



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

*[Estudio de biodegradabilidad de una
mezcla de parabenos para planta de
depuración biológica acoplada a
tratamiento de ozono]*

MEMORIA PRESENTADA POR:

[Nieves Escribano Toledo]

GRADO DE *[Ingeniería Química]*

Convocatòria de defensa: [Septiembre, 2019]

Resumen

Los parabenos son conservantes habitualmente utilizados en la industria cosmética. Su utilización cada vez está más extendida, lo que hace que aparezcan como contaminantes habituales de las aguas. Es importante realizar un estudio de su eliminación mediante procesos de depuración habituales como es la depuración biológica aeróbica, para asegurarnos de su eliminación a la salida de la depuradora y evitar su aparición en aguas superficiales.

El presente Trabajo Final de Grado tiene como objetivo el estudio de la biodegradabilidad y toxicidad de una mezcla de 5 parabenos representativos de las diferentes estructuras: metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno y bencilparabeno, frente a fangos activos obtenidos de una depuradora municipal.

Después de determinar mediante ensayos de DQO y DBO₅ que los parabenos son poco biodegradables, se ha estudiado la toxicidad que presenta una mezcla de cinco de estos conservantes por bioacumulación en aguas residuales.

Mediante respirometría se pudo saber que los fangos activos de las aguas residuales se veían afectados debido a la bioacumulación de estos compuestos, es decir, por el aumento de la concentración de estos contaminantes. Por ello se determinó necesario implantar un acoplamiento de un sistema de tratamiento previo al biológico. En este caso como posibles pretratamientos se estudiaron la ozonización y la combinación de ésta con luz UV. Se estudiaron diferentes condiciones de tratamiento, variando el pH inicial de la muestra. Se han observado ciertas diferencias en la eficiencia de tratamiento para cada una de las condiciones estudiadas, seleccionándose como tratamiento más adecuado en este caso la ozonización sin modificación del pH inicial. Se escoge este tratamiento porque a pesar de no ser el tratamiento con el que mejores eficiencias de tratamiento se obtienen, se consiguen resultados más que suficientes para acoplarlo a un tratamiento biológico posterior y se evitan costes importantes asociados a la lámpara y cambios de pH.

Palabras clave: Parabenos; ozonización y ultravioleta; biodegradabilidad; toxicidad; degradación biológica.

Resum

Els parabens són conservants habitualment utilitzats en la indústria cosmètica. La seva utilització cada vegada està més estesa, el que fa que apareguin com a contaminants habituals de les aigües. És important realitzar un estudi de la seva eliminació mitjançant processos de depuració habituals, com la depuració biològica aeròbica, per assegurar-nos de la seva eliminació a la sortida de la depuradora i evitar la seva aparició en aigües superficials.

El present Treball Final de Grau té com a objectiu l'estudi de la biodegradabilitat i toxicitat d'una barreja de 5 parabens representatius de les diferents estructures: metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno i bencilparabeno, enfront de fangs actius obtinguts d'una depuradora municipal.

Després de determinar mitjançant assajos de DQO i DBO 5 que els parabens són poc biodegradables, s'ha estudiat la toxicitat que presenta una barreja de cinc d'aquests conservants per bioacumulació en aigües residuals.

Mitjançant respirometria es va poder saber que els fangs actius de les aigües residuals es veien afectats a causa de la bioacumulació d'aquests compostos, és a dir, per l'augment de la concentració d'aquests contaminants. Per això es va determinar necessari implantar un acoblament d'un sistema de tractament previ al biològic. En aquest cas com a possibles pretractaments es van estudiar l'ozonització i la combinació d'aquesta amb llum UV. Es van estudiar diferents condicions de tractament, variant el pH inicial de la mostra. S'han observat certes diferències en l'eficiència de tractament per a cadascuna de les condicions estudiades, seleccionant-com tractament més adequat en aquest cas l'ozonització sense modificació del pH inicial. Es tria aquest tractament perquè tot i no ser el tractament amb el que millors eficiències de tractament s'obtenen, s'aconsegueixen resultats més que suficients per acoblar-lo a un tractament biològic posterior i s'eviten costos importants associats a la llum i canvis de pH.

Paraules clau: Parabens; ozonització i ultravioleta; biodegradabilitat; toxicitat; degradació biològica.

Abstract

Parabens are preservatives commonly used in the cosmetic industry. Its use is increasingly widespread, which makes them appear as usual pollutants of water. It is important to carry out a study of its elimination by means of habitual purification processes such as aerobic biological purification, to ensure its elimination at the exit of the treatment plant and avoid its appearance in surface waters.

This Final Degree Project aims to study the biodegradability and toxicity of a mixture of 5 parabens representative of the different structures: methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isobutylparaben and benzylparaben, against active sludge obtained from a municipal sewage treatment plant.

After determining by COD and DBO₅ tests that parabens are poorly biodegradable, the toxicity of a mixture of five of these preservatives by bioaccumulation in wastewater has been studied. By means of respirometry it was possible to know that the active sludge from the wastewater was affected due to the bioaccumulation of these compounds, that is, by the increase in the concentration of these pollutants. Therefore, it was determined necessary to implant a coupling of a pre-biological treatment system. In this case, as possible pretreatments, ozonation and its combination with UV light were studied. Different treatment conditions were studied, varying the initial pH of the sample. Certain differences in the treatment efficiency have been observed for each of the conditions studied, with ozonation being selected as the most appropriate treatment without modification of the initial pH. This treatment is chosen because despite not being the treatment with which better treatment efficiencies are obtained, more than enough results are achieved to couple it to a subsequent biological treatment and important costs associated with the lamp and pH changes are avoided.

Keywords: Parabens; ozonation and ultraviolet; biodegradability; toxicity; biological degradation.

ÍNDICE

Resumen	2
Resum	3
Abstract	4
1 INTRODUCCIÓN	8
1 Introducción	9
1.1 Los parabenos	9
1.1.1 Metilparabeno	10
1.1.2 Etilparabeno	11
1.1.3 Propilparabeno	12
1.1.4 Isobutilparabeno	13
1.1.5 Bencilparabeno	14
1.2 Regulaciones de los parabenos	15
2 OBJETIVOS	17
2 Objetivos	18
2.1 Justificación de los objetivos	18
3 Marco teórico	21
3.1 Estudios realizados	21
3.1.1 Biodegradabilidad de los parabenos	21
3.1.2 Toxicidad de los parabenos	23
3.2 Fundamento de la técnicas empleadas	24
3.2.1 Respirometría	24
3.2.2 Tratamiento de aguas residuales: Procesos de oxidación avanzada	25
3.2.2.1 Ozonización simple	27
3.2.2.2 Ozonización con radiación	29
4 Procedimiento experimental	32
4.1 Materiales utilizados	32
☐ Balanza gravimétrica	32
☐ pH-metro	33
☐ Termoreactor	34
	5

?	Fotómetro	34
?	Cromatógrafo UHPLC (high performance liquid chromatography)	34
?	Ozonizador	36
?	Respirómetro BM-Advance	36
?	Detector de carbono orgánico total	38
4.2	Procedimiento para los estudios	38
4.2.1	Ensayos para la toxicidad	38
4.2.2	Ensayos para la biodegradabilidad	39
4.3	Procedimiento para la el tratamiento de aguas	41
5	Resultados	44
5.1	Resultados caracterización de las aguas contaminadas	44
5.1.1	DBO ₅ y DQO muestra inicial	44
5.1.2	TOC	47
5.1.3	Toxicidad de los parabenos	47
5.1.3.1	Toxicidad a partir de respirometría	48
5.2	Resultados del tratamiento de ozonización	51
5.3	Caracterización muestras tratadas	66
5.3.1	DBO ₅ y DQO	66
5.3.2	TOC	66
6	Escalado ozonizador	69
7	Estudio económico	72
7.1	Gastos fijos	73
7.1.1	Gastos de personal	73
7.1.2	Gastos de amortización	74
7.1.3	Gastos de mantenimiento	74
7.2	Gastos variables	74
7.2.1	Gastos energéticos	75
7.2.2	Gastos en productos químicos	75
7.3	Gastos de operación	76
8	Ahorro después de la inversión	78

8.1	Importe del canon de saneamiento	78
8.2	Tarifa del canon de la entidad de saneamiento 2019	78
8.3	Cálculo del canon de control de vertido con un tratamiento adecuado	78
8.4	Cálculo del canon de control de vertido con un tratamiento no adecuado	79
8.5	Ahorro	80
8.6	Ahorro anual	80
9	Rentabilidad	82
10	Conclusiones	84
11	Bibliografía	87
	Listado de tablas	91
	Listado de figuras	93
	ANEXOS	95

1 INTRODUCCIÓN

1 Introducción

1.1 Los parabenos

Los parabenos son moléculas orgánicas de la familia de los ésteres, formados a partir del ácido p-hidroxibenzoico. Como se puede ver en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.*, estos tipos de moléculas están constituidas por un anillo bencénico unido a un grupo hidroxilo y, en la posición *para*, un grupo éster al cual se le unirá una cadena alquílica (R) en función del tipo de parabeno que se trate, adquiriendo así distintas propiedades dependiendo si la cadena es corta o larga.

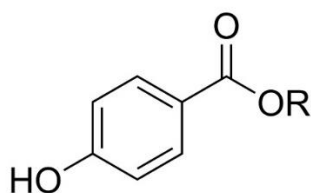


Figura 1.1: Estructura molecular tipo de parabenos

La síntesis de estos compuestos, Figura 1.2, se realiza mediante la esterificación del ácido con un alcohol determinado en exceso para disolver el ácido y asegurar una reacción en fase homogénea y en presencia de un catalizador adecuado en una proporción entre 0.1 y 0.6 equivalentes por mol [1]. No obstante, estos compuestos no solo pueden producirse de manera sintética, sino que, se han detectado que algunos organismos como ciertas bacterias o plantas pueden producirlos de manera natural.

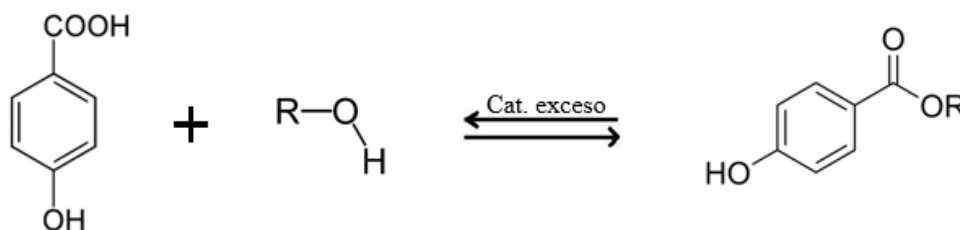


Figura 1.2: Síntesis para cualquier tipo de parabeno.

En función del alcohol utilizado para la formación del parabeno, éste se clasifica dentro de uno de los dos grupos a los que puede pertenecer. Esta clasificación distingue a los parabenos de cadena corta, grupo formado generalmente por los metilparabenos, los etilparabenos y sus derivados, y los de cadena larga, que corresponden al resto de parabenos, teniendo en cuenta también los respectivos derivados.

No obstante, y como cabe esperar, al variar la longitud de la cadena, existen diferencias químicas entre los parabenos. Cuanto mayor es la cadena alquílica que forma el éster de la molécula, disminuye la solubilidad en agua, es decir, aumenta la resistencia de las soluciones acuosas de parabenos a la hidrólisis, lo que equivale a que el valor del

coeficiente de partición octanol-agua aumenta. En ambientes acuáticos, los parabenos son estables y están en su forma de ácido libre (forma aniónica) siendo poco volátiles, con puntos de ebullición relativamente altos y más biodegradables aquellos con cadena larga. En cambio, en ambientes alcalinos se hidrolizan fácilmente.

Los parabenos son ampliamente empleados en multitud de aplicaciones dentro de las industrias farmacéuticas y alimentarias pero, sobre todo, dentro de la industria cosmética debido a las numerosas propiedades que presentan como conservantes.

Las características destacables son que impiden considerablemente el crecimiento microbiano, tienen un amplio espectro de actividad contra levaduras, moho y bacterias. Además de ello, tienen buena estabilidad química frente a variaciones de temperatura y de pH entre 4,5 a 7,5, presentan baja toxicidad y el coste de producción de estos compuestos químicos es económico. Su uso es relativamente seguro y no provocan cambios en la consistencia o la coloración de los productos. Es por todo ello, que distintas industrias han optado por el uso de estos conservantes a la hora de elaborar de sus respectivos productos.

Los parabenos llegan al organismo de los seres humanos a través de muchas vías, ya sea por ingesta, inhalación y/o aplicación cutánea. Debido al uso, en gran medida de estos conservantes, y a partir de estudios realizados in vivo e in vitro, se ha demostrado que los parabenos pueden generar riesgos en la salud humana a lo largo del tiempo ya que se ha determinado que algunos de ellos pueden actuar como hormonas, siendo mucho más débiles que las hormonas naturales. Aun así, en algunos casos, pueden presentar actividad estrogénica impulsando posibles efectos cancerígenos, aunque son necesarios más estudios experimentales para la corroboración de esta hipótesis. Es el caso del cáncer de mama ya que es destacable la aparición de parabenos en diferentes partes de la mama por el uso continuo, por ejemplo, de desodorantes con la adición de estos conservantes. Estos se absorben por la dermis y migran por el cuerpo hasta llegar a la mama donde no son capaces de ser metabolizados en su totalidad pudiendo causar como se ha dicho, el cáncer de mama.

