiados a lo largo del tiempo. A los 90 minutos del proceso foto-Fenton los parabenos se han degradado en aproximadamente un 50 %. Sigue siendo un porcentaje de degradación inferior al observado con otros contaminantes.

6.3. Resultados del ensayo en planta piloto de detoxificación solar

En la **Figura 33** se representa la fotodegradación de los parabenos obtenida en el ensayo en la planta piloto a las condiciones más efectivas de trabajo que se obtuvieron en las pruebas realizadas a escala de laboratorio.

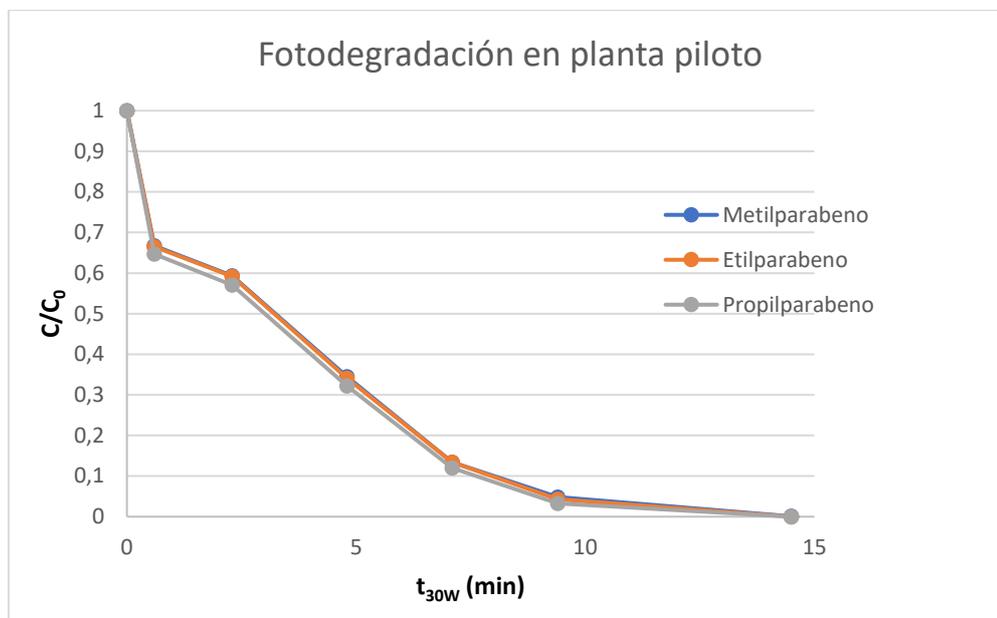


Figura 33: Resultado de la degradación en planta piloto de los parabenos estudiados

Fuente: Elaboración propia, 2018

En la **Figura 33** se observa que el método foto-Fenton en la planta piloto es bastante efectivo, ya que a los 15 minutos ya se consigue la fotodegradación total de los tres parabenos. Los resultados mejoran los obtenidos en el simulador solar aunque para el escalado se pueden considerar tratamientos de t_{30W} de 30 minutos.

6.4. Resultados de toxicidad usando el software T.E.S.T (*Toxicity Estimation Software Tool*)

Para estimar valores de toxicidad de los parabenos estudiados se recurre al software T.E.S.T, de la EPA, donde se pueden estimar valores con diferentes métodos de toxicidad y con resultados fiables y contrastados internacionalmente.

Se estudiarán 4 tipos de métodos:

- **48 horas D. magna LC50:** Concentración de la sustancia problema en agua (mg / L) que causa la muerte del 50% de *Daphnia magna* después de 48 horas

- **48 horas *T. pyriformis* IGC50:** Concentración de la sustancia problema en agua (mg / L) que causa un 50% de inhibición del crecimiento de *Tetrahymena pyriformis* después de 48 horas.
- **Oral ratas LC50:** Cantidad de producto químico (mg / kg de peso corporal) que causa que el 50% de las ratas muera después de la ingestión oral.
- **Factor de bioacumulación:** Relación de la concentración química en peces como resultado de la absorción a través de la superficie respiratoria a la del agua en estado estacionario.

Tabla 15: Estimación de toxicidad para los parabenos estudiados obtenidos de T.E.S.T

Método	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno
48 horas <i>D. magna</i> LC50 (mg/L)	11.63	12.27	18.33
48 horas <i>T. pyriformis</i> IGC50 (mg/L)	163.33	82.76	20.13
Oral ratas LC50 (mg/Kg)	1876.75	3309.72	2077.62
Factor de bioacumulación:	3.13	5.73	6.53

Fuente: Elaboración propia con resultados obtenidos en el software T.E.S.T, 2018

Como se observa en la **Tabla 15** los tres parabenos que se estudian en este trabajo poseen toxicidad que se corrobora por los 4 métodos que se han estimado en el software, por lo que se ve la necesidad de aplicar métodos para la detoxificación a las aguas contaminadas por parabenos.

6.5. Resultados del ensayo basado en la bacteria marina *Vibrio Fischeri*

➤ Adición de peróxido 14 µL en 250 mL de contaminante

El resultado como ya se ha mencionado anteriormente se obtiene en forma de porcentaje de inhibición de la actividad bioluminiscente de la bacteria después de media hora de exposición.

Tabla 16: Toxicidad obtenida en % del ensayo con la bacteria marina *Vibrio Fischeri*.

