



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

**Estudio de eliminación de mezcla de  
conservantes tipo parabenos presentes en  
aguas de la industria cosmética mediante  
procesos de Oxidación Avanzada**

**Autora:** Nicole Donate Lozano

**Tutora:** Ana María Amat Payá

**Tutora externa:** Sara García Ballesteros

**TRABAJO FINAL DE GRADO**

Titulación: Grado en Ingeniería Química

**Convocatoria de defensa:** Julio 2019

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>7</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>8</b>
1.1 PARABENOS .....	8
<b>2 MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
2.1 FOTOCATÁLISIS .....	14
2.2 SUSTANCIAS HÚMICAS .....	16
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>17</b>
4.1 EQUIPOS EMPLEADOS .....	17
4.2 PLANTA PILOTO CPC (COLECTORES CILINDRO-PARABÓLICOS COMPUESTOS).....	21
4.3 PREPARACIÓN DE LOS CONTAMINANTES.....	24
4.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	27
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>28</b>
5.1 FOTÓLISIS .....	28
5.2 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON $TiO_2$ .....	30
5.3 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON CATALIZADOR DE Fe(II) .....	37
5.4 FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA CON CATALIZADOR DE Fe(III).....	49
5.5 PLANTA PILOTO TIPO CPC .....	64
<b>6 ESCALADO</b> .....	<b>70</b>
6.1 INTRODUCCIÓN AL ESCALADO.....	70
6.2 CÁLCULOS DE ESCALADO.....	70
6.3 PLANOS .....	72
<b>7 ESTUDIO ECONÓMICO Y PRESUPUESTO</b> .....	<b>73</b>
7.1 GASTO DE INVERSIÓN.....	73
7.2 GASTOS FIJOS .....	74
7.3 GASTOS VARIABLES .....	75
7.4 GASTOS DE OPERACIÓN .....	76
7.5 GASTOS TOTALES .....	77

<b>8</b>	<b>CANON DE SANEAMIENTO. AHORRO.....</b>	<b>77</b>
8.1	DEFINICIÓN .....	77
8.2	TARIFAS DEL CANON 2019 .....	77
8.3	CANON DE CONTROL DE VERTIDOS .....	79
8.4	AHORRO CON LA REALIZACIÓN DEL TRATAMIENTO ADECUADO .....	80
<b>9</b>	<b>RENTABILIDAD .....</b>	<b>80</b>
<b>10</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>81</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>83</b>
	<b>CONGRESO.....</b>	<b>85</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>85</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Estructura molecular del metilparabeno. (Fuente: PubChem) .....	9
Figura 1.2: Estructura molecular del etilparabeno. (Fuente: PubChem) .....	10
Figura 1.3: Estructura molecular del propilparabeno. (Fuente: PubChem) .....	10
Figura 1.4: Estructura molecular del isobutilparabeno. (Fuente: PubChem).....	11
Figura 1.5: Estructura molecular del bencilparabeno. (Fuente: PubChem) .....	11
Figura 1.6: Fuentes principales de los parabenos (Muñoz Peña, 2015) .....	12
Figura 2.1 : Estructura molecular del ácido húmico (Current Organic Chemistry, 2017, 21, 1-10) .....	16
Figura 4.1: Simulador Solar Sun 2000.....	18
Figura 4.2: Espectro de la lámpara procedente del simulador Solar Sun 2000. ....	18
Figura 4.3: Cromatógrafo de líquidos de ultra alta presión (UHPLC) .....	19
Figura 4.4: Fluorímetro Quanta master PTI.....	20
Figura 4.5: Total Organic Carbon Analyzer (TOC).....	20
Figura 4.6: Radiación incidente sobre un colector cilindro-parabólico compuesto (CPC).....	21
Figura 5.1: Cinética de degradación de los parabenos con fotólisis pH 2.8.....	29
Figura 5.2: Cinética de degradación de los parabenos con fotólisis a pH 5.....	29
Figura 5.3: Cinética de degradación de los parabenos con TiO <sub>2</sub> en oscuridad. ....	30
Figura 5.4: Cinética de degradación de los parabenos con fotocatalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> 0.1 g/L). ....	31
Figura 5.5: Rectas cinéticas de los parabenos mediante fotocatalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> 0.1 g/L). ....	32
Figura 5.6: Cinética de degradación de los parabenos con fotocatalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> 0.2 g/L). ....	32
Figura 5.7: Rectas cinéticas de los parabenos mediante fotocatalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> 0.2 g/L). ....	33
Figura 5.8: Cinética de degradación de los parabenos con fotocatalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> 0.5 g/L). ....	34
Figura 5.9: Rectas cinéticas de los parabenos mediante fotocatalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> 0.5 g/L). ....	35
Figura 5.10: Cinética de degradación de los parabenos con fotocatalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> 1 g/L). ....	35
Figura 5.11: Rectas cinéticas de los parabenos mediante fotocatalisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> 1 g/L). ....	36
Figura 5.12: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	37
Figura 5.13: Porcentaje de degradación de la mezcla de parabenos mediante proceso Fenton y foto-Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L. ....	38
Figura 5.14: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(II) como catalizador.....	39
Figura 5.15: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso Fenton a pH 2.8 con Fe(II) como catalizador.....	39
Figura 5.16: Matrices fluorimetría de las muestras de Fenton y foto-Fenton pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L tras las 2 horas del tratamiento. ....	40
Figura 5.17: Porcentaje de degradación a pH 4 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L. ....	41
Figura 5.18: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 4 con Fe(II) como catalizador.....	42
Figura 5.19: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso Fenton a pH 4 con Fe(II) como catalizador.....	42
Figura 5.20: Porcentaje de degradación a pH 5 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L. ....	43
Figura 5.21: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 5 con Fe(II) como catalizador.....	44
Figura 5.22: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso Fenton a pH 5 con Fe(II) como catalizador.....	44
Figura 5.23: Matrices fluorimetría de las muestras de parabenos tratadas mediante proceso Fenton y foto-Fenton pH 5 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L. ....	45

Figura 5.24: Porcentaje de degradación a pH 6 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L .....	46
Figura 5.25: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 6 con Fe(II) como catalizador.....	47
Figura 5.26: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso Fenton a pH 6 con Fe(II) como catalizador.....	47
Figura 5.27: Porcentaje de degradación a pH 7 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L .....	48
Figura 5.28: Matrices fluorimetría tras la aplicación de los procesos Fenton y foto-Fenton pH 7 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	48
Figura 5.29: Cinética de degradación de los parabenos con Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	50
Figura 5.30: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	50
Figura 5.31: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L con adición de BOS.....	51
Figura 5.32: Porcentaje de degradación a pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	51
Figura 5.33: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador.....	52
Figura 5.34: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador con adición de BOS.....	53
Figura 5.35: Constantes cinéticas del experimento foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III) con y sin BOS.....	53
Figura 5.36: Matrices obtenidas por fluorimetría con el experimento FF pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	54
Figura 5.37: Cinética de degradación de la mezcla de parabenos con Fenton a pH 5 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	55
Figura 5.38: Cinética de degradación de la mezcla de parabenos con foto-Fenton a pH 5 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	55
Figura 5.39: Cinética de degradación de la mezcla de parabenos con foto-Fenton a pH 5 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L y con adición de BOS.....	56
Figura 5.40: Porcentaje de degradación a pH 5 con sales de Fe(III)(5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L .....	57
Figura 5.41: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 5 con Fe(III) como catalizador.....	58
Figura 5.42: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 5 con Fe(III) como catalizador y con adición de BOS.....	58
Figura 5.43: Constantes cinéticas del experimento foto-Fenton a pH 5 con Fe(III) con y sin BOS.....	59
Figura 5.44: Cinética de degradación de los parabenos con Fenton a pH 6 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	60
Figura 5.45: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 6 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	60
Figura 5.46: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 6 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L y con adición de BOS.....	61
Figura 5.47: Porcentaje de degradación a pH 6 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.....	62
Figura 5.48: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 6 con Fe(III) como catalizador.....	63
Figura 5.49: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 6 con Fe(III) como catalizador con adición de BOS.....	63
Figura 5.50: Constantes cinéticas del experimento foto-Fenton a pH 6 con Fe(III) con y sin BOS.....	64

Figura 5.51: Degradación de los parabenos durante el tratamiento foto-Fenton en la planta piloto tipo CPC. Condiciones del experimento a pH 2.8 con sales de Fe(III), 5mg/L y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L. ....	65
Figura 5.52: Degradación de los parabenos durante el tratamiento foto-Fenton en la planta piloto tipo CPC. Condiciones del experimento a pH 5 con sales de Fe(III), 5mg/L y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L más la adición de sustancias húmicas.....	66
Figura 5.53: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador en planta piloto.....	67
Figura 5.54: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 5 con Fe(III) como catalizador y adición de BOS en planta piloto. ....	68
Figura 5.55: Resultados obtenidos por fluorimetría tras el tratamiento foto-Fenton realizado en planta piloto a pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L. ....	68
Figura 5.56: Cinética de eliminación del Carbono Orgánico Total (COT) tras el tratamiento foto-Fenton realizado en planta piloto a pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L. (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eliminado para la eliminación del COT).....	70
Figura 6.1: Planos hidráulicos de la planta.....	72
Figura 6.2: Bornes rail del radiómetro.....	73

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Tabla resumen del Reglamento (CE) nº1004/2014 .....	13
Tabla 4.1: Condiciones aplicadas para el análisis de las muestras en el UHPLC .....	19
Tabla 4.2: Propiedades de la planta piloto tipo CPC.....	22
Tabla 5.1: Valores de las constantes cinéticas de la fotocatalisis heterogénea con 0.1g/L de TiO <sub>2</sub> . ....	31
Tabla 5.2: Valores de las constantes cinéticas de la fotocatalisis heterogénea con 0.2g/L de TiO <sub>2</sub> . ....	33
Tabla 5.3: Valores de las constantes cinéticas de la fotocatalisis heterogénea con 0.5g/L de TiO <sub>2</sub> . ....	34
Tabla 5.4: Valores de las constantes cinéticas de la fotocatalisis heterogénea con 1g/L de TiO <sub>2</sub> . ....	36
Tabla 5.5: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso Fenton como foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(II) como catalizador. ....	38
Tabla 5.6: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso Fenton como foto-Fenton a pH 4 con Fe(II) como catalizador. ....	41
Tabla 5.7: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso Fenton como foto-Fenton a pH 5 con Fe(II) como catalizador. ....	43
Tabla 5.8: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso Fenton como foto-Fenton a pH 6 con Fe(II) como catalizador. ....	46
Tabla 5.9: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso foto-Fenton con y sin BOS a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador. ....	52
Tabla 5.10: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso foto-Fenton con y sin BOS a pH 5 con Fe(III) como catalizador. ....	57
Tabla 5.11: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso foto-Fenton con y sin BOS a pH 6 con Fe(III) como catalizador. ....	62
Tabla 5.12: Valores de las constantes cinéticas del proceso foto-Fenton en planta piloto a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador. ....	66
Tabla 5.13: Valores de las constantes cinéticas del proceso foto-Fenton en planta piloto a pH 5 con Fe(III) como catalizador y adición de BOS.....	67
Tabla 6.1: Volumen y área irradiada de las diferentes plantas empleadas.....	71
Tabla 7.1: Tabla salarial de un técnico/a de laboratorio.....	74
Tabla 7.2: Gastos de amortización y mantenimiento de la planta industrial. ....	75
Tabla 8.1: Cuota de servicio en función del calibre del contador.....	78
Tabla 8.2: Tabla de equivalencia. ....	78

## RESUMEN

Los parabenos son conservantes habituales en la industria cosmética con elevados grados de toxicidad para el medio ambiente. En este trabajo fin de grado se va a estudiar la degradación de una mezcla de parabenos representativa de los diferentes tipos utilizados habitualmente como conservantes (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno y bencilparabeno) aplicando procesos de oxidación avanzada como fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  y proceso foto-Fenton, tanto a pH óptimo (2.8) como con la aplicación conjunta de sustancias tipo húmicas que favorezcan su aplicación a pH más cercanos a la neutralidad. El objetivo es encontrar un método que permita la eliminación de estos contaminantes en condiciones factibles de aplicación. Por ello se centrará la aplicación al uso de la energía solar y a la aplicación en condiciones más suaves de pH.

Se trabajarán el mayor número de competencias adquiridas en el grado completando el trabajo con un análisis de viabilidad de aplicación a escala piloto.

**Palabras clave:** parabenos; procesos de oxidación avanzada; foto-Fenton; planta piloto; energía solar; detoxificación

## ABSTRACT

Parabens are common preservatives in the cosmetic industry with high degrees of toxicity to the environment. In this final project, we will study the degradation of a mixture of parabens representative of the different types commonly used as preservatives (methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isobutylparaben and benzylparaben) by applying advanced oxidation processes such as photocatalysis with  $\text{TiO}_2$  and photo-Fenton processes. The photo-Fenton process will be studied both at optimum pH (2.8) and with the joint application of humic substances that favor their application at pH closer to neutrality. The objective is to find a method that allows the elimination of these pollutants in feasible conditions of application. Therefore, the application will focus on the use of solar energy and the application in milder pH conditions.

The greatest number of competences acquired in the degree will be worked on, completing the work with a feasibility analysis of pilot scale application.

**Keywords:** parabens; advanced oxidation processes; foto-Fenton; pilot plant; solar energy; detoxification

# **1 INTRODUCCIÓN**

El agua es un recurso natural y escaso esencial para la vida humana ya que, alberga y permite el desarrollo de los organismos vivos. Además, es un factor decisivo para el crecimiento humano, el desarrollo de las civilizaciones y permite la sostenibilidad del medio ambiente.

En la actualidad, hay gran cantidad de procesos industriales que contaminan las aguas y, estos procesos van en aumento debido al crecimiento demográfico y a un abuso de los recursos que disponemos. Más del 80% de las aguas residuales, procedentes de países en vías de desarrollo, se vierten al mar sin haberse tratado previamente. En consecuencia, se han ido desarrollando nuevas técnicas y tecnologías que permiten descontaminar las aguas afectadas por dichos procesos.

Para poder realizar esta descontaminación se debe de tener en cuenta la procedencia de las aguas y las propiedades que puedan tener debido a los diferentes compuestos presentes en ellas. La mayoría de las aguas procedentes de las industrias pueden ser tratadas de diferentes formas, tales como: plantas de tratamiento biológico, tratamientos químicos, operaciones de separación...

En algunas industrias, estos procesos son insuficientes ya que no son capaces de eliminar determinadas sustancias presentes en las aguas contaminadas y, por lo tanto, no alcanzan el grado de purificación requerido por la ley. Debido a esto, se han ido desarrollando diversos procesos que permiten tratar dichas aguas. Algunos de estos procesos son los denominados: Procesos Avanzados de Oxidación.

## **1.1 Parabenos**

Los parahidroxibenzoatos, también conocidos como parabenos o parabenos, son ésteres del ácido p-hidroxibenzoico. Estos compuestos químicos se utilizaron por primera vez en 1920 como conservantes en la industria farmacéutica. En la actualidad, estos compuestos tienen un gran campo de aplicación, tanto en la industria cosmética como en la farmacéutica. Los más usados son: el metilparabeno, etilparabeno y propilparabeno. Este trabajo se centrará en el tratamiento de estos tres parabenos, además del isobutilparabeno y bencilparabeno.

Los parabenos tienen un gran campo de aplicación dado sus muchas propiedades, entre las que destacan, las bactericidas y fungicidas, y también poseen un bajo coste. Estos compuestos no se suelen utilizar de forma individual, sino que se suelen combinar con otros tipos de conservantes para aumentar su actividad preservadora.

Los principales sectores en los que se utilizan estas sustancias son:

- Sector de alimentación:

Se utilizan en una gran variedad de alimentos procesados, y esta utilización va en aumento. Algunos ejemplos serían: productos horneados, salsas, productos lácteos...

- Sector cosmético:

En este sector se emplean en una gran cantidad de productos dado su estabilidad frente a las variaciones de pH y temperatura lo cual, les otorga unas excelentes propiedades conservantes. Algunos ejemplos serían: jabones, autobronceadores, cremas faciales...

- Sector farmacéutico:

Desde principios de siglo estos compuestos se utilizaban en una gran variedad de medicamentos. Se ha demostrado que, de forma individual, sus propiedades son menores que cuando se encuentran de forma combinada.

### 1.1.1 Metilparabeno

El metilparabeno es un compuesto químico cuya fórmula molecular es  $C_8H_8O_3$ . Es un éster metílico que proviene del ácido p-hidroxibenzoico.

Este parabeno es muy utilizado en la industria farmacéutica y en la industria cosmética. Esto se debe a que tiene un gran poder antibacteriano y antifúngico. Además, este también se suele emplear en la industria alimentaria como conservante (E-218).

Cabe destacar que este compuesto puede afectar a la piel produciendo eritemas (enrojecimiento), dolores e incluso reacciones alérgicas.

Este tiene una apariencia de polvo fino de tono blanco marfil. Tiene una gran solubilidad en alcohol, éter dietílico y propilenglicol. En la Figura 1.1 se puede observar su estructura molecular.

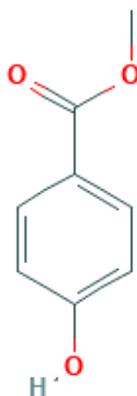


Figura 1.1: Estructura molecular del metilparabeno. (Fuente: PubChem)

### 1.1.2 Etilparabeno

El etilparabeno es un compuesto químico cuya fórmula molecular es  $C_9H_{10}O_3$ .

Este parabeno se utiliza en la industria alimentaria como conservante (E-214) debido a sus propiedades antimicrobianas. Algunas de las aplicaciones que tiene son: conservar vegetales, repostería, salsas, entre otras. Cabe destacar que este compuesto puede provocar reacciones alérgicas en la piel o dermatitis.

Este tiene una apariencia de polvo blanco cristalino e inodoro. En la Figura 1.2 se puede observar su estructura molecular.

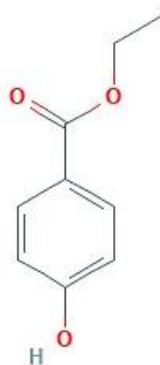


Figura 1.2: Estructura molecular del etilparabeno. (Fuente: PubChem)

### 1.1.3 Propilparabeno

El propilparabeno es un compuesto químico cuya fórmula molecular es  $C_{10}H_{12}O_3$ . Es un éster propílico que proviene del ácido p-hidroxibenzoico.

En la industria cosmética, junto con el metilparabeno, es uno de los parabenos más utilizados en este sector. Este compuesto se solía emplear en la industria alimentaria como conservante (E-216), pero en 2007 se retiró del mercado ya que podía causar problemas hormonales.

Su apariencia es en forma de polvo blanco y cristalino. El propilparabeno puede causar leves irritaciones en la piel. En la Figura 1.3 se puede observar su estructura molecular.

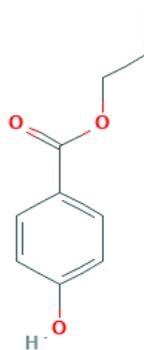


Figura 1.3: Estructura molecular del propilparabeno. (Fuente: PubChem)

### 1.1.4 Isobutilparabeno

El isobutilparabeno es un compuesto químico cuya fórmula molecular es  $C_{11}H_{14}O_3$ .

Este compuesto es menos utilizado que los 3 parabenos nombrados anteriormente, por lo que no hay tanta información. Pero desde 2014, se prohibieron 5 parabenos distintos en la Unión Europea y, entre ellos, está el isobutilparabeno.

En la Figura 1.4 se puede observar su estructura molecular.

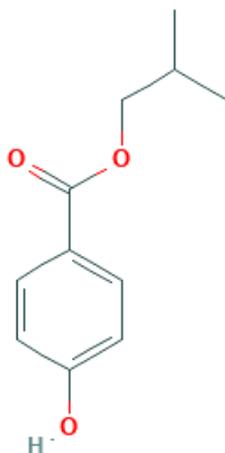


Figura 1.4: Estructura molecular del isobutilparabeno. (Fuente: PubChem)

### 1.1.5 Bencilparabeno

El bencilparabeno es un compuesto químico cuya fórmula molecular es  $C_{14}H_{12}O_3$ .

Este compuesto también es poco utilizado y, al igual que el isobutilparabeno, en 2014 se prohibió el uso del bencilparabeno en la Unión Europea.

En la Figura 1.5 se puede observar su estructura molecular.

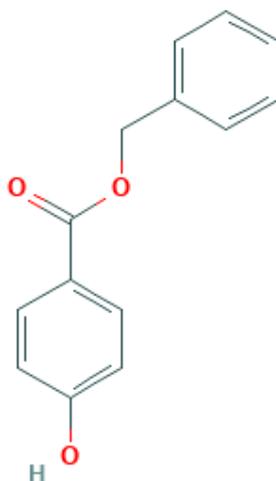


Figura 1.5: Estructura molecular del bencilparabeno. (Fuente: PubChem)

### 1.1.6 Problemas medioambientales de los parabenos

En la actualidad hay una gran polémica sobre los efectos nocivos que pueden tener los parabenos tanto en el medio ambiente como en los seres vivos, además, el uso extendido de estos compuestos agrava aún más la situación.

Un gran número de estudios han relacionado a los parabenos con la propiedad estrogénica, la cual puede producir alergias, infertilidad o cáncer de mama. El carácter estrogénico está relacionado con la longitud de la cadena alquílica del éster.

Estos compuestos están en el medio debido a las industrias cosméticas, farmacéuticas, entre otras. Estudios han demostrado que hay una mayor concentración de parabenos en las aguas cercanas a este tipo de industrias, pero también, proceden del sector doméstico, ya que estos compuestos se encuentran en una gran cantidad de productos cotidianos: pasta de dientes, gel, champú, cremas, e incluso, como se ha comentado anteriormente, en alimentos. La concentración de estos contaminantes puede rondar en torno a 30.000-20.000 ng/L.

En la Figura 1.6 se pueden observar las principales vías por las cuales el ser humano está en contacto con los parabenos y, además, cómo los parabenos llegan a ponerse en contacto con el medio ambiente y cómo interactúan con este. (Muñoz Peña, 2015)

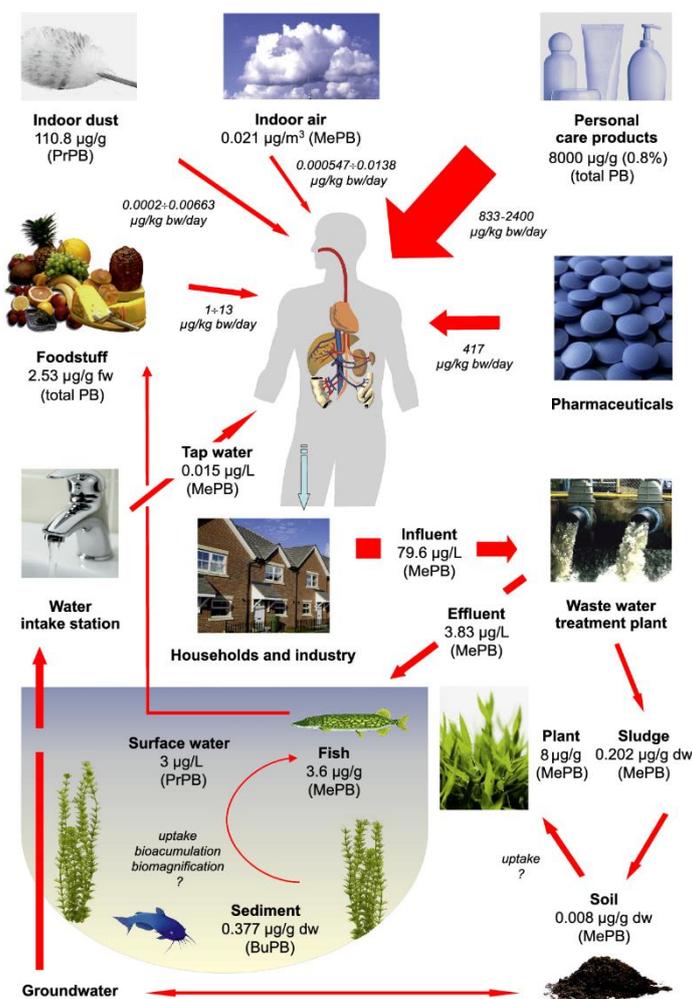


Figura 1.6: Fuentes principales de los parabenos (Muñoz Peña, 2015)

### 1.1.7 Normativa de los parabenos

La presencia de productos químicos en el medio ambiente, procedentes de las industrias, supone un peligro para la salud humana y para la biosfera. Debido a esto, se debe regular su uso estableciendo unas concentraciones máximas permitidas.

En la Unión Europea la legislación permite el uso de parabenos en los productos pertenecientes a la industria cosmética. La normativa actual de los parabenos se rige por el Reglamento (UE) n°1004/2014 del 18 de septiembre de 2014. A continuación, se resumen algunos de los puntos más importantes del Reglamento anterior (Reglamento n°1223/2009):

- (1) Los parabenos se regulan como conservantes, permitiendo una concentración máxima para un único éster de 0.4%, y para mezclas un 0.8%.
- (2) El Comité Científico de los Productos de Consumo (CCSC) adoptó la prohibición del propilparabeno y butilparabeno en productos cosméticos que se vayan a utilizar en niños menores de 3 años.
- (3) El CCSC afirmó que, no todos los parabenos de cadena larga eran peligrosos ya que el metilparabeno y el etilparabeno eran seguros dentro de las concentraciones máximas permitidas.
- (4) El isobutilparabeno, el isopropilparabeno, el bencilparabeno, el fenilparabeno y el pentilparabeno se prohibieron totalmente en el Reglamento (UE) n° 358/2014.
- (5) El CCSC informó que el butilparabeno y propilparabeno son seguros siempre y cuando no se exceda el 0.19% de concentración.
- (6) Por otro lado, el CCSC consideró que el butilparabeno y propilparabeno no presentaban problemas de seguridad en niños con una edad inferior a 3 años, excepto en la zona del cuerpo del niño cubierta por pañales.
- (7) El CCSC sostuvo que el propilparabeno y el butilparabeno que se vayan a utilizar en bebés menores a 6 meses pueden llegar a sufrir daños en la piel, debido a la falta de madurez en su metabolismo.
- (8) El ácido p-hidroxibenzoico no presenta problemas de seguridad.
- (9) El uso continuado del butilparabeno y propilparabeno puede llegar a ser un importante riesgo para la salud humana.

En el anexo V del Reglamento (CE) n°1004/2014, resumido en la Tabla 1.1, se establece la concentración máxima permitida de los parabenos en el producto preparado para el uso.

Nombre	N° CAS	N° CE	Concentración máxima
<b>Metilparabeno</b>	99-76-3	202-785-7	0.4% (de ácido) para un éster
<b>Etilparabeno</b>	120-47-8	204-399-4	0.8% (de ácido) para una mezcla de ésteres
<b>Propilparabeno</b>	94-13-3	202-307-7	0.14% (de ácido) para la suma de concentraciones
<b>Butilparabeno</b>	94-26-8	202-318-7	0.8% (de ácido) para la mezcla de sustancias, teniendo en cuenta que la suma de las concentraciones de estos parabenos no supere el 0.14%.

Tabla 1.1: Tabla resumen del Reglamento (CE) n°1004/2014

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Fotocatálisis

La IUPAC define el proceso catalítico como la reacción catalítica en la cual un catalizador o un sustrato absorbe la luz emitida ya sea por una fuente natural (Sol) o una fuente artificial (lámparas). El catalizador actúa de intermediario entre la radiación emitida y el compuesto, el cual sufre una reacción química produciendo así su degradación.

Hay diversos tipos de fotocatalizadores que son utilizados en el tratamiento de aguas como:

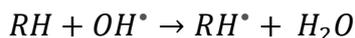
- Semiconductores, principalmente el  $\text{TiO}_2$ .
- Reactivo de Fenton y procesos relacionados con este.
- Fotosensibilizadores orgánicos y sus complejos.

En este trabajo vamos a utilizar dos de ellos. Por un lado, realizaremos el proceso Fenton y foto-Fenton y, por otro lado, utilizaremos el semiconductor  $\text{TiO}_2$ .

#### 2.1.1 Fotocatálisis homogénea

La fotocatálisis homogénea es un proceso que se basa en la generación y utilización de especies, las cuales, en condiciones ambientales, son muy oxidantes. Un ejemplo de estas sería el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ).

Estos radicales son especies tan oxidantes que le permiten reaccionar con otras sustancias orgánicas por adición electrofílica generando radicales orgánicos libres  $R^*$ .



Gracias a este proceso, una gran cantidad de contaminantes emergentes pueden ser degradados de las aguas. Además, estos procesos pueden utilizar la radiación solar como fuente de emisión de fotones, por lo que, son muy favorables desde el punto de vista económico-ambiental.

##### 2.1.1.1 Proceso foto-Fenton

El proceso de oxidación Fenton es un proceso no selectivo capaz de degradar la materia orgánica hasta un alto grado de oxidación. Consiste en utilizar peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en medio ácido para descomponerlo catalíticamente generando radicales  $\text{OH}\cdot$ . Como catalizador utiliza sales de hierro para acelerar la oxidación y actúa como intermediario entre el compuesto y la radiación.

Por todo ello, el proceso es una fotocatálisis homogénea pues es el catalizador el que absorbe la luz y se la cede al compuesto. El inconveniente de este proceso es que el pH óptimo es de 2.8, y a pH superiores a dicho valor el hierro precipita, disminuyendo así el rendimiento.

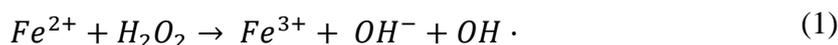
En el presente proyecto se utilizará el residuo procedente de la aceituna para obtener sustancias tipo húmicas (capaces de formar complejos con el hierro) y así evitar su precipitación. De este modo, utilizando este residuo, el pH se podría aumentar sin que haya una precipitación del hierro.

### 2.1.1.2 Teoría foto-Fenton

El proceso foto-Fenton se basa en la formación de radicales  $\text{OH}\cdot$ , que una vez formados pueden oxidar el Fe (II) o degradar la materia orgánica. La activación del  $\text{H}_2\text{O}_2$  por  $\text{Fe}^{2+}$  se midió por primera vez por Henry J. Fenton en 1894, mientras que en 1934 Haber y Weiss se plantearon que el verdadero agente oxidante era el radical  $\text{OH}\cdot$ .

Muchos estudios han demostrado que este tipo de proceso se ve acelerado utilizando radiación UV-vis. Eso se debe a que a longitudes de onda menores de 540nm se produce la foto-reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , el cual podrá reaccionar posteriormente con el peróxido para generar radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ).

Para que el proceso sea catalítico el  $\text{Fe}^{2+}$  debe oxidarse a  $\text{Fe}^{3+}$ , ecuación (1) y posteriormente reducirse de nuevo a  $\text{Fe}^{2+}$ , ecuación (2)



Este proceso es capaz de degradar una gran cantidad de compuestos. Sin embargo, algunos de los compuestos pueden resistir al ataque de este reactivo como la acetona o el ácido acético. Esta técnica tiene gran aplicación en la descontaminación de aguas residuales y es capaz de disminuir su DQO y su COT.

Si se trabaja a pH superior a 3, el Fe (III) puede precipitar en forma de óxidos e hidróxidos. Esto se debe a que, a  $\text{pH} < 3$  todo el hierro se encuentra disuelto en disolución y, conforme va aumentando el pH, parte del hierro precipita. Al estar precipitado pierde toda su actividad catalítica, por lo que el proceso no se podría llevar a cabo.

## 2.1.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se basa en hacer incidir la radiación sobre el catalizador, teniendo en cuenta que, la energía de esta debe ser igual o superior a la de la banda prohibida (gap). Al absorber el fotón, un electrón se promueve de la banda de valencia a la de conducción, generando en la banda de valencia un hueco.

El electrón es atrapado por el oxígeno generando el radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), mientras que el hueco es atrapado por los grupos  $\text{OH}^-$  generando el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ).

### 2.1.2.1 Semiconductor $\text{TiO}_2$

Como aspectos a destacar, tanto positivos como negativos, cabe decir que, el  $\text{TiO}_2$  se activa en la región ultravioleta, y si consideramos que la radiación solar que llega a la superficie terrestre posee un 5% de UV, se concluye que la radiación solar es poco eficiente en este tipo de fotocatálisis.

Por el contrario, como aspecto positivo destacamos que, el pH de la disolución no influye en gran medida, por lo que, podemos trabajar en un rango de pH bastante amplio, a diferencia del proceso foto-Fenton.

## 2.2 Sustancias húmicas

Las sustancias húmicas son agrupaciones macromoleculares formadas principalmente por compuestos aromáticos fenólicos que se forman por la descomposición de materia orgánica y compuestos nitrogenados a través de microorganismos que se encuentran en la biomasa. Estas sustancias conforman el humus que se forma por biodegradación natural en los suelos, normalmente de color marrón o negro.

El análisis elemental de las sustancias húmicas indica que principalmente están formadas por carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y sulfuro, formando complejas cadenas de carbono (componentes alifáticos que suponen un 40-50% del total) y formando anillos de 4 a 6 carbonos (componentes aromáticos que suponen un 35-60% del total). En la Figura 2.1 se puede observar un ejemplo de ácido húmico para ver la complejidad de su estructura anteriormente citada.

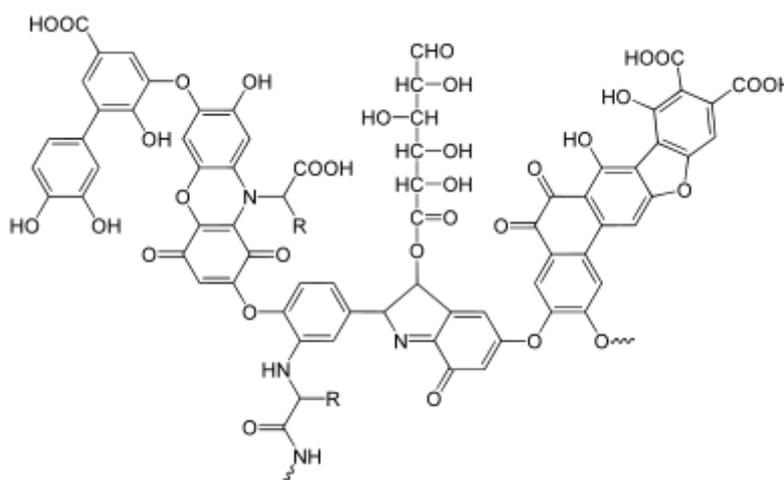


Figura 2.1 : Estructura molecular del ácido húmico (*Current Organic Chemistry*, 2017, 21, 1-10)

Cabe destacar que, las sustancias húmicas son un conjunto de componentes diferentes, no tienen una estructura química determinada, ya que esta viene determinada por las moléculas precursoras que las han formado. Esto da lugar a una gran variedad de componentes contenidos en las sustancias húmicas: polisacáridos, ácidos grasos, ligninas, ésteres, fenoles, éteres, quinonas, lípidos, peróxidos, compuestos alifáticos, combinaciones de benceno, etc.