1.1.1 Metilparabeno

Este tipo de conservante con fórmula química $C_8H_8O_3$, Figura 1.3, es uno de los más utilizados en el campo de la alimentación codificado bajo el código E-128 dentro del anexo de aditivos alimentarios de la Organización Mundial de la Salud. Se encuentra en bebidas alcohólicas, así como en las moras, vainilla Bourbon y en la fruta de la pasión amarilla.

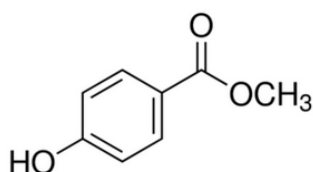


Figura 1.3: Estructura molecular del metilparabeno.

También son utilizados en otros campos industriales manteniendo siempre las limitaciones de concentración requeridas según las regulaciones comentadas en el Apartado 1.2; por ejemplo en la industria cosmética para soluciones para los ojos y en la farmacéutica, para medicamentos tópicos sobre todo. [2]

Por parte de la información ecológica, se puede decir que este compuesto es uno de los más abundantes en las aguas residuales o las de escorrentía por ser, como se ha dicho, uno de los conservantes más utilizados en el día a día.

En la Tabla 1.1 pueden verse algunas de las características físico-químicas que presentan los metilparabenos. Esta información es obtenida a través de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) [3].

PROPIEDADES físico-químicas	
CAS	99-76-3
Aspecto	Cristales blancos
Peso molecular (g/mol)	152,16
Punto de fusión (°C)	82,37
Punto de ebullición (°C)	255,44
Punto de inflamabilidad (°C)	114,80
Presión de vapor a 25°C (mmHg)	9,14E-03
Densidad (g/cm³)	1,21
Tensión superficial a 25°C	38,79
Viscosidad a 25°C (cP)	7,06
Conductividad térmica a 25°C (mW/mK)	150,02
Solubilidad en agua (mg/L)	2401,12

Tabla 1.1: Propiedades físico-químicas del metilparabeno.

1.1.2 Etilparabeno

En este caso, la cadena alquílica forma un grupo etilo teniendo una fórmula molecular de $C_9H_{10}O_3$ como puede verse en la Figura 1.4. Como en el caso del metilparabeno, se puede encontrar de forma natural por ejemplo en los arándanos, este conservante generalmente se forma de manera sintética. Aun así, se encuentra sobre todo en bebidas alcohólicas como en el vino tinto y blanco.

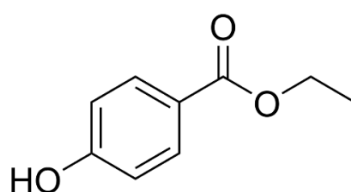


Figura 1.4: Estructura molecular del etilparabeno.

Es muy usado en la industria cosmética y, también en la alimentaria donde esta codificado bajo el código de E-214 según el anexo de aditivos alimentarios de la Organización Mundial de la Salud.

En cuanto a la información ecológica es similar a la del metilparabeno. Son conservantes muy requeridos por presentar muy buenas propiedades antimicrobianas y es por ello que gran cantidad de productos llevan adicionados estos conservantes, provocando que haya grandes concentraciones en ambientes acuáticos. No obstante, tienen la ventaja de que son fácilmente biodegradables en procesos de tratamiento de aguas.

En la TABLA 1.2 pueden verse algunas de las características físico-químicas que presentan los etilparabenos. Esta información es obtenida a través de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) [3].

PROPIEDADES físico-químicas	
CAS	120-47-8
Aspecto	Polvo blanco
Peso molecular (g/mol)	166,18
Punto fusión (°C)	76,25
Punto de ebullición (°C)	264,75
Punto de inflamabilidad (°C)	110,77
Presión de vapor a 25°C (mmHg)	6,32E-03
Densidad (g/cm ³)	1,17
Tensión superficial a 25°C	28,58
Viscosidad a 25°C (cP)	7,16
Conductividad térmica a 25°C (mW/mK)	145,29
Solubilidad en agua (mg/L)	1260,33

Tabla 1.2: Propiedades físico-químicas del etilparabeno.

1.1.3 Propilparabeno

Con fórmula química $C_{10}H_{12}O_3$, Figura 1.5, el propilparabeno es un compuesto estable, no volátil, que al igual que los anteriores, se usan como conservantes antimicrobianos en alimentos, medicamentos y cosméticos. Aun así, es propio de los productos cosméticos, aunque se utiliza en menor proporción que el metilparabeno que es el más

utilizado dentro de este campo. Sin embargo, puede haber casos en los que se combinen ambos parabenos para resultar un producto con fin farmacéutico.

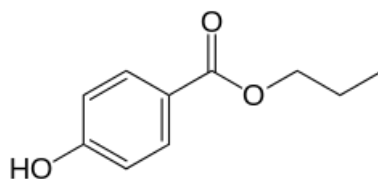


Figura 1.5: Estructura molecular del propilparabeno.

El propilparabeno, con un propilo como cadena alquílica se puede encontrar tanto de manera natural en ciertas plantas como de manera sintética en mayores cantidades.

Según ensayos con el propilparabeno, la Biblioteca Nacional de los Estados Unidos ha determinado que se muestra sensibilización cuando se han aplicado medicamentos que contienen este tipo de parabenos en piel dañada. Pueden provocar cualquier reacción alérgica en concentraciones altas entre 5-15%. [4]

En la Tabla 1.3 pueden verse algunas de las características físico-químicas que presentan los propilparabenos. Esta información es obtenida a través de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) [3].

PROPIEDADES físico-químicas	
CAS	94-13-3
Aspecto	Cristales sin color
Peso molecular (g/mol)	180,21
Punto fusión (°C)	60,88
Punto de ebullición (°C)	278,97
Punto de inflamabilidad (°C)	123,83
Presión de vapor a 25°C (mmHg)	5,36E-03
Densidad (g/cm ³)	1,15
Tensión superficial a 25°C	37,52
Viscosidad a 25°C (cP)	-
Conductividad térmica a 25°C (mW/mK)	144,87
Solubilidad en agua (mg/L)	735,92

Tabla 1.3: Propiedades físico-químicos del propilparabeno.

1.1.4 Isobutilparabeno

Este compuesto, Figura 1.6, presenta una fórmula molecular de $C_{11}H_{14}O_3$ y es uno de los que presenta ciertos peligros a considerar según declaraciones de la Agencia Europea de Sustancias Químicas (ECHA). Alguno de los peligros que puede presentar el isobutilparabeno es que causa irritación de la piel y lesiones oculares graves.

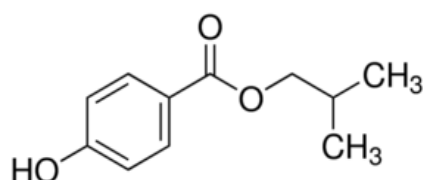


Figura 1.6: Estructura molecular del isobutilparabeno.

En la Tabla 1.4 pueden verse algunas de las características físico-químicas que presentan los isobutilparabenos. Esta información es obtenida a través de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) [3].

PROPIEDADES físico-químicas	
CAS	4247-02-3
Aspecto	Sólido blanco
Peso molecular (g/mol)	194
Punto fusión (°C)	55,81
Punto de ebullición (°C)	276,76
Punto de inflamabilidad (°C)	126,63
Presión de vapor a 25°C (mmHg)	8,02E-03
Densidad (g/cm ³)	1,12
Tensión superficial a 25°C	37,26
Viscosidad a 25°C (cP)	13,25
Conductividad térmica a 25°C (mW/mK)	-
Solubilidad en agua (mg/L)	276,84

Tabla 1.4: Propiedades físico-químicas del isobutilparabeno.

1.1.5 Bencilparabeno

En este caso, la cadena alquílica la forma un anillo benceno como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, con una fórmula molecular de C₁₄H₁₂O₃.

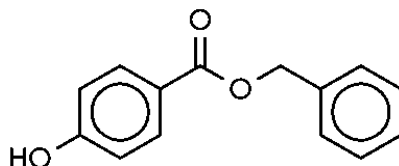


Figura 1.7: Estructura molecular del bencilparabeno.

Algunas advertencias por parte de la ECHA (“European Chemical Agency”) que se deben tener en cuenta es que causa irritación ocular grave, en la piel y en las vías respiratorias. Como es evidente, la información sobre toxicidad varía dependiendo de las impurezas, aditivos y otros factores del producto. No obstante, el bencilparabeno es peligroso con valores porcentuales superiores al 10%. [5].

En la Tabla 1.5 pueden verse algunas de las características físico-químicas que presentan los bencilparabenos. Esta información es obtenida a través de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) [3].

PROPIEDADES físico-químicas	
CAS	94-18-8
Aspecto	Polvo blanco
Peso molecular (g/mol)	228,24
Punto fusión (°C)	96,25
Punto de ebullición (°C)	337,13
Punto de inflamabilidad (°C)	158,09
Presión de vapor a 25°C (mmHg)	3,20E-05
Densidad (g/cm³)	1,24
Tensión superficial a 25°C	42,43
Viscosidad a 25°C (cP)	24,61
Conductividad térmica a 25°C (mW/mK)	146,37
Solubilidad en agua (mg/L)	74,59

Tabla 1.5: Propiedades físico-químicas del bencilparabeno.

1.2 Regulaciones de los parabenos

Para controlar en la medida de lo posible los efectos negativos de los productos elaborados con la adición de parabenos, existen una serie de regulaciones establecidas por el Diario Oficial de la Unión Europea.

El Reglamento (UE) nº 1004/2014 de la Comisión de 18 de septiembre de 2014 [8] establece que los parabenos están regulados como conservantes en el Anexo V, entrada 12, del Reglamento (CE) nº 1223/2009, sobre los productos cosméticos, con una concentración máxima del 0,4% para un solo parabeno y del 0,8% para mezclas de estos. De esta manera, el Comité Científico de los Productos de Consumo (CCSC) confirmó que el metilparabeno y el etilparabeno eran seguros siempre y cuando estuviesen en las concentraciones máximas autorizadas.

Además, en diciembre de 2010, el Comité científico de los Productos de Consumo ("CCSC"), prohibió el propilparabeno y el butilparabeno, sus isoformas y sus sales en productos cosméticos destinados a niños menores de tres años, debido a su potencial actividad endocrina.

Siguiendo con los niños, 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 riesgos en la seguridad de los niños de ningún rango de edad, ya que el margen

de seguridad estaba basado en estimaciones muy prudentes, tanto en cuanto a la toxicidad como a la exposición.

Sin embargo, el CCSC sostuvo que, en cuanto al butilparabeno y al propilparabeno presentes en productos cosméticos aplicados en la zona del cuerpo de bebés menores de seis meses cubierta por pañales, no se podía excluir el riesgo por la falta de madurez del metabolismo como por el daño en la piel.

Por otro lado, el isopropilparabeno, isobutilparabeno, fenilparabeno, bencilparabeno y pentilparabeno quedaron prohibidos mediante el Reglamento (UE) nº 358/2014 de la Comisión.

En cuanto al butilparabeno y al propilparabeno como conservantes, se aceptó su uso en productos cosméticos siempre que la suma de sus concentraciones individuales no superase el 0,19% de parabenos mediante el Reglamento anterior nombrado.

El uso de los parabenos dentro del campo alimenticio está autorizado en la Unión Europea por el Reglamento nº 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008.

2 OBJETIVOS

2 Objetivos

En el presente trabajo se persigue el objetivo del estudio de la biodegradabilidad y toxicidad de una mezcla de parabenos que pudieran aparecer en aguas residuales de una industria cosmética, sobre fangos activos de una planta depuradora de aguas residuales.

Se quiere analizar la posibilidad de bioacumulación en fangos y efectos de toxicidad en ellos a diferentes concentraciones.

Tras dichos estudios, otro de los objetivos que se sigue durante este trabajo es la aplicación de un tratamiento de oxidación avanzada para la eliminación de los parabenos, concretamente un tratamiento de ozono solo y en combinación con radiación UV para aplicarlo como pretratamiento a un sistema de depuración biológico.

2.1 Justificación de los objetivos

Además de la preocupación que se tiene en cuanto a cómo afectan los parabenos a la salud humana, hay que destacar otra inquietud, y es la de cómo afectan los parabenos al medio ambiente.

Como se ha comentado anteriormente, los parabenos están muy presentes en el día a día de las personas y, es por ello, que se manejan grandes cantidades de los distintos tipos de compuestos que se pueden encontrar en los productos comerciales de uso cotidiano por la gran mayoría de las personas.

Al ser unos aditivos muy utilizados, cantidades importantes de estos compuestos pueden estar presentes en el medio ambiente, ya sea en aire, polvo, suelos, pero sobretodo en el medio acuático donde se liberan, principalmente a través de descargas de las industrias, pero también como una escorrentía de fuentes no puntuales (aguas domésticas y/o sanitarias) y por la deposición de partículas procedentes de la atmósfera.

La probabilidad de que haya más o menos cantidad de parabenos en las aguas, depende en gran medida de la zona geográfica que se trate, pues en zona de mayor población habrá una mayor concentración de parabenos depositada en las aguas. Por otro lado, algunos estudios [9] han demostrado que en zonas que están próximas a ríos o lagos, o cerca de industrias costeras, existen concentraciones algo más elevadas de parabenos ya que las industrias emiten grandes cantidades de aguas residuales, en las cuales hay presentes cantidades importantes de estos conservantes. Cabe destacar que, la mayoría de las industrias cuentan con una sección para el tratamiento de estas aguas residuales

donde se eliminan al menos un 90% de los conservantes para evitar así el efecto negativo sobre el medio ambiente de estos vertidos.