Proceso	Toxicidad (%)
Muestra sin tratar	40
Foto-Fenton pH 2.8	15
Foto-Fenton pH 5 sin HLS	32
Foto-Fenton pH 5 con HLS	68

Fuente: elaboración propia, 2018

Como se puede observar en la **Tabla 16** el proceso que más consigue eliminar el porcentaje de toxicidad respecto a la inicial es en las condiciones óptimas de trabajo foto-Fenton (pH 2,8), consiguiendo eliminar la toxicidad en un 25% respecto a la muestra sin tratar.

El proceso que mayor toxicidad indica es el de foto-Fenton a pH 5 con adición de HLS; este aumento en la toxicidad respecto a la muestra sin tratar puede ser debido a que la sustancia tipo húmica que he usado tenga cierta toxicidad que provoca que la muestra tratada tenga un aumento del 28% más tóxico que la muestra sin tratar o a que en estas condiciones se genera algún tipo de intermedios que resultan más tóxicos para las bacterias.

Se considera interesante realizar ensayos complementarios de toxicidad de las sustancias tipo húmicas y de análisis de los intermedios generados, pero que por motivos de límites del tiempo del TFG se quedan pendientes para posteriores estudios.

En la muestra tratada a pH 5 sin HLS se consigue reducir en un 8% la toxicidad.

6.6. Ensayos de toxicidad con fangos activos

Debido al estado de los fangos cogidos en la EDAR esos días, los resultados obtenidos no son concluyentes y no se han introducido en la memoria del TFG

7. ESCALADO Y COSTE ECONÓMICO.

7.1. Escalado

Este trabajo se ha realizado a escala de laboratorio, pero para cumplir con las competencias del grado en Ingeniería Química, he querido realizar un estudio económico aproximado de lo que costaría realizar el proceso a escala industrial para tratar 1 m³ de contaminante, aunque éste pueda no ajustarse exactamente a la realidad.

Teniendo en cuenta las condiciones de trabajo de la planta piloto (**Tabla 13**), se procede a realizar el escalado a nivel industrial.

Los datos en planta piloto son como una maqueta a pequeña escala (5L), por lo que se puede transformar en datos a escala industrial aplicando la teoría de similitud de escalado.

$$m' = k \cdot m \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

- m' = valor de la variable a escala industrial
- k = factor de escalado
- m = valor de la variable a escala piloto

El fotoreactor solar que se instalará a nivel industrial será de $k = 6$, por lo que debe de tener las siguientes características:

Tabla 17: Datos de la planta a nivel industrial que constaría de diferentes módulos de 30L.

Volumen tratado por lote (L)	30
Cantidad de FeCl ₃ · 6 H ₂ O a 12.5 g/L (mL)	48
Cantidad de H ₂ O ₂ usado (µL)	1680
Dimensiones (mm)	1300×1750×1400
Superficie útil (m ²)	2.15
Nº tubos de borosilicato	16
Longitud de cada tubo (mm)	1500
∅ de cada tubo (mm)	32
Volumen de cada tubo (L)	16
Volumen irradiado de cada tubo (L)	15.1
Caudal máximo de la bomba (L/h)	1470
Potencia (W)	200

Fuente: elaboración propia, 2018

Cada módulo tiene una capacidad de 30 L, y suponiendo que se necesitan 30 minutos para tratar un lote de agua hasta eliminación total de los parabenos y que la planta solar trabajará durante 6 horas al día, en las que mejor se aprovecha el sol, obtenemos que cada módulo puede tratar 12 lotes de agua de 30 L al día.

Un módulo podrá tratar 360 L/día, como el objetivo de la industria es tratar 1000 L/día se tendrá que disponer de 3 módulos.

Cabe destacar que el proceso industrial se realizará en discontinuo, de esta manera será más sencilla la instalación.

PLANOS:

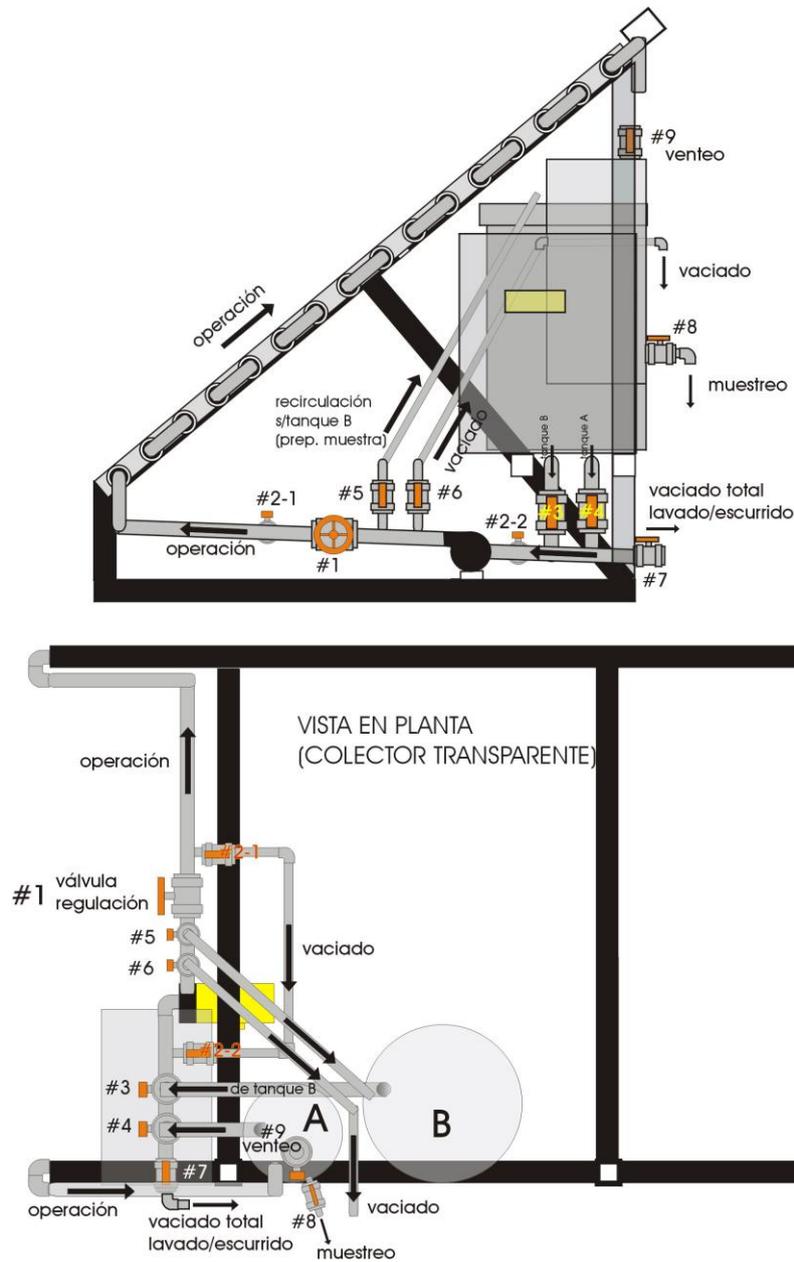


Figura 34: Plano hidráulico de la planta industrial

Fuente: Proporcionado por la tutora

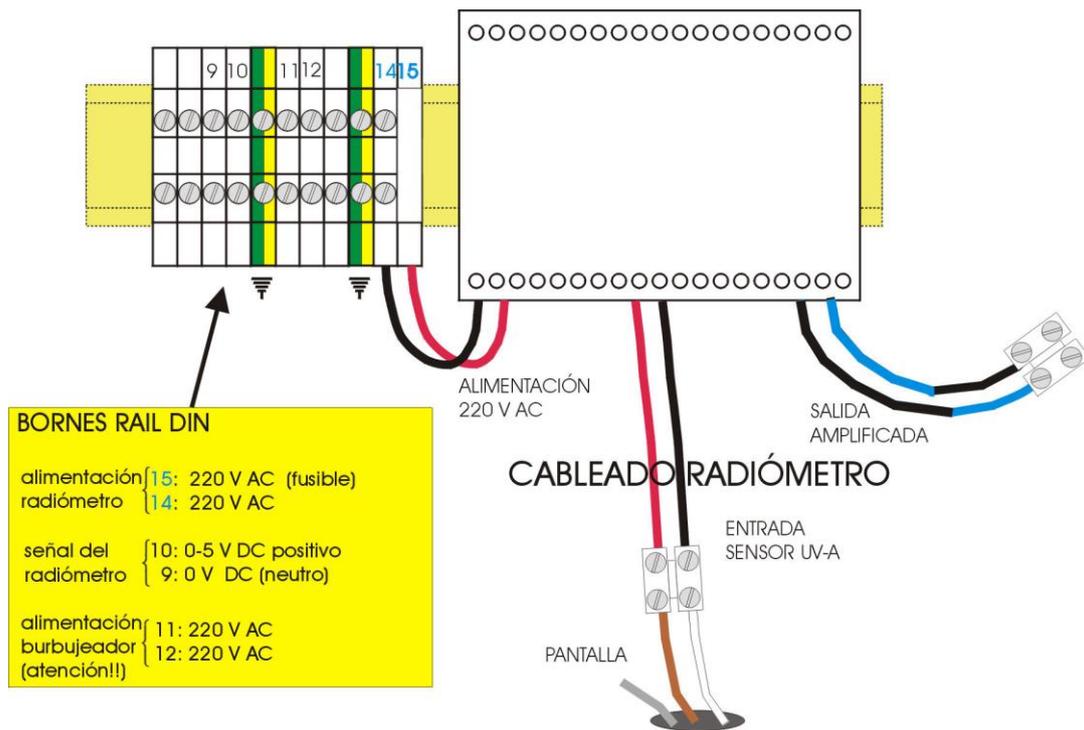


Figura 35: Bornes de conexión

Fuente: Proporcionado por la tutora

7.2. Coste económico

En este apartado estudiaremos el coste económico que supone realizar una instalación a escala industrial del proceso estudiado. Se estudiarán tanto el gasto que supone el equipo como los gastos fijos y los gastos variables.

7.2.1. Gastos del equipo

Los módulos de la planta solar para la planta industrial es de la marca SOLARDETOX® ACADUS-2001 proporcionada por una de las empresas más importantes en el campo de fotorreactores solares, Ecosystem.

El precio de una planta piloto que posee colectores de tipo CPC para realizar un proceso de foto-Fenton es de aproximadamente 1000 €/m² (Cabrera, Casas, Maldonado, & Santos-Juanes, 2014).

El gasto de inversión para la planta industrial que se requiere para tratar 1000 L de agua al día se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$GI = \frac{Sp \cdot Cp}{Vu} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

- Sp = Superficies de la planta industrial (m^2)
- Cp = Coste de la planta industrial ($\text{€}/m^2$)
- Vu = Vida útil de la planta (años)

Tabla 18: Gastos de inversión para 1 módulo

Datos para 1 módulo	
Sp (m^2)	2.15
Cp ($\text{€}/m^2$)	1000
Vu (años)	15
Gasto de inversión 1 módulo ($\text{€}/año$)	143.3

Fuente: elaboración propia, 2018

Como la planta consta de 3 módulos, el coste total de la planta industrial es de 6450 €, lo que supondría un gasto de inversión de **430 €/año** durante 15 años.