La degradación oxidativa de algunas sustancias húmicas produce ácidos alifáticos, fenólicos y bencenos carboxílicos junto con n-alcenos y ácidos grasos. Estos ácidos fenólicos están formados aproximadamente por 3 grupos hidroxilo (OH) y entre 1 y 5 grupos carboxilo (COOH).

Las sustancias húmicas pueden dividirse en 3 grupos mayoritarios: (Dr. Robert E. Pettit, 2012)

- Humins: fracción de sustancias húmicas que no es soluble ni en medio alcalino ni en medio ácido.
- Ácidos húmicos: fracción de sustancias húmicas soluble en medio alcalino, pero no soluble en medio ácido.
- Ácidos fúlvicos: fracción de sustancias húmicas soluble en todo el rango de pH, tanto alcalino como neutro o ácido.

Como se ha indicado, estas sustancias comprenden un elevado rango de pesos moleculares, situándose los ácidos húmicos entre 50000 y 100000 Dalton normalmente y los ácidos fúlvicos teniendo un rango típico de 500-2000 Da.

En el estudio presente, la función de las sustancias húmicas es el de actuar como complejante del hierro, catalizador utilizado, para evitar que este precipite y pierda su actividad catalítica a pH ácidos pero cercanos a la neutralidad.

### **3 OBJETIVOS**

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la degradación que sufren los parabenos seleccionados mediante distintas técnicas. Se aplicará la fotocatalisis homogénea mediante el proceso foto-Fenton, la fotocatalisis heterogénea mediante el semiconductor dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y distintas técnicas como Fenton o fotólisis.

Además, se estudiará el efecto de diferentes variables operacionales sobre dichos tratamientos variando el pH, el tipo de catalizador utilizado y su concentración.

## **4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Equipos empleados**

A continuación, se detallarán las características y el funcionamiento de los principales equipos utilizados, para poder llevar a cabo el estudio de la degradación de los parabenos empleados.

#### **4.1.1 Simulador Solar Sun 2000 (ABET Technologies)**

Para poder realizar la fotocatalisis, tanto homogénea como heterogénea se ha empleado un simulador solar, Solar Sun 2000, Figura 4.1. Este está equipado con una lámpara de arco de Xenón la cual, produce un espectro muy similar a la luz solar que incide sobre la superficie terrestre.



Figura 4.1: Simulador Solar Sun 2000.

Posee 550W de potencia y contiene un filtro interno de vidrio que corta cualquier radiación por debajo de los 300nm, de esta forma, la radiación incidente en la muestra se corresponde con el espectro del UV-vis y UV-A, Figura 4.2.

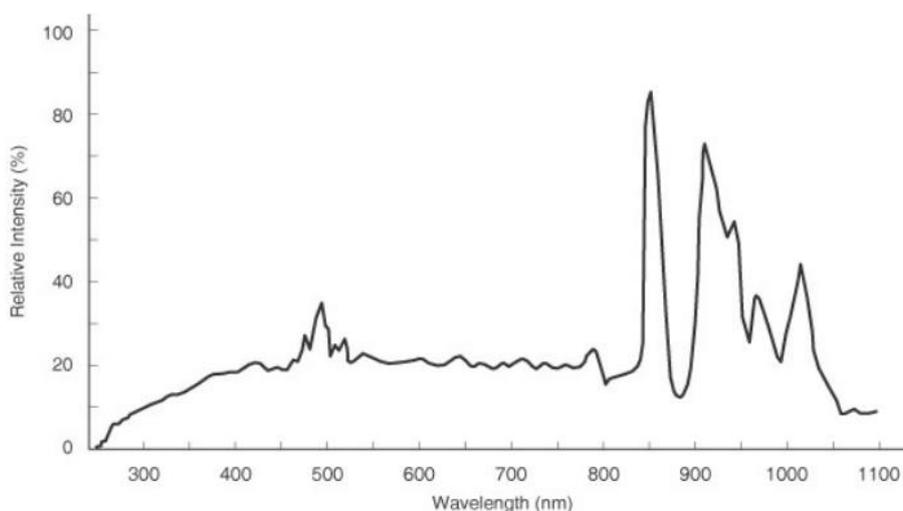


Figura 4.2: Espectro de la lámpara procedente del simulador Solar Sun 2000.

#### 4.1.2 Cromatógrafo de líquidos de ultra alta presión (UHPLC)

Para poder analizar las muestras tras haber realizado la fotocatalisis es necesario la utilización de un cromatógrafo de líquidos. En este caso, se ha empleado el cromatógrafo de la marca PERKIN-ELMER, modelo Flexar UHPLC FX-10, Figura 4.3.



Figura 4.3: Cromatógrafo de líquidos de ultra alta presión (UHPLC)

Este equipo se emplea para seguir la degradación de los contaminantes tras haber realizado la fotocatalisis, tanto homogénea como heterogénea.

El cromatógrafo contiene una fase móvil formada por distintos efluentes, los cuales, son portadores de la muestra bombeada a través de un sistema de separación formado por una columna y un prefiltro. Puede proporcionar un caudal de hasta 5 ml/min, además, contiene un inyector automático de alta velocidad para que las tasas de inyección sean más rápidas, y posee un horno dónde se puede escoger la temperatura deseada.

Para poder llevar a cabo esta técnica, es necesario seleccionar los efluentes que interaccionarán con nuestra muestra. Gracias a la diferente interacción de los analitos con la fase móvil es posible separar cada uno de los contaminantes de la mezcla, y así poder analizar cada uno de ellos por separado. Este fenómeno se basa en el tiempo de retención de cada contaminante, pues este tiempo es característico de cada uno de los parabenos empleados.

En el estudio realizado se ha establecido un método para poder analizar cada uno de los parabenos empleados sin que haya un solapamiento entre los picos de absorción. En la Tabla 4.1 se adjuntan las condiciones establecidas para el tratamiento mediante el UHPLC.

Step	Step time (min)	Flow (mL/min)	%A	%B
0	4.0	0.300	20.0	80.0
1	8.0	0.300	40.0	60.0
2	1.0	0.300	90.0	10.0
3	1.0	0.300	20.0	80.0
<b>Temperature (°C) OVEN</b>		<b>Wavelength (nm) UVDET</b>		
<b>35.0</b>		<b>254</b>		

Tabla 4.1: Condiciones aplicadas para el análisis de las muestras en el UHPLC

### 4.1.3 Fluorímetro

La fluorescencia se basa en la emisión de luz por parte de los átomos o moléculas que, al absorber radiación electromagnética se excitan. Al relajarse, estos átomos o moléculas pasan al estado fundamental liberando la energía en forma de fotones y, por lo tanto, emitiendo luz.

La espectrometría de fluorescencia permite analizar y medir la fluorescencia de la muestra analizada. De esta forma, permite medir la longitud de onda del espectro de emisión tras haberse excitado.

El fluorímetro empleado es de la marca Quanta master PTI, Figura 4.4. Posee unos monocromadores que permiten seleccionar la longitud de onda deseada. En este caso, para llevar a cabo la medición se creó un método en el cual, el espectro de emisión va de 300 a 600nm con un incremento de 5nm, y se varía la longitud de onda de excitación de 250 a 550nm de nuevo con un incremento de 5nm.

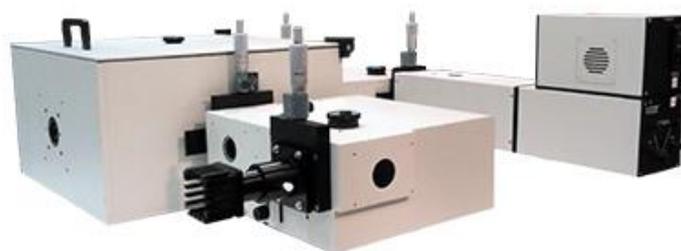


Figura 4.4: Fluorímetro Quanta master PTI

### 4.1.4 Analizador de Carbono Orgánico Total

El carbono orgánico total (COT) nos indica el carbono orgánico presente en los compuestos. No determina los compuestos presentes en la disolución, por lo que, no es una prueba específica.

El equipo, Figura 4.5, utiliza la oxidación catalítica de combustión a la temperatura de 680°C, con esta temperatura se consigue oxidar compuestos orgánicos persistentes o insolubles. Debido a esto, permite realizar mediciones de alto rendimiento y sensibilidad.



Figura 4.5: Total Organic Carbon Analyzer (TOC)

Los compuestos orgánicos volátiles presentan un punto de ebullición bastante bajo y, pasando un gas a través de la disolución se pueden llegar a purgar dichos compuestos.

El COT se puede calcular mediante la ecuación (3), haciendo la resta entre el CT (carbono total) y el CIT (carbono inorgánico total):

$$COT = CT - CIT \quad (3)$$

## 4.2 Planta piloto CPC (Colectores cilindro-parabólicos compuestos)

Algunos procesos foto-catalíticos cuentan con la ventaja de poder utilizar la radiación solar como fuente de energía. De esta forma, se evita el tener que utilizar lámparas, como la lámpara de xenón y así, ahorrar en costes y obtener un mayor valor medioambiental.

Hay diferentes tipos de reactores que se pueden emplear para llevar a cabo la fotocatalisis solar, en nuestro caso, nos vamos a centrar en los colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPC) o en inglés, *compound parabolic collectors*.

Estos colectores solares tienen una geometría de espejos que les permite dirigir la radiación solar, tanto directa como difusa, hacia el tubo dónde se encuentra el agua a tratar. Gracias a esta configuración se puede trabajar incluso en amaneceres o atardeceres, es decir, cuando el sol está bajo. Además, disponen de una bomba que permite la circulación del agua por los tubos del sistema. En la Figura 4.6 se puede observar un colector de este tipo.

La planta piloto utilizada dispone de un radiómetro. Este es un instrumento que nos permite detectar y medir la intensidad de la energía radiante, en este caso, procedente del Sol. Su funcionamiento se basa en que, una radiación de cierta frecuencia incide sobre su superficie y, un fotodiodo genera una respuesta eléctrica, que es la señal que medimos.

Su rango de respuesta puede variar en función del modelo, pero en nuestro caso oscila entre 300 y 380nm. Es muy importante medir la radiación incidente ya que esta no es constante, pues varía en función de distintos parámetros, tales como: la ubicación, la hora, la estación...

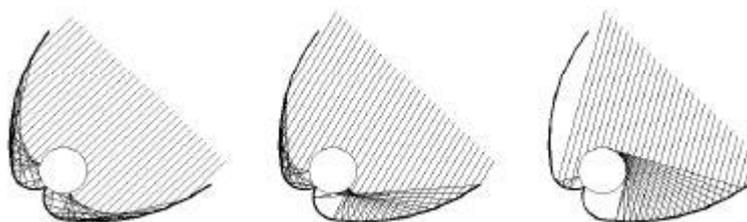


Figura 4.6: Radiación incidente sobre un colector cilindro-parabólico compuesto (CPC).

### 4.2.1 Planta piloto CPC

La planta piloto, ubicada en la azotea de la universidad, es de la marca *Ecosystem* modelo *Solardetox Arcadus-2005*. Puede contener hasta 5 L de agua a tratar ya que, contiene un

depósito donde se almacena el agua y esta se va recirculando por los tubos. El agua por tratar es impulsada por una bomba centrífuga PanWorld 5PX-Z.

La planta piloto está formada por 4 tubos de borosilicato, a través de los cuales circula la muestra. Los colectores CPC normalmente son de aluminio anodizado de alta reflectancia.

El radiómetro empleado es de la marca ACADUS 85. Tiene un polímero que actúa de membrana solo dejando pasar la radiación ultravioleta (UV). Este puede medir la radiación instantánea ( $W/m^2$ ), la acumulada ( $kJ \cdot W \cdot h$ ) o la acumulada por litro ( $kJ/L$ ). Su rango de absorción es de [300-380nm], pero cabe destacar que, cada modelo presenta una variación en el rango.

Como se ha dicho anteriormente, la radiación no es constante, por lo que, no es correcto representar los datos en función del tiempo, sino que, se representará en función de la radiación acumulada. En caso de querer representar los datos en función del tiempo es necesario emplear un valor de tiempo que normalice la radiación,  $t_{30W}$ . Este parámetro supone que la radiación ha sido constante y de  $30 W/m^2$  durante todo el experimento.

El  $t_{30W}$  se utiliza para normalizar resultados y de esta forma poder comparar experimentos realizados en días diferentes y condiciones meteorológicas distintas, para ello, se hace uso de la ecuación (4).

$$t_{30W} = \frac{UV_{ac} \cdot V_i}{I \cdot A_i \cdot V_T} \quad (4)$$

Donde:

- $UV_{ac}$ : Radiación solar ultravioleta acumulada medida por el radiómetro ( $W/m^2$ ).
- $V_i$ : Volumen irradiado (L).
- $I$ : Radiación solar media de un día soleado ( $30 W/m^2$ ).
- $A_i$ : Área irradiada correspondiente a cada uno de los tubos ( $m^2$ ).
- $V_T$ : Volumen total de disolución empleado (L).

En la Tabla 4.2, se resumen las características de la planta piloto tipo CPC empleada para el tratamiento foto-Fenton.

<b>Planta: Solardetox Arcadus-2005</b>	
<b>Dimensiones (cm)</b>	76x100x60
<b>Área irradiada (<math>m^2</math>)</b>	0.257
<b>Volumen total de disolución (L)</b>	5
<b>Volumen irradiado (L)</b>	1.83
<b>Volumen de cada tubo (L)</b>	2
<b>Nº de tubos</b>	4
<b>Longitud de tubo (cm)</b>	76
<b>Diámetro de tubo (cm)</b>	3.2
<b>Caudal de la bomba (L/h)</b>	[300-360]
<b>Potencia (W)</b>	20

Tabla 4.2: Propiedades de la planta piloto tipo CPC.

#### 4.2.2 Preparación previa para realizar el experimento

Antes de realizar el experimento en la planta piloto vamos a preparar todo lo necesario para poder llevarlo a cabo.

En primer lugar, debemos limpiar la planta piloto para asegurarnos de que no tiene ningún residuo en su interior que pueda afectar al tratamiento a realizar. Para ello, se introduce agua en el depósito y se pone en marcha la planta para que así, el agua circule por el interior de las tuberías. Transcurrido un tiempo, se vacía el depósito y se añade agua destilada y se pone en marcha. De esta forma, se garantiza que la planta está libre de cualquier impureza.

En segundo lugar, preparamos los materiales necesarios. Dado que vamos a tomar muestras para analizarlas en el UHPLC, fluorímetro y medición del COT, necesitamos preparar distintos viales:

- Para el UHPLC y fluorímetro vamos a tomar un total de 5 mL de disolución. Dado que se debe mantener la proporción de 0.3 mL de metanol y 1.6 mL de muestra, calculamos la dilución 1.9/1.6, y, por lo tanto, añadimos 4.21 mL de muestra y 0.79 mL de metanol.
- Para la medición del COT, se necesita unos 12-15 mL de muestra. Además, debemos añadir un poco de sulfito sódico en los viales para parar la reacción ya que, el sulfito oxida el peróxido de hidrógeno hasta agua.

Para llevar a cabo el proceso foto-Fenton en la disolución de parabenos a tratar (5 mg/L de cada uno), debemos calcular de nuevo la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria y la cantidad de catalizador, Fe (III), para los 5 L de disolución problema.

Si para 250 mL de muestra se necesitaban 0.081 mL de peróxido de hidrógeno, en 5 L se tendrán que añadir 1.62 mL de peróxido.

Por otro lado, en 250 mL de disolución se necesitaban 6.04 mg de Fe(III), por lo que, en 5 L necesitaremos 0.12 g de catalizador.

Una vez medidas todas las cantidades de los productos necesarios, se ajusta el pH de la disolución y se vierten los 5L al depósito de la planta y, en el momento de añadir el peróxido comienza la reacción. En este caso, será necesario tomar nota de la radiación medida por el radiómetro, tanto la acumulada como la incidente.

#### 4.2.3 Ventajas y desventajas del empleo de plantas de tratamiento de aguas tipo CPC

Algunas de las ventajas de las plantas de tratamiento tipo CPC son:

- Focalizan la radiación, ya que esta se refleja en el colector del CPC por lo que, toda la luz que llega a la apertura del colector será reflejada sobre el reactor.
- Aprovechan tanto la radiación directa como la difusa.
- Rendimiento óptico alto ya que aprovechan toda la radiación que les llega.

- No se produce un aumento de la temperatura considerable por lo que, no hay pérdida de orgánicos.

Algunas desventajas son:

- La superficie reflectante es de aluminio anodizado lo cual hace que el coste de la planta aumente considerablemente.
- El paso óptico es fijo y por ello, no se puede variar en función de las necesidades de la muestra.
- Necesidad de modificar el pH de los productos de salida lo cual, conlleva un aumento de la conductividad de las aguas de vertido.

### 4.3 Preparación de los contaminantes

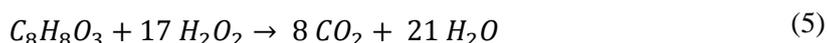
En este apartado van a calcularse las cantidades necesarias de los contaminantes, empleados: metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno y bencilparabeno.

#### 4.3.1 Cálculo de la cantidad estequiométrica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para los parabenos.

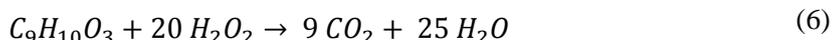
Antes de realizar los experimentos, se ha de calcular la cantidad de peróxido de hidrógeno necesario en las disoluciones de los parabenos para el proceso foto-Fenton y Fenton. Este cálculo se realiza teniendo en cuenta las reacciones de oxidación y, por lo tanto, la estequiometría que se produce en el proceso foto-Fenton.

Para la realización del ajuste estequiométrico se hace uso de una calculadora estequiométrica online (Endmemo) con la que obtenemos las siguientes reacciones:

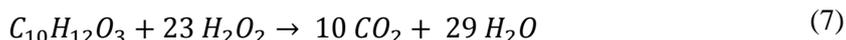
- **Metilparabeno** ecuación (5)



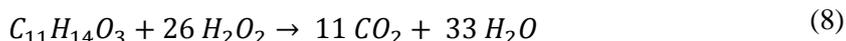
- **Etilparabeno** ecuación (6)



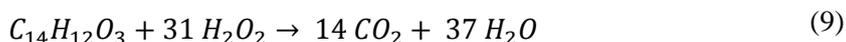
- **Propilparabeno** ecuación (7)



- **Isobutilparabeno** ecuación (8)



- **Bencilparabeno** ecuación (9)



Procedemos a calcular la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno para cada uno de los parabenos seleccionados:

▪ **Metilparabeno**

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{0.01}{152.15} = 6.57 \cdot 10^{-5} \text{ moles en } 1 \text{ L}$$

Por estequiometría, obtenemos la cantidad en moles de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )

$$n = 6.57 \cdot 10^{-5} \cdot 17 = 0.00112 \text{ moles de } H_2O_2$$

▪ **Etilparabeno**

$$n = m/Mr = \frac{0.01}{166.17} = 6.018 \cdot 10^{-5} \text{ moles en } 1 \text{ L}$$

Por estequiometría, obtenemos la cantidad en moles de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )

$$n = 6.018 \cdot 10^{-5} \cdot 20 = 0.0012 \text{ moles de } H_2O_2$$

▪ **Propilparabeno**

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{0.01}{180.20} = 5.55 \cdot 10^{-5} \text{ moles en } 1 \text{ L}$$

Por estequiometría, obtenemos la cantidad en moles de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )

$$n = 5.55 \cdot 10^{-5} \cdot 23 = 0.0013 \text{ moles de } H_2O_2$$

▪ **Isobutilparabeno**

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{0.01}{194.23} = 5.149 \cdot 10^{-5} \text{ moles en } 1 \text{ L}$$

Por estequiometría, obtenemos la cantidad en moles de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )

$$n = 5.149 \cdot 10^{-5} \cdot 26 = 0.0013 \text{ moles de } H_2O_2$$

▪ **Bencilparabeno**

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{0.01}{228.25} = 4.38 \cdot 10^{-5} \text{ moles en } 1 \text{ L}$$

Por estequiometría, obtenemos la cantidad en moles de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )

$$n = 4.38 \cdot 10^{-5} \cdot 17 = 0.0014 \text{ moles de } H_2O_2$$

El peróxido de hidrógeno es 33% p/v. Calculamos el volumen necesario para la suma de los moles anteriores:

$$Mr(H_2O_2) = 34 \frac{g}{mol} \rightarrow m = n \cdot Mr ; m = 0.214 g H_2O_2$$

$$\begin{aligned} \% \frac{p}{V} &= 33\% \rightarrow \text{Serían necesarios } 100 \text{ ml} \cdot 0.214 \text{ g} / 33 \text{ g} \\ &= 0.648 \text{ mL } H_2O_2 \end{aligned}$$

En el proceso foto-Fenton se utilizan 250 mL de  $H_2O_2$  por lo que:

$$250 \text{ mL} \cdot 0.648 \text{ mL} / 1000 \text{ mL} = 0.1621 \text{ mL de } H_2O_2$$

Como inicialmente se tenía 10 g/L por contaminante y se diluye a 5 g/L por contaminante, se divide entre 2 los mililitros anteriormente obtenidos.

$$\text{Cantidad de } H_2O_2 \text{ para foto - Fenton} = \mathbf{0.08106 \text{ mL de } H_2O_2}$$

### 4.3.2 Cálculo de la cantidad de hierro necesaria

#### 4.3.2.1 Cantidad de Fe(II)

Para realizar el proceso foto-Fenton y Fenton, es necesario añadir hierro a la disolución objeto de estudio, el cual, actúa como catalizador acelerando la reacción de oxidación.

Según fuentes bibliográficas, la concentración óptima de hierro a utilizar como catalizador referente a reacciones que involucren sustancias húmicas es de 4-5 mg/L. En este caso se utilizarán 5 mg/L.

En primer lugar, se utiliza una mezcla de sulfato de hierro heptahidratado y, por ello, se requiere de los siguientes cálculos:

Usamos  $FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow Mr = 278.02 \text{ g/mol}$

$$\% Fe = \frac{55.9 \text{ g de Fe}}{278.02 \text{ g de mezcla}} \cdot 100 = 20.1\% \text{ de Fe}$$

Añadimos 5 mg/L, por tanto, en 250 mL añadimos 1.25 mg de Fe (puro).

Como en el compuesto tenemos un 20.1% de Fe, debemos añadir:

$$\frac{1 \text{ mg}}{0.201} = 6.22 \text{ mg de } FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

#### 4.3.2.2 Cantidad de Fe(III)

Dado que los contaminantes sufren una degradación muy rápida con el Fe(II), realizamos de nuevo el cálculo, pero, en este caso, utilizando una disolución de Fe (III) en lugar de Fe (II), para ver el efecto que puede tener el utilizar un hierro u otro.

Por ello, los cálculos se realizarán con una mezcla hexahidratada de tricloruro de hierro,  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ , cuyo peso molecular es 270.32 g/mol.

Para calcular el porcentaje de la mezcla de hierro, realizamos el siguiente cálculo:

$$\% Fe = \frac{55.9 \text{ g de Fe}}{270.32 \text{ g de } FeCl_3 \cdot H_2O} \cdot 100 = 20.68\% \text{ de Fe}$$

Añadimos 5 mg/L, por tanto, en 250 mL añadimos 1.25 mg de Fe (puro).

Como en el compuesto tenemos un 20.68% de Fe, debemos añadir:

$$\frac{1mg}{0.2068} = 6.04 \text{ mg de } FeSO_4 \cdot 7H_2O$$

## 4.4 Metodología experimental

### 4.4.1 Fotólisis

En primer lugar, se realizaron varias fotólisis a distintas condiciones de pH para garantizar que los parabenos no se degradaban con la luz solar, ya que, en caso de hacerlo, no sería lógico realizar una fotocatalisis.

Para realizar este experimento se toman 250 mL de la disolución problema y se irradia luz solar a través del simulador solar. Se realiza el experimento durante dos horas, y se toman muestras a los tiempos: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 120 minutos.

Se toman 1.9 mL de muestra y se introducen en los viales, para así poder medirlos por cromatografía en el UHPLC.

### 4.4.1 Fotocatalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>)

Previamente a la realización de este experimento se han hecho una serie de pruebas.

En primer lugar, dado que el TiO<sub>2</sub> es un sólido insoluble, hay que filtrar las muestras antes de analizarlas en el cromatógrafo, ya que este no puede contener sólidos. Por este motivo se filtraron las muestras con dos tipos de filtros diferentes: PTFE y PA.

Tras analizar las muestras con el UHPLC se pudo observar cómo, utilizando el filtro de PA, los dos contaminantes de mayor tamaño, isobutilparabeno y bencilparabeno, quedaron adsorbidos en el filtro, pues el cromatógrafo no detectó sus picos característicos. Por otro lado, utilizando el filtro PTFE, ninguno de los contaminantes quedó adsorbido sobre dicho filtro.

Además, para garantizar que ninguno de los contaminantes se ha adsorbido sobre el catalizador, se realizó un experimento en el cual, se añadió TiO<sub>2</sub> a la disolución problema y se dejó en oscuridad, sin ningún tipo de radiación. Tras este experimento, se analizaron las muestras en el UHPLC y se pudo observar que, ninguno de los contaminantes había reaccionado, por lo que, se concluyó que el TiO<sub>2</sub> sin ningún tipo de radiación no actúa sobre los contaminantes.

Para realizar la fotocatalisis en heterogéneo se toman 250 mL de la disolución problema. En este caso no es necesario variar el pH, por lo que, dejamos el pH de la disolución problema, que en este caso era en torno a 3.6 - 4.

Se realiza el experimento durante dos horas en el simulador solar, y se toman muestras a los tiempos: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 y 120 minutos.

Se toman 1.9 mL de muestra y se pasa por un filtro de PTFE para evitar cualquier sólido que pueda estar presente en la disolución. Una vez filtrados, se introducen los viales en el UHPLC.

#### **4.4.2 Fenton**

Para realizar el proceso Fenton, se toman 250 mL de la disolución problema. En este caso se variará el pH para comprobar la eficacia del proceso en función de este parámetro. Además, también se variará el catalizador empleado ya que, se utilizará tanto Fe(II) como Fe(III) para ver el diferente comportamiento de estos. Las cantidades adicionadas de cada uno de ellos son las anteriormente calculadas y, en el momento en que se adicione la cantidad de peróxido estequiométrica comenzará el experimento.

Se realiza el experimento durante dos horas en la oscuridad, y se toman muestras a los tiempos: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 120 minutos.

Se toman 1.6 mL de muestra y se añaden a 0.3 ml de metanol. Es necesario la adición de metanol ya que, con este, conseguimos detener la reacción de degradación para así poder medirlos por cromatografía al introducir los viales en el UHPLC.

#### **4.4.3 Fotocatálisis homogénea (foto-Fenton)**

Para realizar la fotocatálisis en homogéneo (foto-Fenton) se toman 250 mL de la disolución problema. En este caso, se variará de nuevo el pH para comprobar la eficacia del proceso en función de este parámetro. Además, se variarán las sales de hierro, que actuarán como catalizador y, en el momento en que se adicione la cantidad de peróxido de hidrógeno calculada, se debe encender la lámpara y así, comenzará el experimento.

Se realiza el experimento durante dos horas en el simulador solar, y se toman muestras a los tiempos: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 y 120 minutos.

Se toman 1.6 mL de muestra y se añaden a 0.3 ml de metanol. Es necesario la adición de metanol ya que, con este, conseguimos detener la reacción de degradación para así poder medirlos por cromatografía al introducir los viales en el UHPLC.

## **5 RESULTADOS**

### **5.1 Fotólisis**

En primer lugar, se realiza una fotólisis a la disolución de parabenos a tratar (5 mg/L de cada uno). Para ello, no se añade ningún reactivo, únicamente se irradia la luz UV sobre el reactor que contiene los contaminantes.

En la Figura 5.1 se pueden observar los resultados obtenidos por Cromatografía líquida de alta presión (UHPLC) tras haber realizado la fotólisis a pH 2.8 (condiciones óptimas de foto-Fenton). Se representa la concentración relativa  $C/C_0$  frente al tiempo (min).

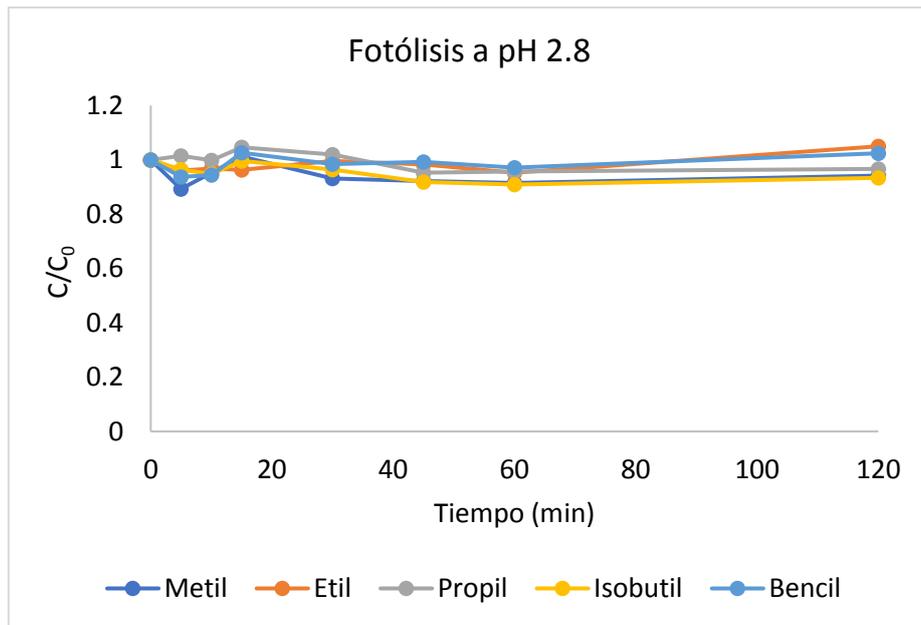


Figura 5.1: Cinética de degradación de los parabenos con fotólisis pH 2.8.

En la Figura 5.2 se representan los resultados obtenidos tras el tratamiento de fotólisis a pH 5. Se representa la concentración relativa  $C/C_0$  frente al tiempo (min).

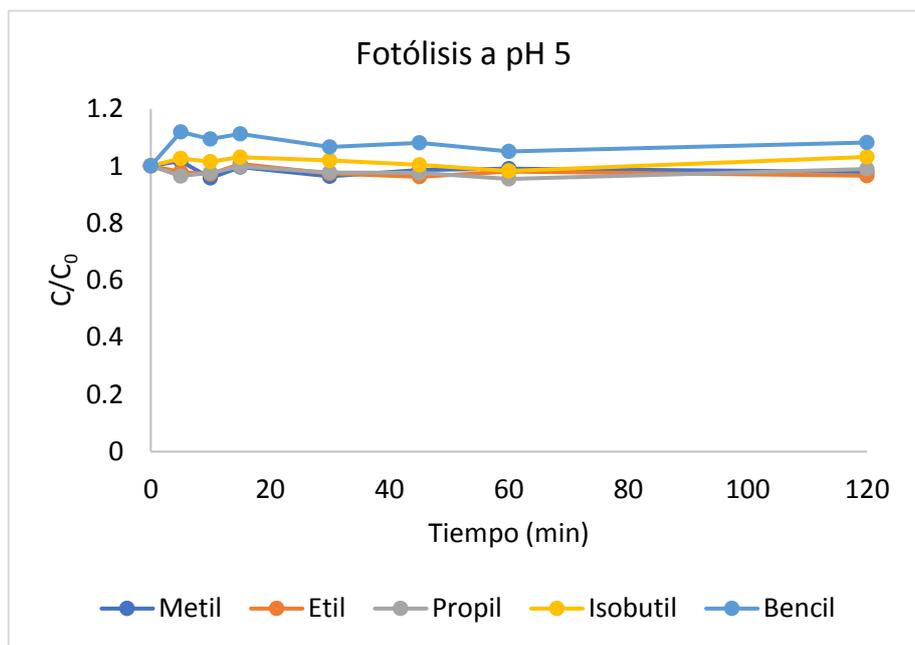


Figura 5.2: Cinética de degradación de los parabenos con fotólisis a pH 5.

Se observa en ambas gráficas que, ninguno de los contaminantes se ha degradado ya que, su concentración prácticamente permanece constante a lo largo de todo el tiempo de tratamiento.

Debido a esto, se puede determinar que, ninguno de los contaminantes se fotoliza, por lo que, para su posible eliminación se aplicará una fotocatalisis.

## 5.2 Fotocatálisis heterogénea con $\text{TiO}_2$

### 5.2.1 $\text{TiO}_2$ en oscuridad

#### 5.2.1.1 Medición en el UHPLC

Al ser una fotocatalisis heterogénea es necesario determinar si los contaminantes se eliminan por adsorción sobre el catalizador  $\text{TiO}_2$ . Para poder comprobar este fenómeno, se realiza un proceso en oscuridad, sin ningún tipo de radiación.

Tras finalizar el experimento y analizar por cromatografía las muestras obtenidas, se obtuvo la gráfica representada en la Figura 5.3.

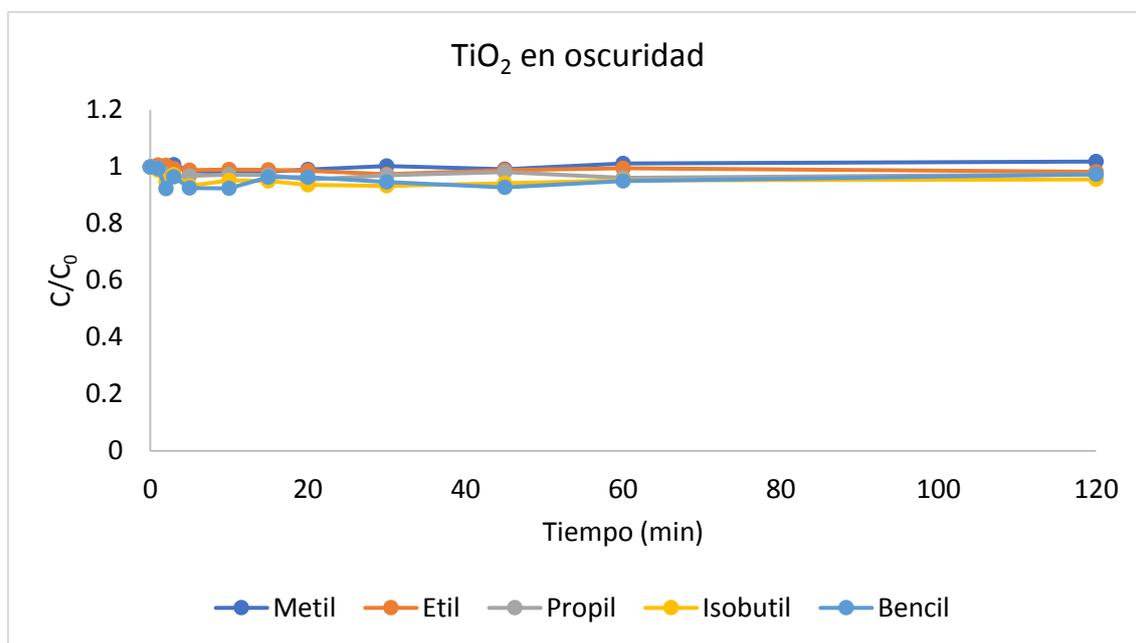


Figura 5.3: Cinética de degradación de los parabenos con  $\text{TiO}_2$  en oscuridad.