A parte de la zona geográfica, la mayor o menor cantidad de parabenos en las aguas depende también, tanto de la hidrofobicidad que presenten estos en presencia de los sólidos y/o sedimentos en suspensión como, en gran medida, del contenido orgánico de la materia sólida presente. La solubilidad de los compuestos y los valores del coeficiente de partición de octanol-agua que determina la afinidad de la materia orgánica indican que la posibilidad de acumulación de parabenos en sedimentos aumenta proporcionalmente a la longitud de la cadena del sustituyente alquilo.

Por todo esto, este trabajo se centra en alcanzar los objetivos comentados en el apartado anterior cuyo fin es el tratamiento de aguas y la eliminación de los compuestos contaminantes, en este caso los parabenos que no han sido eliminados por los tratamientos previos al vertido de las aguas residuales y poder, así, evitar en la medida de lo posible, el mayor daño causado al medio ambiente.

3 MARCO TEÓRICO

3 Marco teórico

3.1 Estudios realizados

A continuación, se presentan los estudios que se van a llevar a cabo para alcanzar los objetivos comentados en el Apartado 2.

3.1.1 Biodegradabilidad de los parabenos

La biodegradabilidad puede definirse como la propiedad que tienen ciertas sustancias contenidas en las aguas residuales que permite que estas aguas se depuren por los microorganismos existentes en ellas de forma natural.

La biodegradabilidad que muestran estos tipos de compuestos no varía demasiado en función del medio acuático en el que se encuentren. Algunas sustancias presentes en el medio ya sean microorganismos aeróbicos o anaeróbicos, son capaces de degradar en cierta parte el parabeno, produciendo fenoles y ácidos p-hidroxibenzoicos que pueden ser utilizados para actuar como fuente de carbono de su metabolismo y reproducción.

Los parabenos también pueden sufrir degradación por la presencia de cloro que hay en el medio acuático, ya que ambas sustancias reaccionen rápido y eficientemente entre ellas, consiguiendo una reducción del 97% de los conservantes. Además, esta velocidad de reacción aumenta al hacerlo la temperatura. Como es evidente, al reaccionar estos compuestos, se generan otros subproductos clorados, los cuales tienen alta estabilidad y gran potencial estrogénico, no definido en su totalidad. Estos derivados generados siguen contaminando el medio, pues son considerablemente más tóxicos para los organismos propios de los medios acuáticos, que los compuestos originales respectivos.

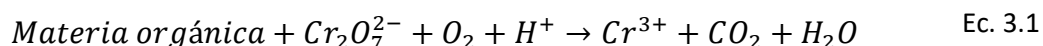
Por otro lado, por estudios experimentales realizados, se sabe que los parabenos no halogenados presentan una cinética de biodegradación bastante más rápida (inferiores a 3 días) que los que presentan algún halógeno en su estructura química. La persistencia de éstos aumenta a medida que la longitud de la cadena alquilo también lo hace. Efecto análogo se observa con la cantidad de halógenos presente en el parabeno, pues a mayores sustituyentes halogenados, mayor tiempo es necesario para la degradación.

Para la medida de este parámetro, se mide la tasa de degradación del contaminante que se desea eliminar del agua mediante métodos analíticos estandarizados, como son la demanda química de oxígeno y demanda biológica de oxígeno.

➤ Demanda Química de oxígeno

Con el uso de dicromato potásico en medio sulfúrico y en caliente, se oxida la materia orgánica e inorgánica del agua residual. Mediante espectrofotometría se mide el dicromato no consumido por los materiales reductores del agua residual. Por tanto, este método corresponde a la medición de la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar completa y químicamente los compuestos orgánicos del agua a CO_2 , H_2O y sales inorgánicas, expresándose como mg de O_2 por litro.

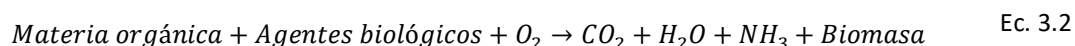
Así, la reacción química que se lleva a cabo en la DQO es la que muestra la Ec. 3.1.



➤ Demanda Bioquímica de oxígeno (DBO_5)

Con este ensayo se mide la cantidad de oxígeno que necesitan los microorganismos aerobios autóctonos para oxidar a CO_2 , H_2O y sales inorgánicas los compuestos orgánicos contenidos en el agua residual a una temperatura de incubación de $20^\circ C$, en oscuridad y durante 5 días por métodos biológicos, expresándose en mg de O_2 por litro.

También es llamada demanda biológica de oxígeno, ya que mide la biodegradabilidad de los componentes del agua, es decir mide la descomposición de estos componentes por la intervención de agentes biológicos (plantas, hongos, microorganismos...). Así, puede expresarse la Ec. 3.2, la cual representa lo que sucede en la medida de la DBO_5 .



Para saber la cantidad de materia orgánica en un agua residual determinada, se tienen que realizar ambos ensayos y posteriormente, aplicar una relación entre ellas. Los rangos de biodegradabilidad que puede presentar la materia orgánica están tabulados bibliográficamente y son los recogidos en la Tabla 3.1. Esta relación es el cociente de la DBO_5 entre la DQO.

Compuesto biodegradable, pudiéndose usar sistemas biológicos	$0,5 < \frac{DBO_5}{DQO}$
Compuesto biodegradable, pudiéndose usar sistemas bacterianos	$0,2 < \frac{DBO_5}{DQO} < 0,5$
Compuesto no biodegradable	$\frac{DBO_5}{DQO} < 0,2$

Tabla 3.1: Rangos de biodegradabilidad de materia orgánica [10].

3.1.2 Toxicidad de los parabenos

La toxicidad ha sido definida como la capacidad de una sustancia de dañar los tejidos vivos, lesiones en el sistema nervioso central, enfermedades graves y, en casos extremos, la muerte cuando se ingiere, inhala o se absorbe a través de los tejidos vivos o de la piel.

Desde hace un tiempo se han llevado a cabo distintas investigaciones para el estudio de la toxicidad que presentan los parabenos en el medio ambiente. Estas investigaciones han demostrado que son relativamente poco tóxicos, mostrando una leve actividad estrogénica [11].

Esta toxicidad que presentan los parabenos puede ser debida a los propios parabenos en sí o a sus metabolitos. Algunos parabenos son tóxicos por sí mismos, como se ha dicho, pero también pueden serlo por efecto de bioacumulación o por la bioampliación en los propios receptores. También la persistencia o degradación que sufren estas sustancias en el medio puede hacer variar su toxicidad. [12]

Por ello, son necesarios más estudios que determinen las concentraciones de parabenos y sus metabolitos en distintos organismos, así como la toxicidad de los últimos.

Mediante la EPA se han obtenido diferentes datos, que se verán en el Apartado 2.3, de manera predictiva de algunos ensayos de toxicidad en los que se determina el comportamiento que tienen los parabenos ante estos experimentos. Estos ensayos son los que recoge la Tabla 3.2.



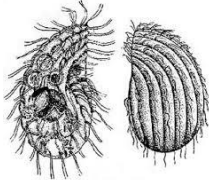
Ensayo	Definición*
<p data-bbox="309 241 638 275">F.minnow LC₅₀ 96hr (mg/L)</p> 	<p data-bbox="746 277 1326 383">Proporciona la concentración de contaminante en agua que causa la muerte del 50% de los <i>Piscardo</i> de cabeza gorda después de 96 horas.</p>
<p data-bbox="272 439 675 472">Daphnia Magna LC₅₀ 48hr (mg/L)</p> 	<p data-bbox="740 495 1332 600">Proporciona la concentración de contaminante en agua que causa la muerte del 50% de <i>Daphnia Magna</i> después de 48 horas.</p>
<p data-bbox="284 672 663 705">T. pyriformis IGC₅₀ 48hr (mg/L)</p> 	<p data-bbox="737 730 1335 835">Proporciona la concentración de contaminante en agua que causa una inhibición del crecimiento del 50% de <i>Tetrahymena Pyriformis</i> después de 48 horas.</p>
<p data-bbox="316 954 635 987">Factor de bioacumulación</p>	<p data-bbox="737 916 1337 1021">Proporciona la relación de la concentración química en peces como resultado de la absorción a través de la superficie respiratoria a la del agua en estado estable.</p>
<p data-bbox="316 1088 635 1122">Toxicidad en el desarrollo</p>	<p data-bbox="737 1050 1337 1155">Determina si una sustancia química causa o no efectos de toxicidad para el desarrollo de humanos o animales.</p>

Tabla 3.2: Ensayos de toxicidad proporcionados por EPA.

*Definiciones extraídas del programa informático T.E.S.T. proporcionado por la EPA.

3.2 Fundamento de la técnicas empleadas

En este apartado se habla de las técnicas empleadas durante la parte experimental de este trabajo para aplicar el tratamiento de eliminación de los parabenos contenidos en aguas residuales.

3.2.1 Respirometría

La respirometría de fangos activos es una técnica normalizada por la norma internacional estandarizada ISO 8192, 1986 y el test de la OCDE 209, para cuantificar la actividad microbiana de los fangos por medio de la producción de CO₂ o por el consumo de O₂ y para determinar la toxicidad de las bacterias heterotróficas y /o nitrificantes de las aguas residuales.

Este método de análisis se basa en la medición de la velocidad de consumo de oxígeno y la cantidad de oxígeno consumido de las bacterias del fango activo procedentes de una depuradora de agua residual: por sí mismas para su propia supervivencia, lo que recibe el nombre de respiración endógena, o en su fase de degradación (oxidación) de un sustrato orgánico o nitrógeno-amoniaco, lo que se conoce como la respiración exógena.

Dicha técnica es capaz de medir el consumo de oxígeno mediante diversas variables:

→ Tasa de respiración. Corresponde a la velocidad de consumo del oxígeno disuelto en los fangos, equivalente a la actividad biológica de los fangos.

→ Oxígeno consumido. Es el oxígeno consumido en la degradación de un sustrato, ya sea total o parcial. Este parámetro es proporcional a la contaminación de los fangos.

Existen varios tipos de respirómetros en función de cómo lleven a cabo la medición del oxígeno disuelto. En este trabajo se va a trabajar con un respirómetro en fase líquida y, por ello, además de estas dos variables, la medida del oxígeno disuelto se recoge mediante un sensor sumergido en el líquido contenido en el reactor del respirómetro.

Mediante la respirometría se pueden llevar a cabo diversas aplicaciones como son las siguientes:

- Rápida valoración cualitativa de la salud del fango activo, así como la carga másica y edad del fango.
- Nivel de contaminación orgánica y de nitrificación (capacidad de eliminación de amonio).
- Analizar el efecto que el pH, temperatura, oxígeno y presencia de nutrientes producen en el tratamiento del agua residual.
- Optimización de la aireación y así fomentar el ahorro energético de la planta.
- Caracterización del agua a tratar en función de su biodegradabilidad por el fango activo.
- Determinación de los parámetros cinéticos y operativos límites.

Dicha información ha sido obtenida a través de la empresa Surcis S.L. [13] [14] [15] [16] [17].

3.2.2 Tratamiento de aguas residuales: Procesos de oxidación avanzada

Existen varias técnicas que se han llevado a cabo a lo largo del tiempo para el tratamiento de aguas residuales, más concretamente para la desinfección y purificación de estas aguas. Para la eliminación de contaminantes en un medio, se pueden practicar lo que se denominan los tratamientos convencionales, en los que podemos encontrar la filtración por membrana, técnicas de adsorción... Estos procesos son los que se conocen como pretratamientos o tratamientos primarios para la eliminación de sólidos de

considerable tamaño en suspensión, materia coloidal, aceites y grasas... por operaciones físicas.

Seguidos a los tratamientos primarios, se encuentran los que estarían catalogados como secundarios, donde se encuentran los procesos biológicos como técnicas de adsorción, la oxidación biológica y química. No obstante, en ocasiones estas técnicas no son las más convenientes ya sean por el incumplimiento de la regulación en casos determinados, o simplemente porque no consiguen los objetivos fijados. Es entonces cuando se recurre a los procesos de oxidación avanzada (POAs) pertenecientes a un tratamiento terciario adicional al secundario.

Los POAs son considerados alternativas a los otros procesos tradicionales y complementarios a los procesos biológicos para eliminar el color, reducir la carga orgánica y mejorar la biodegradabilidad de los contaminantes, basándose en procesos fisicoquímicos con el fin de efectuar cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Legrini et al. 1993). Estos cambios son debidos a la interacción de los contaminantes con ciertas especies transitorias usadas y generadas por POAs, las cuales tienen un elevado poder oxidante como es el caso del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), entre otras. Mediante estas especies se consigue diferentes eficacias en los procesos que se lleven a cabo.

El radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) es un poderoso oxidante no selectivo, con tiempo de vida corta y con potencial estándar de 2,7 V en solución ácida y de 1,9 V en solución neutra [18]. Es este radical el que juega un papel primordial en las reacciones de oxidación de materia orgánica ya que es altamente efectivo para este fin, sobre todo para aquella materia que no es fácilmente biodegradable, pues puede oxidar prácticamente todo tipo de estructuras químicas. Puede originarse por varios medios como pueden ser a partir de oxidantes simples como es el ozono como tal, o en combinación de éste con peróxido de hidrógeno o de iones ferrosos con peróxido (Fenton). También puede formarse a partir de procesos fotoquímicos en los que intervenga radiación UV.

Los POAs engloban aquellos procesos en los que se transforman y destruyen químicamente cualquier compuesto perjudicial, es decir en los que consigue eficazmente la casi completa mineralización de cualquier contaminante de un medio en cuestión. Idealmente, la mineralización sería completa, pero como es evidente, en la práctica no ocurre así pues se produce la formación de intermedios oxidados menos tóxicos, cuyas concentraciones dependen del tiempo de reacción.