7.2.2. Gastos fijos

Los gastos fijos son aquellos que no están relacionados con la producción del producto que se quiere.

7.2.2.1. Gastos en personal

Es necesario la contratación de un ingeniero técnico que cumpla la función de poner en marcha la planta solar industrial y se encargue de su supervisión, así como de su control y de verificar la calidad del agua obtenida en el proceso.

Para obtener el salario base de un ingeniero técnico se recurre a el Boletín Oficial del Estado publicado el 18 de enero de 2017 por el Ministerio de Empleo y Seguridad Social, según la Resolución de 30 de diciembre de 2016, de la Dirección General de Empleo, por la que se registra y publica el Convenio colectivo del sector de empresas de ingeniería y oficinas de estudios técnicos (Ministerio de Empleo y Seguridad Social, 2017).

Tabla 19: Gastos en personal.

Salario base Ingeniero técnico para jornada completa (€/mes)	1687.02
Salario anual Ingeniero técnico para jornada completa (€/año)	23618.28
Jornada (h/día)	2.5
Días laborables al año	251
Salario por horas (€/h)	11.76
Salario anual para la jornada establecida (€/año)	7379.4

Fuente: elaboración propia, 2018

En el anexo se muestra el calendario con los días laborables para 2018.

7.2.2.2. Gastos de mantenimiento

Los gastos de mantenimiento son aquellos gastos necesarios para mantener y conservar en perfecto estado las instalaciones de la planta industrial que se pretende instalar. En este cálculo no se tiene en cuenta los gastos producidos por sustitución o reparación de los equipos debidos a un defecto de fábrica ya que estos gastos están cubiertos por la garantía que proporcionan las empresas proveedoras.

Tabla 20: Gastos de mantenimiento

Coste por reparaciones (€/año)	300
Coste por mantenimiento (€/año)	300
Gasto total de mantenimiento (€/año)	600

Fuente: elaboración propia, 2018

7.2.3. Gastos variables

Los gastos variables son aquellos que están relacionados directamente con la producción del producto.

7.2.3.1. Gastos energéticos

Los gastos energéticos son todos aquellos gastos de consumo de energía que genera la planta industrial.

Tabla 21: Consumo energético.

Consumo energético del equipo (W)	200
Consumo energético total para 1 módulo (kW)	2.4
Consumo energético total para 3 módulos (kW)	7.2
Tiempo utilizado para obtener 1 m ³ (h)	6
Plan 3.0 Iberdrola (€/kWh)	0.065842
Coste anual de energía (€/año)	713.94

Fuente: elaboración propia, 2018

Cálculo para el coste anual energético:

$$\begin{aligned} \text{Coste anual energético} &= 6 \frac{h}{m^3} \cdot 7.2 \text{ kW} \cdot 0.065842 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} \cdot 251 \frac{m^3}{\text{año}} \\ &= 713.94 \text{ €/año} \end{aligned}$$

7.2.3.1. Gastos en productos químicos

Primero se calcula la cantidad de reactivos químicos que se utilizan en 1 año, para el volumen que se quiere tratar, siendo 251 m³/año.

Tabla 22: Cantidad necesaria de H₂O₂ y FeCl₃ · 6 H₂O al año.

Cantidad de H ₂ O ₂ al 33% usado al día (mL)	60.48
Cantidad de H ₂ O ₂ al año (L)	15.18
Cantidad de FeCl ₃ · 6 H ₂ O usado al día (g)	22.5
Cantidad de FeCl ₃ · 6 H ₂ O al año (Kg)	5.65

Fuente: elaboración propia, 2018

La cantidad de H₂SO₄ y de NaOH es la mínima necesaria para modificar el pH del contaminante.

El precio de los productos según la empresa Vadequímica, son:

Tabla 23: Gatos en productor químicos.

Producto químico	Cantidad	Precio (€)
H ₂ O ₂ al 33% w/w	25 L	30.00
FeCl ₃ · 6 H ₂ O	40 Kg	144.99
NaOH	1 Kg	4.01
H ₂ SO ₄ al 70%	25 L	29.00
		Total: 208 €/año

Fuente: (Vadequímica, s.f.)

7.2.4. Gastos totales

Los gastos totales para implantar el tratamiento de aguas contaminadas usando el proceso foto-Fenton en un reactor solar, son los siguientes:

$$GF = GP + GM \quad \text{Ec. 11}$$

$$GF = 7379.4 + 600 = \mathbf{7979.4 \text{ €}}$$

$$GV = GE + GPQ \quad \text{Ec. 12}$$

$$GV = 713.94 + 208 = \mathbf{921.91 \text{ €}}$$

$$GT = GF + GV \quad \text{Ec. 13}$$

$$GT = 7979.4 + 921.91 = \mathbf{8901.31 \text{ €}}$$

El gasto total de la planta a nivel industrial teniendo en cuentas los gastos fijos y los gastos variables son de **8901.31 €/año.**

8. AHORRO EN LA TASA DE SANEAMIENTO

Las industrias deben de pagar un impuesto por verter aguas residuales contaminadas al medio ambiente en la Comunidad Valenciana, este impuesto se denomina Canon de Saneamiento, este es un tributo de la Generalitat establecido mediante la Ley 2/1992 de 26 de marzo y está en vigor desde 1993 (EPSAR, s.f.).