Se puede observar cómo, ninguno de los contaminantes se degrada durante las dos horas de experimento. Con esto se puede determinar que, los contaminantes usados no se adsorben sobre la superficie de catalizador, por lo que, será necesario la irradiación de luz UV para poder degradar los contaminantes presentes en la disolución problema.

Con objeto de determinar la cantidad de fotocatalizador más adecuada para el tratamiento se hacen ensayos con distintas cantidades de  $\text{TiO}_2$ : 0,1; 0,2; 0,5 y 1 g/l.

### 5.2.2 $\text{TiO}_2$ en concentración 0.1 g/L

#### 5.2.2.1 Medición en el UHPLC

Para realizar el experimento se toman 250 mL de la disolución de parabenos a tratar (5 mg/L de cada uno). En este caso, no es necesario modificar el pH, por lo que trabajamos al pH de la disolución, 4.1.

Dado que la concentración de  $\text{TiO}_2$  en la disolución es 0.1 g/L, añadimos 0.025 g de  $\text{TiO}_2$  a la muestra a tratar y la llevamos al simulador solar, tomando muestras cada cierto tiempo.

Tras transcurrir las dos horas de experimento, se introducen los viales en el UHPLC. En la Figura 5.4, se representa la concentración relativa frente al tiempo.

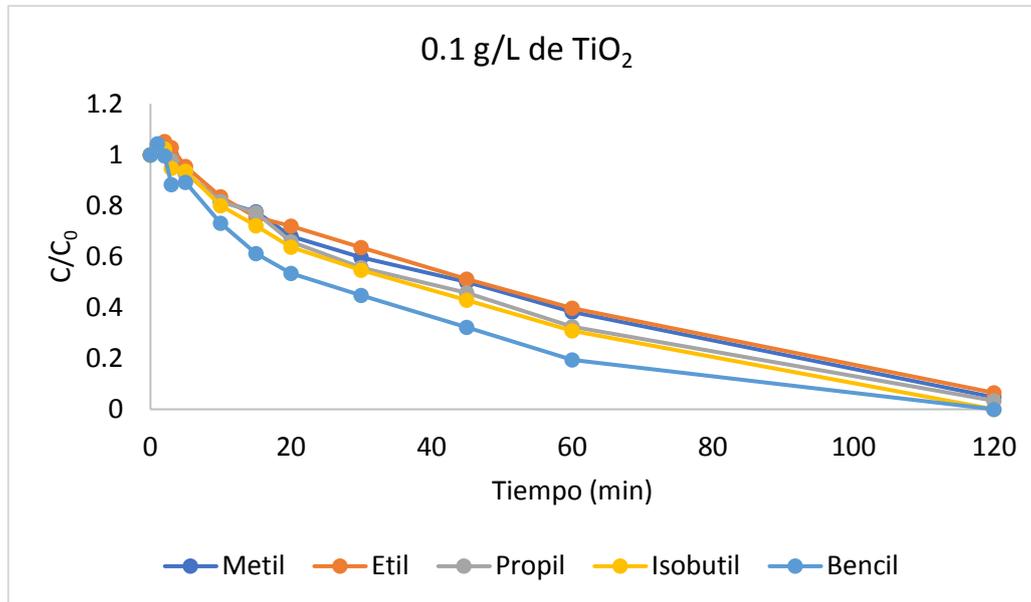


Figura 5.4: Cinética de degradación de los parabenos con fotocatalisis heterogénea ( $\text{TiO}_2$  0.1 g/L).

Se puede observar cómo, los contaminantes se van degradando poco a poco, llegando a desaparecer por completo, algunos de ellos, a las dos horas de experimento. Los contaminantes que no han llegado a degradarse por completo son el metil, etil y propilparabeno, pero se han eliminado más de 80% de la cantidad inicial.

### 5.2.2.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.1, se pueden observar los valores de las constantes cinéticas obtenidas en esta reacción para cada contaminante.

	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
<b>Constantes cinéticas</b>	0.0162	0.0153	0.0185	0.0197	0.0271

Tabla 5.1: Valores de las constantes cinéticas de la fotocatalisis heterogénea con 0.1g/L de  $\text{TiO}_2$ .

Seguidamente, en la Figura 5.5 se pueden observar las rectas y las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos. Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0271$ ). Por otro lado, el etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.0153$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.435, lo que supone un 43.5% de diferencia entre ambas cinéticas.

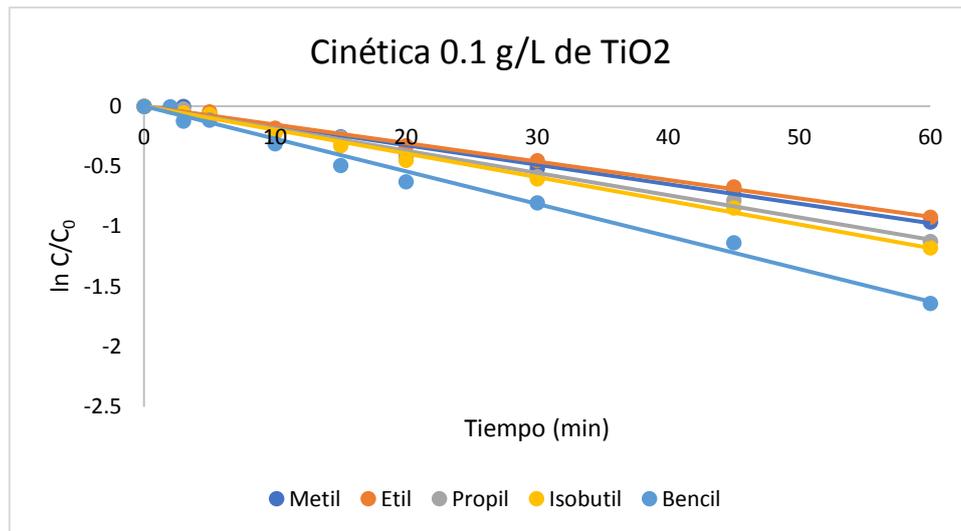


Figura 5.5: Rectas cinéticas de los parabenos mediante fotocatalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub> 0.1 g/L).

### 5.2.3 TiO<sub>2</sub> en concentración 0.2 g/L

#### 5.2.3.1 Medición en el UHPLC

En este caso se aumenta la concentración del catalizador para comprobar si se produce una mayor degradación de los contaminantes. Para realizar el experimento se toman 250 mL de la disolución a tratar. No es necesario modificar el pH, por lo que trabajamos al pH de la disolución, 4.06.

Dado que la concentración es 0.2 g/L, añadimos 0.05 g de TiO<sub>2</sub> a la disolución y la llevamos al simulador solar. Tras transcurrir las dos horas de experimento, se introducen los viales en el cromatógrafo de líquidos. En la Figura 5.6, se representa la concentración relativa frente al tiempo.

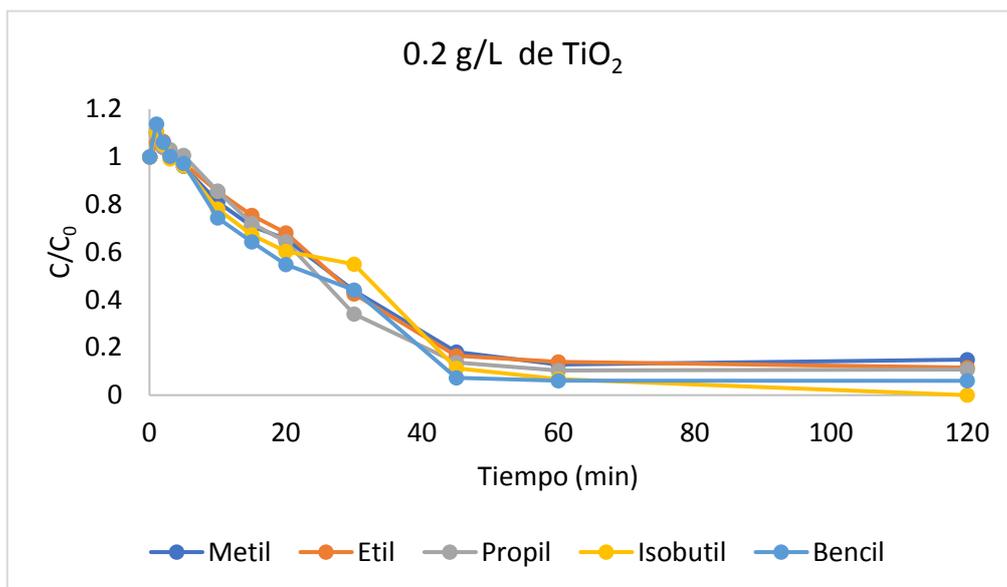


Figura 5.6: Cinética de degradación de los parabenos con fotocatalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub> 0.2 g/L).

Se puede observar cómo, los contaminantes se van degradando a mayor velocidad que con 0.1 g/L de TiO<sub>2</sub>, llegando a degradarse en gran medida tras una hora de tratamiento.

### 5.2.3.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.2, se pueden observar los valores de las constantes cinéticas de cada parabeno.

	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
<b>Constantes cinéticas</b>	0.0246	0.0235	0.0274	0.0242	0.0277

Tabla 5.2: Valores de las constantes cinéticas de la fotocatalisis heterogénea con 0.2g/L de TiO<sub>2</sub>.

Seguidamente, en la Figura 5.7 se pueden observar las rectas y las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos. Se ha eliminado algún punto, que considerábamos que tenía algo de error experimental, para que las rectas se ajustasen mejor a una cinética de primer orden.

Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0277$ ). Por otro lado, el etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.0235$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.152, lo que supone un 15.6% de diferencia entre ambas cinéticas.

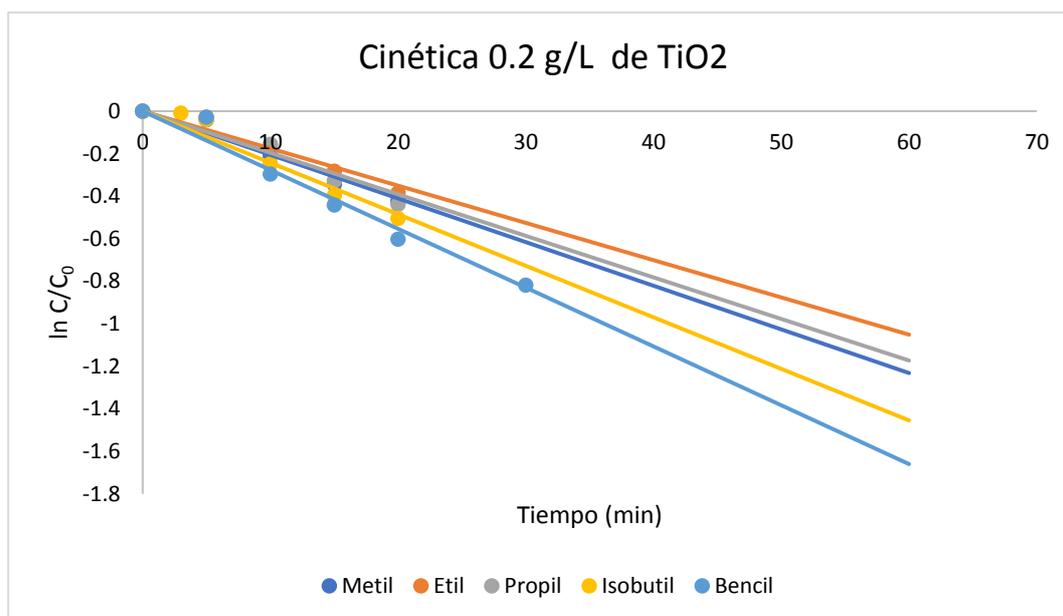


Figura 5.7: Rectas cinéticas de los parabenos mediante fotocatalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub> 0.2 g/L).

## 5.2.4 TiO<sub>2</sub> en concentración 0.5 g/L

### 5.2.4.1 Medición en el UHPLC

Se continúa aumentando la concentración del catalizador para comprobar si se obtiene una mayor degradación de los contaminantes empelados, aplicando el mismo tiempo de tratamiento. Para realizar el experimento se toman 250 mL de la disolución a tratar. No se modifica el pH, trabajamos al pH de la disolución, 4.03.

Dado que la concentración es 0.5 g/L, añadimos 0.125 g de TiO<sub>2</sub> a la disolución y la llevamos al simulador solar.

Tras transcurrir las dos horas de experimento, se introducen los viales en el UHPLC. En la Figura 5.8, se representa la concentración relativa frente al tiempo.

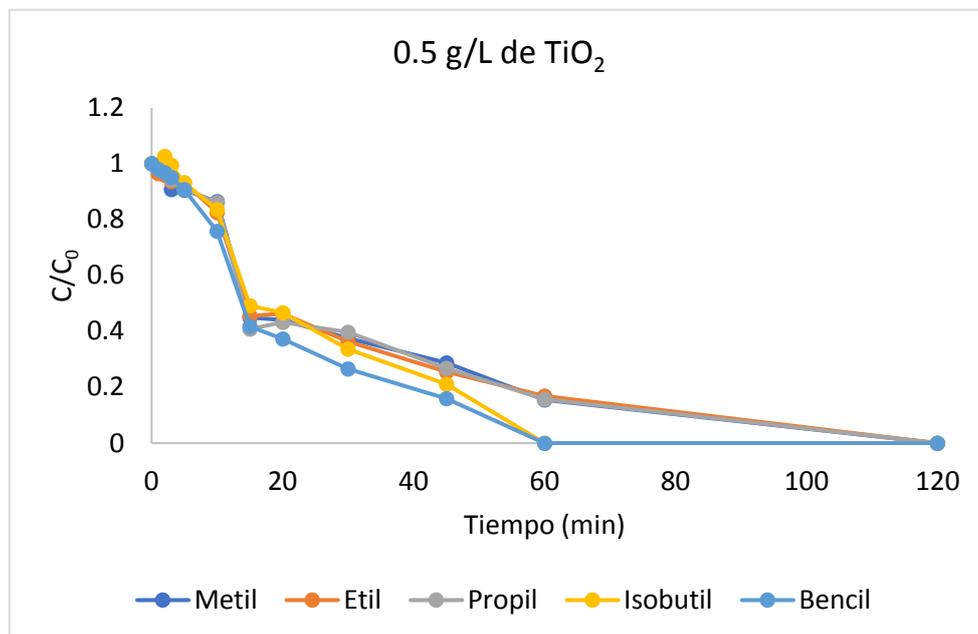


Figura 5.8: Cinética de degradación de los parabenos con fotocatalisis heterogénea ( $\text{TiO}_2$  0.5 g/L).

Se puede observar cómo se van degradando los contaminantes. A los 60 minutos, los contaminantes, isobutil y bencilparabeno se eliminaron por completo, mientras que el resto de los parabenos se degradaron a las dos horas de tratamiento.

Se aprecia por tanto que, al aumentar la concentración del catalizador en la disolución problema se ha conseguido degradar más rápidamente los contaminantes presentes.

#### 5.2.4.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.3, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas de los parabenos.

	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
<b>Constantes cinéticas</b>	0.0296	0.0306	0.0307	0.0347	0.0424

Tabla 5.3: Valores de las constantes cinéticas de la fotocatalisis heterogénea con 0.5g/L de  $\text{TiO}_2$ .

Seguidamente, en la Figura 5.9 se pueden observar las rectas y las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos. Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0424$ ). Por otro lado, el metilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su contante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.0296$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.302, lo que supone un 30.2% de diferencia entre ambas cinéticas.

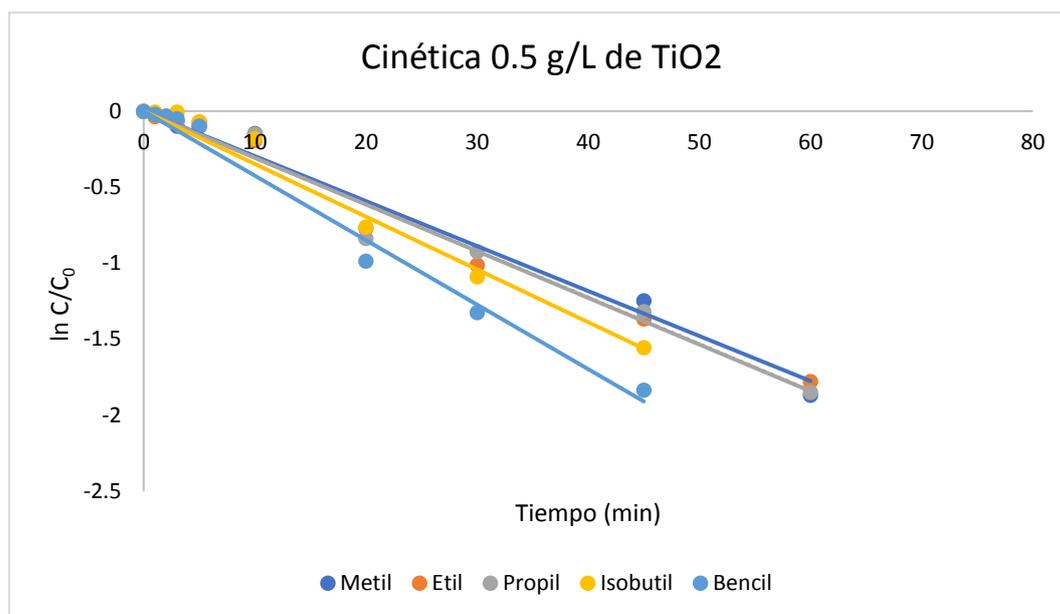


Figura 5.9: Rectas cinéticas de los parabenos mediante fotocátalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub> 0.5 g/L).

## 5.2.5 TiO<sub>2</sub> en concentración 1 g/L

### 5.2.5.1 Medición en el UHPLC

Se aumenta de nuevo la concentración del catalizador para comprobar si, a mayor concentración de catalizador, más rápido se degradan los contaminantes o existe un punto en el que el proceso es más desfavorable. Para realizar el experimento, se toman 250 mL de la disolución a tratar. En este caso, también trabajamos al pH de la disolución, 4.5.

Dado que la concentración es 1 g/L, añadimos 0.25 g de TiO<sub>2</sub> a la disolución y la llevamos al simulador solar.

Tras transcurrir las dos horas de experimento, se introducen los viales en el cromatógrafo de líquidos. En la Figura 5.10, se representa la concentración relativa frente al tiempo.

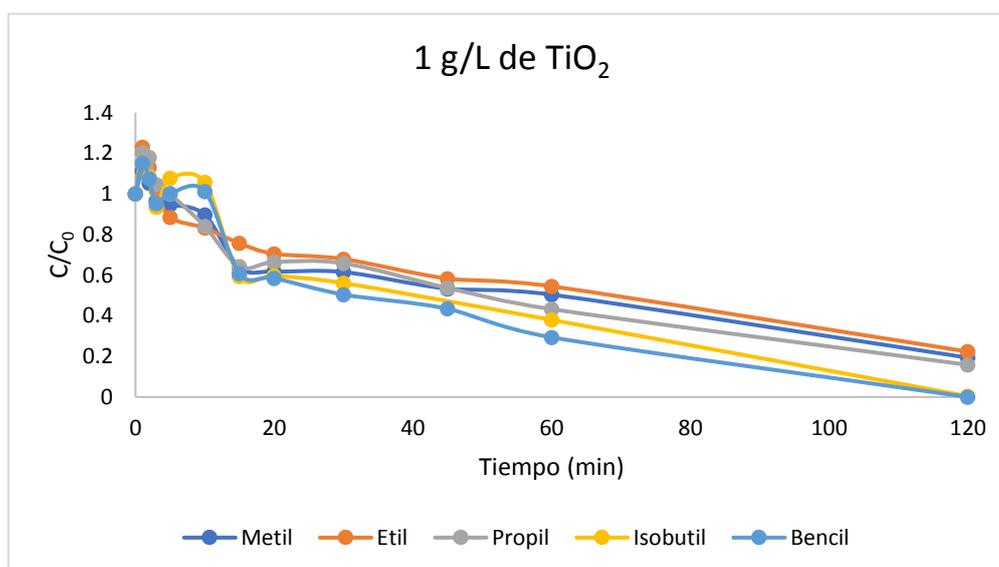


Figura 5.10: Cinética de degradación de los parabenos con fotocátalisis heterogénea (TiO<sub>2</sub> 1 g/L).

En este caso, podemos observar cómo al aumentar la concentración del catalizador a 1 g/L, el comportamiento es peor. Los contaminantes se degradan más lentamente, ya que, en la figura anterior con 0.5 g/L de  $\text{TiO}_2$ , a las 2 horas se habían eliminado por completo los parabenos, mientras que, con 1 g/L no se han degradado todos los parabenos por completo.

### 5.2.5.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.4, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas de los parabenos.

	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
<b>Constantes cinéticas</b>	0.0138	0.0123	0.0152	0.0153	0.0205

Tabla 5.4: Valores de las constantes cinéticas de la fotocatalisis heterogénea con 1g/L de  $\text{TiO}_2$ .

Seguidamente, en la Figura 5.11 se pueden observar las rectas y las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos. Se han eliminado ciertos puntos para que las cinéticas se ajusten mejor a un primer orden.

Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0205$ ). Por otro lado, el etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.0123$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.4, lo que supone un 40% de diferencia entre ambas cinéticas.

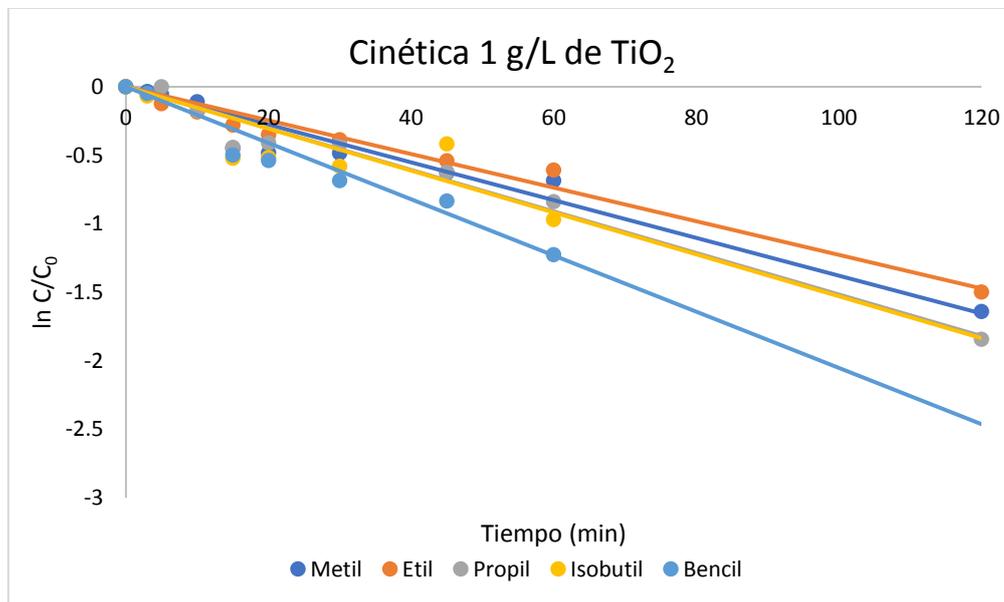


Figura 5.11: Rectas cinéticas de los parabenos mediante fotocatalisis heterogénea ( $\text{TiO}_2$  1 g/L).

En base a estos resultados se puede concluir que, la cinética de degradación de los parabenos no aumenta indefinidamente con la concentración del catalizador, sino que existe una cantidad óptima de  $\text{TiO}_2$  para el proceso fotocatalítico. Esto se puede deber a que, el catalizador es un sólido en suspensión y, por ello, produce un efecto de filtro interno, haciendo que la radiación no llegue a la disolución problema.

### 5.3 Fotocatálisis homogénea con catalizador de Fe(II)

Tras haber realizado los experimentos mediante fotocatálisis heterogénea, se pensó que se podría obtener unos mejores resultados mediante la fotocatálisis homogénea aplicando el tratamiento Fenton y foto-Fenton, siendo este último más efectivo.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso foto-Fenton tiene unas condiciones óptimas que se corresponden con un pH igual a 2.8.

En este apartado se van a realizar distintos experimentos a distintos valores de pH (2.8, 4, 5, 6 y 7), para evaluar resultados en condiciones más cercanas a la neutralidad. De esta forma, se podrá determinar qué resultados se obtienen a pH 5 y valorar alguna estrategia que pueda aumentar la efectividad del proceso sin necesidad de bajar tanto el pH.

#### 5.3.1 Foto-Fenton y Fenton a pH 2.8

##### 5.3.1.1 Medición en el UHPLC

Se han realizado ambos experimentos (tratamiento de la mezcla de 5 mg/L de cada contaminante), tanto foto-Fenton como Fenton en condiciones óptimas, utilizando como catalizador Fe(II) (5 mg/L), partiendo del compuesto  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en cantidad estequiométrica (81  $\mu\text{L}$ ). En la Figura 5.12 se observa la cinética de degradación de los parabenos.

Como se puede ver, todos los parabenos presentes en la disolución presentan una cinética de degradación muy rápida ya que, todos ellos se degradan por completo en menos de 5 minutos.

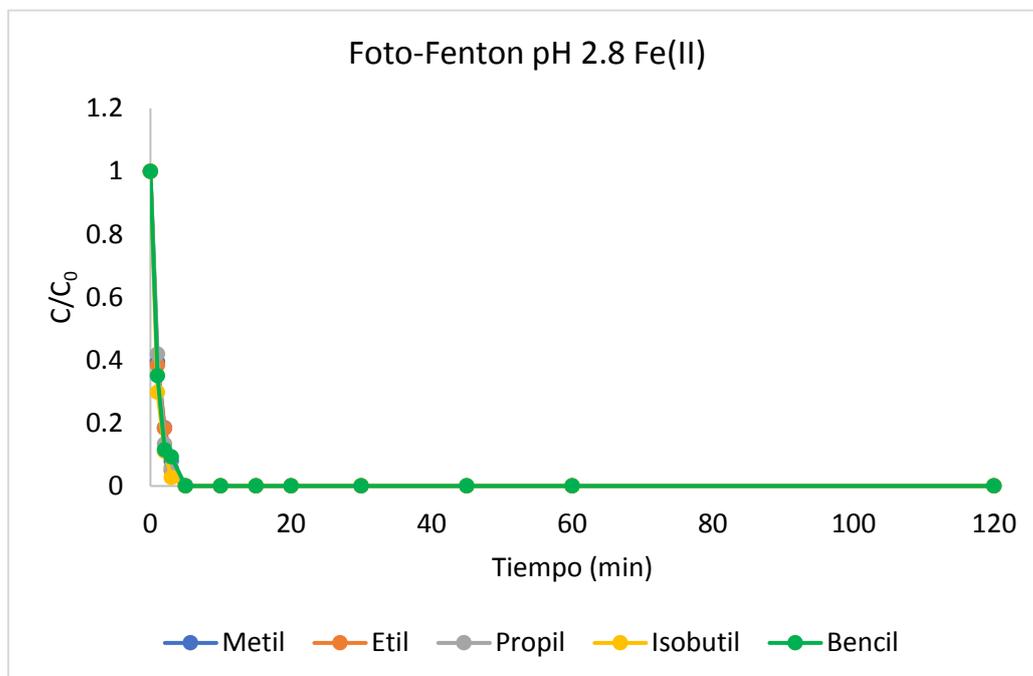


Figura 5.12: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

Dado que, utilizando el catalizador Fe(II) los experimentos van muy rápidos, se va a representar los datos obtenidos en función del porcentaje de degradación de los parabenos a distintos tiempos y así, poder comparar los resultados obteniendo gráficas más representativas.

Se puede observar en la Figura 5.13 cómo, a los 5 primeros minutos, se han eliminado todos los contaminantes presentes en la disolución mediante el tratamiento foto-Fenton. En cambio, mediante el proceso Fenton, únicamente se ha eliminado el 72% de los contaminantes presentes.

Sin embargo, transcurridos 15 minutos de experimento se observa en la Figura 5.13, como el porcentaje de degradación de los contaminantes es muy similar, ya que, prácticamente se ha degradado la totalidad de los parabenos presentes en la disolución.

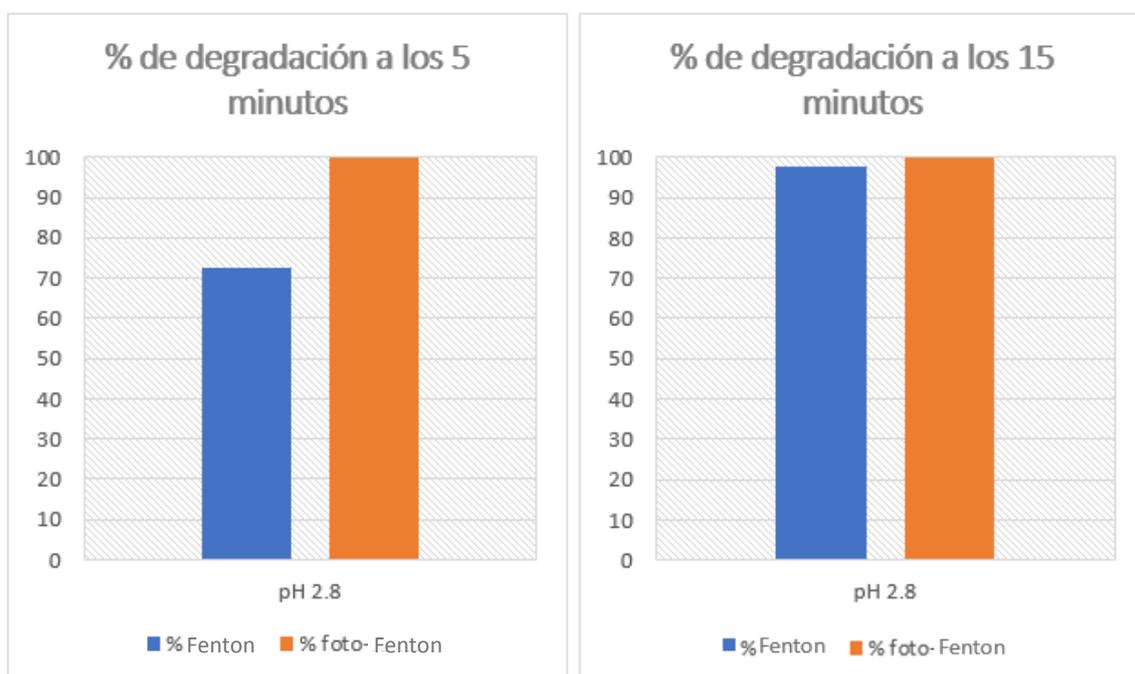


Figura 5.13: Porcentaje de degradación de la mezcla de parabenos mediante proceso Fenton y foto-Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

### 5.3.1.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.5, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas de los parabenos tanto del experimento Fenton como foto-Fenton.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Fenton	0.2169	0.1886	0.2036	0.1979	0.3527
Foto-Fenton	0.8491	0.9558	0.9593	1.1803	1.0766

Tabla 5.5: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso Fenton como foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(II) como catalizador.

Seguidamente, en la Figura 5.14 se muestran las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton. Como se aprecia, el isobutilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=1.1803$ ). Por otro lado, el metilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.8491$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.281, lo que supone un 28.1% de diferencia entre ambas cinéticas.

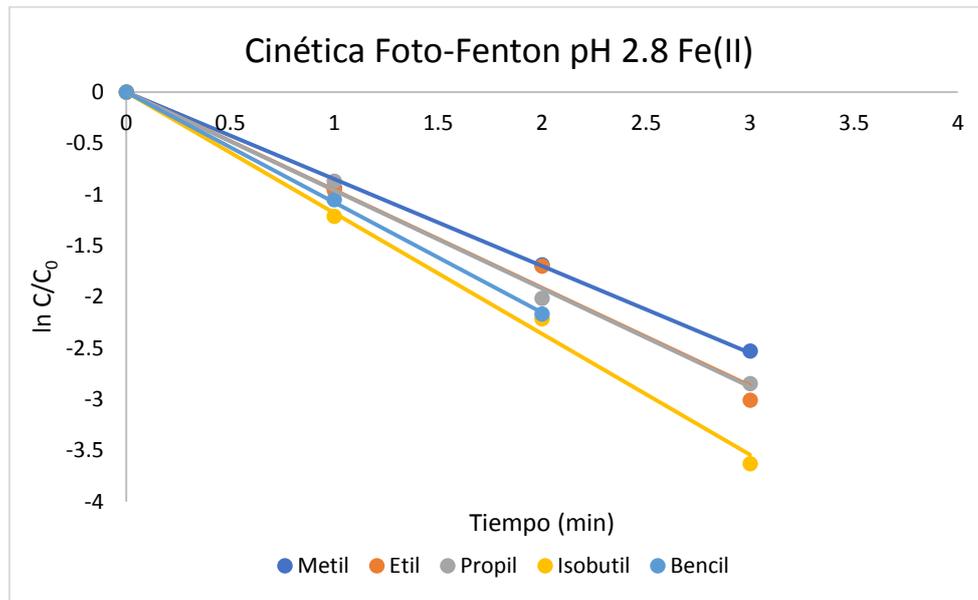


Figura 5.14: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(II) como catalizador.

Por otro lado, en la Figura 5.15 se representa las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento Fenton. Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.3527$ ). Por otro lado, el etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.1886$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.465, lo que supone un 46.5% de diferencia entre ambas cinéticas.

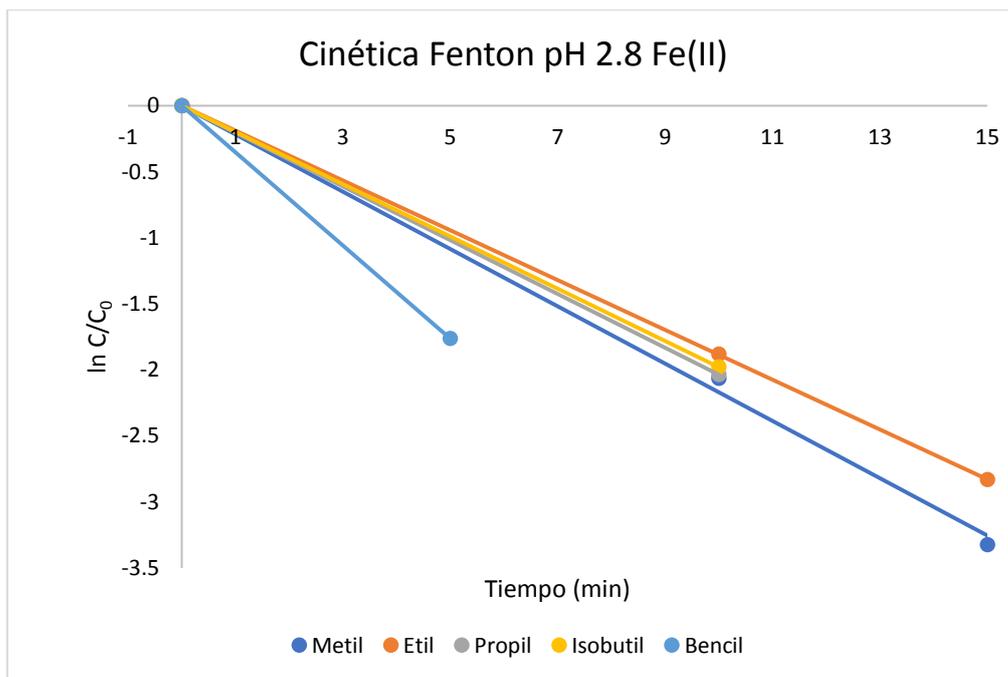


Figura 5.15: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso Fenton a pH 2.8 con Fe(II) como catalizador.