Se pueden utilizar de manera individual o combinarse entre ellos para conseguir el objetivo de eliminar compuestos de las aguas que tienen muy poca biodegradabilidad. Los principales procesos son:

Procesos de Oxidación Avanzada	
Método de generación de especies reactivas	Procesos
Fotólisis con UV	Fotólisis directa Fotólisis indirecta
Basados en O ₃	O ₃ O ₃ + UV O ₃ + H ₂ O ₂ O ₃ + catalizador
Procesos térmicos	Oxidación Húmeda Oxidación Húmeda supercrítica Oxidación Húmeda + H ₂ O ₂
Procesos de alta energía	Ultrasonidos Tecnologías de haz de electrones Tecnologías de microondas
Basados en H ₂ O ₂	Fenton Electro-Fenton Foto-Fenton Tipo-Fenton UV/H ₂ O ₂
Fotocatálisis	Fotocatálisis heterogénea Fotocatálisis homogénea

Tabla 3.3: Clasificación de los procesos de oxidación avanzada. [19].

En este trabajo se va a desarrollar el tratamiento de contaminantes, como son los parabenos, mediante la ozonización simple y con la incorporación de radiación ultravioleta.

3.2.2.1 Ozonización simple

El ozono es un gas, formado por una molécula triatómica inestable de tres átomos de oxígeno, ligeramente soluble, producido por descarga eléctrica en corriente de alto voltaje sobre aire seco que reacciona muy eficazmente al combinarse con otras sustancias que haya en el medio sin producir ni intermedios peligrosos (únicamente oxígeno y agua), ni olores desagradables. Mejora las características del agua como el gusto, color, biodegradabilidad... por su elevado potencial de oxidación. Debido a su inestabilidad, se debe utilizar en el momento en que se vaya a realizar cualquier ensayo, es decir, in situ.

El ozono es una buena solución para tratamientos previos para procesos biológicos, y, además es versátil para técnicas combinadas. No obstante, existe cierto aspecto negativo que se debería considerar en caso de utilizar ozono de manera frecuente y es que el coste de este proceso es energéticamente elevado.

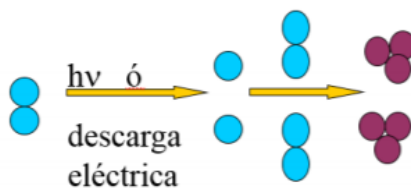


Figura 3.1: Generación de la molécula de ozono [20].

Químicamente, el ozono puede desinfectar el medio mediante la oxidación de las especies presentes ya que es un oxidante fuerte con un potencial $E(O_3/O_3^{\cdot-}) = 1600 \text{ mV}$ a pH con valores superiores o iguales a 11. A pH neutro ($\text{pH}=7$), presenta un potencial de $E(O_3, H^+/H O_3^{\cdot})=1800 \text{ mV}$. [21]

Con la ozonización simple (ozono sin ningún tipo de combinación), se consigue llegar a formar las especies fuertemente reactivas y oxidativas para mineralizar y reducir la cantidad de contaminantes presentes en el agua, en función de pH de la muestra a tratar y de la naturaleza y concentración de los contaminantes en ella presentes.

En la Figura 3.2 puede verse de forma resumida como interactúa el ozono con la materia orgánica presente en aguas para llevar a cabo la desinfección de esta.

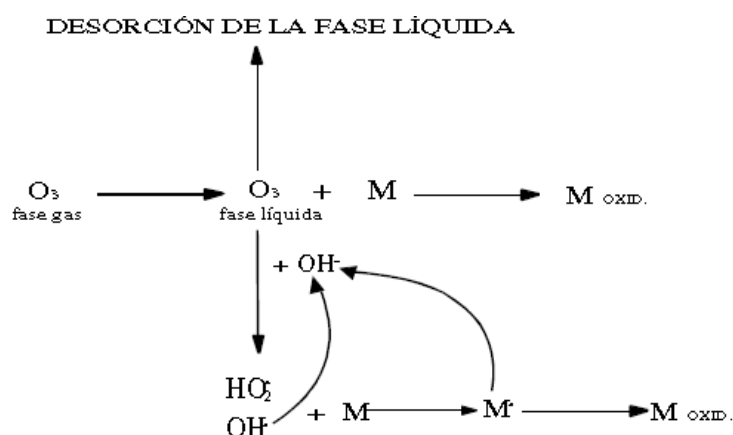


Figura 3.2: Mecanismo de acción del O_3 con la materia orgánica de Staechellin y Hoigné (1985).

Como puede verse en el esquema anterior creado por Staechellin y Hoigné en 1985, pueden ocurrir varios procesos con la intervención del ozono en el agua residual. El ozono en fase gas al incorporarse en el seno de la muestra acuosa, actuará como oxidante principal en condiciones de pH menores de 4, reaccionando directamente con la materia orgánica presente (M) y produciendo su oxidación. Este proceso es el que se conoce como reacción directa y es el más lento de los que pueden ocurrir. La interacción con la materia generalmente ocurre por los grupos insaturados que presentan algunas compuestos en sus estructuras químicas y los compuestos alifáticos con aminas y sulfuros.

Por otro lado, el ozono incorporado, al mismo tiempo que ocurre la reacción lenta, puede descomponerse ayudando a la formación de otras especies reactivas (radicales hidroxilo) y más oxidantes que el propio ozono en condiciones de pH con un valor superior a 9 (se aceleran este tipo de reacciones al aumentar el pH). No obstante, también puede descomponerse el ozono en otro tipo de especies oxidativas como es el radical hidropéroxido (HO_2^{\cdot}), las cuales son bastante oxidantes pero mucho menos en comparación con los radicales hidroxilos. Son lo que se conocen como reacciones indirectas y ocurren a mayor velocidad que la reacción directa debido a la generación de los radicales.

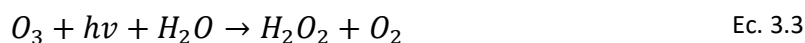
Puede suceder también, que los productos de las otras reacciones descritas, reaccionen con el ozono incorporado y llegar a oxidar, de esta manera, la materia orgánica rápidamente. De la misma manera que el ozono puede reaccionar con los productos, la materia orgánica también puede reaccionar con ellos produciendo otros radicales libres secundarios ($M\cdot$). Estos radicales secundarios pueden favorecer la descomposición del ozono en el seno de la muestra acuosa o ayudar a la oxidación de la materia orgánica, pero tienen menos actividad oxidativa en comparación con los otros radicales existentes. [9].

Es cierto que pueden coexistir los dos tipos de procesos de oxidación mediante ozonización simple cuando el pH del medio esté en un intervalo entre un valor de 4 y 9, y es que hay muchos factores influyentes que determinan un mecanismo de oxidación u otro, siendo el pH un parámetro de los más importantes para dicha determinación.

3.2.2.2 Ozonización con radiación

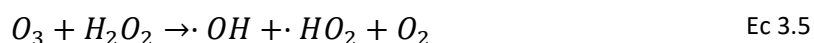
Además de lo comentado para la ozonización simple, en este tipo de proceso de oxidación avanzada se utiliza también radiación de luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm.

Como se puede ver en la Ec. 3.3, al incidir un fotón sobre una molécula de ozono en el seno de una disolución acuosa, se genera peróxido de hidrógeno, el cual se fotoliza generando de esta manera radicales hidroxilos, como puede verse en la Ec. 3.4.



De esta manera, mediante el ozono que queda sin reacción y los radicales hidroxilos generados, se consigue una rápida mineralización de la materia contenida en una disolución muestra. Con esta combinación se mejora el rendimiento del proceso, sobre todo en condiciones en las que la disolución tenga carácter ácido.

Este tipo de procesos se inician a partir de la fotólisis del ozono, Ec 3.5, mientras que el peróxido de hidrógeno favorece la generación de radicales hidroxilos.



La radiación utilizada en combinación con ozono tiene una longitud de onda de 254 nm corresponde a la región del espectro de la ultravioleta tipo C, la cual es absorbida por muchas moléculas y, por ello tiene importantes aplicaciones técnicas. A esta longitud de onda, el coeficiente de extinción para el ozono (ϵ) en fase gas tiene un valor de $\frac{3300}{M \cdot cm}$, mucho más alto que el que tiene el peróxido de hidrógeno el cual es $\frac{18,6}{M \cdot cm}$. [19]

Este tipo de radiación afecta a compuestos de interés biológico, como el ADN, ARN o las proteínas, por lo que tiene una acción biocida. No obstante, esta radiación no es imprescindible ya que se puede lograr radiación con este fin procedente de una lámpara de luz UV-Visible, o por ejemplo directamente del sol [22].

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4 Procedimiento experimental

4.1 Materiales utilizados

En este apartado se va a hablar de los materiales utilizados pero, antes se nombraran los reactivos que se han utilizado principalmente en cada ensayo. Estos reactivos se recogen en la Tabla 4.1.

REACTIVO	RIQUEZA	EMPRESA
Metilparabeno	Aprox. 100%	Sigma- Aldrich
Etilparabeno	Aprox. 100%	Sigma- Aldrich
Propilparabeno	Aprox. 100%	Sigma- Aldrich
Isobutilparabeno	97%	Sigma- Aldrich
Bencilparabeno	99%	Sigma- Aldrich

Tabla 4.1: Reactivos principales utilizados.

En el caso de los ensayos referidos a la respirometría, el reactivo principal son los fangos activos recogidos en una depuradora de aguas residuales una planta depuradora de aguas residuales.

Además de estos, se han utilizado otros compuestos en función del estudio que se iba a realizar. En el procedimiento experimental se detallan todos los compuestos necesarios en cada momento de los ensayos.

Por otro lado, se hace uso de la instrumentación básica del laboratorio como son los vasos de precipitados, matraces aforados, vidrios de reloj, espátulas... También se utilizan diversos equipos para hacer las distintas mediciones que son necesarias en cada momento.

► Balanza gravimétrica

Para calcular de manera lo más exacta posible el peso de los reactivos con los que se va a trabajar en los ensayos.



Figura 4.1: Balanza gravimétrica.

► **pH-metro**

Siguiendo la relación que se puede verse en la Ec. 4.1, este equipo es capaz de determinar si una sustancia es de carácter ácido o básico. Así se puede establecer una escala numérica de acidez mostrada en la Tabla 4.2.

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{Ec. 4.1}$$



Figura 4.2: pH-metro.

7 < pH	Carácter ácido
pH = 7	Carácter neutro
pH > 7	Carácter básico

Tabla 4.2: Escala numérica de acidez.

Es importante que antes de empezar la medición con el pH-metro, se asegure que esta calibrado. Si no es así, se debe calibrar con los diferentes tampones con pH conocido entre 4 y 9 (Figura 4.3).



Figura 4.3: Tampones para el ajuste del pH-metro.

Una vez se ha calibrado, pueden comenzar las mediciones y, si fuese necesario ajustar el pH de la muestra se utiliza hidróxido de sodio (NaOH) para basificar, y ácido sulfúrico (H_2SO_4) para acidificar la disolución.

► **Termoreactor**

Se utiliza un termostato seco Spectroquant® TR 620, cuyo uso específico consiste exclusivamente en el calentamiento/ atemperación de muestras en cubetas reactivas, rectangulares de 10, 20 y 50 mm y/o redondas de 16 mm, en un ambiente de laboratorio. Este equipo trabaja con 12 filtros de 340, 410, 445, 500, 525, 550, 565, 605, 620, 690 y 820 nm, con un rango de medida entre 0.001 UA y 1.000 UA [23]



Figura 4.4: Termoreactor.

► **Fotómetro**

Para la lectura de la DQO se utiliza el fotómetro modelo Spectroquant® NOVA 60. Lo que hace este equipo es medir las transmitancias o absorbancias de las muestras, proporcionando directamente resultados basados en la ley de Lamber Beer en mg de O_2 por litro.



Figura 4.5: Fotómetro.

► **Cromatógrafo UHPLC (high performance liquid chromatography)**

En este trabajo, se utiliza para determinar la cinética de degradación de los contaminantes presentes en el agua, el cromatógrafo Flexar UHPLC FX-10 de la marca

PERKIN-ELMER que puede verse en la Figura 4.6. Trabaja en fase reversa con una columna Brownlee Analytical DV C18 1,9 μm 30 x 2,1 mm termostatazada. Este cromatógrafo está equipado además con un automuestreador con regulador de temperatura, dos bombas independientes, desgasificador de eluyentes (desgasificador de vacío de 3 canales) y detector UV. [19]

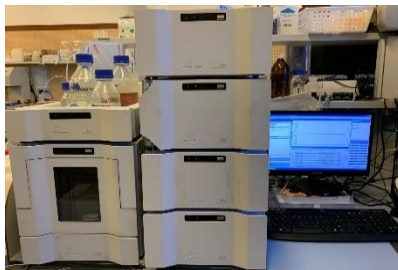


Figura 4.6: Cromatógrafo UHPLC.

Los eluyentes utilizados en este trabajo son acetonitrilo y disolución acuosa de ácido fórmico 10 nM.

Este equipo identifica, cuantifica y separa los componentes no volátiles de una disolución con alta sensibilidad. Coge cierta cantidad de las muestras que se introducen después de someterlas al tratamiento mediante procesos de oxidación avanzada, a elevada presión y separa los compuestos en una fase móvil y otra fase estacionaria. La fase estacionaria está dentro de una columna cromatográfica por donde pasan las muestras. Al pasar por ella, los compuestos presentan distintos tiempos de retención y, por ello, se puede identificar de qué compuesto se trata. Que presenten un tiempo de retención u otro es debido a la polaridad de los componentes y su interacción con la fase estacionaria del cromatógrafo.