El fin de este impuesto es que las empresas busquen alternativas para tratar las aguas residuales contaminadas antes de verterlas al medio ambiente, con este hecho se consigue una mejora en la conservación del Medio Ambiente de la Comunidad Valenciana.

Uno de los gastos en la recaudación de este impuesto se utiliza para la construcción de y tratamiento de depuradoras de aguas residuales de titularidad pública.

La tarifa del canon según la EPSAR en 2018 para uso industrial y teniendo un calibre de contador de 15 mm es de **174.48 €/año.** (Anexo)

La cuota de consumo establecida es de **0.570 €/m³.**

En el cálculo del impuesto del Canon por Saneamiento además de la cuota de consumo y de la cuantía fija en relación con el calibre de contador, se configura un coeficiente corrector “que tiene por objetivo individualizar el Canon de saneamiento por usos industriales de acuerdo con las características del vertido” (Decreto 266/1994).

“El efecto final de la aplicación del coeficiente corrector es pues, que los usos industriales del agua queden gravados económicamente en función de la cantidad total

de contaminación aportada al medio receptor, haciendo efectivo el principio de que << quien contamina paga >>” (Decreto 266/1994).

El cálculo del coeficiente corrector de mayoración o minoración del canon de control de vertidos se encuentra en el Anexo IV del Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminares, I, IV, V, VI, VII Y VIII del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de Julio.

El cálculo tiene en cuenta tres parámetros:

- Característica del vertido (K1): al tratarse de un vertido industrial perteneciente al sector químico, se trata de vertido industrial Clase 3 → **K1 = 1.09**
- Grado de contaminación del vertido (K2): se trata de una industria sin tratamiento adecuado → **K2 = 2.5**
- Calidad ambiental del medio receptor (K3): es un vertido destinado a una zona de la categoría 3 → **K3 = 1**

$$\frac{\text{Cuota variable}}{\text{volumen vertido}} = (K1 \cdot K2 \cdot K3) \cdot \text{cuota unitaria} \quad \text{Ec. 14}$$

$$\frac{\text{Cuota variable}}{\text{volumen vertido}} = (1.09 \cdot 2.5 \cdot 1) \cdot 0.570 = \mathbf{1.553 \text{ €/m}^3}$$

Ahora se va a calcular el ahorro anual que supondría no tener que pagar el Canon de Saneamiento:

$$\text{Ahorro anual} = 1.553 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 251 \frac{\text{m}^3}{\text{año}} = \mathbf{389.8 \frac{\text{€}}{\text{año}}} \quad \text{Ec. 15}$$

Aunque pueda parecer una cantidad muy baja, debe considerarse otros factores:

- Evitar sanciones millonarias por inspecciones cada vez más frecuentes en las empresas debido al vertido de aguas residuales contaminadas (se muestran algunos ejemplos en los anexos)
- Beneficio y compromiso medioambiental que supone verter residuos sin contaminantes.
- Beneficio de marketing para la empresa que puede etiquetarse como empresa no contaminante

9. CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas en este trabajo son las siguientes:

- Los parabenos son compuestos muy tóxicos para el medioambiente. No son capaces de degradarse por sí solos al exponerse de forma natural a la luz solar ya que se ha comprobado mediante fotólisis que no son capaces de fotolizarse.
- El método foto-Fenton se muestra como una buena opción para tratar las aguas con parabenos, eliminando su presencia en las mismas y detoxificandolas hasta valores aceptables medioambientalmente.
- Mediante las pruebas de laboratorio se demostró que la cantidad de peróxido que se añade al proceso foto-Fenton influye en la degradación de las muestras sobre todo a pH 5; con adición de 14 μL no se consiguió degradar ningún parabeno, en cambio, con adición de 92 μL si se consigue la degradación (80% sin HLS y 50% con HLS)
- Se concluye que el uso de sustancias tipo húmicas en parabenos no es favorable ya que no se consigue degradar la totalidad de estos.
- Las condiciones más viables y favorecedoras del proceso foto-Fenton obtenidas a escala de laboratorio es trabajar a condiciones óptimas (pH 2.8) con la adición de 14 μL (con esta cantidad se consigue la degradación y detoxificación de los parabenos de manera satisfactoria y se ahorra en peróxido) en 250 mL de contaminante; condiciones que fueron llevadas a escala piloto donde se obtuvieron resultados de fotodegradación muy eficientes.
- Respecto al ahorro en el Canon de Saneamiento por implantar este sistema, aunque este parezca una cantidad baja, se tiene en cuenta otros factores como son: evitar sanciones por vertido de aguas contaminadas que cada vez se están volviendo más estrictas, además del compromiso medioambiental que supone la implantación de este sistema y el marketing beneficioso para la empresa de ser catalogada como empresa no contaminante con el medio ambiente, hecho tan importante hoy en día.