### 5.3.1.3 Medición por fluorimetría

Como técnica complementaria, se analizaron las mismas muestras en el fluorímetro. En la Figura 5.16, se pueden observar las matrices obtenidas en cada uno de los experimentos realizados.

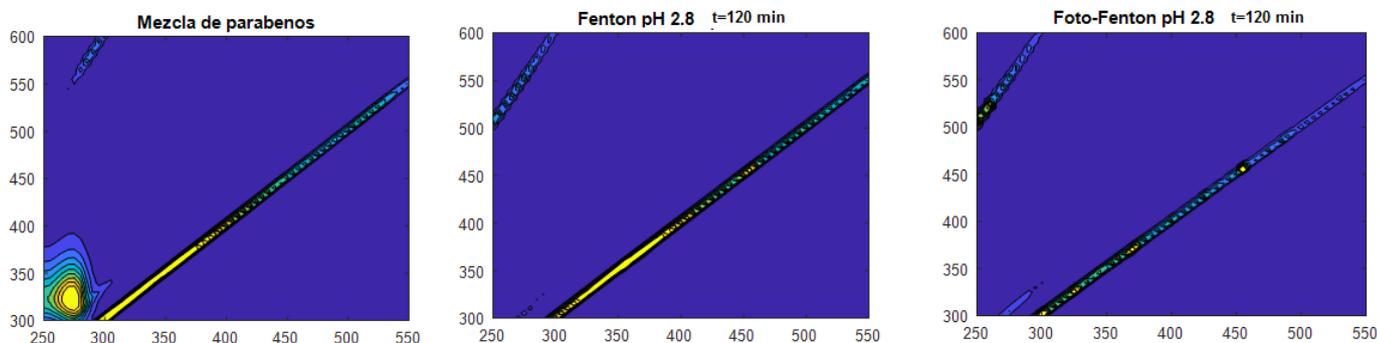


Figura 5.16: Matrices fluorimetría de las muestras de Fenton y foto-Fenton pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y  $H_2O_2$  en cantidad estequiométrica 0.65mg/L tras las 2 horas del tratamiento.

Con esta técnica complementaria podemos observar el comportamiento anteriormente obtenido por cromatografía.

A tiempo 0, gráfica correspondiente con el título: “*Mezcla de parabenos*”, se puede observar una mancha con una gran intensidad, esto nos indica la presencia de compuestos que fluorescen en la disolución, en nuestro caso, los parabenos. Además, también aparece una línea diagonal, la cual representa la dispersión.

En las siguientes dos gráficas, se muestra el resultado de la medición de las muestras finales tras haber realizado tanto el proceso Fenton como el foto-Fenton. En ellas se observa como la mancha inicial ha desaparecido, esto nos indica que ambos tratamientos nos han permitido eliminar todos los contaminantes o posibles intermediarios que fluorescan presentes en la disolución.

## 5.3.2 Foto-Fenton y Fenton a pH 4

### 5.3.2.1 Medición en el UHPLC

Tras la realización del experimento anterior en condiciones óptimas, para ver cómo este parámetro influye en la degradación de los contaminantes presentes, se probaron otras condiciones trabajando a pH más cercanos a la neutralidad: pH 4, 5, 6 y 7.

Tanto en foto-Fenton como Fenton, se ha utilizado de nuevo como catalizador Fe(II) y  $H_2O_2$ . En la Figura 5.17 se observa cómo, a los 5 primeros minutos, se han eliminado todos los contaminantes presentes en la disolución mediante el tratamiento foto-Fenton y mediante el proceso Fenton se ha eliminado el 84% de los contaminantes presentes.

Transcurridos 15 minutos de experimento se observa en la Figura 5.17 como la totalidad de los contaminantes han sido eliminados en el proceso Fenton, por lo que, a estas condiciones el proceso es bastante efectivo, tanto con Fenton como foto-Fenton. Esto significa que, el proceso Fenton es tan efectivo con estos contaminantes que, no es necesario el efecto de la luz para reducir el Fe (III) a Fe (II) y que continúe con su función de generar radicales  $\cdot OH$ , como se ha explicado en la parte de “Introducción”.

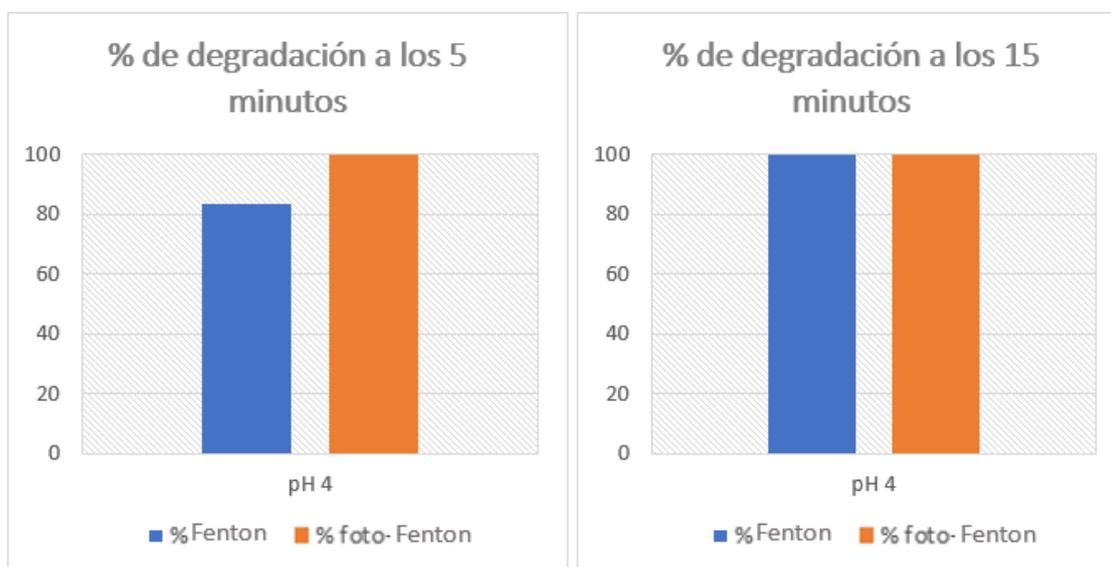
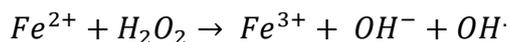


Figura 5.17: Porcentaje de degradación a pH 4 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

### 5.3.2.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.6, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas de los parabenos, tanto del experimento Fenton como foto-Fenton.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Fenton	0.294	0.3121	0.3405	0.3332	0.3638
Foto-Fenton	2.0677	1.985	2.3317	2.2163	2.7598

Tabla 5.6: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso Fenton como foto-Fenton a pH 4 con Fe(II) como catalizador.

Seguidamente, en la Figura 5.18 se pueden observar las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton. Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=2.7598$ ). Por otro lado, el etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su contante cinética es la más pequeña de todas ( $k=1.985$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.281, lo que supone un 28.1% de diferencia entre ambas cinéticas.

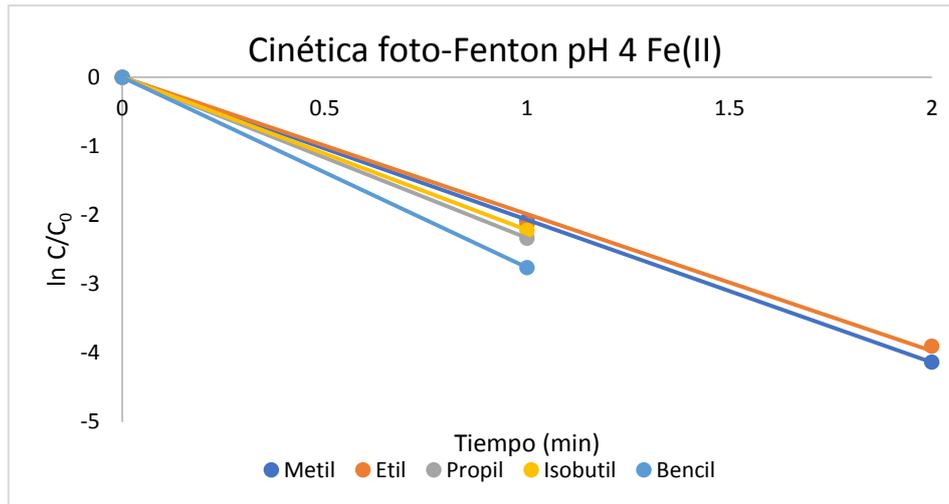


Figura 5.18: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 4 con Fe(II) como catalizador.

Por otro lado, en la Figura 5.19 se representa las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento Fenton. Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.3638$ ). Por otro lado, el metilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.294$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.192, lo que supone un 19.2% de diferencia entre ambas cinéticas.

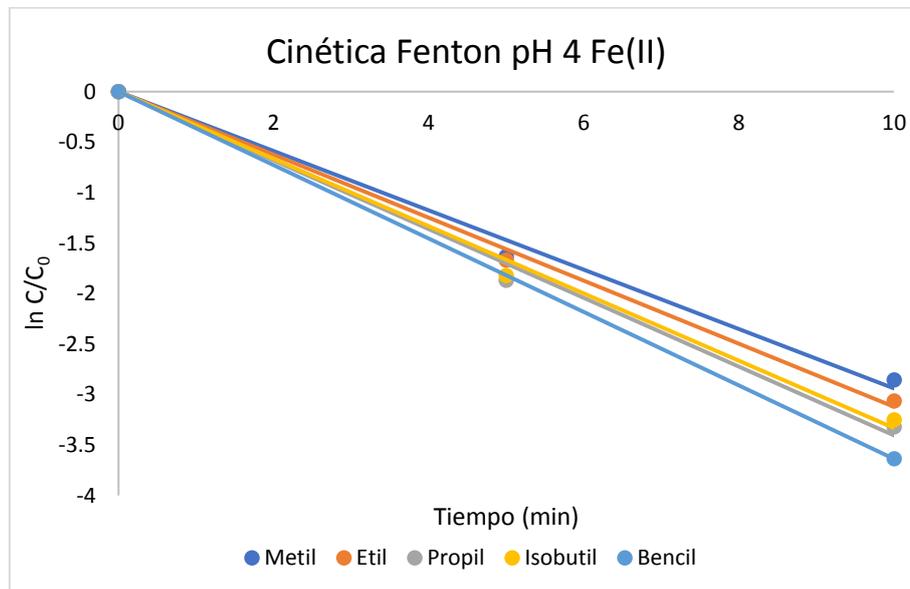


Figura 5.19: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso Fenton a pH 4 con Fe(II) como catalizador.

### 5.3.3 Foto-Fenton y Fenton a pH 5

#### 5.3.3.1 Medición en el UHPLC

En ambos experimentos, tanto foto-Fenton como Fenton, se ha utilizado como catalizador Fe(II) y como oxidante  $H_2O_2$  y, se puede observar en la Figura 5.20 cómo, a los 5 primeros minutos, se han eliminado todos los contaminantes presentes en la disolución mediante

el tratamiento foto-Fenton. En cambio, mediante el proceso Fenton, únicamente se ha eliminado el 67% de los contaminantes presentes.

Sin embargo, pasados 15 minutos de experimento se observa en la Figura 5.20 como, el porcentaje de degradación de los contaminantes mediante el proceso Fenton ha aumentado hasta un 88%, pero aún no se han degradado por completo, a diferencia del proceso foto-Fenton. Esto se debe que a este pH está precipitando el hierro en forma de óxidos e hidróxidos y perdemos catalizador en la disolución.

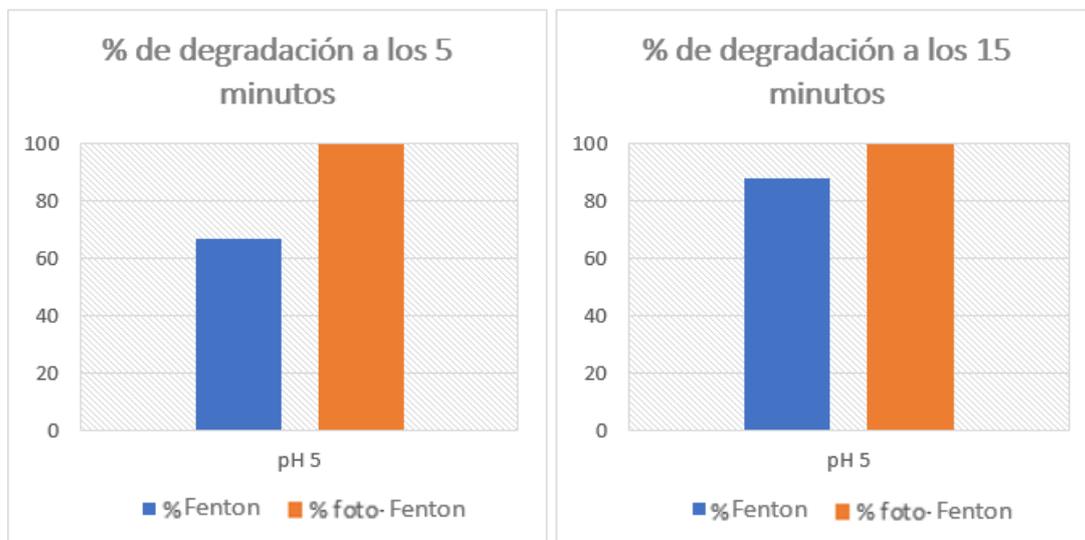


Figura 5.20: Porcentaje de degradación a pH 5 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

### 5.3.3.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.7, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas de los parabenos tanto del experimento Fenton como foto-Fenton.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Fenton	0.1449	0.1275	0.1507	0.1329	0.2176
Foto-Fenton	1.1322	1.1545	1.2479	1.1872	1.4647

Tabla 5.7: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso Fenton como foto-Fenton a pH 5 con Fe(II) como catalizador.

Seguidamente, en la Figura 5.21 se pueden observar las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton. Se aprecia que como en los casos anteriores, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=1.4647$ ) y el metilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=1.1322$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.227, lo que supone un 22.7% de diferencia entre ambas cinéticas.

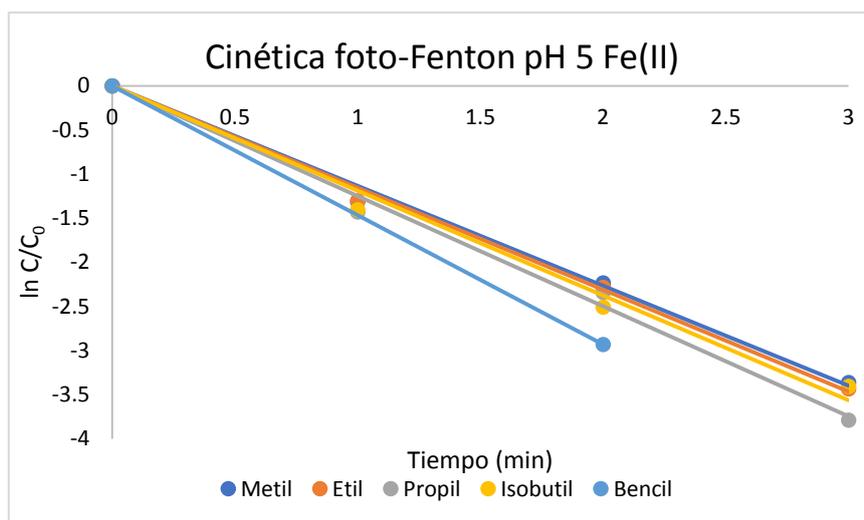


Figura 5.21: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 5 con Fe(II) como catalizador.

Por otro lado, en la Figura 5.22 se representa las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento Fenton. De nuevo se aprecia que el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello, tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.3527$ ) y que el etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.1886$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.465, lo que supone un 46.5% de diferencia entre ambas cinéticas.

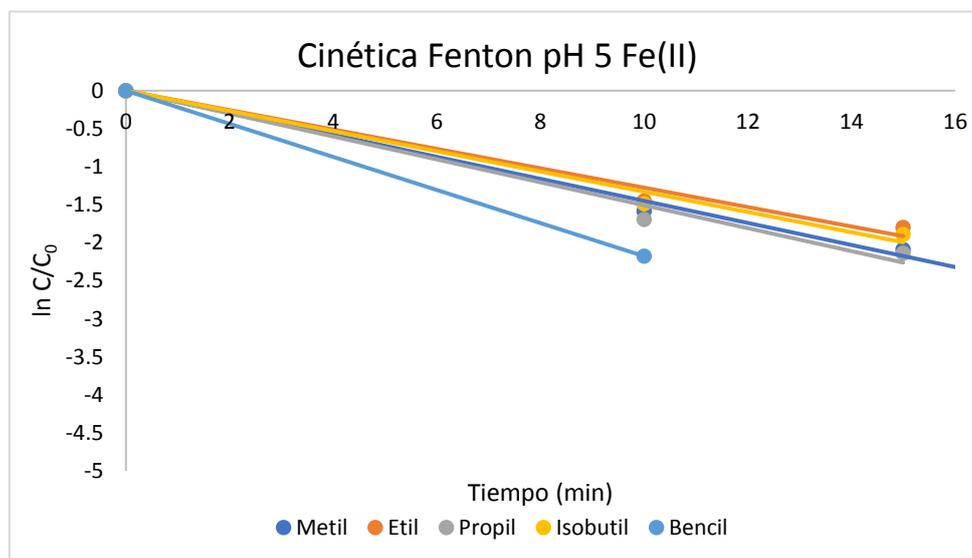


Figura 5.22: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso Fenton a pH 5 con Fe(II) como catalizador.

### 5.3.3.3 Medición por fluorimetría

En este caso también se analizaron las mismas muestras en el fluorímetro, como técnica complementaria. En la Figura 5.23, se pueden observar las matrices obtenidas en cada una de las muestras a los distintos

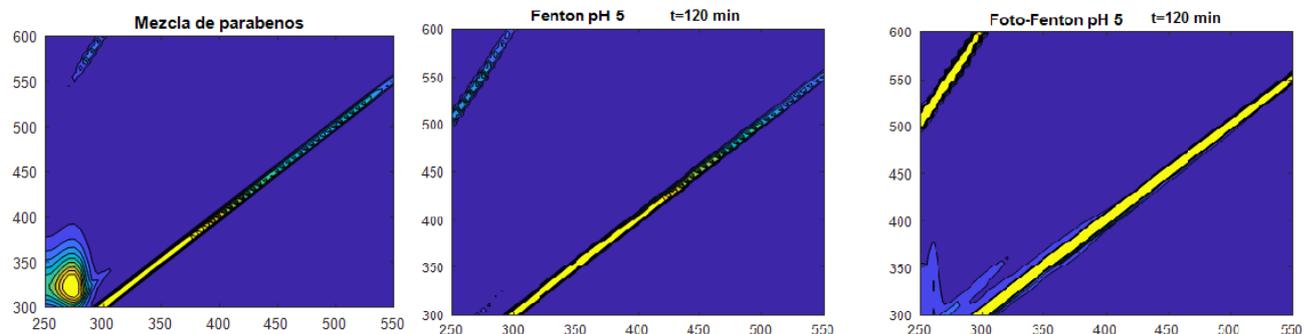


Figura 5.23: Matrices fluorimetría de las muestras de parabenos tratadas mediante proceso Fenton y foto-Fenton pH 5 con sales de  $\text{Fe(II)}$  ( $5\text{mg/L}$ ) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en cantidad estequiométrica  $0.65\text{mg/L}$ .

Con esta técnica podemos observar que, a tiempo 0, gráfica correspondiente con el título: “Mezcla de parabenos”, aparece una mancha de gran intensidad, lo cual indica la presencia de compuestos que fluorescen en la disolución, en nuestro caso los parabenos.

En las dos gráficas siguientes, se muestra el resultado de la medición de las muestras finales tras haber realizado tanto el proceso Fenton como el foto-Fenton. En ellas, se observa como la mancha inicial ha desaparecido; esto nos indica que ambos tratamientos nos han permitido eliminar la gran mayoría de los contaminantes e intermediarios con fluorescencia de la disolución.

## 5.3.4 Foto-Fenton y Fenton a pH 6

### 5.3.4.1 Medición en el UHPLC

Realizamos un experimento con un pH más cercano a la neutralidad para ver cómo afecta este pH al proceso. Se continúa utilizando como catalizador  $\text{Fe(II)}$ , y se puede observar en la Figura 5.24 cómo, a los 5 primeros minutos, se han eliminado una gran cantidad de contaminantes presentes en la disolución mediante el tratamiento foto-Fenton. A diferencia de todos los experimentos explicados anteriormente, con un pH cercano a la neutralidad, a los 5 primeros minutos no se ha conseguido degradar el 100% de los parabenos, si no un 96%. Por otro lado, mediante el proceso Fenton se ha eliminado el 67% de los contaminantes presentes en la disolución a tratar.

Pasados 15 minutos de tratamiento se observa en la Figura 5.24 como, la totalidad de los contaminantes han sido eliminados en el proceso foto-Fenton, mientras que en el proceso Fenton se han eliminado el 87% de los parabenos.

Sigue siendo un alto resultado de degradación, lo que nos confirma la rapidez de reacción de los parabenos con los  $\cdot\text{OH}$ , no siendo casi necesaria la fotoreducción del  $\text{Fe(III)}$  formado en el primer paso de la reacción a  $\text{Fe(II)}$ .

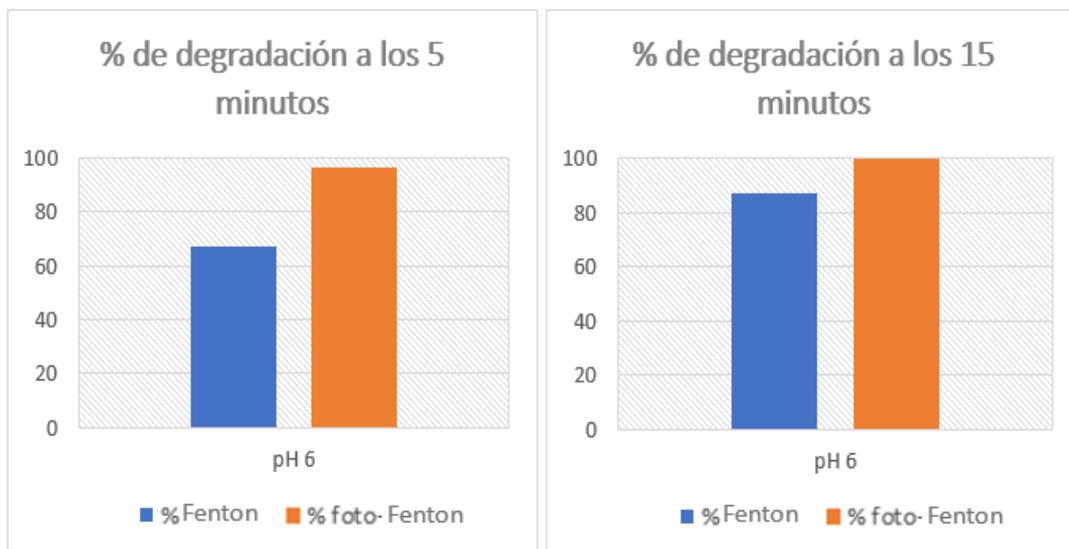


Figura 5.24: Porcentaje de degradación a pH 6 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

### 5.3.4.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.8, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas de los parabenos tanto del experimento Fenton como foto-Fenton.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Fenton	0.1439	0.1447	0.1327	0.1571	0.2237
Foto-Fenton	0.622	0.6364	0.6967	0.7049	0.8647

Tabla 5.8: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso Fenton como foto-Fenton a pH 6 con Fe(II) como catalizador.

Seguidamente, en la Figura 5.25 se pueden observar las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton. Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.8647$ ). Por otro lado, el metilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.622$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.281, lo que supone un 28.1% de diferencia entre ambas cinéticas.

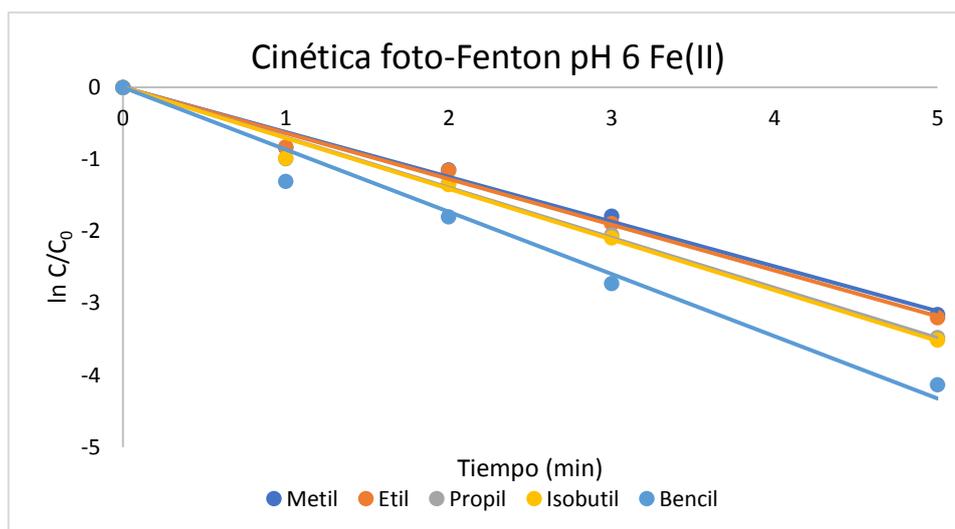


Figura 5.25: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 6 con Fe(II) como catalizador.

Por otro lado, en la Figura 5.26 se representa las rectas de las cinéticas de primer orden de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento Fenton. Como se aprecia, de nuevo el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.3527$ ). El etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.1886$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.465, lo que supone un 46.5% de diferencia entre ambas cinéticas.

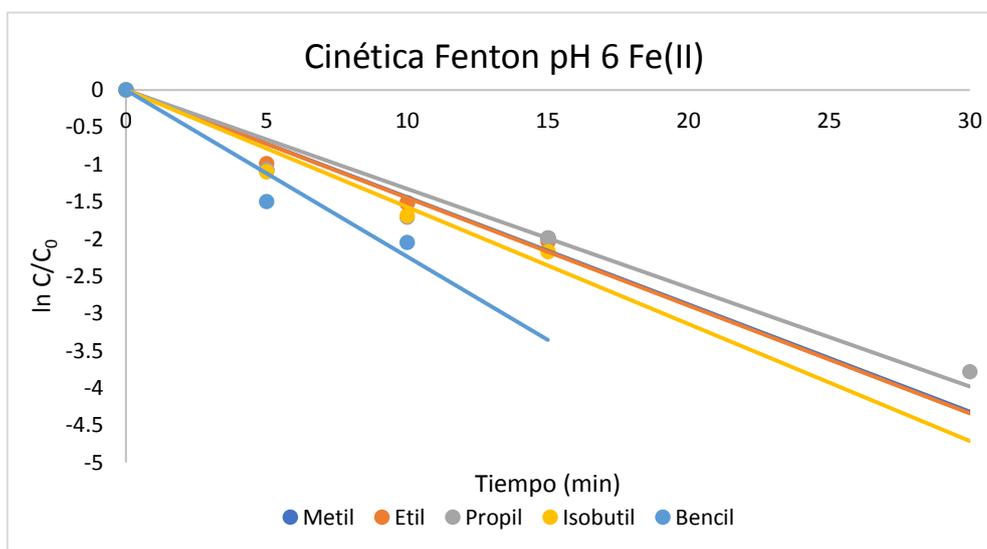


Figura 5.26: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso Fenton a pH 6 con Fe(II) como catalizador.

### 5.3.5 Foto-Fenton y Fenton a pH 7

#### 5.3.5.1 Medición en el UHPLC

Realizamos un último experimento con un pH totalmente neutro para ver cómo afecta este pH a al proceso.

Se continúa utilizando como catalizador Fe(II), y se puede observar en la Figura 5.27 cómo, a los 5 primeros minutos, prácticamente no se han degradado los contaminantes, ya que, el máximo porcentaje de degradación que se ha conseguido durante el proceso Fenton y foto-Fenton han sido 5% y 2% respectivamente.

Transcurridos 15 minutos de tratamiento se observa en la Figura 5.27 como, el porcentaje de degradación de los parabenos ha aumentado ligeramente hasta alcanzar un 7% durante el proceso Fenton y un 3% durante el foto-Fenton.

Con este experimento se puede determinar cómo, los tratamientos Fenton y foto-Fenton no son de gran utilidad cuando trabajamos a un pH totalmente neutro, ya que su eficiencia es muy baja.

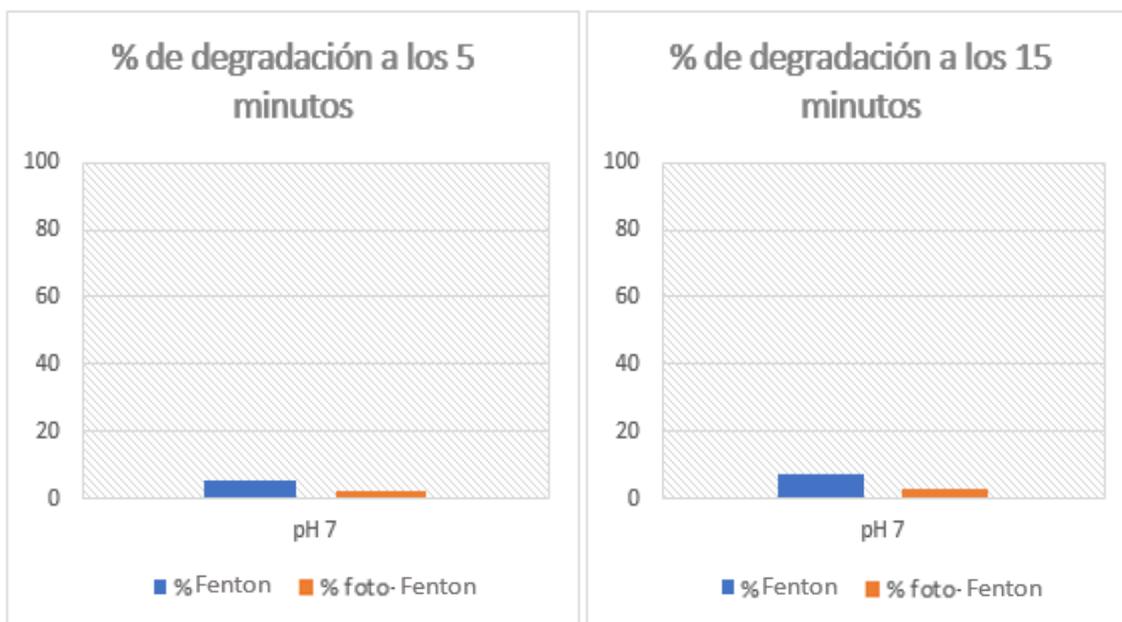


Figura 5.27: Porcentaje de degradación a pH 7 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

### 5.3.5.2 Medición por fluorimetría

Como técnica complementaria, se analizaron las mismas muestras en el fluorímetro. De esta forma, en la Figura 5.28, se pueden observar las matrices obtenidas en cada una de las muestras a los distintos tiempos.

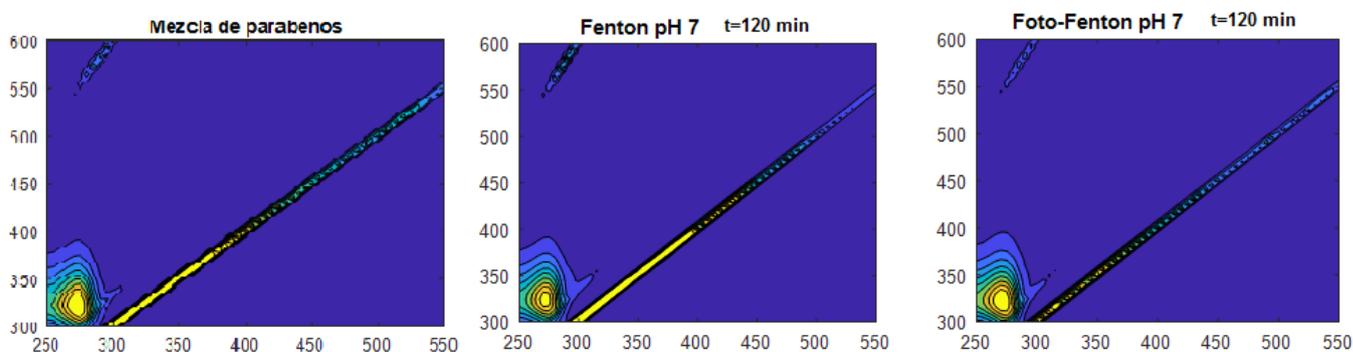


Figura 5.28: Matrices fluorimetría tras la aplicación de los procesos Fenton y foto-Fenton pH 7 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

Con esta técnica de nuevo podemos observar el comportamiento obtenido por espectrometría de fluorescencia.

A tiempo 0, gráfica correspondiente con el título: “*Mezcla de parabenos*”, se puede observar la mancha de gran intensidad, lo cual indica la presencia de compuestos en la disolución, en nuestro caso, los parabenos.

En las siguientes dos gráficas, se muestra el resultado de la medición de las muestras finales tras haber realizado tanto el Fenton como el foto-Fenton. En ellas se observa cómo, la mancha inicial no ha desaparecido, esto nos indica que ninguno de los dos tratamientos nos ha permitido eliminar los parabenos presentes en la disolución.

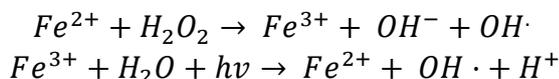
Por lo que, se puede afirmar que a pH 7, en estas condiciones, no consigue eliminar los contaminantes presentes en la disolución.

## 5.4 Fotocatálisis homogénea con catalizador de Fe(III)

Tras haber realizado los experimentos usando como catalizador sales de Fe (II), se procedió a realizar de nuevo varios experimentos, pero en este caso, usando las sales de Fe (III) que son las utilizadas generalmente en plantas de tratamiento de aguas como coagulante y a nivel industrial.

En este apartado se van a realizar distintos experimentos a la disolución (5 mg/L de cada uno de los parabenos), a diferentes condiciones de pH y, además, se va a adicionar un tipo de sustancias húmicas, procedentes de extractos de residuos de alpechín, las cuales denominamos “BOS”. Estas se utilizan con objeto de estabilizar el hierro en disolución evitando que precipite en forma de óxidos e hidróxidos insolubles. De esta forma, se podrá determinar qué condiciones son más efectivas a la hora realizar el tratamiento de degradación de los contaminantes ya que, con la adición de las sustancias húmicas, estas nos deberían permitir trabajar a pH más cercanos a la neutralidad.