Este equipo proporciona unas gráficas donde aparecen para cada tiempo de retención un pico, el cual puede ser de mayor o menor área en función de la concentración de un compuesto en un determinado momento. Así, con estos picos se puede determinar la concentración puntual de cada compuesto, ya que la concentración es directamente proporcional al área bajo cada pico.

Con las concentraciones medidas, se puede calcular las concentraciones relativas y posteriormente la velocidad de degradación de cada compuesto frente al tiempo. Normalmente en este tipo de ensayos se trabaja con reacciones de primer orden, por ello la velocidad se define como:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -n \cdot K \cdot t$$

Donde n es el número estequiométrico, K la constante cinética, t el tiempo y C las concentraciones.

➤ **Ozonizador**

Para llevar a cabo los procesos de oxidación avanzada se utiliza un generador de ozono Ozogas, T.R.C.E. 4000 como el que se muestra en la Figura 4.7.



Figura 4.7: Ozonizador.

Este equipo trabaja con un reactor cilíndrico de vidrio encamisado con la capacidad de 1 L con una funda interior de cuarzo, en el que se puede introducir una lámpara de manera axial. El reactor tiene una placa porosa en la base por donde se introduce el ozono generado mediante burbujas de un tamaño específico en función de la placa porosa para asegurar buena transferencia de materia. Posee cuatro salidas utilizadas para distintos usos como la toma de muestras, eliminación de gases y entrada y salida de agua de camisa de refrigeración.

➤ **Respirómetro BM-Advance**

Este tipo de respirómetro, Figura 4.8, es un analizador de laboratorio, el cual, gracias a su diseño y principio de funcionamiento, lo convierten en una herramienta fundamental para el diseño, control y protección de estaciones depuradoras de aguas residuales con tratamiento biológico por fangos activos en suspensión, así como para detectar la medida de biodegradabilidad y toxicidad de las muestras de agua residual, industrial o vertidos de cualquier índole.

Su funcionamiento está basado en un método en el que no precisa ningún tipo de interacción con el usuario que lleva a cabo el estudio, es decir un sistema batch, de circuito cerrado, y por medio de medidas en régimen continuo del oxígeno disuelto del fango activo y la mezcla formada por el fango y la muestra a analizar, en un mismo vaso reactor. Este oxígeno presente en el vaso del reactor es debido a la respiración de los microorganismos contenidos en el fango activo en su proceso de metabolización de la materia orgánica y su propio consumo.

El principio de respirometría que lleva a cabo este analizador es el mismo que el comentado en el Apartado 2. Se fundamenta precisamente en el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos que están contenidos en los fangos activos dentro del reactor.



Figura 4.8: Respirómetro tipo BM-Advance.

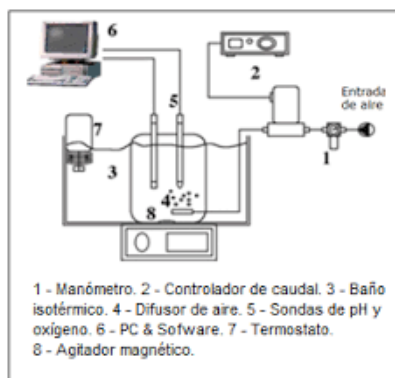


Figura 4.9: Esquema respirómetro tipo LFS. (Fuente: Surcis S.L.)

Como se puede comprobar en la Figura 4.9, en el reactor biológico es donde se desarrollan todos los procesos y donde se pueden hacer las distintas mediciones que se deseen. A continuación, en la Figura 4.10 se muestra el vaso reactor al cual se le conectan las distintas sondas para llevar a cabo las mediciones que se registrarán, posteriormente, en el ordenador.



Figura 4.10: Vaso reactor de un respirómetro.

El respirómetro con el que se ha trabajado en el laboratorio, contaba con un sistema de bombeo para el control del pH de manera automática. Como se puede ver en la Figura 4.11, el sistema cuenta con dos tampones para regular el pH en caso de que fuese necesario. Uno de los tampones es de NaOH al 0,5 M y el segundo de HCl 0,5 M.



Figura 4.11: Tampones para la regulación de pH.

► **Detector de carbono orgánico total**

Las mediciones del COT se determinan mediante la oxidación a alta temperatura de la muestra de agua con la que se trabaja. Al oxidar, se genera CO_2 el cual es detectado en un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR) y cuantificado para obtener la cantidad de carbono total. Con la acidificación de las muestras con ácido fórmico se puede obtener la cantidad de carbono inorgánico y por la diferencia del carbono total y el inorgánico se puede obtener el carbono orgánico total (COT).



Figura 4.12: Deterctor de carbono orgánico total (COT).

4.2 Procedimiento para los estudios

4.2.1 Ensayos para la toxicidad

- Ensayos de respirometría

Antes de empezar los ensayos para obtener las distintas mediciones, se recogen fangos (aproximadamente 6L) procedentes de una depuradora de tratamiento de aguas del municipio de Alcoy. Una vez transportados los fangos al laboratorio, se les

introduce una aireación procedente de una bomba y se mantiene la aireación durante aproximadamente 12 horas para que los microorganismos presentes en los fangos tengan lo necesario para alimentarse hasta que no haya más materia para continuar con su metabolismo y lleven a cabo la respiración endógena.

Es importante no dejar demasiado tiempo la aireación ya que en ese caso, se produciría una disminución de la biomasa por los propios microorganismos y los resultados experimentales no serían coherentes. Por ello, transcurridas 12 horas, se introducen los fangos en el frigorífico a una temperatura entre 3-5°C. Es importante también, que a la hora que se vaya a trabajar con estos fangos a baja temperatura, se dejen un tiempo fuera del frigorífico para que se estabilicen a temperatura ambiente.

Con los fangos atemperados a la temperatura ambiente, se cogen 900 mL de estos y se vierten en el reactor del respirómetro. Se conectan adecuadamente cada una de las sondas que este tiene y se procede a iniciar los ensayos desde el ordenador con el Software BM Advance instalado.

Una vez se han introducido los diferentes parámetros y se ha indicado los tipos de controles que se deseen realizar, se inicia el ensayo. Antes de clicar en el botón de Start, se dejan los fangos en el reactor media hora con la aireación y a agitación puesta para estabilizar los parámetros de control como son la temperatura, el pH y la cantidad de oxígeno disuelto en el reactor. Cuando dichos parámetros estén lo más estables posible, se inicia el ensayo añadiendo 1 g de Acetato de sodio disuelto en aproximadamente 5 mL de agua en el momento en el que se indica que se debe introducir la muestra. En este momento la tasa de respiración de los fangos comienza a aumentar de manera exponencial hasta alcanzar un máximo, cuando dicho máximo es estable (unos 30 minutos aproximadamente desde que se añade el acetato de sodio) se adicionan 100 mL de disolución con 5 mg/L de mezcla de parabenos. Transcurridos 20-30 minutos se adicionan 100 mL de disolución con 20 mg/L de la mezcla de parabenos y, finalmente tras pasar otros 20-30 minutos se adicionan otros 100 mL de disolución en este caso a 50 mg/L. Cuando se vea que las gráficas que se estén representando, se hayan estabilizado todo lo posible, se detiene el experimento.

4.2.2 Ensayos para la biodegradabilidad

- Ensayos DQO y DBO₅

Se empieza por la DQO ya que, en función de su valor, el agua tratada estará en un rango de DBO₅ u otro. Para la determinación de la DQO se emplean kits comerciales de la casa

MERK. El procedimiento que se sigue para medir la DQO es el que se describe a continuación.

Se cogen tres viales específicos de DQO donde se realizará el test, cada medida se realiza por triplicado con el fin de obtener mayor representatividad en el resultado. El interior de estas viales contiene una solución sulfúrica caliente de dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador. Se agita por balanceo cada cubeta de reacción para poner en suspensión algún posible sedimento.

A continuación, se vierten 3 mL de muestra preparada, es decir de disolución 5 mg/L de parabenos, con ayuda de una pipeta sobre el reactivo. Hay que tener cuidado en estos momentos ya que la mezcla se calienta considerablemente.

Con cuidado de no quemarse se cierran las cubetas firmemente, y se introducen en termorreactor precalentado. Se dejan calentar durante 2 horas a 148 °C. Transcurridas dos horas, se dejan enfriar a temperatura ambiente (nunca enfriar con agua) y, finalmente se procede a la lectura de la DQO con la ayuda de un fotómetro.

Una vez se tiene la lectura de la DQO, para escoger el rango de la DBO se tiene en cuenta que la DQO suele ser aproximadamente el 80% de la DBO₅. Así, mediante datos bibliográficos, Tabla 4.3, se busca el rango de DBO₅ que corresponda para el valor de DQO.

DBO ₅	Volumen (mL)	Factor de multiplicación
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

Tabla 4.3: Rango de DBO₅ en función de la DQO. [24]

En este caso, se espera que la DBO₅ del agua tratada esté sobre el rango de 0-40 como se puede comprobar en el posterior Apartado **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Por ello, se cogen 432 mL de la disolución de parabenos y se introducen en una botella de topacio para que no afecte la luz al interior de la botella. Antes de continuar, se comprueba que el pH de la muestra está sobre un valor de $7 \pm 0,5$. Mientras tanto, se coge medio litro de agua (no importa que no sea destilada) y se disuelve una pílora de bacterias (inóculo). A continuación se adicionan las cantidades necesarias de nutrientes, sales minerales y oligoelementos, disolución de alitiourea y bacterias que correspondientes al volumen utilizado en este caso, según muestra la Tabla 4.4. Antes de cerrar la botella, se introduce un digestor de plástico con 5-6 lentejas de NaOH y un imán agitador. Se espera a que la botella se atempere aproximadamente a 20 °C y,

finalmente se cierra herméticamente todo el conjunto con un Oxitop. Para poner el marcha el Oxitop, se debe mantener pulsado 2 segundos los 2 botones hasta que aparezca en la pantalla "00".

Además de coger la cantidad de muestra que indican los datos bibliográficos según la DQO obtenida, también se preparan mediante el mismo procedimiento explicado dos botellas más con distintos volúmenes (en rangos más grandes) para tener unos resultados más fieles acerca de la biodegradabilidad de los parabenos. De esta manera, se puede variar la cantidad de oxígeno que necesitan las bacterias para biodegradar a los parabenos. Las cantidades de nutrientes, sales minerales y oligoelementos y del inóculo van en proporción a la cantidad de muestra problema utilizada en cada caso. Estas cantidades en mL se pueden ver en la Tabla 4.4.

Muestra problema	Fosfatos	Sulfato de magnesio	Cloruro cálcico	Cloruro férrico	Alitiourea	Inóculo
432	4,45	4,45	4,45	4,45	10 gotas	4,45
250	2,58	2,58	2,58	2,58	7 gotas	2,58
164	1,69	1,69	1,69	1,69	7 gotas	1,69

Tabla 4.4: Volúmenes utilizados para la DBO₅ en los distintos ensayos.

Al cabo de cinco días de estar en una nevera incubadora a 20°C y en condiciones lo más oscuras posible, se procede a leer la lectura de la DBO₅.

Se leen todos los valores de cada uno de los cinco días y se multiplican por el factor multiplicador que corresponda según la Tabla 4.3 en función del volumen de disolución muestra que hayamos cogido. Finalmente, el valor que cuenta es el del último día para saber la cantidad de materia que es oxidable biológicamente.

4.3 Procedimiento para la el tratamiento de aguas

El procedimiento que se sigue para llevar a cabo el tratamiento de eliminación de los contaminantes presentes en un medio acuático mediante ozonización es bastante sencillo.

Se trabaja con una disolución elaborada a partir de los mismos cinco parabenos nombrados anteriormente, con una concentración de 5 mg /L de cada uno de estos. De esta disolución, se coge la cantidad de 250 mL para la realización de cada uno de los ensayos que se pretenden hacer.

Tal y como se ha dicho cuándo se ha hablado de los parabenos, estos son bastante sensibles a cambios de pH y por ello, se realizan diferentes ensayos en los que se varia el pH. Se trabaja a pH 5, 9 (óptimo para la ozonización) y un tercero ensayo en el cual se deja el pH original que presente la disolución (en torno a 6).

Después del montaje experimental del reactor utilizado para la ozonización colocando los septum y sondas requeridas, se introduce en este la disolución de 250 mL con el pH que toque en cada caso mientras la aireación está encendida con un caudal de 5 LN/min. De lo contrario, la muestra puede pasar por las gomas por donde se introduce el ozono y el aire dentro del reactor y podría dañar el equipo. En el momento en que se empieza a generar el ozono y entra con una dosis de 5 g/h al reactor, se inicia el experimento.

La toma de muestras se realiza cada 30 segundos, cogiendo una muestra a tiempo inicial (a tiempo 0) antes de introducir el ozono dentro del reactor. Tras transcurrir 5 minutos cogiendo muestras cada 30 segundos, se recogen en este momento cada 5 minutos hasta los 20 minutos, momento en el cual se esperará 10 minutos más para recoger una última muestra a la media hora del inicio del ensayo.

Una vez transcurrido el tiempo del ensayo completo, se detiene la aireación de ozono y la disolución sobrante contenida dentro del reactor se guarda en una botella para, posteriormente analizarla. Finalmente, se apaga la aireación de alimentación de oxígeno.