Referencias

- Academia Online*. (s.f.). Obtenido de <http://www.academiatesto.com.ar/cms/los-electrodos-de-ph>
- AINIA. (2012). *5 ventajas que aporta la oxidación avanzada en el tratamiento de aguas*. Obtenido de <https://www.ainia.es/tecnoalimentalia/tecnologia/5-ventajas-que-aporta-la-oxidacion-avanzada-en-el-tratamiento-de-aguas/>
- Cabrera, A., Casas, J., Maldonado, M., & Santos-Juanes, L. (2014). Combinación de fotocátalisis solar con biorreactores de membrana para el tratamiento de aguas tóxicas. Modelado del proceso foto-Fenton como herramienta de diseño y optimización.
- Comisión de las Comunidades Europeas. (2007). *Informe de la comisión al parlamento europeo y al consejo sobre los avances en la reevaluación de los aditivos alimentarios*. Bruselas.
- COSMOS. (s.f.). Obtenido de <https://www.cosmos.com.mx/wiki/propilparabeno-3tvf.html>
- COSMOS. (s.f.). *Información técnica y comercial del Metilparabeno*. Obtenido de <https://www.cosmos.com.mx/wiki/metilparabeno-3tv3.html>
- Darbre, P., Aljarrah, A., Miller, W., Coldham, N., Sauer, M., & Pope, G. (2004). Concentrations of Parabens in Human Breast Tumours. *Wiley InterScience*, 5-13. doi:<http://www.dr-baumann.ca/science/Concentrations%20of%20Parabens%20in%20Human%20Breast.pdf>
- ECHA. (s.f.). Obtenido de <https://echa.europa.eu/es/home>
- EPSAR. (s.f.). Obtenido de <http://www.epsar.gva.es/sanejament/canon/canon.aspx?idtipo=61>
- Gomis Vicens, J. (Mayo de 2015). Efecto de distintas especies reactivas generadas fotoquímicamente sobre la eliminación de contaminantes presentes en aguas naturales. Obtenido de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/51667/Gomis%20-%20Efecto%20de%20distintas%20especies%20reactivas%20generadas%20fotoqu%C3%ADmicamente%20sobre%20la%20eliminaci%C3%B3n%20de....pdf?sequence=1>
- González-Lama, Z., & Díez del Pino, A. (Diciembre de 1996). Bacterias bioluminiscentes marinas en la costa de Gran Canaria. 139-144. Obtenido de http://www.revistas.ieo.es/index.php/boletin_ieo/article/viewFile/363/358
- IMI. (2014). *Por qué evitar los parabenos*. Obtenido de <http://www.imispain.com/publicaciones/por-que-evitar-los-parabenos/>
- IQD Invesquia*. (s.f.). Obtenido de <http://www.iqdinvesquia.com/procesos-oxidacion-avanzada.pdf>
- Lastra Bello, S. M. (2016). *Hoja datos de seguridad etilparabeno*. Obtenido de <http://ciemto.medicinaudea.co/system/comfy/cms/files/files/000/000/562/original/39-ETILPARABENO.pdf>

- Lin, J.-W., Chao, Y.-F., & Weng, S.-F. (1993). Nucleotide sequence of the luxC gene encoding fatty acid reductase of the lux operon from *Photobacterium leiognathi*. *Biochemical and biophysical research communication*.
- Louwen Pérez, S. (2010). *Eliminación de enterococos en aguas de salida de depuradoras mediante procesos Fenton y foto-Fenton*. Zaragoza.
- Mercola, D. (2012). *40 mujeres con cáncer de mama tuvieron este "ingrediente cosmetológico" en sus tejidos*. Obtenido de <https://espanol.mercola.com/boletin-de-salud/parabenos-toxicos-en-pacientes-con-cancer-de-mama.aspx>
- Michel, T. (s.f.). *Procesos de oxidación radicalaria y soluciones avanzadas para el tratamiento de efluentes industriales*. Obtenido de <http://www.ingenieriadelagua.com/2004/JIA/Jia2009/fs/CO14rev.pdf>
- Ministerio de Empleo y Seguridad Social. (18 de Enero de 2017). Resolución de 30 de diciembre de 2016, de la Dirección General de Empleo, por la que se registra y publica el Convenio colectivo del sector de empresas de ingeniería y oficinas de estudios técnicos. 15, 4356-4382.
- Organics magazine. (s.f.). Obtenido de <https://organics-magazine.com/que-son-los-parabenos/>
- Organización Mundial de la Salud; Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (1995). *NORMA GENERAL PARA LOS ADITIVOS ALIMENTARIOS CODEX STAN 192-1995*. Obtenido de http://www.fao.org/gsfonline/docs/CXS_192s.pdf
- Rojas Hernández, R. (2011). *Caracterización espectral de células solares comerciales*. Salamanca.
- Sáenz Marta, C. I., & Nevárez Moorillón, G. V. (2010). La bioluminiscencia de microorganismos marinos y su potencial biotecnológico. Obtenido de <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM/No.%203/AQM3BIOLUMINISCENCIA.html>
- Silva, S. M., Trujillo, J., Aguilar, L., & Hincapié, M. (05 de Octubre de 2009). Tratamiento de contaminantes orgánicos por foto fenton con luz artificial. *Ingenierías Universidad de Medellín*. Obtenido de <http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v8n15/v8n15a05.pdf>
- Universidad Autónoma de Barcelona. (s.f.). *UAB*. Obtenido de <http://sct.uab.cat/saq/es/content/cromatografia-liquida>
- Vadequímica. (s.f.). Obtenido de <https://www.vadequimica.com/acido-sulfurico-25-litros.html>
- Wood, K. (1998). *The Chemistry of Bioluminescent Reporter Assays*. 14-20.

ANEXOS

- Reacciones de oxidación total ajustadas estequiométricamente con el programa online *endmemo*

ENDMEMO

Home » Chemistry »

H		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9								He
Li	Be					()						B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	Las	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Acs	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn								
		Las	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			Lu
		Acs	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			Lr

√ Balanced !

$C_8H_8O_3 + 17H_2O_2 = 8CO_2 + 21H_2O$

Figura 36: Ajuste estequiométrico de la oxidación total del metilparabeno

Fuente: calculadora estequiométrica online *endmemo*

Home » Chemistry »

H		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9								He
Li	Be					()						B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	Las	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Acs	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn								
		Las	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			Lu
		Acs	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			Lr

√ Balanced !