En este caso, los tiempos no serán los utilizados anteriormente ya que, con la adición de Fe(III) la degradación es más lenta; como se ha comentado anteriormente se necesita como primer paso la foto reducción de Fe (III) a Fe (II) para empezar a generar radicales hidroxilo.



Por ello se ha decidido representar el porcentaje de degradación a tiempos más largos para que los resultados obtenidos sean más representativos.

### 5.4.1 Foto-Fenton (con y sin BOS) y Fenton a pH 2.8

#### 5.4.1.1 Medición en el UHPLC

Se realizaron distintos experimentos, tanto Fenton como foto-Fenton, con y sin sustancias húmicas, en condiciones óptimas, utilizando como catalizador sales de Fe(III) 5 mg/L usando como compuesto  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  y peróxido de hidrógeno en cantidad estequiométrica.

En la Figura 5.29 se puede observar la cinética de degradación de los parabenos tras la realización del experimento Fenton. Como se observa, todos los parabenos se degradan rápidamente y a los 30 minutos ya se han eliminado por completo los parabenos.

En la Figura 5.30 se observa la cinética de degradación de los parabenos sin la adición de sustancias húmicas (sin BOS). Como se puede ver, todos los parabenos presentes en la disolución presentan una cinética de degradación bastante similar entre sí. Transcurridos 10 minutos de experimento los contaminantes se han degradado por completo.

En la Figura 5.31 se puede observar la cinética de degradación de los parabenos con la adición de sustancias húmicas (BOS). En este caso no se puede ver la clara diferencia tras la adición del BOS ya que los parabenos presentan una cinética de degradación bastante similar.

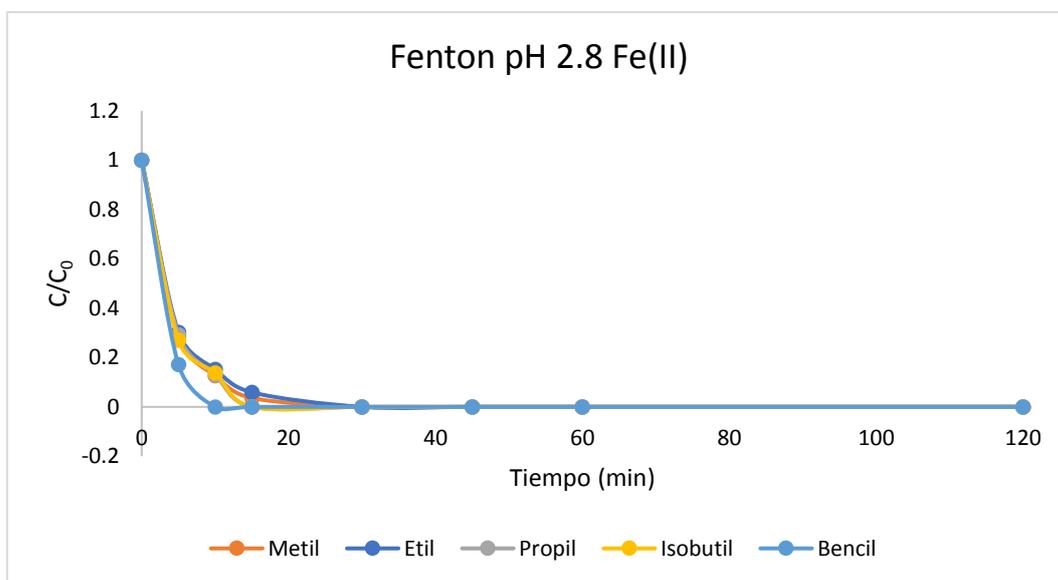


Figura 5.29: Cinética de degradación de los parabenos con Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y  $H_2O_2$  en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

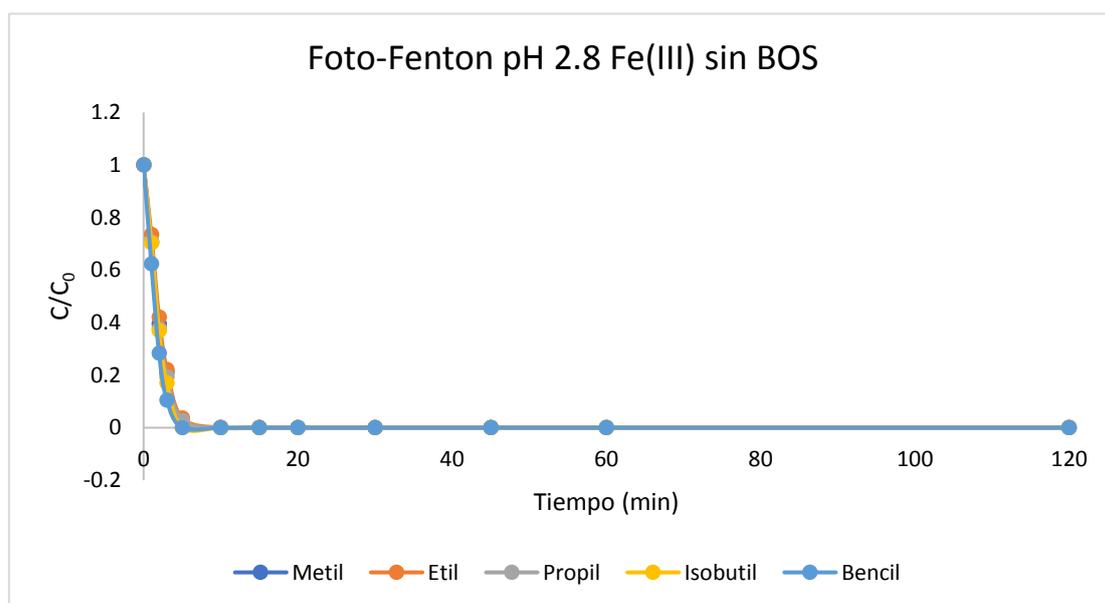


Figura 5.30: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y  $H_2O_2$  en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

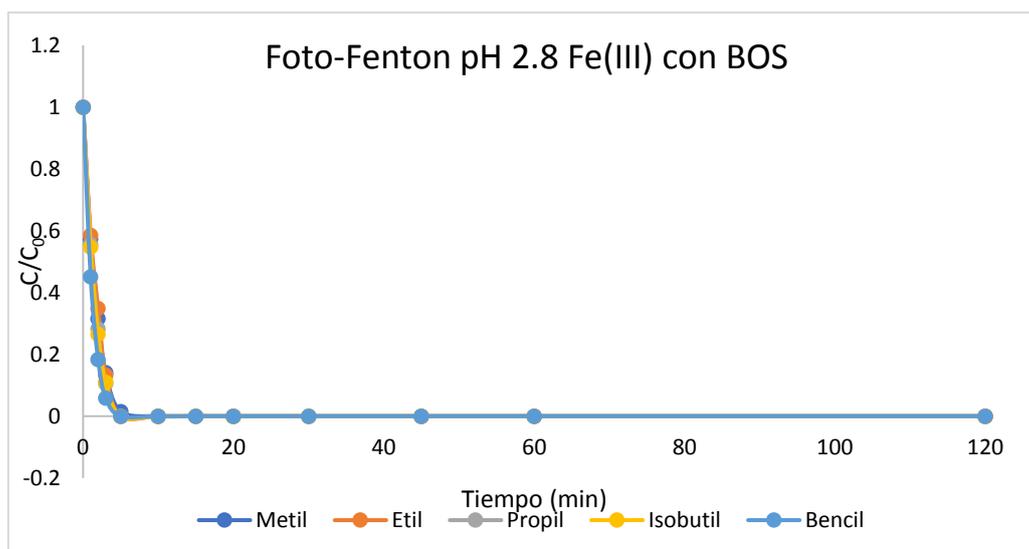


Figura 5.31: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L con adición de BOS.

Se va a representar los datos obtenidos en función del porcentaje de degradación de los parabenos a distintos tiempos y así poder comparar los resultados obtenidos mediante el análisis de gráficas más representativas.

Al transcurrir 5 minutos, se puede apreciar el comportamiento de los contaminantes en la Figura 5.32. En ella se observa cómo, en el proceso foto-Fenton se obtiene un gran porcentaje de degradación de los parabenos, ya que prácticamente, el porcentaje de degradación con y sin BOS ha sido el mismo. Por otro lado, el proceso Fenton no actúa de la misma forma con los parabenos, ya que únicamente se ha conseguido un 44% de degradación de estos contaminantes. Este comportamiento era esperable ya que, en este caso, necesitamos la foto reducción del Fe (III) a Fe (II). Sin embargo, transcurridos 45 minutos de experimento se observa en la Figura 5.32 como se ha conseguido un 100% de degradación de los parabenos, tanto en el proceso Fenton, como foto-Fenton.

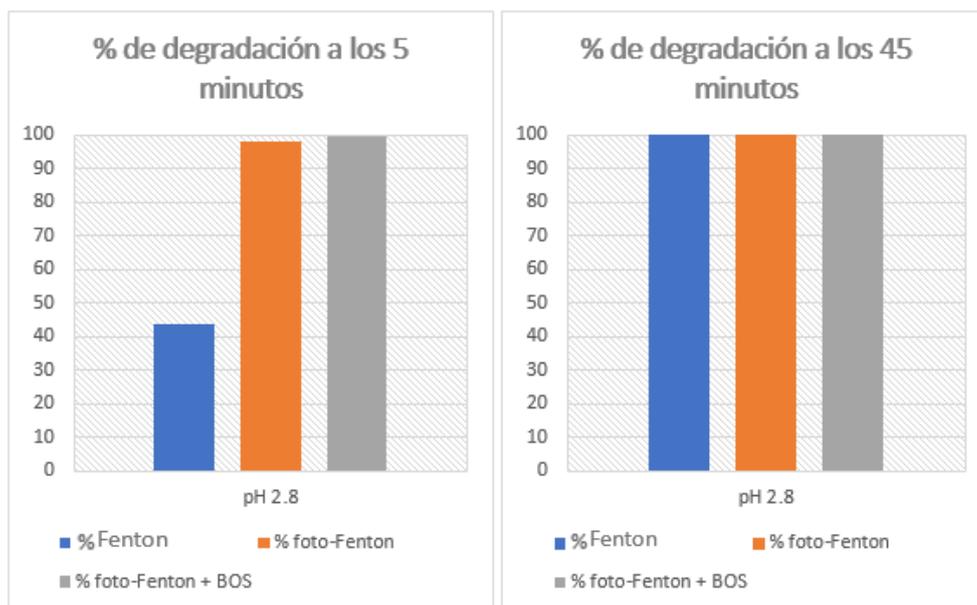


Figura 5.32: Porcentaje de degradación a pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

### 5.4.1.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.9, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas de los parabenos tanto del experimento foto-Fenton con y sin sustancias húmicas.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Foto-Fenton sin BOS	0.491	0.4693	0.5165	0.5469	0.6966
Foto-Fenton con BOS	0.7575	0.6212	0.7034	0.7039	0.9056

Tabla 5.9: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso foto-Fenton con y sin BOS a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador.

Seguidamente, en la Figura 5.33 se pueden observar las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton sin BOS. Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.6966$ ). Por otro lado, el etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.4693$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.326, lo que supone un 32.6% de diferencia entre ambas cinéticas.

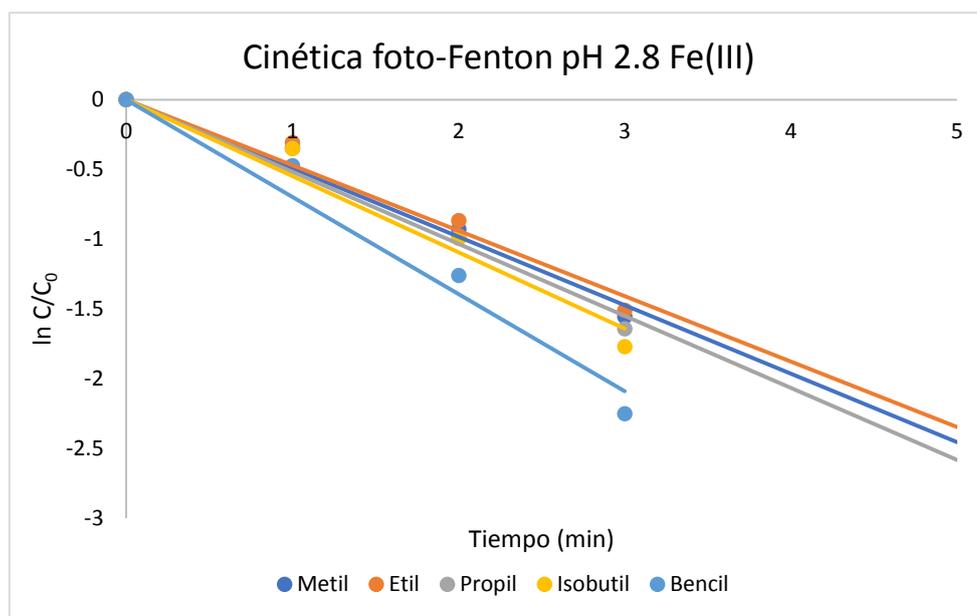


Figura 5.33: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador.

Por otro lado, en la Figura 5.34 se representa las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton con BOS. De nuevo se aprecia, que el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente, lo que se traduce en una mayor constante cinética ( $k=0.9056$ ). Y, el etilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y lógicamente su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.6212$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.314, lo que supone un 31.4% de diferencia entre ambas cinéticas.

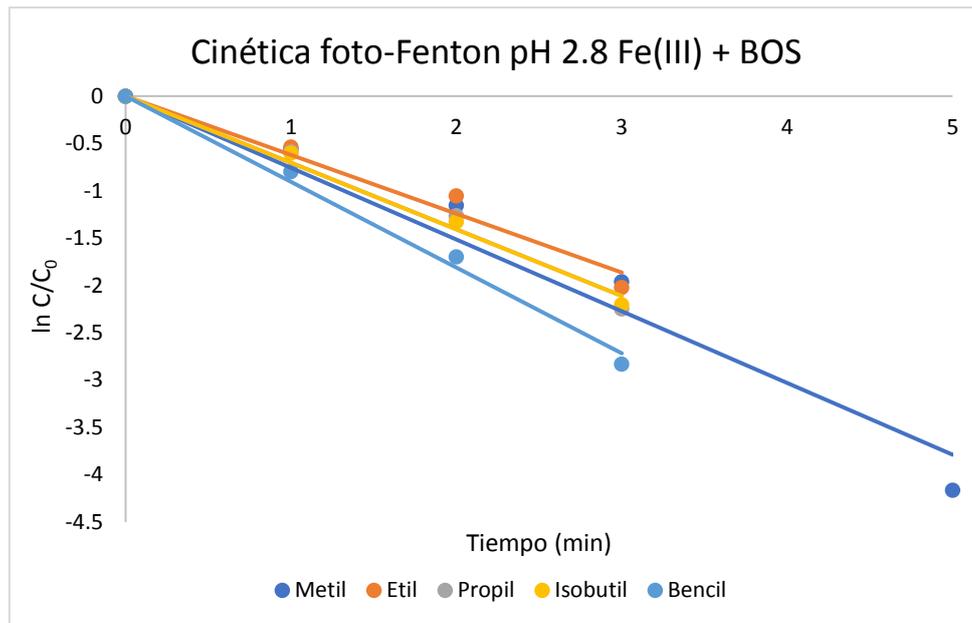


Figura 5.34: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador con adición de BOS.

Se puede apreciar en la Figura 5.35 cómo, al adicionar las sustancias húmicas, las constantes cinéticas son más elevadas en todos los parabenos y, por lo tanto, esto nos indica que el proceso de eliminación de cada uno de los contaminantes es más rápido. Esto se puede deber a que, las sustancias húmicas favorecen la solubilidad de los parabenos, ya que estos son bastantes insolubles, tal y como se ha estudiado en anteriores investigaciones (Chemosphere 198, 2018).

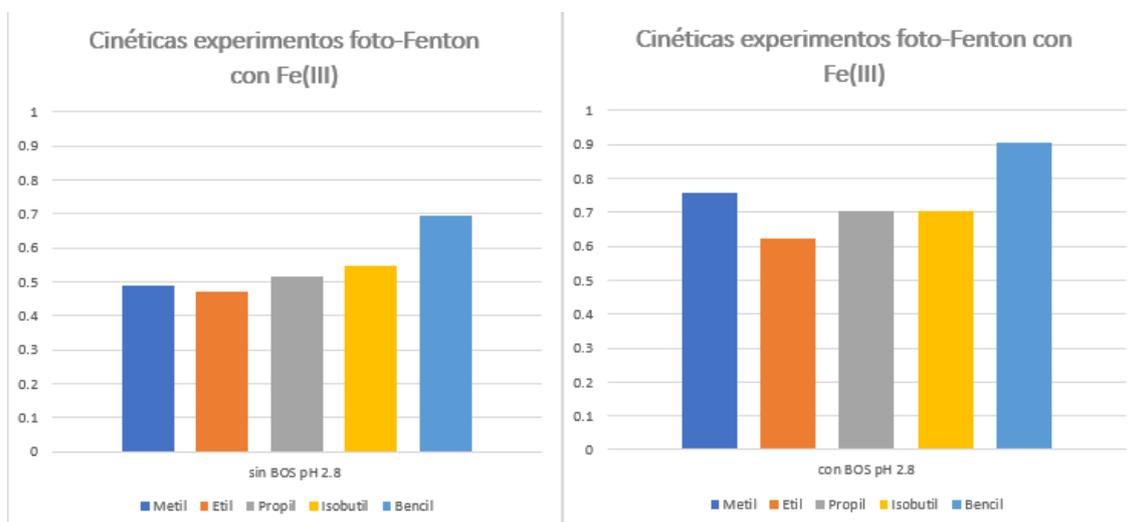


Figura 5.35: Constantes cinéticas del experimento foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III) con y sin BOS.

### 5.4.1.3 Medición por fluorimetría

Como técnica complementaria, se analizaron las mismas muestras en el fluorímetro. En la Figura 5.36, se pueden observar las matrices obtenidas en cada una de las muestras a los distintos tiempos.

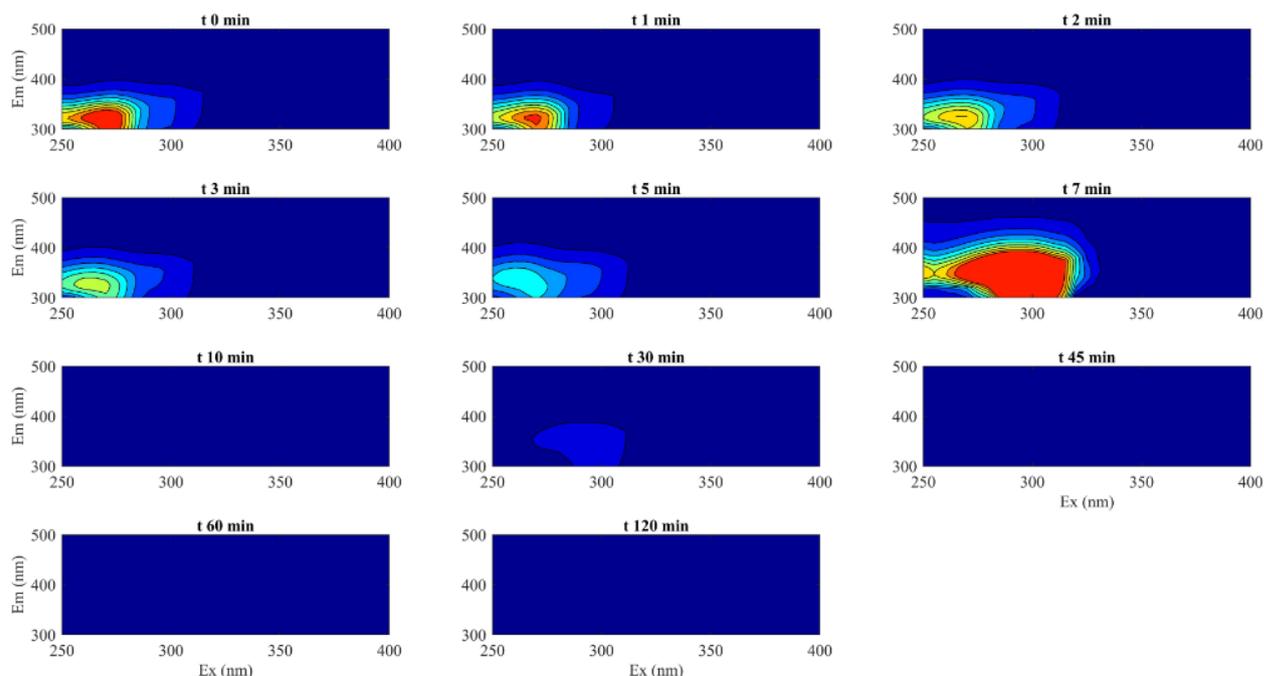


Figura 5.36: Matrices obtenidas por fluorimetría con el experimento FF pH 2.8 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

Se puede observar como a tiempo 0 la mancha que aparece es muy intensa, esto se debe a la gran cantidad de compuestos fluorescentes disueltos en la muestra inicial antes de realizar el tratamiento.

Conforme va avanzando el tiempo vemos como la mancha va disminuyendo su intensidad, excepto a tiempo 7. En este caso se plantea la posibilidad de que hayan aparecido compuestos intermedios fluorescentes en la disolución y por ello, la intensidad de la mancha aumenta considerablemente.

Finalmente, a tiempos más elevados hasta el tiempo final (120 minutos), se observa como la mancha ha desaparecido completamente, lo cual, significa que, los parabenos y sus posibles intermedios formados han desaparecido una vez finalizado el tratamiento.

## 5.4.2 Foto-Fenton (con y sin BOS) y Fenton a pH 5

### 5.4.2.1 Medición en el UHPLC

Se realizaron de nuevo los mismos experimentos que en el apartado anterior, pero en este caso, el pH no era tan ácido (pH 5), por lo que, se trabajó fuera de las condiciones óptimas del proceso. La cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada fue de 0.65 mg/L.

En la Figura 5.37 se puede observar la cinética de degradación de los parabenos tras la realización del experimento Fenton. Como se observa, ninguno de los parabenos se ha conseguido eliminar.

En la Figura 5.38 se observa la cinética de degradación de los parabenos sin la adición de sustancias húmicas (sin BOS). Como se puede ver, todos los parabenos presentes en la disolución presentan una cinética de degradación bastante similar entre sí. Transcurridas las dos horas de experimento los contaminantes no se han degradado por completo.

En la Figura 5.39 se puede observar la cinética de degradación de los parabenos con la adición de sustancias húmicas (BOS). En este caso se puede ver la clara diferencia tras la adición del BOS ya que los parabenos presentan una cinética de degradación mucho más rápida y tras 1 hora de tratamiento, todos los parabenos presentes en la disolución se han degradado por completo.

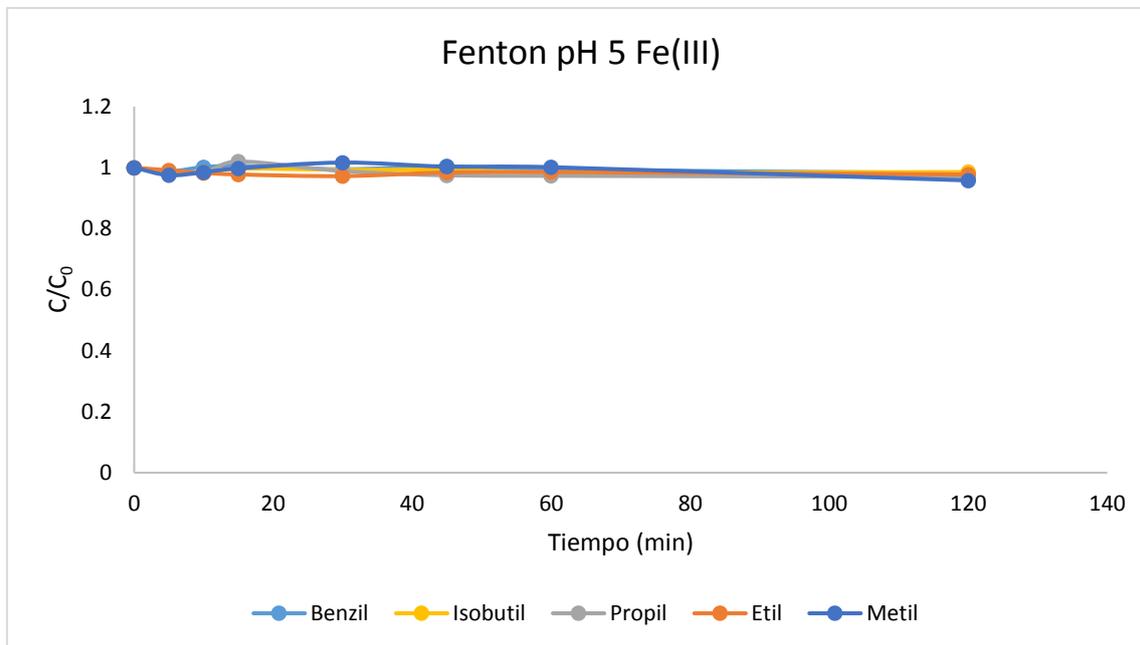


Figura 5.37: Cinética de degradación de la mezcla de parabenos con Fenton a pH 5 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

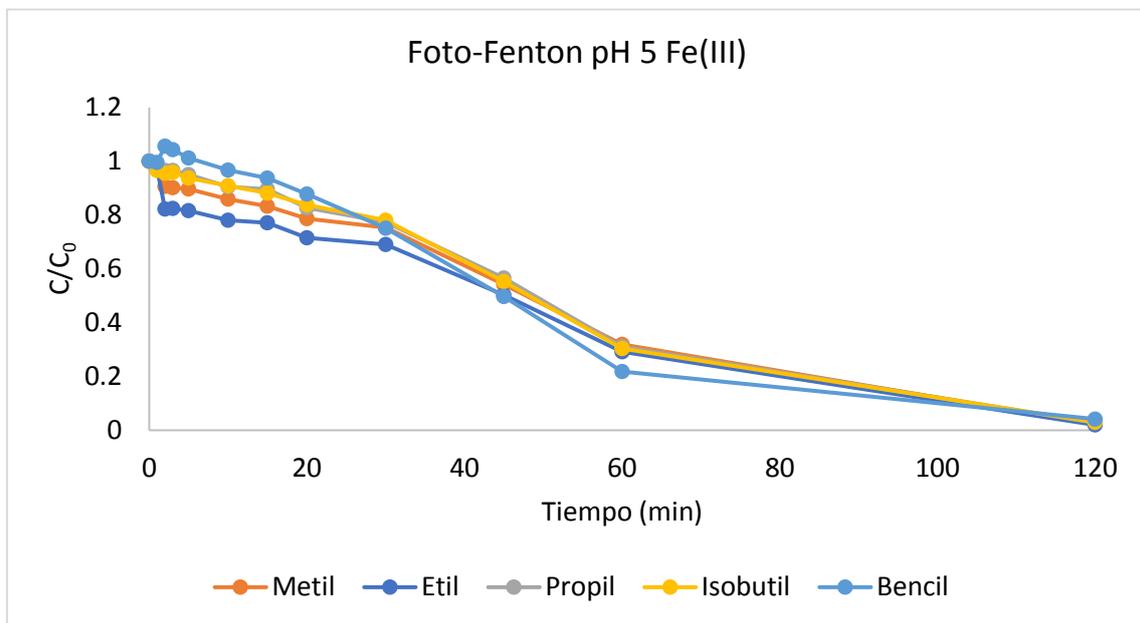


Figura 5.38: Cinética de degradación de la mezcla de parabenos con foto-Fenton a pH 5 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

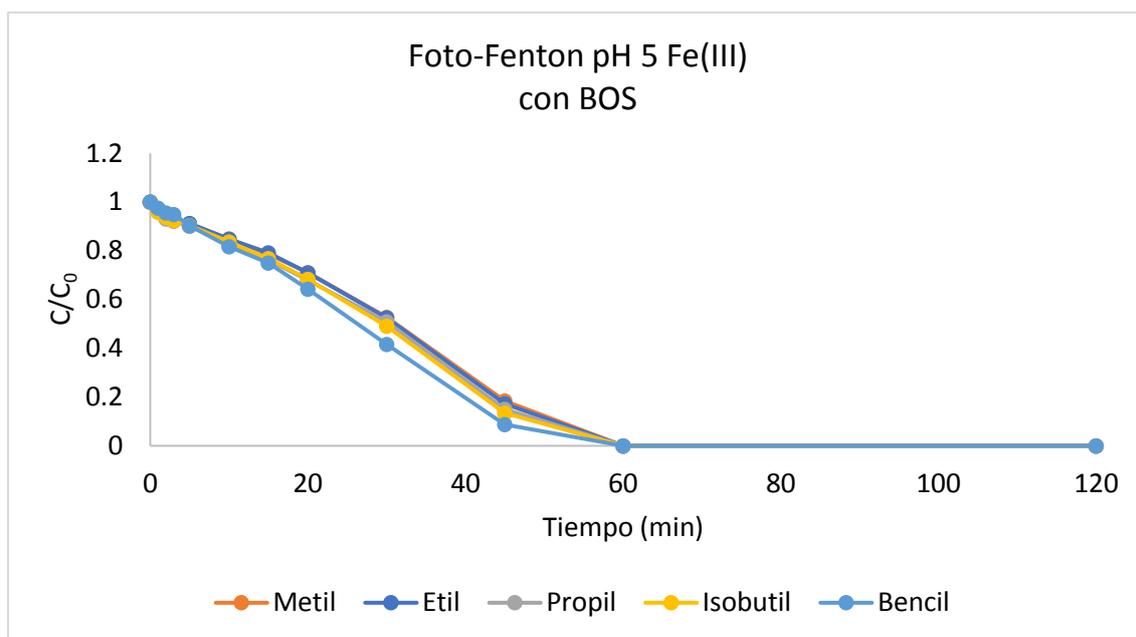


Figura 5.39: Cinética de degradación de la mezcla de parabenos con foto-Fenton a pH 5 con sales de Fe(III) (5mg/L) y  $H_2O_2$  en cantidad estequiométrica 0.65mg/L y con adición de BOS.

Se va a representar de nuevo los datos obtenidos en función del porcentaje de degradación de los parabenos a distintos tiempos.

Durante los 5 primeros minutos se observa en la Figura 5.40 cómo los parabenos han sufrido muy poca degradación. Por un lado, en el proceso Fenton, prácticamente no se han degradado los contaminantes. En cambio, en el proceso foto-Fenton sí que se ha degradado una pequeña cantidad de parabenos y con la adición de BOS se ha conseguido un porcentaje de degradación ligeramente superior. Sin adición de BOS se ha degradado un 8%, mientras que con la adición de las sustancias húmicas se ha degradado un 9%.

Por otro lado, transcurridos 45 minutos de experimento, vemos en la Figura 5.40 cómo ha aumentado la degradación de los contaminantes presentes en la disolución. De nuevo el proceso Fenton muestra un porcentaje casi despreciable. En cambio, en lo que se refiere al proceso foto-Fenton sí que se observa una clara diferencia a la hora de utilizar BOS o no utilizarlo. Aplicando el tratamiento foto-Fenton sin ningún tipo de sustancias húmicas, se consigue un porcentaje de degradación del 47%, mientras que, con la utilización de sustancias húmicas, se ha conseguido aumentar este porcentaje de degradación hasta el valor de 85%.

Esto demuestra, que, la utilización de sustancias húmicas a pH más cercanos a la neutralidad mejora el proceso. Esto es lógico, ya que a estos pH las sales de hierro no son estables en disolución y tienden a precipitar en forma de óxidos e hidróxidos. Los BOS pueden formar complejos estables con el hierro, manteniéndolo de este modo en disolución y, por tanto, activo.

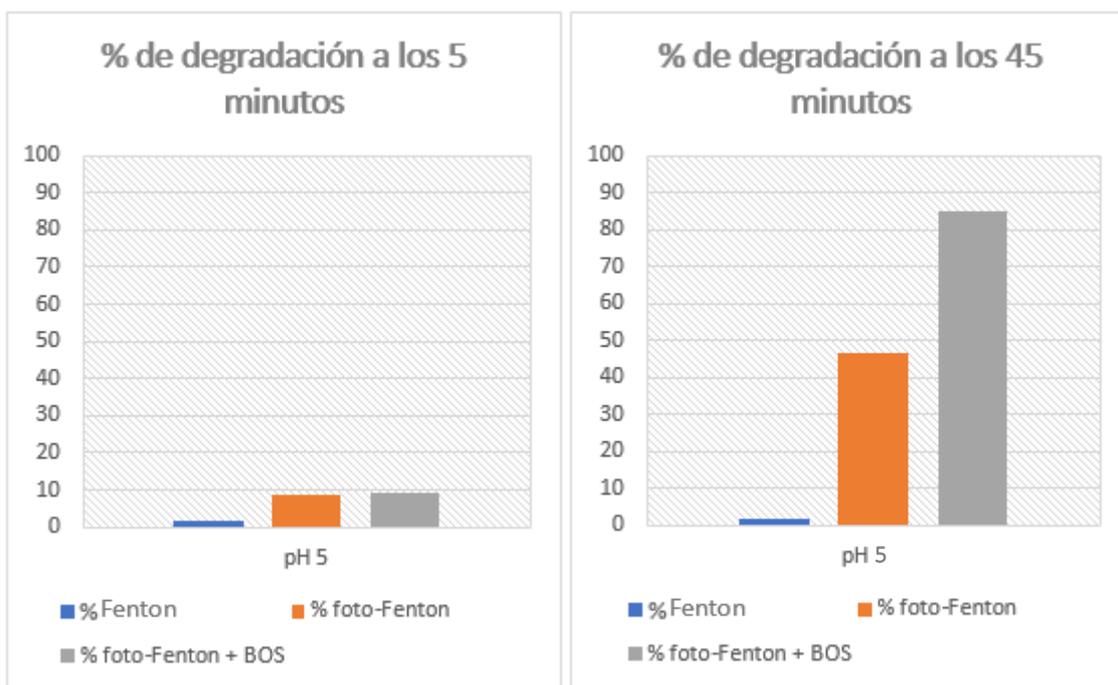


Figura 5.40: Porcentaje de degradación a pH 5 con sales de Fe(III)(5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

#### 5.4.2.2 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.10, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas tanto del experimento foto-Fenton con y sin sustancias húmicas.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Foto-Fenton sin BOS	0.0125	0.0155	0.0109	0.0111	0.0118
Foto-Fenton con BOS	0.0193	0.0193	0.0209	0.0214	0.0209

Tabla 5.10: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso foto-Fenton con y sin BOS a pH 5 con Fe(III) como catalizador.

Seguidamente, en la Figura 5.41 se pueden observar las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton sin BOS. Como se aprecia, el etilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0155$ ). Por otro lado, el propilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.0109$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.297, lo que supone un 29.7% de diferencia entre ambas cinéticas.