En cuanto a las muestras recogidas en viales a cada tiempo, se introducen en el cromatógrafo de líquidos (UPLC, del inglés Ultra Performance Liquid Chromatography). Este equipo, como se ha comentado en la sección 4.1, nos permite realizar el seguimiento de la concentración de los contaminantes durante la ozonización.

Para los ensayos en los que se combina ozono con radiación UV se incorpora en el reactor cilíndrico una lámpara mercurio a baja presión de forma axial durante el montaje experimental. Antes de comenzar con los ensayos, se le debe añadir una recirculación de agua en el encamisado del reactor para evitar posibles calentamientos debidos a la lámpara. Es muy importante también que se recubra todo el reactor con papel de aluminio para no perjudicar a la persona que realice este tipo de ensayos. Aun así, son necesarias unas gafas protectoras frente a radiaciones tan energéticas para evitar posibles accidentes.

5 RESULTADOS

5 Resultados

Una vez realizado el procedimiento experimental, se procede a comentar los resultados obtenidos tras realizar los distintos experimentos.

5.1 Resultados caracterización de las aguas contaminadas

5.1.1 DBO₅ y DQO muestra inicial

Tras seguir el procedimiento anteriormente descrito para el ensayo de la DQO, se obtienen los resultados recogidos en la Tabla 5.1. Como se puede ver, la medida se realiza por triplicado para obtener un resultado lo más representativo posible.

Botella 1 (mg/L)	36
Botella 2 (mg/L)	38
Botella 3 (mg/L)	37
Media	37

Tabla 5.1: Resultados DQO.

Como se ha dicho anteriormente, la DQO suele ser el 80% de la DBO₅, con lo que para nuestras muestras cabría esperar un valor de DBO₅ de en torno a 30 mg de O₂/L. Teniendo en cuenta esto, habría que emplear 432 mL de muestra para realizar la medida y el factor de multiplicación sería 1 (ver tabla 4.3). No obstante, utilizando un volumen tan grande de muestra las lecturas obtenidas están fuera de rango obteniendo un resultado desfavorable debido a que los parabenos son menos biodegradables y por ello necesitan más oxígeno para oxidarse. Por ello se decide repetir la medida con empleando volúmenes más pequeños (indicados para rangos de DBO₅ más elevados).

Trabajando con rangos de DBO₅ más grandes, se obtienen los resultados (en mg de O₂/L) de la Tabla 5.2.

Volumen muestra	Día 0	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Factor multiplicador
250mL	0	0,5	0,8	0,9	0,9	1	5
164mL	0	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	10

Tabla 5.2: Resultados DBO₅ utilizando un inóculo.

En las Figura 5.1 y Figura 5.2 se grafican los resultados recogidos en la Tabla 5.2. Como se puede ver a medida que pasan días, la demanda biológica de oxígeno es mayor es decir, las bacterias procedentes del fango han consumido una mayor cantidad de oxígeno para la biodegradación de los contaminantes.

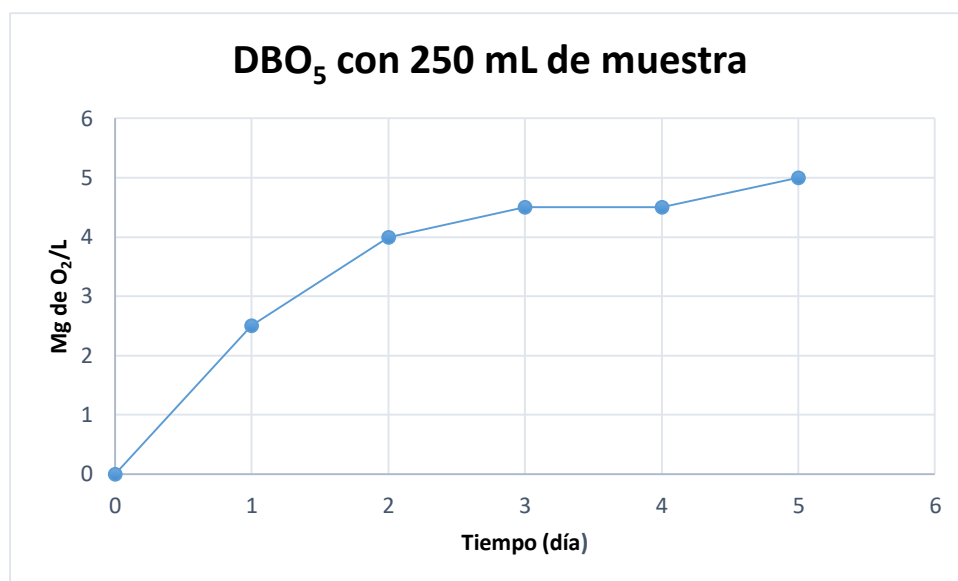


Figura 5.1: Comportamiento de biodegradabilidad de parabenos con 250mL de muestra usando inóculo.

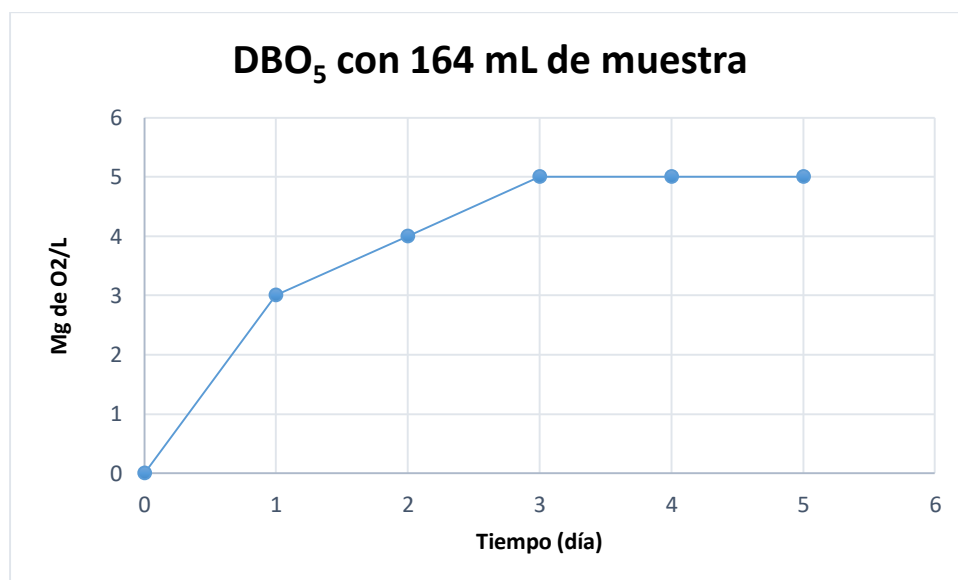


Figura 5.2: Comportamiento de biodegradabilidad de parabenos con 164mL de muestra usando inóculo.

El último valor, el del día 5, es el que va a determinar si la disolución muestra contiene compuestos biodegradables o no (recordar Tabla 3.1). En la tabla siguiente se determina el grado de biodegradabilidad de los parabenos para ambos casos:

Volumen muestra	DQO (mg O ₂ /L)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	$\frac{DBO_5}{DQO}$	Biodegradabilidad
250 mL	37	5	0,1351	Compuesto no biodegradable
164 mL		5	0,1351	Compuesto no biodegradable

Tabla 5.3: Biodegradabilidad de las muestras de parabenos utilizando inóculo.

Paralelamente a estos ensayos, también se prepararon dos botellas más para medir la DBO₅ pero en estos casos se cambió el inóculo por fangos recogidos en la depuradora,

manteniéndose las cantidades dichas anteriormente. Así, los resultados en estas condiciones (en mg de O₂/L) se recogen en la Tabla 5.4.

Volumen muestra	Día 0	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Factor multiplicador
250mL	0	0,2	0,4	0,9	1	1	5
164mL	0	0,3	0,4	0,6	0,7	0,7	10

Tabla 5.4: Resultados DBO₅ utilizando fangos activos.

Si se representan los valores obtenidos a partir de la Tabla 5.4, se ve como conforme transcurren los días, las bacterias procedentes del fango han consumido una mayor cantidad de oxígeno para la biodegradación de los contaminantes.



Figura 5.3: Comportamiento de biodegradabilidad de parabenos con 250mL de muestra usando fangos.

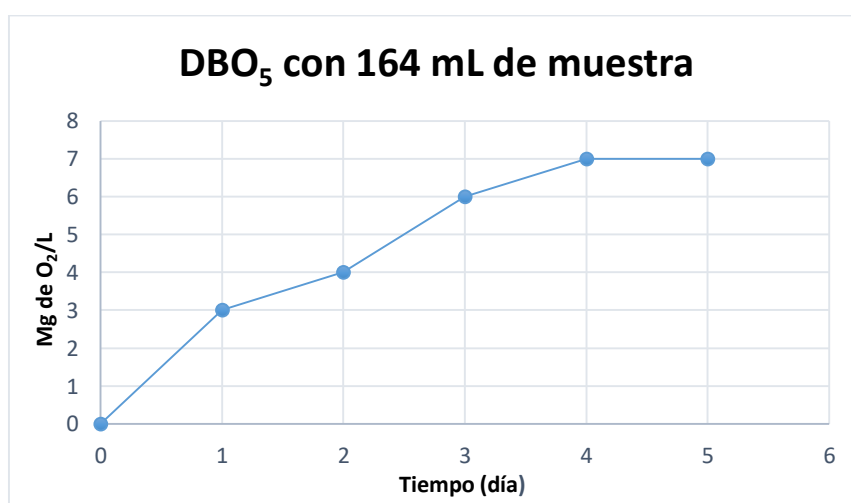


Figura 5.4: Comportamiento de biodegradabilidad de parabenos con 164mL de muestra usando fangos.

Como se ha comentado anteriormente, el último valor, el del día 5, es el que va a determinar si la disolución muestra contiene compuestos biodegradables o no (recordar Tabla 3.1). En la Tabla 5.5, se muestra el grado de biodegradabilidad de los parabenos

para ambos casos, como se puede observar se obtienen resultados similares a cuando empleamos como inóculo bacterias liofilizadas.

Volumen muestra	DQO (mg O ₂ /L)	DBO ₅ (mg O ₂ /L)	$\frac{DBO_5}{DQO}$	Biodegradabilidad
250 mL	37	5	0,1351	Compuesto no biodegradable
164 mL		7	0,1892	Compuesto no biodegradable

Tabla 5.5: Biodegradabilidad de las muestras de parabenos utilizando fangos activos.

5.1.2 TOC

Tipo de agua	Tratamiento	TOC (mg/L)
Disolución parabenos inicial	Sin tratamiento	18,20

Tabla 5.6: TOC muestra inicial sin tratamiento.

5.1.3 Toxicidad de los parabenos

Como se ha comentado en el Apartado 1.1.2, los datos obtenidos no forman parte de ensayos realizados en el laboratorio, sino de datos predictivos bibliográficos. Dichos datos se recogen en la Tabla 5.7.

Ensayo	MP	EP	PP	i-BP	BP
F. minnow LC ₅₀ 96hr (mg/L)	28,55	27,45	12,69	6,40	3,55
D. Magna LC ₅₀ 48hr (mg/L)	11,63	12,27	18,33	7,63	3,38
T. pyriformis IGC ₅₀ 48hr (mg/L)	133,01	82,76	20,13	19,34	6,43
Factor de bioacumulación	3,13	5,73	6,58	9,78	13,45
Toxicidad para el desarrollo	0,48 No tóxico	0,75 Tóxico	0,87 Tóxico	0,59 Tóxico	0,73 Tóxico

Tabla 5.7: Datos obtenidos sobre distintos ensayos de toxicidad mediante la EPA.

Tanto para el ensayo de concentración letal que produce el 50% de muertes (LC₅₀) sobre Fathead minnow como para el ensayo de concentración que inhibe el crecimiento del 50% sobre Tetrahymena pyriformi (IGC₅₀) el bencilparabeno es el compuesto que presenta mayor toxicidad frente a estos organismos ya que con una cantidad más pequeña, consigue tanto matar el 50% como inhibir el crecimiento del 50% de dichos organismos respectivamente. Esto no sucede con el metilparabeno ya es el compuesto que presenta una menor toxicidad pues se necesita una mayor cantidad de este parabeno para producir los efectos comentados sobre sus organismos respectivos. En

cuanto a los otros parabenos, conforme aumenta la cadena de estos, aumenta su comportamiento tóxico para ambos ensayos.

Por otro lado, el ensayo de concentración letal que produce el 50% de muerte sobre *Daphnia Magna* muestra el componente menos tóxico es el propilparabeno ya que necesita una mayor concentración para matar la misma cantidad de este crustáceo en comparación con el bencilparabeno que con una cantidad mucho más baja consigue lo mismo, por ello este último es el más tóxico.

En cuanto al factor de bioacumulación, cuanto mayor es éste, el compuesto es más perjudicial ya que, aunque la sustancia no sea demasiado tóxica, al acumularse puede modificar el metabolismo de los distintos organismos que hay en el agua. Según se ve, el bencilparabeno tiene mayor probabilidad de cambiar el metabolismo de los organismos del agua ya que presenta un factor de bioacumulación superior, esto tiene sentido puesto a que al ser el que posee una cadena alifática más larga es el más liposoluble por tanto tendrá mayor tendencia a acumularse en la grasa y tejidos de los organismos. Eso por ello, que conforme sean más pequeños los parabenos, este factor es más pequeño y por ello, menos efectos negativos causan por bioacumulación en los organismos acuáticos.