$C_9H_{10}O_3 + 20H_2O_2 = 9CO_2 + 25H_2O$

Figura 37: Ajuste estequiométrico de la oxidación total del etilparabeno

Fuente: calculadora estequiométrica online *endmemo*

Home » Chemistry »

H		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9								He
Li	Be					()						B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	Las	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Acs	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn								
		Las		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		Lu
		Acs		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		Lr

Balance Check Clear √ **Balanced !**

$C_{10}H_{12}O_3 + H_2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

$C_{10}H_{12}O_3 + 23H_2O_2 = 10CO_2 + 29H_2O$

Figura 38: Ajuste estequiométrico de la oxidación total del propilparabeno

Fuente: calculadora estequiométrica online *endmemo*

➤ **Calendario días laborables 2018**

The screenshot shows a web interface for calculating working days in 2018. At the top, there's a search bar with 'días laborables' entered. Below it, a navigation menu includes 'Calculadora', 'Calendario', and 'configuración'. The main content area displays a grid of 12 monthly calendars for 2018. Working days are highlighted in red, while non-working days (weekends and public holidays) are in grey. A summary box on the right indicates: 'Días en el año: 365', 'días laborables: 251', 'días feriados: 114', and 'fin de semana: 104'. There is also a small advertisement for 'Indeod' at the bottom right.

Figura 39: Calendario de días laborables 2018

➤ Tarifa Canon 2018

**TARIFAS DEL CANON 2018****USOS DOMÉSTICOS**

TRAMOS DE POBLACIÓN DE LOS MUNICIPIOS	CUOTA DE CONSUMO (C/m ³)	CUOTA DE SERVICIO (C/año)
500-3.000	0,321	32,43
3.001-10.000	0,376	39,75
10.001-50.000	0,412	43,81
Más de 50.000	0,441	44,83

USOS INDUSTRIALES

CUOTA DE CONSUMO (C/m³) 0,570

CALIBRE DEL CONTADOR	CUOTA DE SERVICIO (C/año)
Hasta 13 mm.	116,39
Hasta 15 mm.	174,48
Hasta 20 mm.	290,65
Hasta 25 mm.	407,05
Hasta 30 mm.	581,67
Hasta 40 mm.	1.163,34
Hasta 50 mm.	1.745,02
Hasta 65 mm.	2.326,47
Hasta 80 mm.	2.908,34

Figura 40: Tarifas del Canon 2018

Fuente: EPSAR

➤ **Clasificación del coeficiente corrector del Canon**

Clase	Grupo	
Clase 1	0	Servicios.
	1	Energía y agua.
	2	Metalurgia.
	3	Alimentación.
	4	Conservera.
	5	Confeción.
	6	Madera.
	7	Manufacturas diversas.
Clase 2	7 Bis	Agricultura, caza y pesca.
	7 Ter	Gestión de residuos.
	8	Minería.
	9	Química.
	10	Construcción.
	11	Bebidas y tabaco.
	12	Carnes y lácteos.
	13	Textil.
Clase 3	14	Papel.
	15	Curtidos.
	16	Tratamiento de superficies.
	17	Zootecnia.

Figura 41: Clasificación del coeficiente corrector del Canon según la clasificación de los vertidos según la actividad industrial.

Categoría I	Masas de agua en las que se realiza una captación de agua destinada a consumo humano. Masas de agua declaradas de uso recreativo, incluidas las zonas declaradas aguas de baño. Zonas declaradas vulnerables en aplicación de las normas sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias. Zonas declaradas sensibles en aplicación de las normas sobre tratamiento de las aguas residuales urbanas. Zonas de protección de hábitats o especies en las que el mantenimiento o mejora del estado del agua constituya un factor importante de su protección. Perímetros de protección de aguas minerales y termales aprobados de acuerdo con su legislación específica. Reservas hidrológicas declaradas mediante acuerdo del Consejo de Ministros. Aguas subterráneas.
Categoría II	Zonas de protección de especies acuáticas significativas desde el punto de vista económico. Otras zonas protegidas incluidas en el Registro de Zonas Protegidas.
Categoría III	Las no incluidas en las categorías anteriores.

Figura 42: Clasificación del coeficiente corrector del Canon para la calidad ambiental del medio receptor (Artículo 99 bis del TRLA)

➤ **Noticias de sanciones a empresas por vertidos contaminados**

Medio Ambiente sanciona a tres empresas por vertidos tóxicos al alcantarillado

La concejalía ha abierto expedientes en apenas dos semanas contra dos mercantiles de Finca Lacy y una de Campo Alto tras detectarse valores irregulares de aguas contaminadas, aceites y grasas

P. Gurmán | 10.05.2011 | 02:00

La concejalía de Medio Ambiente del Ayuntamiento de Elda ha abierto en apenas dos semanas hasta tres expedientes sancionadores contra tres empresas -dos de ellas situadas en Finca Lacy y una en Campo Alto- por vertidos tóxicos a la red de alcantarillado.

El triple procedimiento sancionador se ha iniciado tras detectar la Entidad de Saneamiento de Aguas de la Generalitat Valenciana (EPSAR)

concentraciones irregulares en los parámetros de los vertidos, concretamente de aguas contaminadas por falta de depuración (DQO, DBO),

aceites y grasas y conductividad eléctrica, que dichas empresas han efectuado al alcantarillado. Dichos vertidos no entrañan un problema de salud pública, que pueda repercutir directamente en los ciudadanos, pero en todo caso sí aparecen, en mayor o menor medida, daño al medio ambiente y a la propia red del alcantarillado.