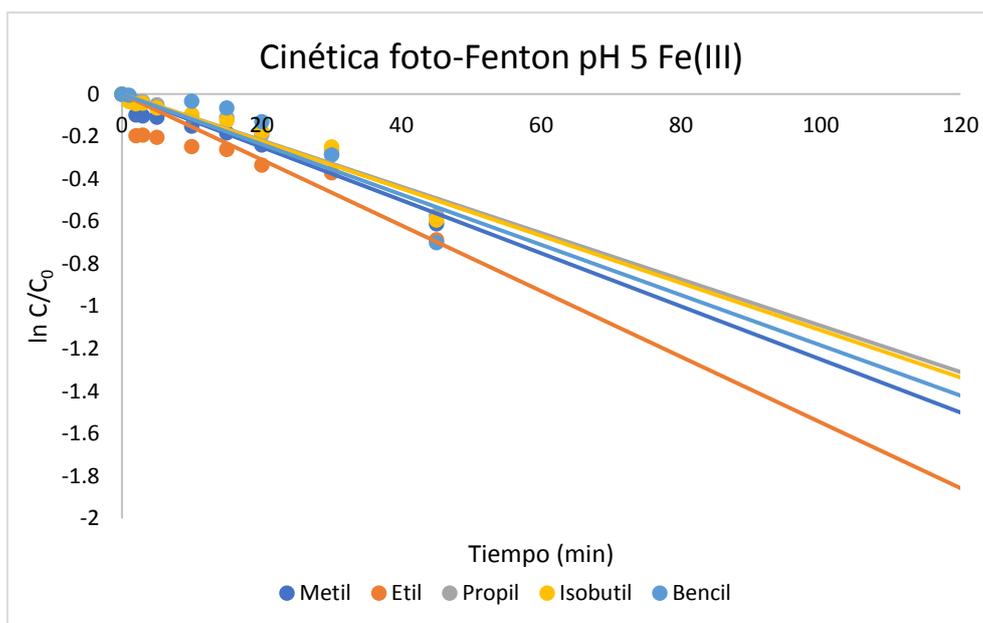


Figura 5.41: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 5 con Fe(III) como catalizador.

Por otro lado, en la Figura 5.42 se representa las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton con BOS. Como ya se ha comentado, se aprecia que el isobutilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0214$ ). Y, el metil y etilparabeno son los compuestos que tardan más en degradarse y por ello, sus constante cinética coinciden y son las más pequeñas de todas ( $k=0.0193$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.098, lo que supone un 9.81% de diferencia entre ambas cinéticas.

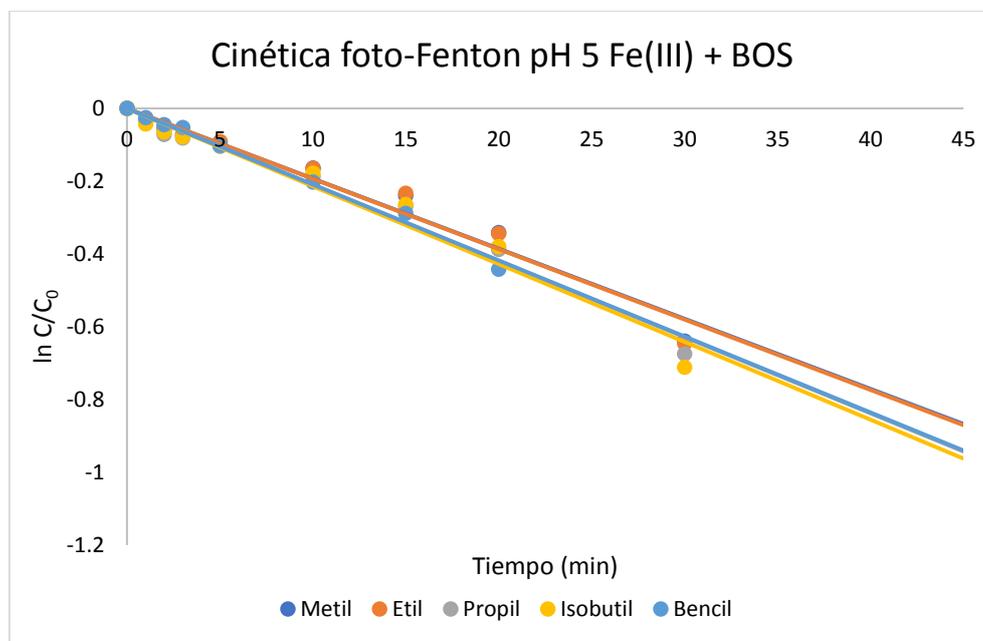


Figura 5.42: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 5 con Fe(III) como catalizador y con adición de BOS.

Para hacer una comparativa de todas las condiciones experimentales realizadas, a continuación, se representa en gráficos de barras los valores de las constantes cinéticas de cada uno de los experimentos, Figura 5.43.

Se puede apreciar cómo, al adicionar las sustancias húmicas, las constantes cinéticas son más elevadas en todos los parabenos y, por lo tanto, esto nos indica que el proceso de eliminación de cada uno de los contaminantes es más rápido. Esto se debe a que las sustancias húmicas acomplejan el hierro evitando que se formen hidróxidos de hierro y precipite.

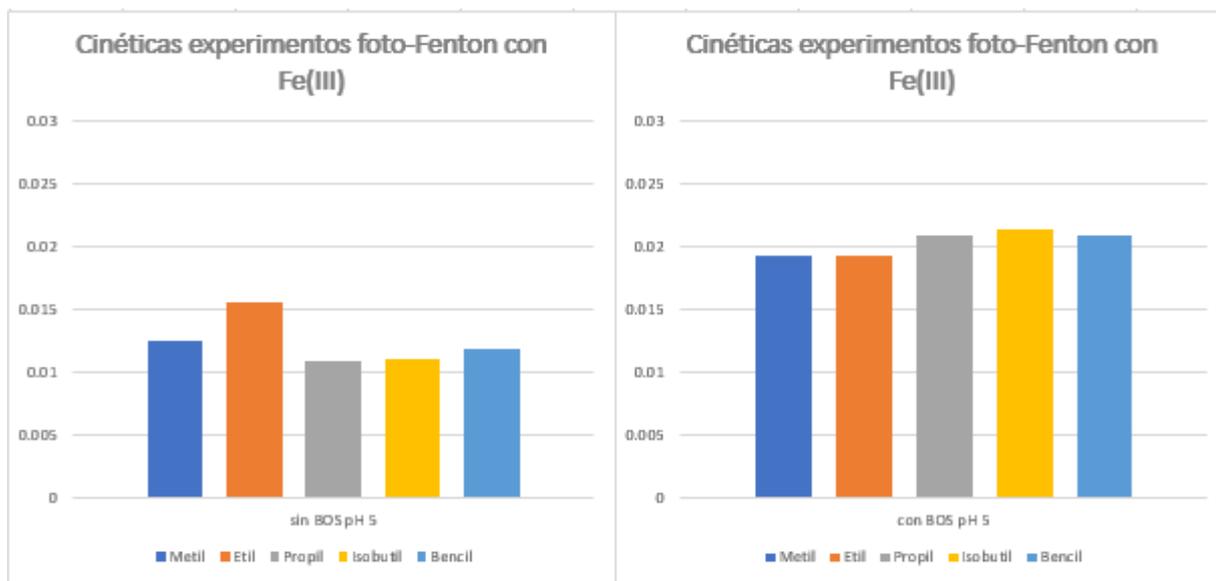


Figura 5.43: Constantes cinéticas del experimento foto-Fenton a pH 5 con Fe(III) con y sin BOS.

### 5.4.3 Foto-Fenton (con y sin BOS) y Fenton a pH 6

#### 5.4.3.1 Medición en el UHPLC

Se realizan de nuevo los experimentos, pero en este caso, a un pH más cercano a la neutralidad (pH 6).

En la Figura 5.44 se puede observar la cinética de degradación de los parabens tras la realización del experimento Fenton. Como se observa, ninguno de los parabens se ha conseguido eliminar.

En la Figura 5.45 se observa la cinética de degradación de los parabens sin la adición de sustancias húmicas (sin BOS). Como se puede ver, todos los parabens presentes en la disolución presentan una cinética de degradación bastante similar entre sí. Transcurridas las dos horas de experimento los contaminantes no se han degradado por completo.

En la Figura 5.46 se puede observar la cinética de degradación de los parabens con la adición de sustancias húmicas (BOS). En este caso no se puede ver una clara diferencia tras la adición del BOS ya que los parabens presentan una cinética de degradación bastante similar a la gráfica anterior.

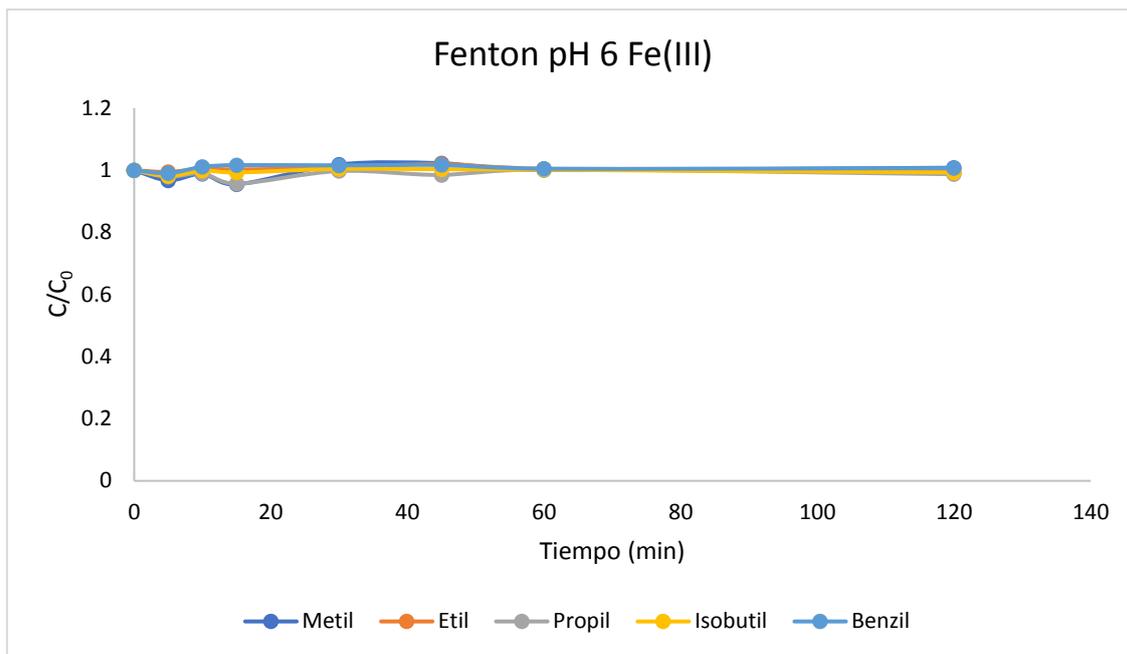


Figura 5.44: Cinética de degradación de los parabenos con Fenton a pH 6 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

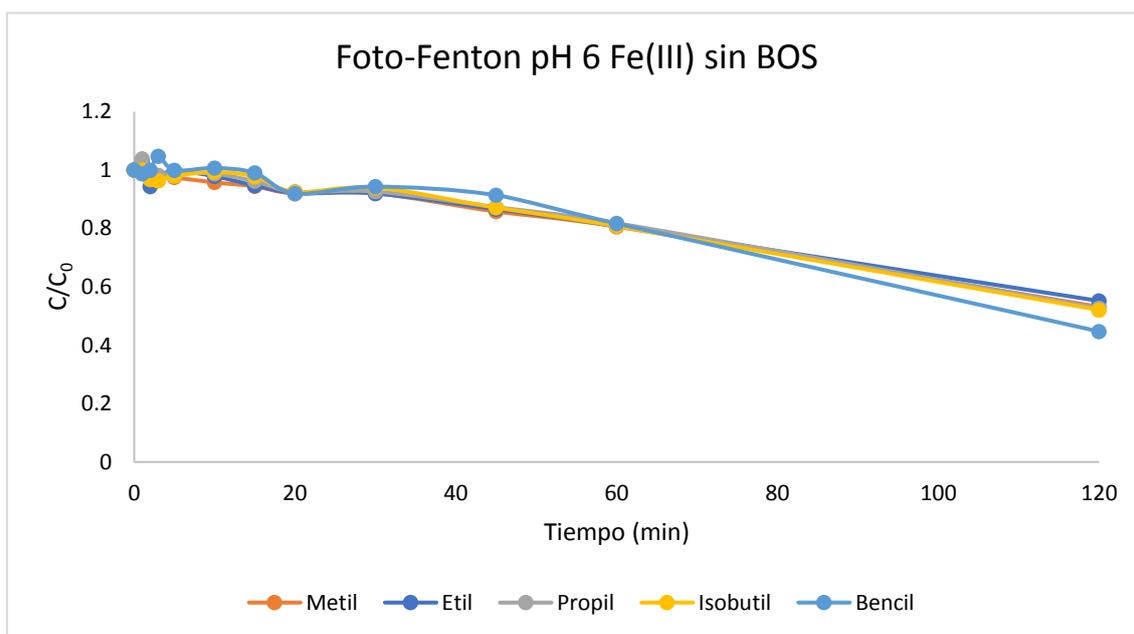


Figura 5.45: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 6 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

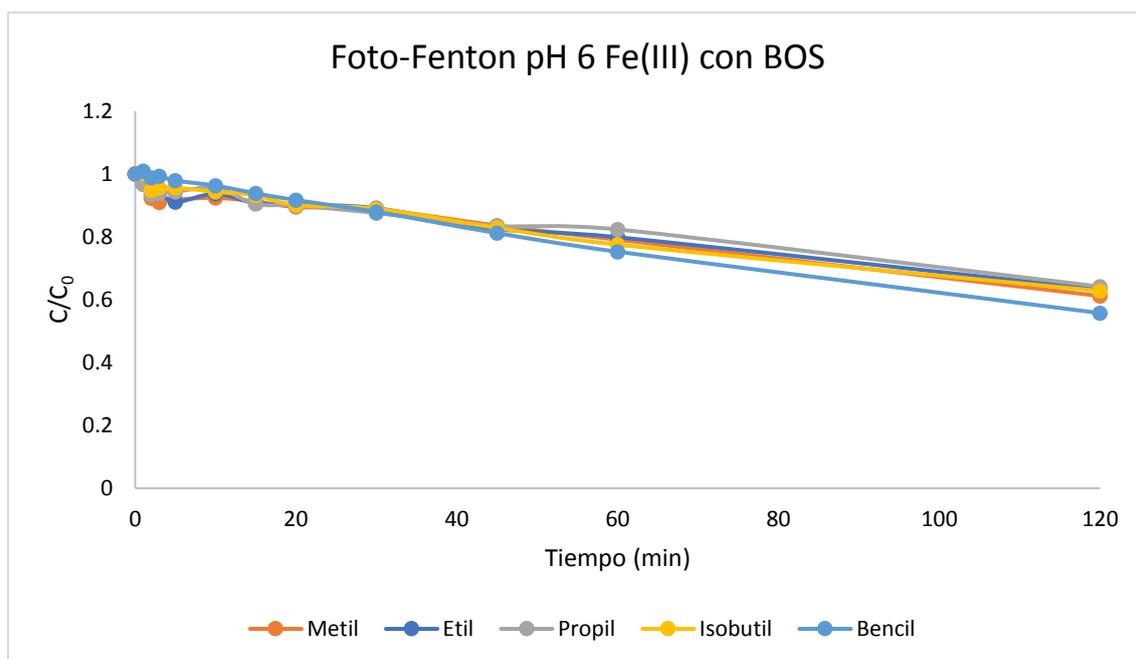


Figura 5.46: Cinética de degradación de los parabenos con foto-Fenton a pH 6 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L y con adición de BOS

Se va a representar de nuevo los datos obtenidos en función del porcentaje de degradación de los parabenos a distintos tiempos.

Durante los 5 primeros minutos se observa en la Figura 5.47 cómo los parabenos han sufrido muy poca degradación. Por un lado, en el proceso Fenton, prácticamente no se han degradado los contaminantes. En cambio, hay una clara diferencia en el proceso foto-Fenton. En este proceso, sin la adición de sustancias húmicas el porcentaje de degradación es muy pequeño, sin embargo, con la adición de sustancias húmicas este porcentaje aumenta algo hasta alcanzar un valor del 6%.

Por otro lado, transcurridos 45 minutos de experimento, vemos en la Figura 5.47 cómo ha aumentado la degradación de los contaminantes presentes en la disolución. De nuevo el proceso Fenton muestra un porcentaje casi despreciable. En cambio, en lo que se refiere al proceso foto-Fenton sí que se observa una mejoría. Aplicando el tratamiento foto-Fenton sin ningún tipo de sustancias húmicas, se consigue un porcentaje de degradación del 13%, mientras que, con la utilización de sustancias húmicas, se ha conseguido aumentar este porcentaje de degradación hasta el valor de 17%.

Lo cual demuestra que, la utilización de sustancias húmicas a pH más cercanos a la neutralidad mejora el proceso.

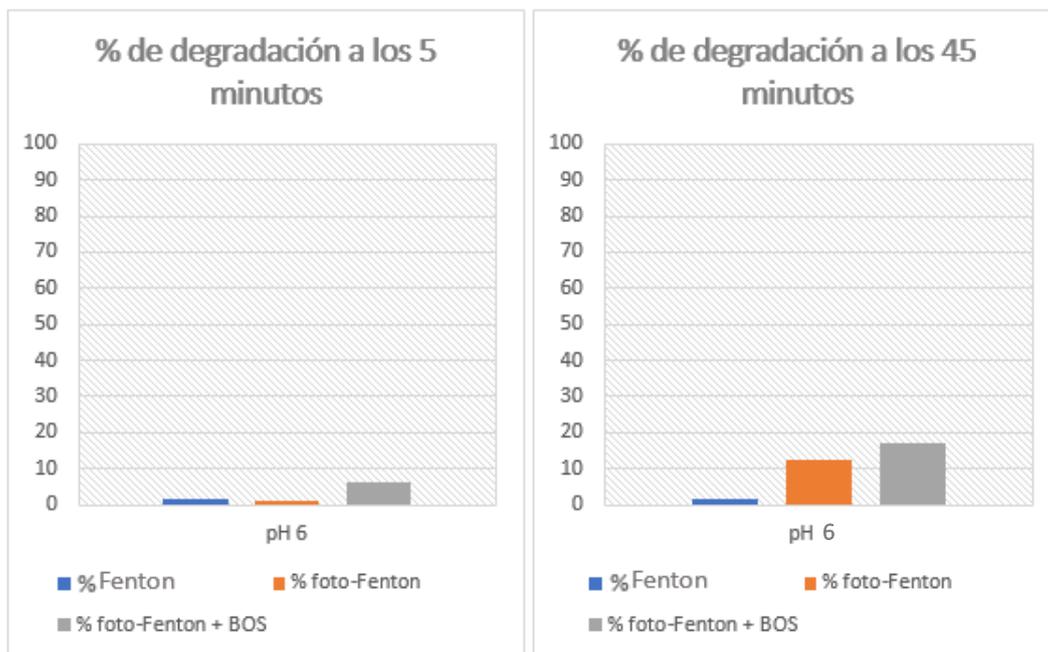


Figura 5.47: Porcentaje de degradación a pH 6 con sales de Fe(III) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

#### 5.4.3.1 Constantes cinéticas

En la Tabla 5.11, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas tanto del experimento foto-Fenton con y sin sustancias húmicas.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Foto-Fenton sin BOS	0.0035	0.0034	0.0031	0.0032	0.0027
Foto-Fenton con BOS	0.0041	0.0039	0.0038	0.004	0.0048

Tabla 5.11: Valores de las constantes cinéticas tanto del proceso foto-Fenton con y sin BOS a pH 6 con Fe(III) como catalizador.

Seguidamente, en la Figura 5.48 se pueden observar las rectas de las cinéticas de orden 1 de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton sin BOS. Como se aprecia, el metilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0035$ ). Por otro lado, el bencilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.0027$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.229, lo que supone un 22.9% de diferencia entre ambas cinéticas.

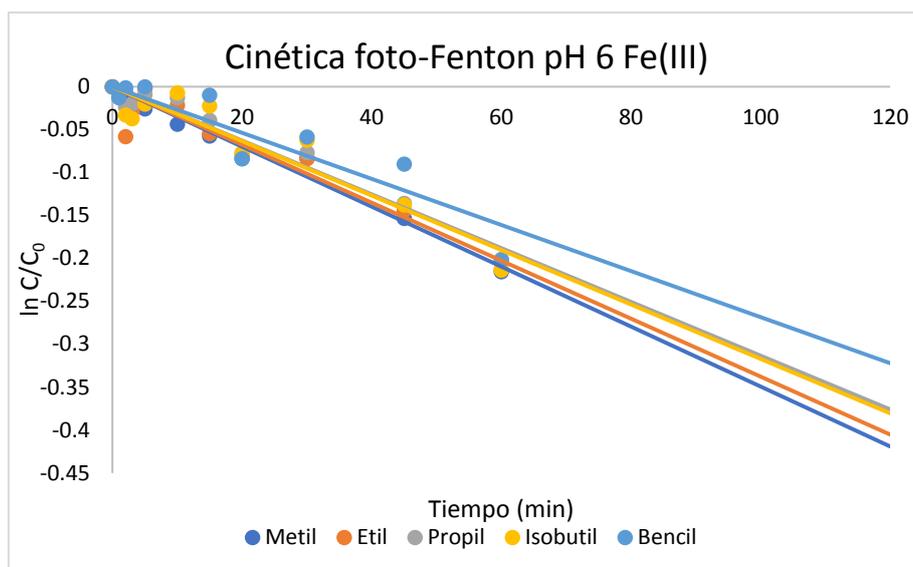


Figura 5.48: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 6 con Fe(III) como catalizador.

Por otro lado, en la Figura 5.49 se representa las rectas de las cinéticas de orden 1 de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton con BOS. De nuevo se aprecia que el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0048$ ) y que el propilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética coincide y es la más pequeña de todas ( $k=0.0038$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.208, lo que supone un 20.8% de diferencia entre ambas cinéticas.

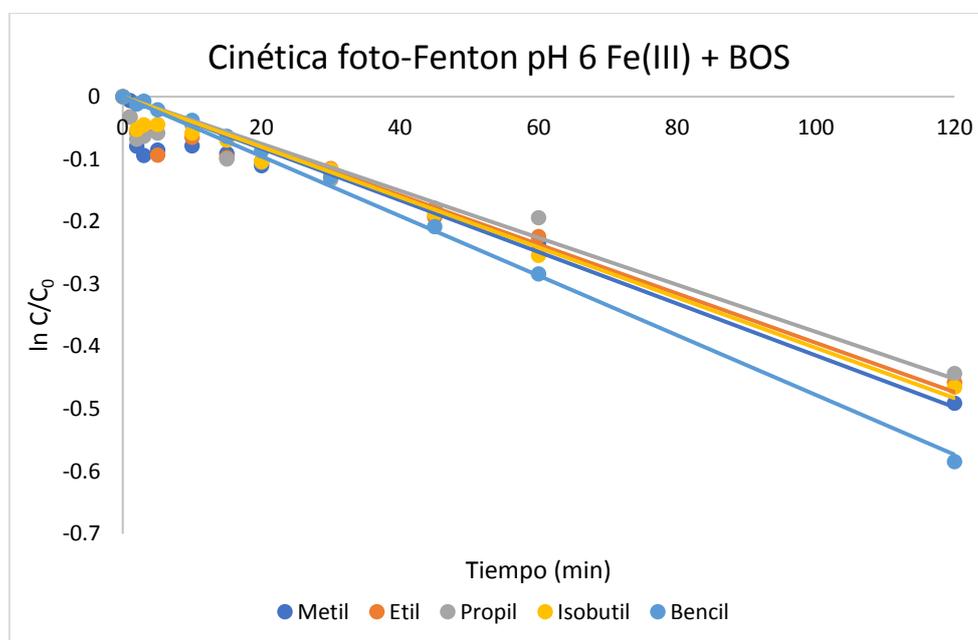


Figura 5.49: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 6 con Fe(III) como catalizador con adición de BOS.

Para hacer una comparativa de todas las condiciones experimentales realizadas, a continuación, se representa en gráficos de barras los valores de las constantes cinéticas de cada uno de los experimentos, Figura 5.50.

Se puede apreciar cómo, al adicionar las sustancias húmicas, las constantes cinéticas son más elevadas en todos los parabenos y, por lo tanto, esto nos indica que el proceso de eliminación de cada uno de los contaminantes es más rápido. Esto se debe a que las sustancias húmicas, por una parte, mejoran la solubilidad de los parabenos en agua y por otra, acomplejan el hierro evitando que se formen óxidos e hidróxidos de hierro que precipitan y se pierde su papel fotocatalítico.

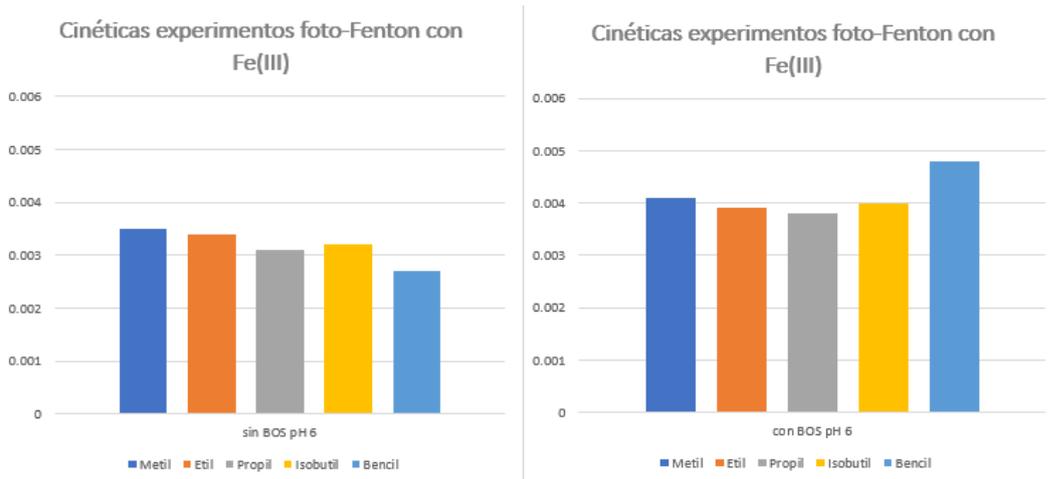


Figura 5.50: Constantes cinéticas del experimento foto-Fenton a pH 6 con Fe(III) con y sin BOS.

## 5.5 Planta piloto tipo CPC

Con objeto de tener datos más cercanos a la aplicación real de estos tratamientos, y poder utilizarlos para dimensionar una planta de tratamiento de aguas con estas sustancias como principales contaminantes, se realizaron dos experimentos en planta piloto con distintas condiciones. En la primera de ellas se realizó el tratamiento foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III), y en la segunda, se realizó de nuevo el tratamiento foto-Fenton, pero en este caso a pH 5 con sustancias húmicas y Fe(III) como catalizador.

En el primer experimento nos basamos en la eficiencia, ya que con pH 2.8 estamos trabajando en las condiciones óptimas del proceso y, por ello, la eliminación de los contaminantes debería ser mucho más rápida.

Por otro lado, en el segundo experimento nos basamos en el ahorro de productos químicos. Trabajando a pH 5 evitamos tener que modificar en gran medida el pH de las aguas a tratar. En cambio, a pH 2.8 hay que bajar el pH y, una vez acabado el proceso, hay que subir dicho pH para poder verter las aguas tratadas.

## 5.5.1 Medición en el UHPLC

### 5.5.1.1 Experimento pH 2.8 con Fe(III)

Tras realizar el tratamiento en la planta piloto durante 2 horas, se analizaron las muestras en el UHPLC a distintos tiempos: 0,1,2,3,5,10,15,20,30,45,60 y 120 minutos.

Cabe destacar que, dado que la radiación no es constante, no se debe representar la  $C/C_0$  respecto al tiempo porque el experimento no sería reproducible y no nos permitiría predecir el tiempo de tratamiento en cualquier condición atmosférica; para subsanar este problema, se debe emplear un valor de tiempo que normalice la radiación como es el  $t_{30W}$ . Aplicando la ecuación que nos define el  $t_{30W}$ , calculamos su valor y representamos la concentración relativa frente al  $t_{30W}$ .

En la Figura 5.51 se puede observar cómo los parabenos se han degradado rápidamente antes de los 10 minutos. Haciendo una ampliación a la curva de degradación en los 8 primeros minutos se puede observar claramente la cinética de degradación de los distintos parabenos.

En este caso, a los 5 minutos de experimento los parabenos se han degradado por completo, por lo que, ha sido un proceso de degradación bastante rápido, lo cual era de esperar pues el pH al cual se trabaja era el pH óptimo para el proceso foto-Fenton.

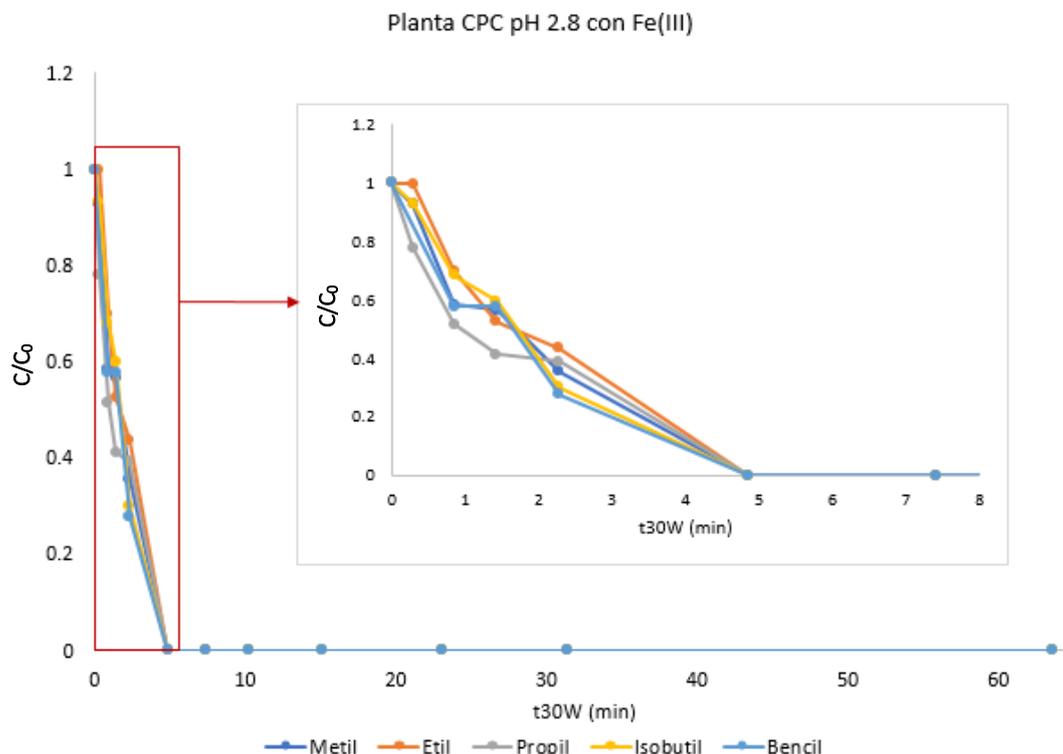


Figura 5.51: Degradación de los parabenos durante el tratamiento foto-Fenton en la planta piloto tipo CPC. Condiciones del experimento a pH 2.8 con sales de Fe(III), 5mg/L y  $H_2O_2$  en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

### 5.5.1.2 Experimento pH 5 con Fe(III) y BOS

Tras realizar el tratamiento en la planta piloto durante 1 hora, se analizaron las muestras en el UHPLC a distintos tiempos: 0,1,2,3,5,10,15,20,30,45,60 minutos.

De nuevo, como la radiación no es constante, debemos emplear un valor de tiempo que normalice la radiación como es el  $t_{30W}$ .

En la Figura 5.52 se puede observar cómo los parabenos se han degradado más lentamente que en el tratamiento anterior. En este caso, entre los 20 y 25 minutos se han eliminado todos los parabenos por completo.

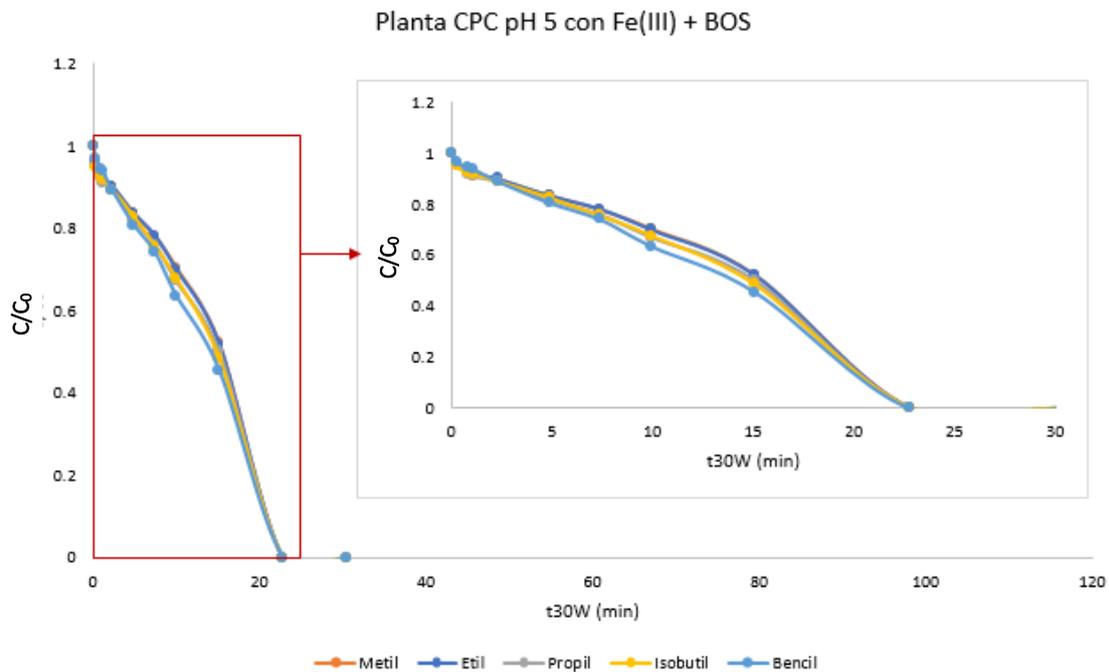


Figura 5.52: Degradación de los parabenos durante el tratamiento foto-Fenton en la planta piloto tipo CPC. Condiciones del experimento a pH 5 con sales de Fe(III), 5mg/L y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L más la adición de sustancias húmicas.

## 5.5.2 Constantes cinéticas

### 5.5.2.1 Experimento pH 2.8 con Fe(III)

En la Tabla 5.12, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas de los parabenos del experimento realizado en la planta piloto.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Foto-Fenton pH 2.8 Fe(III)	0.4541	0.3876	0.6691	0.4757	0.5181

Tabla 5.12: Valores de las constantes cinéticas del proceso foto-Fenton en planta piloto a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador.

Seguidamente, en la Figura 5.53 se pueden observar las constantes cinéticas de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton sin BOS. Como se aprecia, el propilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.6691$ ). Por otro lado, el etilparabeno es el compuesto

que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.3876$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.421, lo que supone un 42.1% de diferencia entre ambas cinéticas.