Por último, el metilparabeno es el único que no presenta toxicidad sobre el desarrollo de humanos o animales, mientras que los otros cuatro sí, siendo mayor del 50% el factor sobre el desarrollo de humanos o animales.

5.1.3.1 Toxicidad a partir de respirometría

En este caso sí que se realiza un ensayo en el laboratorio para ver el comportamiento tóxico que presentan los parabenos en fangos activos.

Mediante respirometría se ha determinado que los parabenos en las concentraciones en las que se trabaja no poseen un efecto tóxico agudo. Esto puede observarse en la Figura 5.5 donde se puede apreciar como al añadir dosis de 100 mL de disolución de 5 mg/L, 20 mg/L y 50 mg/L de mezcla de los cinco parabenos respectivamente, la tasa de respiración de los fangos decrece considerablemente volviendo a ser estable al cabo de un tiempo, indicando que el aumento de la concentración de parabenos daña en cierta parte a los microorganismos contenidos en los fangos. Con este ensayo se demuestra que, a pesar de que a priori la mezcla con una concentración de 5 mg/L de cada uno de los compuestos estudiados puede no resultar tóxica, la acumulación de los mismos (que se traduce en un aumento de la concentración) sí que tiene un efecto negativo sobre los microorganismos encargados de la depuración.

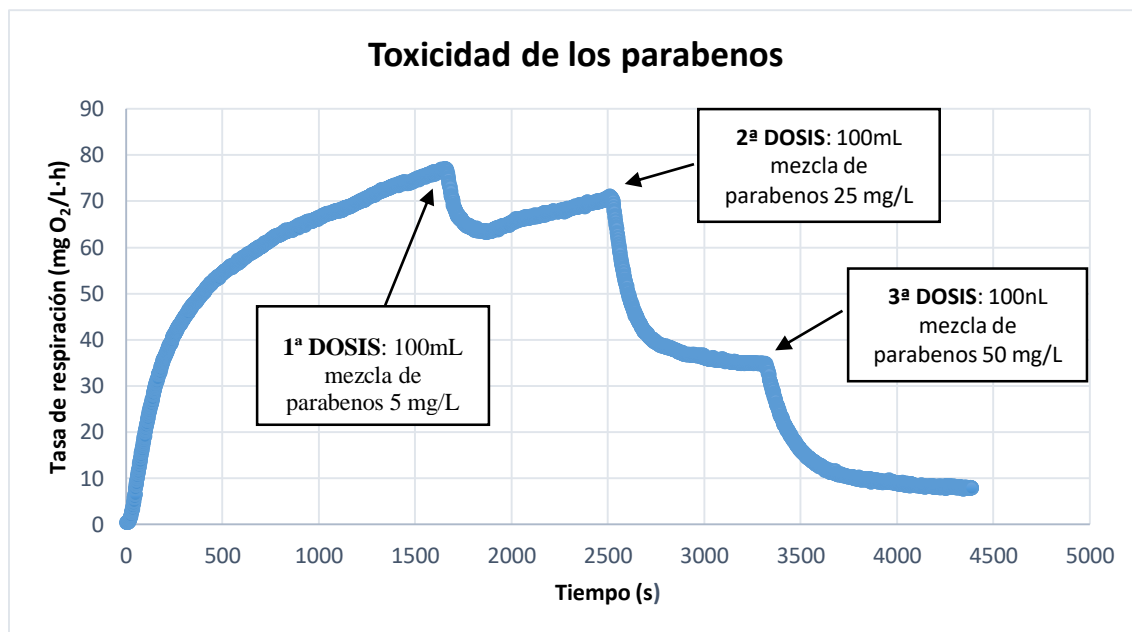


Figura 5.5: Toxicidad de los parabenos en fangos activos.

El hecho de que en las concentraciones en las que se trabaje, los parabenos no sean tóxicos para los fangos, no quiere decir que a lo largo del tiempo no sean perjudiciales para el medio ambiente ya que, al ser poco biodegradables (como se ha comentado en el Apartado **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), por el factor de acumulación pueden causar daños en los fangos, pues a lo largo del tiempo, los parabenos con grandes estructuras moleculares se depositan en el medio haciendo que aumente su concentración hasta llegar a un punto en el que a esas concentraciones sí sea perjudicial para la vida del medio en el que se encuentren.

Otra de las gráficas interesantes a comentar es en la que se muestra el comportamiento del oxígeno disuelto en los momentos en los que se adiciona las distintas dosis comentadas. Como se puede ver en la Figura 5.6.

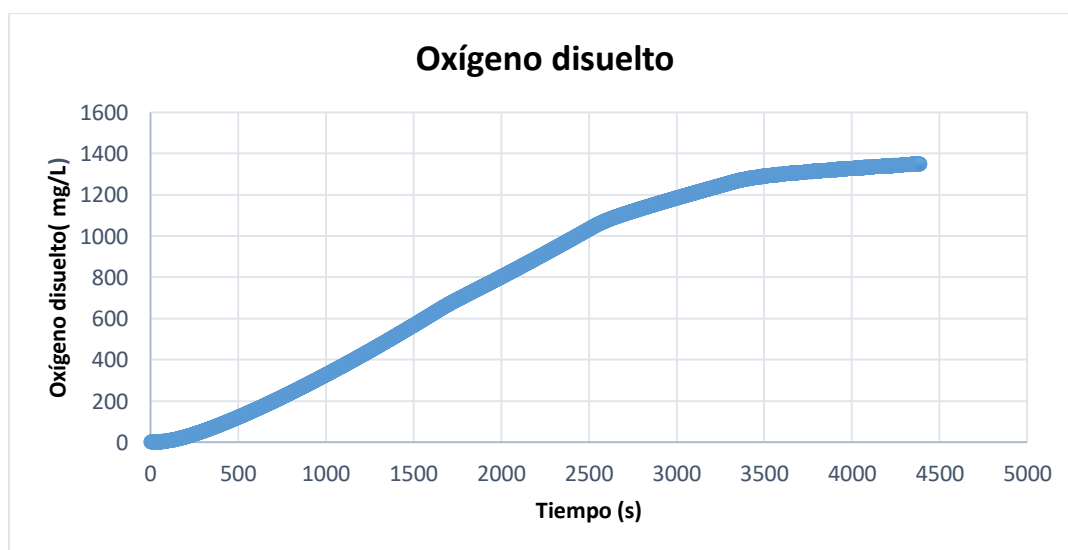


Figura 5.6: Oxígeno disuelto en fangos activos al adicionar dosis de parabenos.

El oxígeno disuelto es aquel que se queda contenido en los fangos activos que no han utilizado los microorganismos para su metabolismo.

Cuando la tasa de respiración aumenta como se ve en la Figura 5.5, el oxígeno disuelto tiene valores más bajos debido a los microorganismos, al inicio del ensayo se les adiciona Acetato de sodio haciendo que tengan gran actividad y, por ello, consuman más oxígeno. Esto se produce en los primeros 500 segundos del inicio del ensayo.

Conforme disminuye la actividad de los microorganismos contenidos en los fangos activos, la tasa de respiración deja de crecer tan rápido y lo hace más lentamente, mientras que el oxígeno disuelto sigue aumentando constantemente.

Con las diferentes adiciones, no se aprecian cambios en el comportamiento del oxígeno disuelto, únicamente que conforme pasa el tiempo del experimento, la cantidad de oxígeno en los fangos activos aumenta hasta llegar a los 3500 segundos aproximadamente, momento en el que se adiciona la tercera y última dosis de parabenos a una concentración más elevada. Es en este momento cuando se aprecia como la cantidad de oxígeno empieza a estabilizarse hasta el final del ensayo debido a que, al adicionar más cantidad de contaminantes, los microorganismos están debilitados por la toxicidad presentada por bioacumulación y por ello la cantidad de oxígeno disuelto llega como al máximo en este caso.

5.2 Resultados del tratamiento de ozonización

Como se ha comentado anteriormente, se han realizado ensayos en los que se ha variado el pH, con y sin radiación ultravioleta con una longitud de onda de 254 nm. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los experimentos.

- Ozonización sin modificar el pH y sin radiación.

En primer lugar, se realiza un ensayo de ozonización sin modificar el pH de la muestra (en torno a 6). El seguimiento de la degradación de los contaminantes, como se ha comentado anteriormente, se realiza mediante cromatografía de líquidos. La Tabla 5.8, muestra el valor de las áreas de cada uno de los contaminantes para cada uno de los tiempos muestreados.

Tiempo (min)	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Isobutilparabeno	Bencilparabeno
0	457251,3	438183,58	342941,34	204719,49	164004,43
0,5	463023,18	436303,32	361219,39	153507,66	143741
1	414289,43	399399,43	298492,52	128830,13	120419,87
1,5	320973,61	334212,54	240963,93	91576,48	89214,04
2	253737,66	224590,69	170025,72	57842,93	57325,98
2,5	188903	160478,46	96963,52	32277,02	35005,95
3	116222,77	120816,6	49504,43	19463,86	21591,61
3,5	88646,7	46528,11	0	11282,16	12198,72
4	70511,96	38088,36	0	0	8817,73
4,5	36763,59	0	0	0	5052,31
5	23621,17	0	0	0	4353,65
10	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0

Tabla 5.8: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH sin modificar y sin radiación UV.

Puesto que el área está directamente relacionada con la concentración y con el fin de ver de forma clara la evolución de los contaminantes con el tiempo de tratamiento, se calcula la concentración relativa de cada contaminante para cada tiempo (C/C_0). En la Figura 5.7 se pueden ver los comportamientos que tienen los distintos parabenos presentes en la disolución a lo largo del tratamiento.

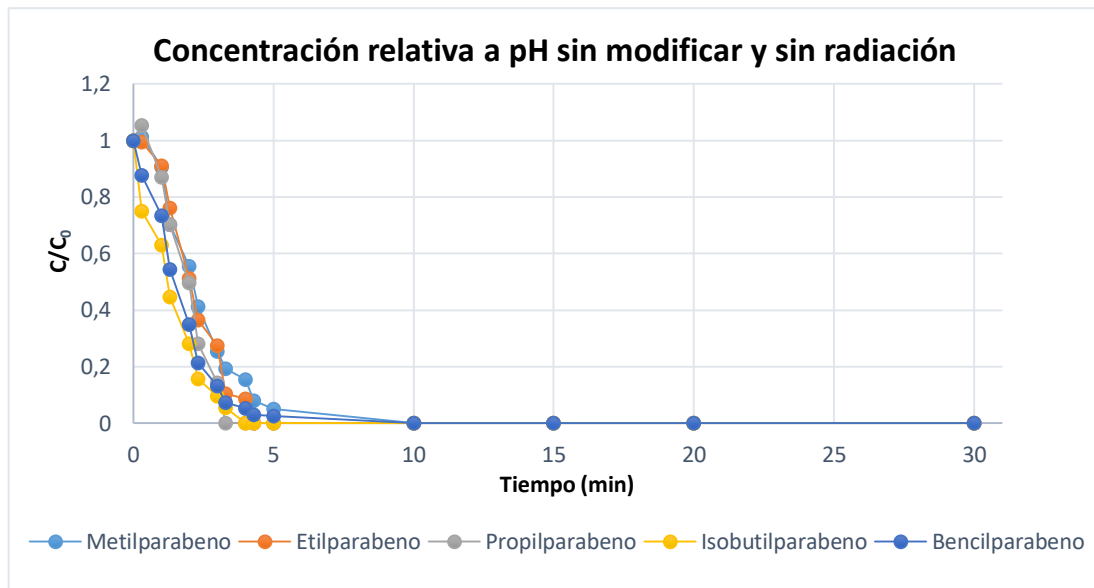


Figura 5.7: Concentración relativa frente al tiempo a pH sin modificar y sin radiación.

Durante los primeros cinco minutos, los parabenos presentan un porcentaje de eliminación bastante alto (superior al 90%) a excepción de dos parabenos que presentan una concentración relativa de menos del 5%, el metilparabeno y el bencilparabeno, a pH con un valor próximo al neutro. Que presenten porcentajes de eliminación tan altos en tiempos cortos indica que las cinéticas de degradación serán altas, Esto se puede comprobar en la Figura 5.8 donde están representadas las velocidades de degradación. Mediante las líneas de tendencia de las curvas de cada parabeno, se puede obtener las constantes cinéticas suponiendo una cinética de orden 1.

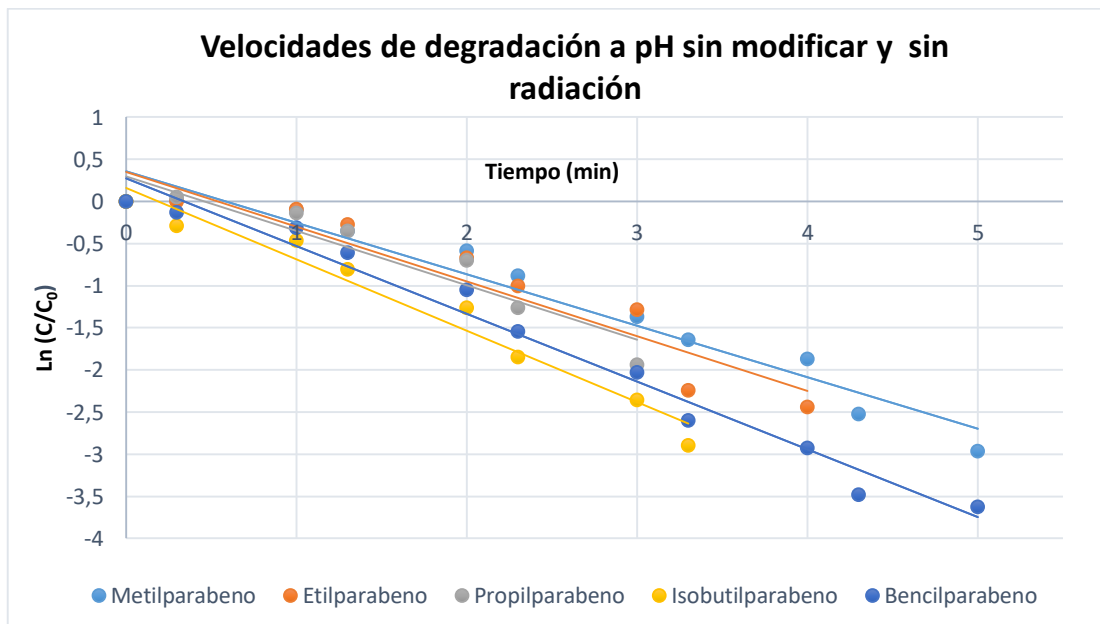


Figura 5.8: Velocidades de degradación de parabenos a pH sin modificar y sin radiación UV.