En base a los niveles de toxicidad detectados por los controles analíticos realizados por la EPSAR, las infracciones han sido tipificadas como graves, por lo que la tramitación de los expedientes derivará en la imposición de una sanción por valor de 2.000 euros a cada una de estas tres empresas, según confirmó la edil de Medio Ambiente, Pilar Fernández.

En coordinación con la EPSAR, la Brigada Verde y el Seprona, el control de los vertidos es "exhaustivo y quien contamina paga", afirmó la concejal, que afirmó no obstante que las empresas están notoriamente cada vez más sensibilizadas con el cuidado y el respeto al entorno. Con todo, en ocasiones por negligencia pura y dura y en otras por circunstancias puntuales y desconocimiento, se trata de un problema que no está superado y las sanciones económicas se revelan como la herramienta disuasoria más eficaz. "Los empresarios son muy conscientes de a qué se enfrentan si no cumplen con los preceptivos exigencias medioambientales. En estos momentos existe un control riguroso y las sanciones económicas, en todo caso, se acaban haciendo efectivos", apuntó Fernández.



Dos miembros del Seprona inspeccionan la red en Finca Lacy, en imagen de archivo. PÉREZ GIL.

Figura 43: Noticia sanción 1

Fuente: Diario Información

Multa de 66.000 euros a una empresa de Velilla de San Antonio por vertidos tóxicos

La empresa «Productos Sanfo, S.L.» estaba advertida y tenía una orden de «suspensión inmediata» de su vertido a la red de saneamiento integral, que no cumplió

M.I.S.

Actualizado 10/01/2003 - 05:00:04

MADRID. Sesenta y seis mil euros (cerca de once millones de pesetas), es el importe de la sanción que el Gobierno regional, a través de su Consejería de Medio Ambiente, ha impuesto a la empresa «Productos Sanfo, S. L.» porque, a pesar de estar advertida, ha estado vertiendo residuos tóxicos al sistema integral de saneamiento en el municipio de Velilla de San Antonio. La multa fue acordada ayer en el Consejo de Gobierno.

La Consejería de Medio Ambiente había tramitado el expediente sancionador 494/02 contra dicha empresa como responsable, por infracción administrativa «muy grave», de la Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre Vertidos Líquidos Industriales al Sistema Integral de Saneamiento de la Comunidad de Madrid.

El consejero de Presidencia, Manuel Cobo, informó ayer que los hechos que motivaron dicho expediente sancionador contra «Productos Sanfo, S. L.» tienen su origen en una orden del pasado mes de abril por la que acordaba «suspensión inmediata» del vertido tóxico que la empresa efectuaba en sus instalaciones del camino de La Chorrera, número 18, en el término municipal de Velilla de San Antonio. Dicha suspensión tenía dos motivos fundamentales: el vertido carecía de la correspondiente autorización y, además, tenían «una elevada carga contaminante y un alto índice de toxicidad».

Me gusta 0

Tweet

Compartir

Compartir

Compartir

Publicidad

Kia cee'd 5
» por 125€

Financiando con Banco

Entrada: 5.053,55 €

Plazo: 36 cuotas

TIN: 6,99% TAE: 8,5

Cuota final: 6.571,03

Oferta válida hasta

Lo último...

ABC ABC.es
1 472 592 Me gusta

Me gusta esta página

A 4 amigos les gusta esto.



ABC ABC.es
hace 17 minutos

Jorge Javier Vázquez

Figura 44: Noticia sanción 2

Fuente: Diario ABC

“Las empresas del Polígono de Güímar vierten al mar aguas sin ningún control”

Para Francis Hernández, concejal de Izquierda Unida en Arafo, “la multa de la Apmun vino” gracias las “denuncias” de su formación; propone que “un tercio de la sanción la pague el alcalde Lemes y su Gobierno”

NORBERTO CHJES

03/04/2017 - ACTUALIZADO 01:24



Para **Francis Hernández**, único concejal de Izquierda Unida-Los Verdes en el **Ayuntamiento de Arafo**, la reciente investigación abierta por los vertidos en el Valle de Güímar son “el resultado de la constancia en las denuncias de organizaciones políticas preocupadas por el lamentable estado de nuestra costa”. Además, añade que las multas impuestas a los ayuntamientos por esos vertidos en el Polígono Industrial deben pagarlas sus regidores por hacer dejación de sus funciones como responsables de la instalación desde julio de 2013.

La apertura del expediente sancionador a los tres municipios del Valle por la **Agencia de Protección del Medio Urbano y Natural (Apmun)** por los vertidos no autorizados en la costa “ha comenzado a salir a la luz como consecuencia de la situación que venimos denunciando de forma reiterada ante los tres ayuntamientos y el Cabildo”, señala Francis Hernández.

A los tres ayuntamientos se les ha abierto un expediente sancionador que recoge una multa de 30.000 euros, teóricamente 10.000 euros cada uno - aunque los tres consistorios no piensan lo mismo-, pendiente aún de si la recurren o no, a expensas de lo que suceda con la Entidad Urbanística de Conservación, que sigue anclada en la aprobación definitiva de sus estatutos y del compromiso de que el Cabildo se hiciera cargo del emisario submarino que aliviaría los vertidos, que todavía hoy se siguen produciendo, al tiempo que resulta imprescindible el arreglo y mejora de la depuradora del Polígono, que nada tiene que ver con la comarcal que anuncia el Cabildo para el año 2019.

Figura 45: Noticia sanción 3

Fuente: Diario de Avisos