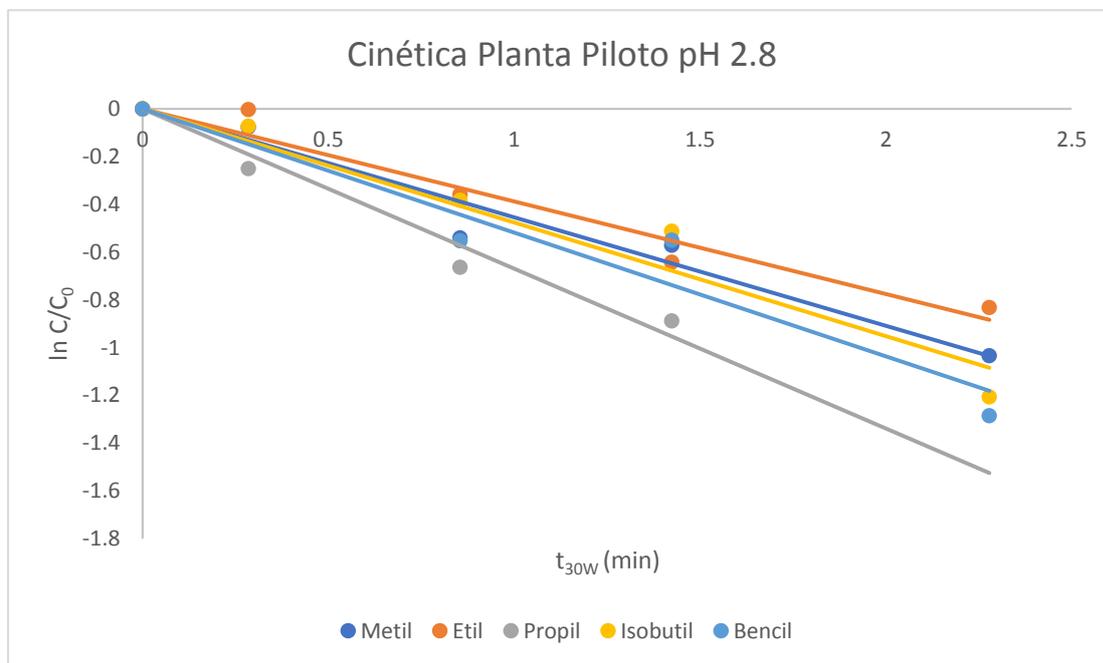


Figura 5.53: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 2.8 con Fe(III) como catalizador en planta piloto.

### 5.5.2.2 Experimento pH 5 con Fe(III) y BOS

En la Tabla 5.13, se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas del experimento realizado en la planta piloto.

Constantes cinéticas	Metil	Etil	Propil	Isobutil	Bencil
Foto-Fenton pH 5 Fe(III) + BOS	0.0397	0.0399	0.0432	0.0442	0.0484

Tabla 5.13: Valores de las constantes cinéticas del proceso foto-Fenton en planta piloto a pH 5 con Fe(III) como catalizador y adición de BOS.

Seguidamente, en la Figura 5.54 se pueden observar las rectas de las cinéticas de orden 1 de cada uno de los parabenos tras realizar el experimento foto-Fenton con BOS. Como se aprecia, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por ello tiene una constante cinética más elevada ( $k=0.0484$ ). Por otro lado, el metilparabeno es el compuesto que tarda más en degradarse y por ello, su constante cinética es la más pequeña de todas ( $k=0.0397$ ).

La diferencia entre el compuesto que se elimina más rápidamente y el que más tarda en eliminarse es del 0.179, lo que supone un 17.9% de diferencia entre ambas cinéticas.

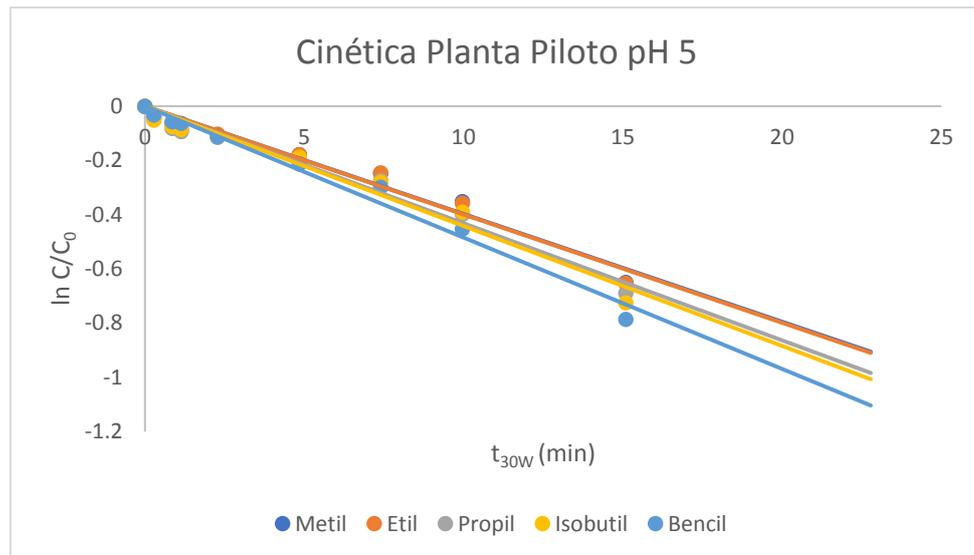


Figura 5.54: Rectas cinéticas de los parabenos mediante el proceso foto-Fenton a pH 5 con Fe(III) como catalizador y adición de BOS en planta piloto.

### 5.5.3 Medición por fluorimetría

Dado que, de los experimentos realizados en planta, nos vamos a basar en la planta a pH 2.8, ya que buscamos el mayor rendimiento, vamos a analizar las muestras obtenidas en este tratamiento por fluorimetría.

Tras realizar el tratamiento en la planta piloto durante 2 horas, se tomaron las mismas muestras que para el UHPLC y se analizaron mediante fluorimetría.

Con los datos obtenidos mediante el fluorímetro y los espectros de absorción de cada una de las muestras obtenidos mediante el espectrofotómetro, podemos obtener las matrices que se muestran en la Figura 5.55.

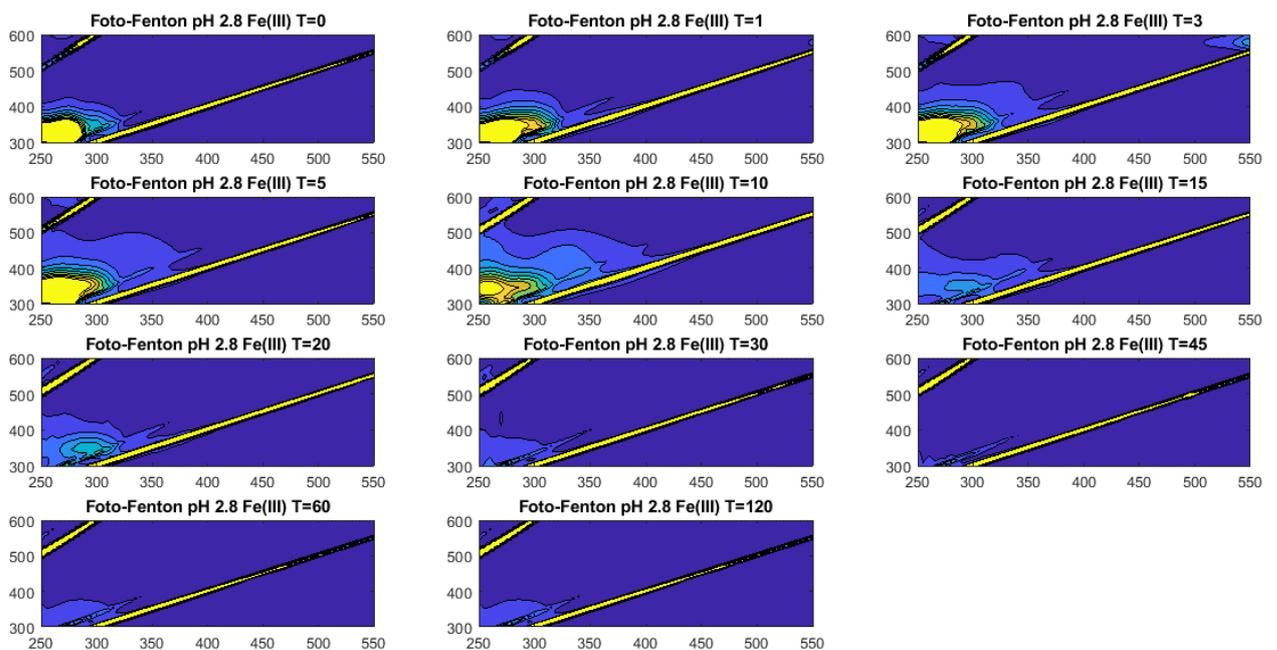


Figura 5.55: Resultados obtenidos por fluorimetría tras el tratamiento foto-Fenton realizado en planta piloto a pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L.

Si observamos los resultados podemos apreciar cómo, al iniciar el experimento la mancha tiene bastante intensidad debido a los parabenos presentes en la disolución.

A medida que vamos avanzando en el tiempo la mancha aumenta, esto puede ser debido a la formación de compuestos intermedios en la disolución. Pero se observa cómo, a partir de los 15 minutos la mancha comienza a desaparecer lo cual indica que, tanto los parabenos como sus intermedios formados van desapareciendo.

A los últimos tiempos tomados se puede apreciar como la mancha varía, pero esto puede ser debido a que está muy cerca de la línea de dispersión y por lo tanto el error es mayor. Pero a nivel general se puede determinar que, los contaminantes presentes en la disolución se han conseguido eliminar en gran medida.

#### **5.5.4 Medición del COT**

Tras la realización del experimento en la planta piloto, se tomaron muestras para poder analizarlas mediante el COT. En este caso, los tiempos fueron diferentes a los tomados para el UHPLC, ya que los tiempos que más interesan son los primeros minutos, pues el proceso de degradación cabía esperar que fuera bastante rápido. En este caso, los tiempos tomados fueron: ,1,2,3,5,7,10,30,60 y 120 minutos.

Como se ha podido observar en la Figura 5.51, a los 10 minutos ya no quedaba prácticamente ningún parabeno, pero observando los resultados obtenidos por el COT, Figura 5.56, se puede ver como a los 10 minutos todavía sigue quedando bastante carbono orgánico en disolución.

Esto nos indica que hay una cierta cantidad de compuestos intermedios que se han podido formar debido a reacciones secundarias que tienen lugar en la disolución. Estos compuestos mediante el UHPLC no se pueden detectar con gran claridad, pero, sin embargo, con el COT sí que se puede detectar su presencia.

Al transcurrir media hora de experimento, el COT ha disminuido significativamente hasta el valor de 4.507, por lo que, podemos concluir que, tras 30 minutos de experimento los contaminantes presentes en la disolución, tanto los parabenos como sus posibles radicales, se han eliminado en su mayoría.

En la Figura 5.56 se ha representado en tanto por uno, la eliminación del COT, por lo que, se puede observar como, a medida que el experimento ha ido avanzando el COT ha disminuido, como era de esperar. En los primeros minutos la cinética de eliminación ha sido bastante rápida y posteriormente, en tiempos más elevados, el COT se ha mantenido constante en valores muy bajos.

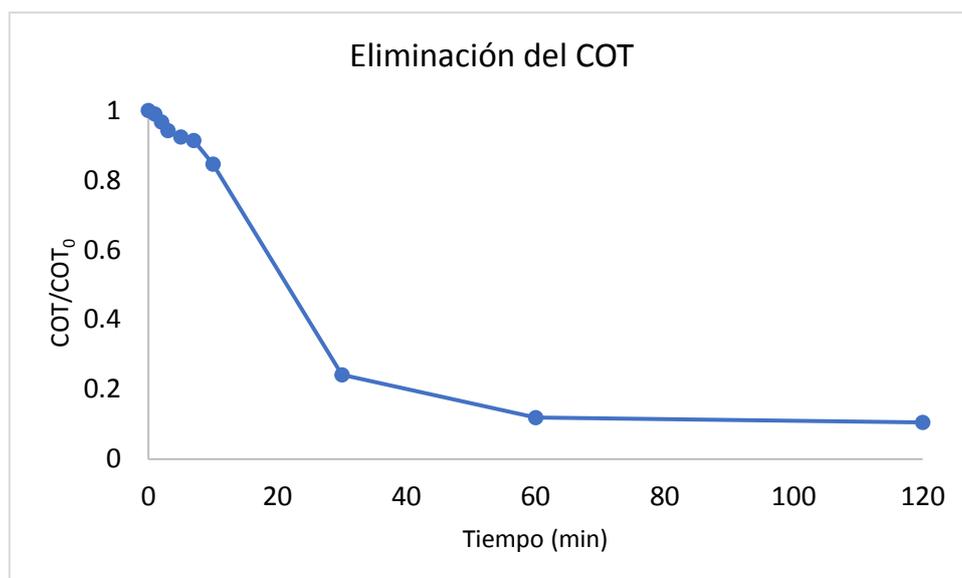


Figura 5.56: Cinética de eliminación del Carbono Orgánico Total (COT) tras el tratamiento foto-Fenton realizado en planta piloto a pH 2.8 con sales de Fe(II) (5mg/L) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica 0.65mg/L. (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eliminado para la eliminación del COT).

## 6 ESCALADO

### 6.1 Introducción al escalado

Como sabemos, en la industria química muchos de los procesos industriales se basan en escalar los resultados obtenidos de forma experimental en el laboratorio y/o planta piloto, a escala industrial.

El escalado se entiende como: “La instalación y operación de un equipo a escala de tamaño industrial, cuyo diseño y condiciones de operación se basan en parte en la experimentación y demostración a una menor escala” (Ruiz Colorado, 2009).

Cabe destacar que, un cambio de escala es bastante complicado debido a que depende de una gran cantidad de factores: ecuaciones, dimensionamiento de reactores, parámetros físicos y químicos o incluso, que los resultados obtenidos a nivel de laboratorio no se puedan extrapolar a nivel industrial.

Este apartado tiene como objetivo relacionar los resultados obtenidos mediante la planta piloto con los que podríamos obtener en una planta industrial. De esta forma, el presente trabajo cumple en mayor cantidad las competencias necesarias para el grado de Ingeniería Química.

### 6.2 Cálculos de escalado

Para realizar el escalado debemos tener en cuenta que, la realización del tratamiento depende de las condiciones climáticas y del mes de trabajo, pues la intensidad de la radiación solar varía en función del mes y la hora. Por este motivo debemos suponer un

número de horas útiles que trabajaría nuestra planta, en nuestro caso, vamos a suponer 6 horas útiles, de 10 a 16 h. Y, por otro lado, debemos suponer el volumen tratado, que en este caso será de 2500 L/día.

En la Tabla 6.1 se puede observar el volumen y el área irradiada de cada una de las plantas empleadas y, en este caso, se debe obtener mediante el escalado el área irradiada en la planta industrial para tratar las aguas residuales en un reactor discontinuo.

	Planta piloto pequeña	Planta piloto (módulos comerciales)	Planta industrial
Volumen tratado (L)	5	25	2500
Área irradiada (m <sup>2</sup> )	0.257	2.15	¿?

Tabla 6.1: Volumen y área irradiada de las diferentes plantas empleadas.

Para la realización del experimento se empleó la planta piloto pequeña (5 L), la cual posee las mismas características que la planta piloto de módulos comerciales (25 L). Por lo tanto, se puede extrapolar los resultados obtenidos de la planta pequeña a la planta comercial ya que tienen las mismas proporciones.

Tras realizar el ensayo en la planta piloto, se ha podido establecer que, para eliminar los contaminantes presentes en las aguas, tanto parabenos como sus posibles intermedios, se necesita un tiempo total de 30 minutos, expresados en  $t_{30W}$ . De esta forma, podemos establecer que, si para un lote de agua son necesarios 30 minutos, si se trabajan 6 horas (360 minutos) podremos tratar un número total de 12 lotes de agua al día. Teniendo en cuenta que se pueden tratar 12 lotes/día y que los módulos presentan una capacidad de 25 L, el volumen total de agua tratada será de 300 L/día.

Para poder transformar los datos obtenidos mediante la planta piloto a escala industrial se debe aplicar el principio de similitud o semejanza, ecuación (10), el cual se define como una relación lineal:

$$m' = k \cdot m \quad (10)$$

Donde:

$m'$  = Variable a escala industrial (gran escala).

$k$  = Factor de escala.

$m$  = Variable de planta piloto (pequeña escala).

Por lo que, suponiendo que la variable a escala industrial es 2500 L/día, y la variable de planta piloto es 300 L/día, se obtiene:

$$2500 \frac{L}{día} = k \cdot 300 \frac{L}{día} \rightarrow k = 8.33$$

De esta forma, sabiendo el factor de escalado, podemos obtener el área irradiada de la planta a nivel industrial multiplicando dicho factor por el área irradiada de la planta piloto (2.15 m<sup>2</sup>), obteniendo así un valor de **17.92 m<sup>2</sup>**. Por lo tanto, se necesitarán un total de **9 módulos** comerciales conectados en serie, para poder obtener la planta industrial deseada.

### 6.3 Planos

En la Figura 6.1 se muestran los planos hidráulicos de la planta industrial en vista en planta. Dichos planos proceden del manual de la planta piloto empleada, y han sido proporcionados por la tutora.

Por otro lado, en la Figura 6.2, se muestran los bornes de conexión del radiómetro en la planta piloto. Dicho plano, también ha sido proporcionado por la tutora.

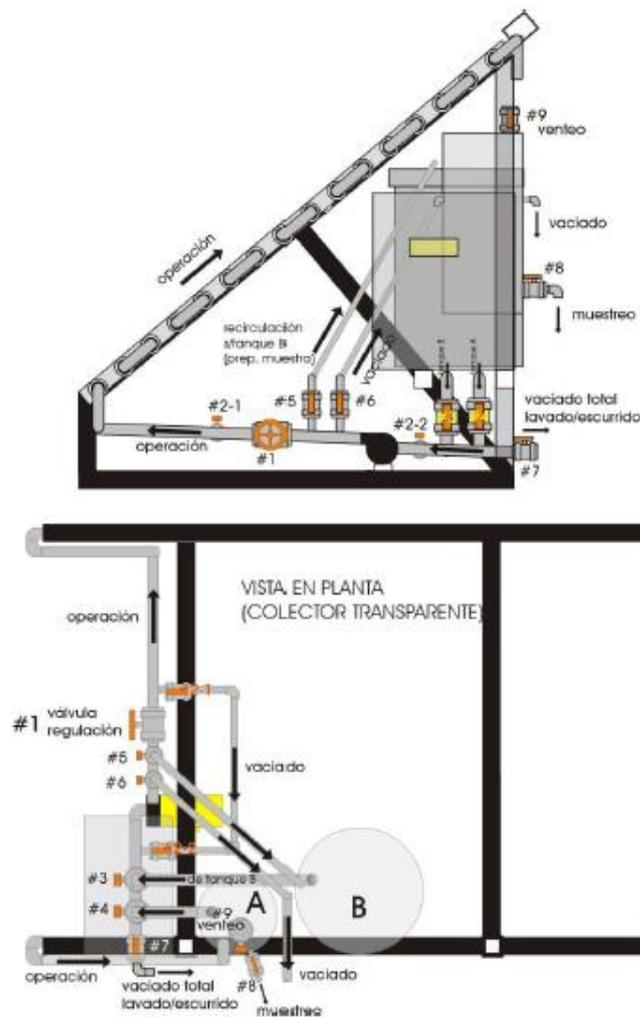


Figura 6.1: Planos hidráulicos de la planta.

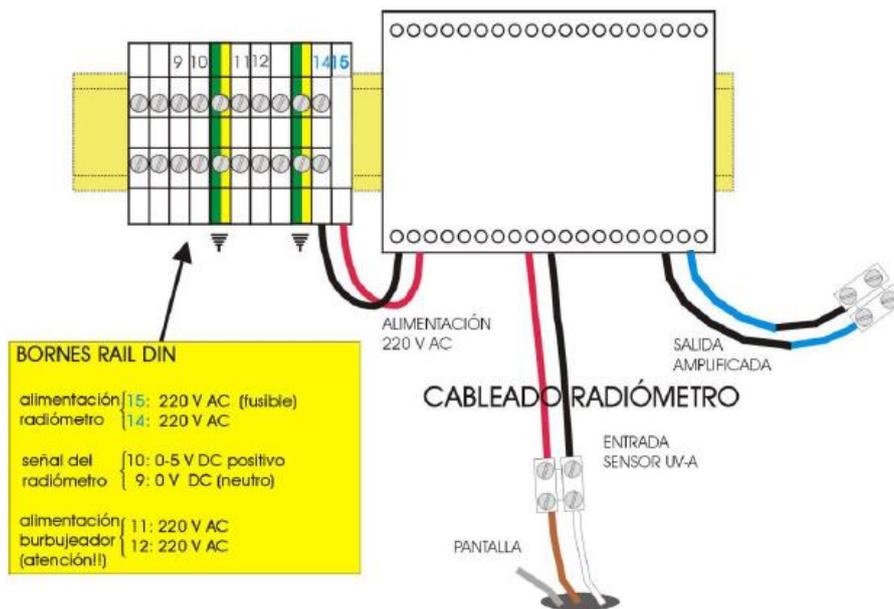


Figura 6.2: Bornes rail del radiómetro.

## 7 ESTUDIO ECONÓMICO Y PRESUPUESTO

Para poder aproximar el coste que supone la planta empleada a nivel industrial debemos conocer el valor de una planta con colectores tipo CPC para realizar el tratamiento foto-Fenton. Mediante la experiencia del grupo de investigación de la Plataforma Solar de Almería (PSA) se determinó que el coste de una planta de este tipo es de 1000 €/m<sup>2</sup>, teniendo en cuenta el coste de las bombas, tuberías y accesorios. (Cabrera Reina, 2013).

### 7.1 Gasto de inversión

El gasto de inversión se calcula mediante la ecuación (11), para calcularlo es necesario conocer la vida útil de la planta. La planta industrial se estima que tiene una vida útil de 20 años.

$$G_I = \frac{S_p \cdot C_p}{V_u} \quad (11)$$

Donde:

- $S_p$ : Superficie que ocupa la planta industrial (m<sup>2</sup>)
- $C_p$ : Coste de la planta industrial (€/m<sup>2</sup>)
- $V_u$ : Vida útil de la planta industrial (años)

Por lo que, aplicando la fórmula anterior, sabiendo que la superficie que ocupa es de 17.92 m<sup>2</sup>, el coste de la planta es de 1000 €/m<sup>2</sup> y que la vida útil es de aproximadamente 20 años, el gasto de inversión es de **896 €/año**.

## 7.2 Gastos fijos

Los gastos fijos son aquellos gastos que se deben cubrir cada cierto periodo de tiempo. Este gasto es periódico y no varía su cantidad ya que no depende de ningún factor externo (ventas, producción, etc).

### 7.2.1 Gastos de personal

El Boletín Oficial del Estado (BOE), Núm. 54, Sec. III, Pág. 20917, publicado el lunes 4 de marzo de 2019 muestra las tablas salariales del año 2018 del Convenio colectivo del personal laboral del Consejo de Administración del Patrimonio Nacional. (*Adjunto en Anexos*).

Teniendo en cuenta que, la única labor sería la carga y descarga de la planta industrial, solo será necesario contratar a un operario, en este caso, un técnico de laboratorio. El técnico de laboratorio contratado únicamente debe estar en el inicio y final de cada lote de agua tratado, lo cual hace que las horas de trabajo referentes a la planta disminuyan considerablemente. Si únicamente consideramos el coste directo de la planta, las horas necesarias para el tratamiento de los 2500 L/días son de aproximadamente 1 hora al día (5 minutos para la carga y descarga de un lote de agua y habiendo 12 lotes en un día, un total de 1 hora). Si la jornada laboral completa son de 8 horas, el resto de las horas se emplearían en otro ámbito, no en la planta industrial.

A continuación, en la Tabla 7.1 se muestra la cuantía mensual de un técnico de laboratorio trabajando 8 horas al día. Se va a calcular el salario por hora, para ver cuánto gasto supone la contratación de un técnico para la planta.

Especialidad	Cuantía mensual	Cuantía anual	Jornada laboral	Salario por hora
Técnico/a de laboratorio	1.339,84 €	16.078,08 €	1 h/día	8.37 €/hora

Tabla 7.1: Tabla salarial de un técnico/a de laboratorio.

### 7.2.2 Gastos de amortización

La amortización es la depreciación a lo largo del tiempo del valor de un bien que ha sido adquirido. Para calcular los gastos de amortización hacemos uso de la ecuación (12)

$$G_A = \frac{G_I}{V_T} \quad (12)$$

Donde:

- $G_I$ : Gasto de inversión (€/año)
- $V_T$ : Volumen de agua tratado anualmente ( $m^3/año$ )

El número de días que la planta estará en funcionamiento se rige por el calendario Laboral de 2019 establecido por la Dirección General de Empleo y publicado en el BOE. En él se

establecen los días inhábiles en el ámbito de la Administración General del Estado de 2019 (*Adjunto en Anexos*). Rigiéndonos por este calendario, el número de días hábiles laborables es de 249.

Dado que el volumen tratado es de 2500 L/día, si lo pasamos a años teniendo en cuenta los días laborables, equivale a 622.5 m<sup>3</sup>/año. De esta forma, si calculamos el gasto de amortización da un total de **1.45 €/m<sup>3</sup>**

### 7.2.3 Gastos de mantenimiento

Según el diccionario económico, los gastos de mantenimiento son: “Aquellos en que incurra la empresa como consecuencia de los servicios externos y trabajos internos que resultan necesarios para conservar en perfecto estado de uso y presentación de las instalaciones y elementos utilizados en el ejercicio de la actividad”.

Dentro de estos gastos no se reflejan los gastos producidos por una reparación o sustitución del equipo empleado debido a un defecto de fábrica, pues estos están cubiertos por la garantía que ofrecen las empresas proveedoras de dichos equipos.

Los gastos de mantenimiento se corresponden aproximadamente al 2% de los gastos de amortización, se muestra en la Tabla 7.2.

	€/m <sup>3</sup>	€/año
<b>Gastos de amortización</b>	1.23	902.63
<b>Gastos de mantenimiento</b>	0.029	18.05

Tabla 7.2: Gastos de amortización y mantenimiento de la planta industrial.

## 7.3 Gastos variables

Los gastos variables son aquellos que están directamente relacionados con el volumen de producción, por lo que, si aumentan la cantidad de unidades producidas, por consecuencia, aumentaran los gastos.

### 7.3.1 Gastos energéticos

Los gastos energéticos son aquellos gastos de consumo de energía eléctrica que genera la planta industrial. Para poder calcularlo debemos aplicar la ecuación (13).

$$G_E = \frac{P_E \cdot W \cdot D \cdot t_W}{V_T} \quad (13)$$

Donde:

- $P_E$ : Coste de la potencia empleada (€/kW·h)
- $W$ : Potencia de la planta (kW)
- $D$ : Días hábiles de trabajo al año (249 días)
- $t_W$ : Horas trabajadas al día (8 h/día)
- $V_t$ : Volumen de agua tratado anualmente (m<sup>3</sup>/año)

Para poder conocer el coste de la potencia empleada nos basamos en las tarifas de luz de la Empresa Nacional de Electricidad Sociedad Anónima (ENDESA). El precio de la energía es de 0.119893 €/kW·h. Y, la potencia de la planta industrial es de 1.4 kW.

Por lo tanto, aplicando la fórmula, obtenemos un valor de gastos energéticos de **0.54 €/m<sup>3</sup>** y al año, hace un total de **334.36 €/año**.

### 7.3.2 Gastos de productos químicos empleados

Otro gasto muy importante es el de los productos químicos necesarios para poder llevar a cabo el proceso foto-Fenton en la planta industrial. Para ello, debemos considerar el volumen total de la planta y calcular las cantidades necesarias para llevar a cabo el proceso.

Dado que el volumen total de la planta son 2500 L/día, si calculamos las cantidades necesarias al día, obtenemos que, se necesitarán 0.81 L/día de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% y 60.45 g/día de Fe(III). Además, se necesita disponer del ácido sulfúrico e hidróxido de sodio necesario para poder ajustar el pH de la disolución.

Haciendo uso de la base de datos de productos químicos industriales de la empresa Vadequímica y Quimipur, obtenemos los siguientes datos:

- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) al 50% - 25L → 24.30€
- Sosa cáustica sólida o Hidróxido de sodio (NaOH) - 1kg → 4.01€
- Agua oxigenada o Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30% - 25L → 29.69€
- Cloruro férrico FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O -1kg → 0.70€

Por lo tanto, el coste total en productos químicos asciende a **3.421,46 €/año**

## 7.4 Gastos de operación

Los gastos de operación son aquellos que se refieren al dinero desembolsado por la empresa al llevar a cabo sus actividades, entre ellos: los salarios, alquiler de locales, compra de suministros, etc. Para poder calcular dichos gastos hacemos uso de la ecuación (14).

$$G_O = G_P + 0.02 \cdot G_A + G_Q + G_E \quad (14)$$

Donde:

- $G_P$ : Gastos de personal contratado  $\rightarrow 2.084,13 \text{ €/año}$
- $G_A$ : Gastos de amortización  $\rightarrow 902.63 \text{ €/año}$ .
- $G_Q$ : Gastos en productos químicos empleados  $\rightarrow 3.421,46 \text{ €/año}$
- $G_E$ : Gasto energético  $\rightarrow 334,36 \text{ €/año}$ .

Con todos estos gastos, se obtiene un total de gastos de operación de **5.858 €**

## 7.5 Gastos totales

Los gastos totales son el resultado de la suma de los gastos de inversión más los gastos de operación. Por lo que, hacemos uso de la ecuación (15).

$$G_T = G_I + G_O \quad (15)$$

Por lo tanto, el valor de los gastos totales de la empresa asciende a **6.754 €**

## 8 CANON DE SANEAMIENTO. AHORRO

### 8.1 Definición

El Canon de Saneamiento según la Entitat de Sanejament D'Aigües (EPSAR) es "tributo de la Generalitat, establecido mediante la Ley 2/1992, de 26 de marzo, de Saneamiento de las Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana, que se exige desde 1993".

Este es un impuesto cuya finalidad es conservar el medio ambiente y con su recaudación se financian gastos de gestión, evacuación, tratamiento y depuración de las aguas residuales.

### 8.2 Tarifas del Canon 2019

Según la EPSAR junto con la Comunitat Valenciana, las tarifas del Canon de 2019 en lo que se refiere a usos industriales, tienen una cuota de consumo de  $0.57 \text{ €/m}^3$ .

En función del calibre del contador se aplicará una cuota de servicio, las cuales se muestran en la Tabla 8.1.

<b>CALIBRE DEL CONTADOR</b>	<b>CUOTA DE SERVICIO (€/año)</b>
<b>Hasta 13 mm.</b>	116,39
<b>Hasta 15 mm.</b>	174,48
<b>Hasta 20 mm.</b>	290,65
<b>Hasta 25 mm.</b>	407,05
<b>Hasta 30 mm.</b>	581,67
<b>Hasta 40 mm.</b>	1.163,34
<b>Hasta 50 mm.</b>	1.745,02
<b>Hasta 65 mm.</b>	2.326,47
<b>Hasta 80 mm.</b>	2.908,34
<b>Más de 80 mm.</b>	4.071,50

Tabla 8.1: Cuota de servicio en función del calibre del contador.

Para el cálculo de la cuota de servicio se utiliza la siguiente equivalencia (Tabla 8.2) entre el calibre del contador y el consumo de agua:

<b>Calibre del contador</b> <b>Metros cúbicos / año</b>
Hasta 5.000: 13
De 5.001 a 7.500: 15
De 7.501 a 12.500: 20
De 12.501 a 17.500: 25
De 17.501 a 25.000: 30
De 25.001 a 50.000: 40
De 50.001 a 75.000: 50
De 75.001 a 100.000: 65
De 100.001 a 125.000: 80
Más de 125.000: Mayor de 80

Tabla 8.2: Tabla de equivalencia.

En nuestro caso, sería necesario un calibre de 13 mm, puesto que se tratan 2500 L/día, lo cual hace 622,5 m<sup>3</sup>/año.

### 8.3 Canon de control de vertidos

De acuerdo con el artículo 113.1 de la Ley de Aguas: “Los vertidos al dominio público hidráulico estarán gravados con una tasa destinada al estudio, control, protección y mejora del medio receptor de cada cuenca hidrográfica, que se denominará canon de control de vertidos”.

Para poder calcular el importe de dicho canon se debe tener en cuenta el volumen de vertido autorizado y el precio unitario de este. Dicho precio se calcula mediante un coeficiente de mayoración (el cual no puede superar el 4) o minoración que se establece en el Anexo IV del Real Decreto 849/1996. Según la Ley 22/2013 de Presupuestos Generales del Estado, el precio para las aguas residuales industriales es de 0.04207€/m<sup>3</sup>.

Para el cálculo del Canon de control de vertidos aplicamos la ecuación (16).

$$Canon = (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3) \cdot Cuota\ unitaria \quad (16)$$

#### 8.3.1 Cálculo del Canon con tratamiento adecuado

Para poder obtener el valor de cada uno de los coeficientes, se debe seguir las indicaciones establecidas por la Confederación Hidrográfica suponiendo un tratamiento adecuado:

1. Naturaleza del vertido.
  - Agua residual industrial.
2. Características del vertido.
  - Industrial clase II (pues se trata de compuestos químicos, pertenecientes al grupo 2) = 1,09.
3. Grado de contaminación del vertido.
  - Industrial con tratamiento adecuado = 0,5.
4. Calidad ambiental del medio receptor.
  - Vertido en zona de categoría III = 1.

Por lo tanto, el canon total con tratamiento adecuado sería de **0.310 €/m<sup>3</sup>**.

#### 8.3.2 Cálculo del Canon con tratamiento adecuado

Para poder obtener el valor de cada uno de los coeficientes, se debe seguir las indicaciones establecidas por la Confederación Hidrográfica suponiendo un tratamiento adecuado:

1. Naturaleza del vertido.
  - Agua residual industrial.
2. Características del vertido.
  - Industrial clase II (pues se trata de compuestos químicos, pertenecientes al grupo 2) = 1,09.

3. Grado de contaminación del vertido.
  - Industrial sin tratamiento adecuado = 2,5.
4. Calidad ambiental del medio receptor.
  - Vertido en zona de categoría III = 1.

Por lo tanto, el canon total con tratamiento adecuado sería de **1.553 €/m<sup>3</sup>**.

#### **8.4 Ahorro con la realización del tratamiento adecuado**

Tras los cálculos anteriormente realizados podemos comparar el ahorro que obtiene las empresas al tratar adecuadamente sus aguas residuales:

$$\text{Ahorro} = \text{Canon trat. no adecuado} - \text{Canon trat. adecuado} =$$

$$1.553 - 0.310 = \mathbf{1.243 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}}$$

Teniendo en cuenta que, la cantidad de agua tratada al año es de 622.5 m<sup>3</sup>, el ahorro que supone anualmente el tratar adecuadamente las aguas es de **773.77 €/año**.

### **9 RENTABILIDAD**

La rentabilidad es la relación entre los beneficios de una operación y la inversión que se ha hecho en ella. Al tratarse de rendimiento financiero se expresa en porcentaje según la ecuación (17).

$$\text{Rentabilidad} = \frac{\text{Ahorro}}{\text{Gasto de inversión}} \cdot 100 \quad (17)$$

Sabiendo que el ahorro es de 773.77 €/año y que el gasto de inversión realizado es de 6.754 €/año, la rentabilidad del proceso sería del **11.46%**

## 10 CONCLUSIONES

Tras todos los resultados obtenidos, se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- Los parabenos no son capaces de fotolizarse, es decir, no se degradan por sí solos mediante la radiación solar, lo cual se ha podido comprobar mediante la fotólisis a distintas condiciones de pH.
- La fotocatalisis heterogénea con el del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como catalizador consigue eliminar los parabenos de la disolución, pero es menos eficiente que la fotocatalisis homogénea con el tratamiento foto-Fenton.
- La cinética de degradación de los parabenos no aumenta indefinidamente con la concentración del catalizador, sino que existe una cantidad óptima de  $\text{TiO}_2$  para el proceso fotocatalítico, a partir de la cual, la dispersión de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión provocan una disminución del rendimiento del proceso.
- En lo que respecta a la fotocatalisis homogénea, el tratamiento foto-Fenton es más efectivo que el tratamiento Fenton, pues la radiación UV-vis acelera el proceso. Este efecto se debe a la foto-reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , el cual puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y así generar radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ).
- En el proceso foto-Fenton las condiciones de operación influyen en gran medida en la cinética de degradación de los compuestos:
  - El catalizador empleado influye en el tratamiento de forma considerable. Con el  $\text{Fe}^{2+}$  la cinética de degradación es superior a la del  $\text{Fe}^{3+}$ . Pero a nivel industrial se emplea el  $\text{Fe}^{3+}$  ya que este reactivo básico es más barato, se utiliza como coagulante en muchas plantas de tratamiento de aguas y, además, el  $\text{Fe}^{2+}$  tiende a oxidarse a  $\text{Fe}^{3+}$ .
  - El pH de la disolución influye en gran medida. Como se ha comentado, el pH óptimo para el proceso foto-Fenton es 2.8, y cuanto más cercano se encuentre el pH de este valor, mejores son los resultados obtenidos.
- Las sustancias tipo húmicas (BOS) permiten trabajar en condiciones más cercanas a la neutralidad ya que, por una parte tienen un efecto tensioactivo que favorece la disolución de los contaminantes y, por otra, tienden a estabilizar el hierro en disolución, formando complejos que evita su precipitación como óxidos e hidróxidos.
- A nivel industrial es inviable tener que bajar el pH de la disolución a 2.8 para poder aplicar el tratamiento en condiciones óptimas y posteriormente, subir de nuevo el pH, ya que las aguas residuales no se pueden verter a un pH tan ácido. Por este motivo, las sustancias húmicas son muy útiles ya que nos permiten trabajar a pH más elevados, como pH 5 sin necesidad de tener que gastar reactivos para subir y bajar el pH de la disolución.
- Los catalizadores empleados, en las concentraciones utilizadas, no tienen repercusión tóxica sobre el medio ambiente.

- Las matrices de fluorescencia son una buena técnica analítica complementaria al análisis de carbono en disolución y a la cromatografía líquida para realizar un seguimiento del proceso.

En lo que concierne al ahorro tras la aplicación del Canon de Saneamiento podemos concluir que el ahorro anual es de 773.77 €/año, lo cual supone un ahorro considerable, pero, además, cabe considerar otros factores tales como:

- Con el cumplimiento del Canon de Saneamiento se evitan sanciones por inspecciones a las empresas tras el vertido al mar de sus aguas residuales contaminadas.
- La empresa podría adquirir muy buena imagen con el cumplimiento del Canon de Saneamiento, ya que se situaría como una empresa sostenible con el medio ambiente al no verter sustancias contaminantes.

Por otro lado, haciendo referencia a la rentabilidad del proceso, podemos concluir:

- Al ser un proceso de depuración, este no es rentable, pero debemos tener en cuenta la sostenibilidad ambiental, pues la no depuración de las aguas puede afectar a la salud y al medio ambiente provocando modificaciones en las aguas y en su ecosistema.

## BIBLIOGRAFÍA

- **PubChem** <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Reglamento (UE) N° 1004/2014 de la comisión de 18 de septiembre de 2014 por el que se modifica el anexo V del Reglamento (CE) n°1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.
- **Universidad Autónoma de Madrid. Espectrometría de Fluorescencia.**  
[https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242669072840/UAM\\_Laboratorio\\_FA/laboratorio/Espectrometria\\_de\\_Fluorescencia.htm](https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242669072840/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Espectrometria_de_Fluorescencia.htm)
- **PerkinElmer. Flexar UHPLC.**  
<http://www.perkinelmer.com/es/product/flexar-fx-20-uhplc-dual-binary-pump-n2910535>
- **Calculadora estequiométrica online.**  
<http://www.endmemo.com/chem/balancer.php>
- **Abet technologies, Function Focused Innovation. Sun 2000 Solar Simulators.**  
<http://abet-technologies.com/wp-content/uploads/Sun-2000-Solar-Simulators-2015.pdf>
- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S., y Leal, T. *Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del Arte. Parte 2.* 29 de diciembre, 2014.
- Portela, G. *Concentrador Cilindro Parabólico.* Universidad Carlos III de Madrid. Mayo 2018.
- Rivas, Y. *Aplicación de proceso foto-Fenton en aguas con parabenos. Análisis de fotodegradación y fotodetoxicación* (2018). Trabajo final de Grado de Ingeniería Química. Tutora: Ana María Amat Payá.
- Orozco-Cerros, S.L., Barrera-Andrade, J.M., Valverde-Aguilar, G., García-Macedo, J.A., Ríos-Enríquez, M.A., Durán-de-Bazúa, M.C. *Homogeneous and heterogeneous photocatalytic decoloration of an azo dye, employing iron doped titanium dioxide supported on silica (Fe/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) as catalyst.* Tecbol. Ciencia Ed. (IMIQ) 25(2): 113-121, 2010.
- Molins, D. *Productos de cuidado personal en el medio ambiente: presencia, destino y efectos.* Tesis de la Universitat Politècnica de Catalunya (2017). Directores: Dra. M. Silvia Díaz y Dr. Damià Barceló.
- Muñoz, MJ. *Eliminación de contaminantes parabenos en agua mediante procesos físicos, químicos y electroquímicos.* Tesis doctoral del departamento de Ingeniería química y química física de la Universidad de Extremadura (2015). Directores: Teresa González y Joaquín Ramón Domínguez.
- Dr. Robert E.Pettit. *Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: Their importance in soil fertility and plant health.* Emeritus Associate Professor Texas A&M University (2012)

- *Importancia de la medición del carbono orgánico total.* Aplicación: Análisis para agua potable. HACH
- A. Ruiz Colorado. *Factores de escala para la producción biotecnológica de etanol carburante.* Tesis de Doctorado en Ingeniería en la Universidad nacional de Colombia (2009). Director: Dr. Hernán D. Álvarez.
- A. Cabrera Reina. *Combinación de Fotocatálisis Solar con Biorreactores de Membrana para el Tratamiento de Aguas Tóxicas. Modelado del Proceso Foto-Fenton como Herramienta de Diseño y Optimización.* Tesis doctoral del departamento de Ingeniería de la Universidad de Almería en colaboración con la Plataforma Solar de Almería (2013).
- **Boletín Oficial del Estado (BOE) n°54. lunes 4 de marzo de 2019 Sec. III. Pág. 20917.**  
<https://www.boe.es/boe/dias/2019/03/04/pdfs/BOE-A-2019-3098.pdf>
- **Calendario Laboral 2019 de la Comunitat Valenciana. Gobierno de España.**  
[https://administracion.gob.es/pag\\_Home/dam/jcr:48c70b21-d70e-41a7-bd14-74875a6ff2c3/Calendario\\_CompletoBotones\\_2019.pdf](https://administracion.gob.es/pag_Home/dam/jcr:48c70b21-d70e-41a7-bd14-74875a6ff2c3/Calendario_CompletoBotones_2019.pdf)
- Diccionario Económico. © Unidad Editorial Información Económica S.L.
- A. Ruiz Colorado. *Factores de escala para la producción biotecnológica de etanol carburante.* Tesis de Doctorado en Ingeniería en la Universidad nacional de Colombia (2009). Director: Dr. Hernán D. Álvarez.
- B. Caram, S. García-Ballesteros, L. Santos-Juanes, A. Arques, F.S. García-Einschlag. *Humic like substances for the treatment of scarcely soluble pollutants by mild photo-Fenton process.* *Chemosphere* 198: 139-146, 2018.
- **Endesa. Tarifas de Luz.**  
<https://www.endesaclientes.com/catalogo/luz.html>
- Manual planta de fotocátalisis solar Solardetox Acadus-2001.
- **Empresa VadeQuímica / Empresa Quimipur**  
[www.vadequímica.com](http://www.vadequímica.com) / <http://quimipur.com>
- **Tarifa Canon de Saneamiento 2019 (EPSAR)**  
<http://www.epsar.gva.es/sanejament/docs/156.pdf>
- **Canon de Control de Vertidos**  
<https://www.chj.es/es-es/ciudadano/tasasycanones/Paginas/CanondeControldeVertidos.aspx>

## CONGRESO

El presente Trabajo Final de Grado fue llevado al congreso realizado en Slovenia (2019).  
(Adjunto en Anexos)

- **6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-6).** 26-30 junio 2019; Portoroz (Slovenia)

## ANEXOS

- Reglamento (UE) N° 1004/2014 de la Comisión de 18 de septiembre de 2014

26.9.2014

ES

Diario Oficial de la Unión Europea

L 282/5

**REGLAMENTO (UE) N° 1004/2014 DE LA COMISIÓN**  
**de 18 de septiembre de 2014**  
**por el que se modifica el anexo V del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos**

(Texto pertinente a efectos del EEE)

LA COMISIÓN EUROPEA,

Visto el Tratado de Funcionamiento de la Unión Europea,

Visto el Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de noviembre de 2009, sobre los productos cosméticos <sup>(1)</sup>, y, en particular, su artículo 31, apartado 1,

Considerando lo siguiente:

- (1) Los parabenos están regulados como conservantes en el anexo V, entrada 12, del Reglamento (CE) n° 1223/2009, sobre los productos cosméticos, con la denominación de «ácido p-hidroxibenzoico, sus sales y sus ésteres» con una concentración máxima del 0,4 % para un solo éster y del 0,8 % para las mezclas de ésteres.
- (2) En diciembre de 2010, el Comité Científico de los Productos de Consumo (CCSC), creado en virtud de la Decisión 2008/721/CE de la Comisión <sup>(2)</sup>, adoptó un dictamen sobre los parabenos <sup>(3)</sup>. Dicho dictamen fue seguido de una aclaración en octubre de 2011 <sup>(4)</sup>, en respuesta a la decisión unilateral de Dinamarca —adoptada con arreglo al artículo 12 de la Directiva 76/768/CEE del Consejo <sup>(5)</sup>— de prohibir el propilparabeno y el butilparabeno, sus isóformas y sus sales en productos cosméticos destinados a niños menores de tres años, debido a su potencial actividad endocrina. El CCSC confirmó las conclusiones de 2010 y 2011 en un nuevo dictamen de mayo de 2013 <sup>(6)</sup>, que la Comisión había solicitado a la luz de un nuevo estudio sobre la reprotoxicidad del propilparabeno.
- (3) En los dictámenes anteriormente mencionados, que se referían a todos los parabenos de cadena larga, el CCSC confirmó que el metilparabeno y el etilparabeno eran seguros en las concentraciones máximas autorizadas.
- (4) El isopropilparabeno, el isobutilparabeno, el fenilparabeno, el bencilparabeno y el pentilparabeno quedaron prohibidos mediante el Reglamento (UE) n° 358/2014 de la Comisión <sup>(7)</sup>.
- (5) El CCSC llegó a la conclusión de que el uso de butilparabeno y propilparabeno como conservantes en productos cosméticos acabados era seguro para el consumidor, siempre que la suma de sus concentraciones individuales no superase el 0,19 % (ésteres).
- (6) En el caso de los productos cosméticos de tipo general que contengan butilparabeno y propilparabeno, con la exclusión de los productos destinados a la zona del cuerpo del niño cubierta por pañales, el CCSC consideró que no existían motivos de preocupación en cuanto a la seguridad de los niños de ningún grupo de edad, ya que el margen de seguridad estaba basado en estimaciones muy prudentes, tanto en cuanto a la toxicidad como a la exposición.
- (7) Sin embargo, el CCSC sostuvo que, en lo concerniente al butilparabeno y al propilparabeno presentes en productos cosméticos que no se aclaran concebidos para ser aplicados en la zona del cuerpo de bebés menores de seis meses cubierta por pañales, no se podía excluir el riesgo, tanto debido a la falta de madurez del metabolismo como a la posibilidad de que la piel resulte dañada en dicha zona. En casos extremos de exposición, podría haber motivos de preocupación en materia de seguridad.
- (8) No se expresaron inquietudes sobre la seguridad del ácido p-hidroxibenzoico y sus sales (parabeno de calcio, parabeno de sodio y parabeno de potasio).
- (9) La Comisión considera que el uso continuado de butilparabeno y propilparabeno en las condiciones actuales puede constituir un riesgo potencial para la salud humana. Por consiguiente, la Comisión considera que las condiciones para su uso deben alinearse con las recomendaciones del CCSC.

<sup>(1)</sup> DO L 342 de 22.12.2009, p. 59.

<sup>(2)</sup> Decisión 2008/721/CE de la Comisión, de 5 de septiembre de 2008, por la que se crea una estructura consultiva de Comités científicos y expertos en el ámbito de la seguridad de los consumidores, la salud pública y el medio ambiente y se deroga la Decisión 2004/210/CE (DO L 241 de 10.9.2008, p. 21).

<sup>(3)</sup> SCCS/1348/10, revisión de 22 de marzo de 2011.

<sup>(4)</sup> SCCS/1446/11.

<sup>(5)</sup> Directiva 76/768/CEE del Consejo, de 27 de julio de 1976, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de productos cosméticos (DO L 262 de 27.9.1976, p. 169).

<sup>(6)</sup> SCCS/1514/13.

<sup>(7)</sup> Reglamento (EU) n° 358/2014 de la Comisión, de 9 de abril de 2014, que modifica los anexos II y V del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos (DO L 107 de 10.4.2014, p. 5).

- (10) En aras de la coherencia con la actual entrada 12 del anexo V del Reglamento (CE) nº 1223/2009, la concentración máxima recomendada del 0,19 % de ésteres para las sustancias enumeradas en la entrada 12bis debe convertirse para ser expresada en su equivalente en la forma ácida, a saber, el 0,14 %. Además, las sales de sodio y de potasio del butilparabeno y del propilparabeno deben estar sujetas a las mismas condiciones de utilización que los propios butilparabeno y propilparabeno, ya que en sus dictámenes anteriores el CCSC nunca ha notificado un comportamiento diferente (ni químico ni toxicológico) de las sales con respecto a los ésteres.
- (11) Al no haber ninguna indicación contraria del CCSC, procede mantener la concentración máxima del 0,8 % prevista en la entrada 12 del anexo V del Reglamento (CE) nº 1223/2009 para la suma de todos los parabenos contenidos en un producto cosmético.
- (12) A la luz de las preocupaciones planteadas por el CCSC sobre el uso de los parabenos en productos que no se aclaran concebidos para ser aplicados en la zona del cuerpo de bebés menores de seis meses cubierta por pañales, y por razones prácticas relacionadas con el hecho de que, por lo general, los productos para lactantes que están en el mercado están destinados a niños menores de tres años, procede prohibir el butilparabeno y el propilparabeno en productos cosméticos que no se aclaran concebidos para ser aplicados en la zona del cuerpo de bebés menores de tres años cubierta por pañales.
- (13) Procede, por tanto, modificar el Reglamento (CE) nº 1223/2009 en consecuencia.
- (14) La aplicación de las restricciones mencionadas debe aplazarse para que la industria pueda hacer los ajustes necesarios en las formulaciones de los productos. En particular, debe concederse a las empresas, a partir de la entrada en vigor del presente Reglamento, un plazo de seis meses para introducir en el mercado los productos conformes, y de doce meses para retirar del mercado los productos no conformes.
- (15) Las medidas previstas en el presente Reglamento se ajustan al dictamen del Comité Permanente de Productos Cosméticos.

HA ADOPTADO EL PRESENTE REGLAMENTO:

*Artículo 1*

El anexo V del Reglamento (CE) nº 1223/2009 queda modificado de conformidad con el anexo del presente Reglamento.

*Artículo 2*

A partir del 16 de abril de 2015 únicamente podrán introducirse en el mercado de la Unión los productos cosméticos que cumplan lo dispuesto en el presente Reglamento.

A partir del 16 de octubre de 2015 únicamente podrán comercializarse en el mercado de la Unión los productos cosméticos que cumplan lo dispuesto en el presente Reglamento.

*Artículo 3*

El presente Reglamento entrará en vigor el vigésimo día siguiente al de su publicación en el *Diario Oficial de la Unión Europea*.

Será aplicable a partir del 16 de abril de 2015.

El presente Reglamento será obligatorio en todos sus elementos y directamente aplicable en cada Estado miembro.

Hecho en Bruselas, el 18 de septiembre de 2014.

Por la Comisión  
El Presidente  
José Manuel BARROSO

ANEXO

El anexo V del Reglamento (CE) nº 1223/2009 queda modificado como sigue:

1) La entrada 12 se sustituye por el texto siguiente:

Número de referencia	Identificación de las sustancias				Condiciones			Texto de las condiciones de empleo y advertencias
	Nombre químico/DCI	Nombre común del ingrediente recogido en el glosario	Número CAS	Número CE	Tipo de producto, partes del cuerpo	Concentración máxima en el producto preparado para el uso	Otras condiciones	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
*12	Ácido p-hidroxibenzoico, sus ésteres de metilo y de etilo y sus sales	4-Hydroxybenzoic acid	99-96-7	202-804-9		0,4 % (de ácido) para un solo éster 0,8 % (de ácido) para las mezclas de ésteres-		
		methylparaben	99-76-3	202-785-7				
		potassium ethylparaben	36457-19-9	253-048-1				
		potassium paraben	16782-08-4	240-830-2				
		sodium methylparaben	5026-62-0	225-714-1				
		sodium ethylparaben	35285-68-8	252-487-6				
		ethylparaben	120-47-8	204-399-4				
		sodium paraben	114-63-6	204-051-1				
		potassium methylparaben	26112-07-2	247-464-2				
		calcium paraben	69959-44-0	274-235-4				

2) Se inserta la siguiente entrada 12bis:

Número de referencia	Identificación de las sustancias				Condiciones			Texto de las condiciones de empleo y advertencias
	Nombre químico/DCI	Nombre común del ingrediente recogido en el glosario	Número CAS	Número CE	Tipo de producto, partes del cuerpo	Concentración máxima en el producto preparado para el uso	Otras condiciones	
a	b	c	d	e	f	g	h	i
*12bis	4-hidroxibenzoato de butilo y sus sales 4-hidroxibenzoato de propilo y sus sales	Butylparaben	94-26-8	202-318-7		0,14 % (de ácido) para la suma de las concentraciones individuales 0,8 % (de ácido) para las mezclas de las sustancias mencionadas en las entradas 12 y 12bis, cuando la suma de las concentraciones de butylparaben y propylparaben y sus sales no exceda del 0,14 %	No debe utilizarse en productos que no se aclaran concebidos para la zona del pañal de niños menores de tres años.	Para los productos que no se aclaran concebidos para niños menores de tres años: "No utilizar en la zona del pañal".
		propylparaben	94-13-3	202-307-7				
		sodium propylparaben	35285-69-9	252-488-1				
		sodium butylparaben	36457-20-2	253-049-7				
		potassium butylparaben	38566-94-8	254-009-1				
		potassium propylparaben	84930-16-5	284-597-5				

26/9/2014

ES

Diario Oficial de la Unión Europea

L 282/7

L 282/8

ES

Diario Oficial de la Unión Europea

26/9/2014

- Boletín oficial del Estado. Tabla salarial 2018



## BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO



Núm. 54

Lunes 4 de marzo de 2019

Sec. III. Pág. 20919

Grupo	Nivel retributivo	Especialidad	a) Puesto de trabajo	Cuantía anual
3 - A	3	Guarda/Guardesa Mayor .....	30,18	362,16
3 - A	3	Jardinero/Jardinera Mayor .....	30,18	362,16
3 - A	3	Jefe/Jefa de Negociado .....	161,68	1.940,16
3 - B	4	Celador Encargado/Celadora Encargada de Guardas y Guardesas .....	30,18	362,16
3 - B	4	Conserje Encargado/Encargada de Museos Delegaciones .....	30,18	362,16
3 - B	4	Conserje Encargado/Encargada de Museos Servicios Centrales .....	86,67	1.040,04
3 - B	4	Ayuda de Cámara .....	30,18	362,16
3 - B	4	Encargado/Encargada .....	30,18	362,16
3 - B	4	Encargado/Encargada de Caballerizas .....	97,53	1.170,36
3 - B	4	Técnico/Técnica .....	84,74	1.016,88
3 - B	4	Técnico/Técnica de Laboratorio .....	84,74	1.016,88
3 - B	4	Técnico/Técnica de Restauración .....	84,74	1.016,88
3 - B	4	Técnico/Técnica Delineante Proyectista .....	84,74	1.016,88
3 - B	4	Técnico/Técnica Paisajista .....	84,74	1.016,88
3 - B	4	Técnico/Técnica Programador .....	84,74	1.016,88
3 - C	5	Conductor/Conductora .....	95,30	1.143,60
3 - C	5	Conductor/Conductora del Presidente y Gerente .....	318,65	3.823,80
3 - C	5	Guía Intérprete .....	30,18	362,16
3 - C	5	Oficial Administrativo/Oficiala Administrativa .....	108,96	1.307,52
3 - C	5	Oficial Administrativo/Oficiala Administrativa Secretaria Presidente .....	243,42	2.921,04
3 - C	5	Oficial/Oficiala de Oficios .....	79,89	958,68
3 - D	6	Auxiliar Administrativo/Administrativa .....	30,18	362,16
3 - D	6	Auxiliar Administrativo/Administrativa (At. Público) .....	92,50	1.110,00
3 - D	6	Caballerizo/Caballeriza .....	75,93	911,16
3 - D	6	Guarda/Guardesa .....	30,18	362,16
3 - D	6	Guía .....	30,18	362,16
3 - D	6	Motorista .....	30,18	362,16
3 - D	6	Taquillero/Taquillera .....	30,18	362,16
4 - A	7	Ayudante/Ayudanta Especialista .....	60,51	726,12
4 - A	7	Ayudante/Ayudanta de Gestión y Svos. Com .....	92,50	1.110,00
4 - B	8	Ayudante/Ayudanta .....	44,52	534,24
		B) Idioma: Guías Intérpretes .....		
		«A» (2º Idioma) .....	121,12	1.453,44
		«B» (3º o más Idiomas) .....	180,32	2.163,84
		Idioma: Resto de Personal .....		
		«C» (Un Idioma) .....	57,80	693,60
		«D» (Dos o más Idiomas) .....	121,12	1.453,44

## Tablas salariales año 2018

Grupo	Nivel retributivo	A) Salario base		B) Pagas extras	C) Antigüedad	
		Cuantía mensual	Cuantía anual	Cuantía anual	Cuantía mensual	Cuantía anual
1 - A	0	2.051,23	24.614,76	4.102,46	27,40	383,60
1 - B	1	1.868,43	22.421,16	3.736,86	27,40	383,60
2	2	1.683,64	20.203,68	3.367,28	27,40	383,60
3 - A	3	1.504,65	18.055,80	3.009,30	27,40	383,60
3 - B	4	1.339,84	16.078,08	2.679,68	27,40	383,60
3 - C	5	1.217,21	14.606,52	2.434,42	27,40	383,60
3 - D	6	1.148,44	13.781,28	2.296,88	27,40	383,60
4 - A	7	1.074,88	12.898,56	2.149,76	27,40	383,60
4 - B	8	1.038,12	12.457,44	2.076,24	27,40	383,60

▪ Calendario laboral 2019 de la Comunitat Valenciana



Comunitat Valenciana

Calendario Laboral 2019



enero 2019						
L	M	X	J	V	S	D
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

febrero 2019						
L	M	X	J	V	S	D
			1	2	3	
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28			

marzo 2019						
L	M	X	J	V	S	D
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

abril 2019						
L	M	X	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30					

mayo 2019						
L	M	X	J	V	S	D
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

junio 2019						
L	M	X	J	V	S	D
				1	2	
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

julio 2019						
L	M	X	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

agosto 2019						
L	M	X	J	V	S	D
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

septiembre 2019						
L	M	X	J	V	S	D
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29

octubre 2019						
L	M	X	J	V	S	D
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

noviembre 2019						
L	M	X	J	V	S	D
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

diciembre 2019						
L	M	X	J	V	S	D
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29

**Fiestas nacionales:**

- 1 de Enero, Año Nuevo
- 19 de Abril, Viernes Santo
- 1 de Mayo, Fiesta del Trabajo
- 15 de Agosto, Asunción de la Virgen
- 12 de Octubre, Fiesta Nacional de España
- 1 de Noviembre, Todos los Santos
- 6 de Diciembre, Día de la Constitución Española
- 25 de Diciembre, Natividad del Señor

**Fiestas nacionales que la Comunidad Autónoma no ha ejercido la facultad de sustitución:**

- 19 de Marzo, San José

**Fiesta de la Comunidad Autónoma:**

- 22 de Abril, Lunes de Pascua
- 24 de Junio, San Juan
- 9 de Octubre, Día de la Comunitat Valenciana

- **6th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-6).** 26-30 junio 2019; Portoroz (Slovenia)

- Comunicación



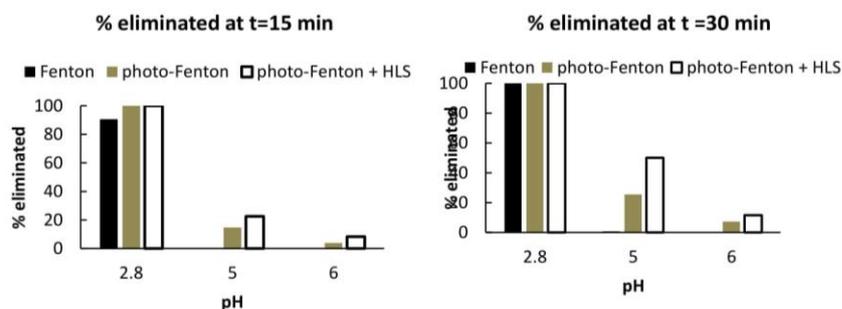
### HUMIC LIKE SUBSTANCES TO DRIVE PHOTO FENTON AT MILL CONDITIONS FOR PARABENS REMOVAL

N. Donate<sup>a</sup>, S. García-Ballesteros<sup>a</sup>, P. García-Negueroles<sup>a</sup>, A. Arques<sup>a</sup>, A.M. Amat<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Grupo de procesos de oxidación avanzada, Departamento de ingeniería textil y papelera, Universitat Politècnica de València, Campus de Alcoy, Alcoy, Spain

Parabens are compounds extensively used in cosmetics, pharmaceutical and food products as preservative agents due to their antibacterial and antifungal activity. There is an increasing concern about the risks in human and other animals because of their endocrine-disrupting effects. (Boberg et al, 2010) (Darbre et al, 2008)). Wastewater treatment plants are not designed to eliminate these compounds and they are frequently detected in secondary wastewater effluents. Advanced oxidation processes (AOP) has demonstrate its efficiency foot the elimination of contaminants of emerging concern. Recently, humic-like substances (HLS), namely soluble bioorganic substances (SBO), has been used as iron complexating agents to drive photo-Fenton process at mild conditions (Gomis et al, 2014).

In this study a mixture of five parabens (metil, etil, propil, iso-buti and benzylparaben) have been treated by Fenton and photo-Fenton process under simulated sunlight at three different pHs (2.8, 5 and 6), in the presence and the absence of HLS isolated from olive oil mill wasted. Photochemical experiments were performed employing a cylindrical Pyrex vessel and a solar simulator as irradiation source. For each experiment, a solution containing the parabens mixture (5 mg/L each) and, when need, HLS (20 mg/L), iron (5 mg/L) and hydrogen peroxide (stoichiometric) was prepared. The pH was adjusted to the desired value by adding diluted sulphuric acid or sodium hydroxide. Solutions were irradiated and samples were periodically taken for UHPLC and fluorescence analysis.



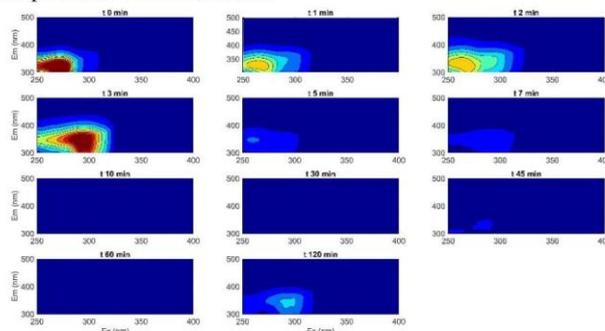
**Figure 1.** Percentage eliminated by photodegradation of the sum of five parabens (5mg/L each) in solar simulator at pH 2.8, 5 and 6 at 15 (left) and 30 treatment minutes of treatments (right).

The results (Fig. 1) show that a pH 2.8 (optimum for Fenton process) there is no significant differences, while at pH 5 and 6 HLS improve the degradation. These results show that HLS from olive oil mill are good iron complexating agents to drive photo-Fenton at near neutral pHs.

As complementary analysis fluorescence excitation emission matrices were measured for the photodegradation process at pH 2.8 (Fig. 2). As we can observe, despite at pH 2.8 the 100%

EAAOP-6 Conference

of the contaminants disappeared at 15 minutes, there is some fluorescence signal at 120 minutes, probably due to the presence of intermediates.



**Figure 2.**Excitation emission fluoresce matrices at differences treatment times

Further studies are needed in order to identify the degradation mechanism at the three pH values studied.

#### References

- Boberg, J.; Taxvig, C.; Christiansen, S.; Hass, U. Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. *Reprod. Toxicol.* 2010, 30 (2), 301–312.
- Darbre, P. D.; Harvey, P. W. Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks. *J. Appl. Toxicol.* 2008, 28 (5), 561–578
- Gomis, J.; Bianco Prevot, A.; Montoneri, E.; González, M.C.; Amat, A.M.; Martire, D.O.; Arques, A.; Carlos, L. Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants, *Chem. Eng. J.* 2014, 235, 236-243, 2014.

## - Poster Comunicación



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA  
CAMPUS D'ALCOI

HUMIC LIKE SUBSTANCES TO DRIVE PHOTO FENTON AT MILL CONDITIONS FOR  
PARABENS REMOVAL



N. Donat<sup>a</sup>, S. García-Ballesteros<sup>a</sup>, P. García-Negueroles<sup>a</sup>, A. Arques<sup>a</sup>, A.M. Amat<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Grupo de procesos de oxidación avanzada, Departamento de ingeniería textil y papelera, Universitat Politècnica de València, Campus de Alcoy, Alcoy, Spain

### INTRODUCTION

Parabens are compounds extensively used in cosmetics, pharmaceutical and food products as preservative agents due to their antibacterial and antifungal activity. There is an increasing concern about the risks in human and other animals because of their endocrine-disrupting effects. (Boberg et al, 2010) (Darbre et al, 2008). Wastewater treatment plants are not designed to eliminate these compounds and they are frequently detected in secondary wastewater effluents. Advanced oxidation processes (AOP) has demonstrate its efficiency foot the elimination of contaminants of emerging concern. Recently, humic-like substances (HLS), namely soluble bioorganic substances (SBO), has been used as iron complexating agents to drive photo-Fenton process at mild conditions (Gomis et al, 2014).

In this study a mixture of five parabens (metil, etil, propil, iso-buti and benzylparaben) have been treated by Fenton and photo-Fenton process under simulated sunlight at three different pHs (2.8, 5 and 6), in the presence and the absence of HLS isolated from olive oil mill wasted.

### METHODS

Photochemical experiments were performed employing a cylindrical Pyrex vessel and a solar simulator as irradiation source. For each experiment, a solution containing the parabens mixture (5 mg/L each) and, when need, HLS (20 mg/L), iron (5 mg/L) and hydrogen peroxide (stoichiometric) was prepared. The pH was adjusted to the desired value by adding diluted sulphuric acid or sodium hydroxide. Solutions were irradiated and samples were periodically taken for UHPLC and fluorescence analysis.

### RESULTS

The results (Fig. 1) show that a pH 2.8 (optimum for Fenton process) there is no significant differences, while at pH 5 and 6 HLS improve the degradation. These results show that HLS from olive oil mill are good iron complexating agents to drive photo-Fenton at near neutral pHs.

As complementary analysis fluorescence excitation emission matrices were measured for the photodegradation process at pH 2.8 (Fig. 2). As we can observe, despite at pH 2.8 the 100% of the contaminants disappeared at 15 minutes, there is some fluorescence signal at 120 minutes, probably due to the presence of intermediates.

Further studies are needed in order to identify the degradation mechanism at the three-pH values studied.

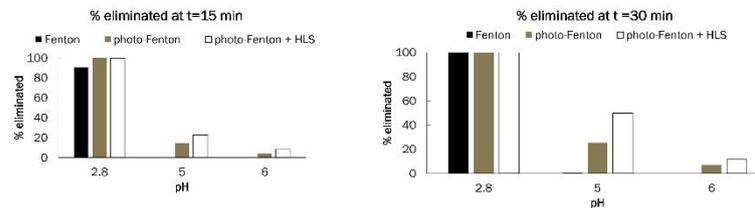


Figure 1. Percentage eliminated by photodegradation of the sum of five parabens (5mg/L each) in solar simulator at pH 2.8, 5 and 6 at 15 (left) and 30 treatment minutes of treatments (right).

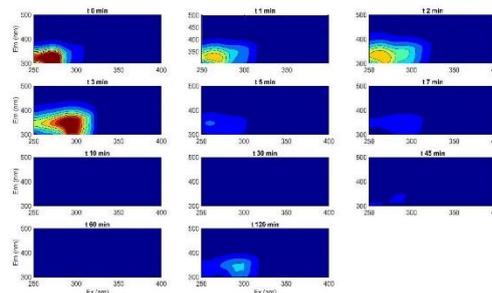


Figure 2. Excitation emission fluorescence matrices at differences treatment times

### References

- Boberg, J.; Tuxvig, C.; Christensen, S.; Haas, U. Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. *Reprod. Toxicol.* 2010, 30 (2), 301–312.
- Darbre, P. D.; Harvey, P. W. Parabens esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks. *J. Appl. Toxicol.* 2008, 28 (5), 561–578
- Gomis, J.; Blanco Prevot, A.; Montaner, E.; González, M.C.; Amat, A.M.; Martí, D.D.; Arques, A.; Cardas, L. Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. *Chem. Eng. J.* 2014, 235, 236-243, 2014.