Parabeno	Línea de tendencia	Constante cinética (m ⁻¹)
Metilparabeno	$y = -0,6102x + 0,3539$ $R^2 = 0,9554$	0,6102
Etilparabeno	$y = -0,6504x + 0,3524$ $R^2 = 0,9044$	0,6504
Propilparabeno	$y = -0,645x + 0,2921$ $R^2 = 0,8938$	0,645
Isobutilparabeno	$y = -0,8478x + 0,2696$ $R^2 = 0,9769$	0,8478
Bencilparabeno	$y = -0,8026x + 0,2696$ $R^2 = 0,9769$	0,8026

Tabla 5.9: Constantes cinéticas a pH sin modificar y sin radiación.

Según las constantes cinéticas, el isobutilparabeno es el conservante que más rápidamente consigue eliminarse del agua tratada mediante ozono y sin radiación ultravioleta, seguida por el bencilparabeno. Por otro lado, el resto de conservantes presentan una constante cinética bastante similar y más pequeña en comparación con los dos que se degradan más rápidamente. El hecho de que el bencilparabeno tenga una mayor velocidad de degradación puede ser debido a los radicales hidroxilos generados por el ozono bajo condiciones neutras, reaccionan preferentemente con los anillos aromáticos. El isobutilparabeno, en cambio, presenta rápida oxidación sin tener instauraciones en el éster de su estructura. Al tener menos estabilidad, es más fácil que los radicales generados en la disolución ataquen a los contaminantes y se oxiden.

- Ozonización a pH 9 y sin radiación.

En este segundo caso, el pH original de la disolución se modifica hasta alcanzar un valor de 9. Las áreas obtenidas de cada contaminante a lo largo del tiempo se pueden observar en la Tabla 5.10.

Tiempo (min)	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Isobutilparabeno	Bencilparabeno
0	525963,09	502029,07	491194,86	350891,4	300318,45
0,5	151701,18	139995,78	112951,87	72542,11	76843,74
1	123907,74	113035,87	94698,78	50800,34	57338,69
1,5	85672,45	66576,27	54941,58	29570,65	35248,48
2	40199,95	33943,71	35492,25	17759,55	24010,78
2,5	27329,45	13559,38	22801,08	17330,84	11092,85
3	0	0	0	7916,39	5006,24
3,5	0	0	0	0	3709,73
4	0	0	0	0	0
4,5	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0

Tabla 5.10: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH 9 sin radiación UV.

Al representar la concentración relativa frente al tiempo, Figura 5.9, se puede comprobar como la degradación de los contaminantes en este segundo caso es ligeramente más rápida que en el caso anterior. Esto es debido a que en condiciones básicas, se favorece la formación de radicales hidroxilos y, como se ha comentado en el Apartado 3.2.2 estos favorecen las reacciones de oxidación de la materia presente en el agua que se trate. Es por ello, que antes de los cinco minutos de tratamiento con ozono, los contaminantes se han eliminado casi completamente de la disolución, presentado un porcentaje de eliminación superior al 90%.

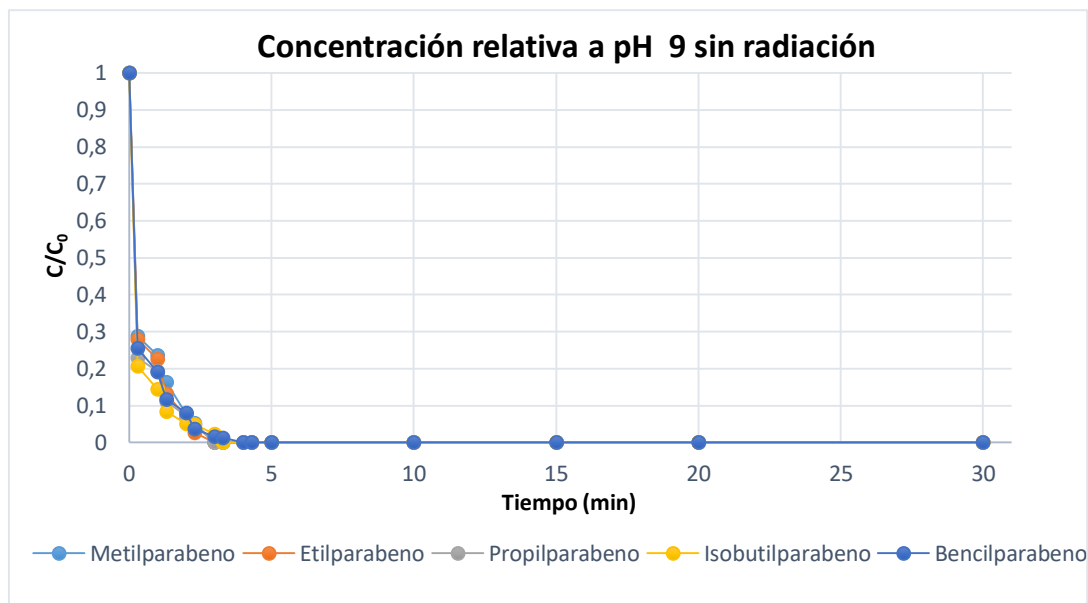


Figura 5.9: Concentración relativa frente al tiempo a pH 9 sin radiación UV.

En la Figura 5.10 se pueden ver las velocidades de degradación de los contaminantes.

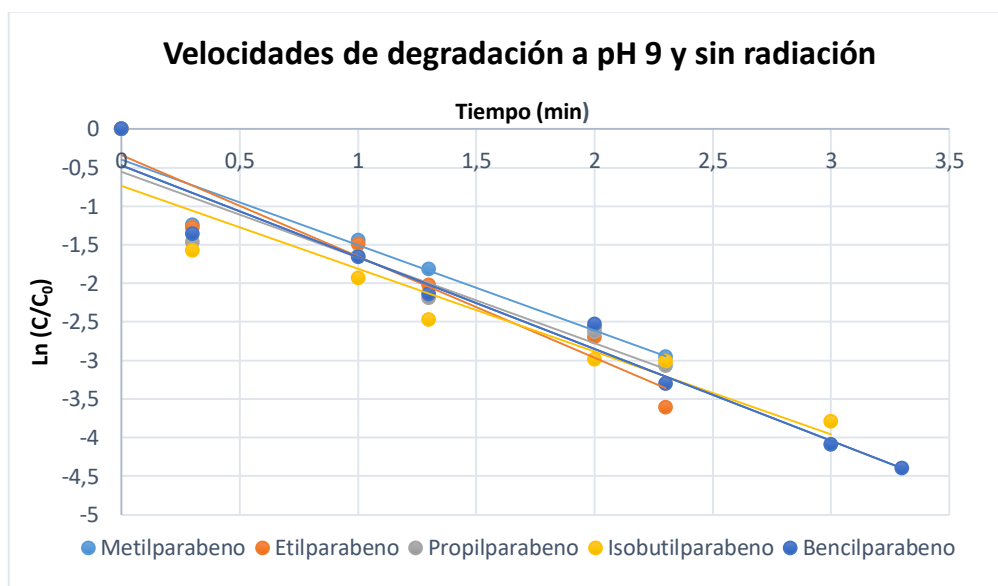


Figura 5.10: Velocidades de degradación de parabenos a pH 9 sin radiación UV.

Parabeno	Línea de tendencia	Constante cinética (m^{-1})
Metilparabeno	$y = -1,1088x - 0,3969$ $R^2 = 0,9224$	1,1088
Etilparabeno	$y = -1,3149x - 0,3368$ $R^2 = 0,9256$	1,3149
Propilparabeno	$y = -1,1115x - 0,5558$ $R^2 = 0,8784$	1,1115
Isobutilparabeno	$y = -1,073x - 0,7348$ $R^2 = 0,8887$	1,073
Bencilparabeno	$y = -1,1924x - 0,4668$ $R^2 = 0,9577$	1,1924

Tabla 5.11: Constantes cinéticas a pH 9 sin radiación UV.

En este caso, el etilparabeno es el que menor velocidad de degradación presenta por tener una constante cinética más pequeña. Por el contrario, el bencilparabeno, con una constante cinética más alta, es el que se degrada más rápidamente, es decir, con un menor tiempo presenta un porcentaje de eliminación mayor. Aun así, en este caso los cinco parabenos presentan constantes cinéticas con orden de magnitud bastante similares.

- Ozonización a pH 5 y sin radiación.

En este último caso, se baja el pH hasta un valor de 5. Las áreas obtenidas mediante el cromatógrafo son las que se recogen en la Tabla 5.12.

Tiempo (min)	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Isobutilparabeno	Bencilparabeno
0	464643,89	476737,13	408886,64	293112,99	161668,61
0,5	468361	479720,5	370770,68	228218,87	158621,7
1	456000,85	479664,4	377293,11	223142,67	165586,69
1,5	463019,93	453694,52	376791,6	212533,09	155512,52
2	459147,06	436326,2	346848,18	207206,95	149886,58
2,5	424696,39	440307,73	348358,17	203253	147757,89
3	418262,53	415378,66	332682,47	187032,75	137466,41
3,5	409544,49	389323,9	287095,37	178550,79	128244,55
4	383204,5	365576,35	292218,84	166430,05	111683,3
4,56	373347,17	357122,57	279111,81	152901,99	106056,18
5	358288,28	342970,59	242876,25	140651,38	99859,56
10	145828,92	146742,6	97697,48	43210,28	26472,19
15	20444,2	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0

Tabla 5.12: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH 5 y sin radiación UV.

Al igual que en los casos anteriores, se representa la concentración relativa frente al tiempo, Figura 5.11. En este caso, se puede apreciar como las degradaciones de los contaminantes son más lentas ya que tardan más tiempo en oxidarse lo máximo posible. Transcurridos 15 minutos aproximadamente, se puede apreciar como todos los parabenos se han oxidado completamente, a excepción del metilparabeno, el cual presenta un porcentaje de eliminación superior al 90%. Al pasar cinco minutos más, se ve como el metilparabeno consigue degradarse completamente.

Esto es debido a que a este valor de pH, la formación de los radicales hidroxilos, los cuales actúan como propulsores de las reacciones, no se ve favorecida y por ello los componentes de la disolución tardan más en mineralizarse.

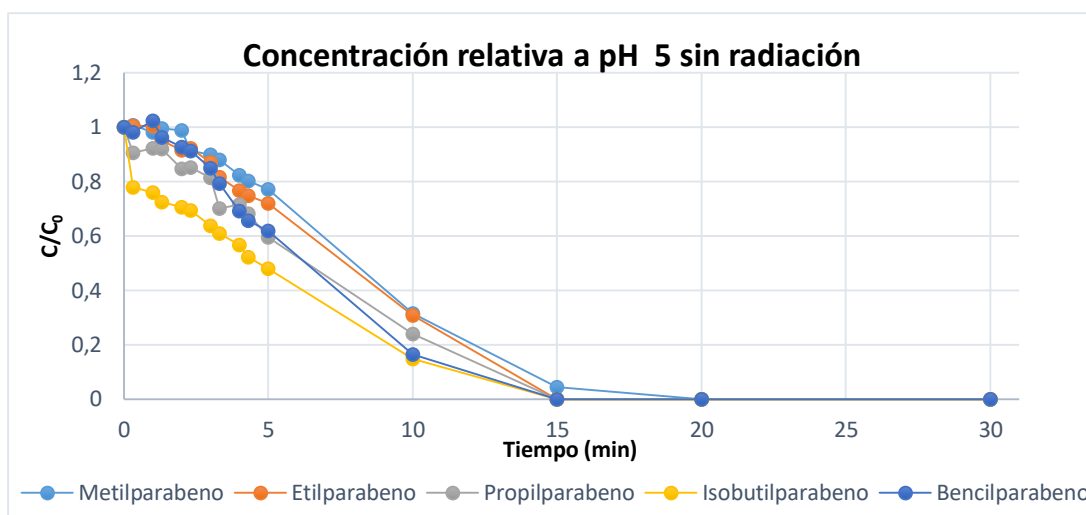


Figura 5.11: Concentración relativa frente al tiempo a pH 5 y sin radiación UV.

En la Figura 5.12: Velocidades de degradación de parabenos a pH 5 sin radiación UV. Figura 5.12, se muestran las velocidades de degradación que ha presentado cada parabeno a cada tiempo. Con estas se puede saber las constantes cinéticas de cada contaminante como se puede ver en la Tabla 5.13 a partir de las líneas de tendencia de los comportamientos de cada parabeno.

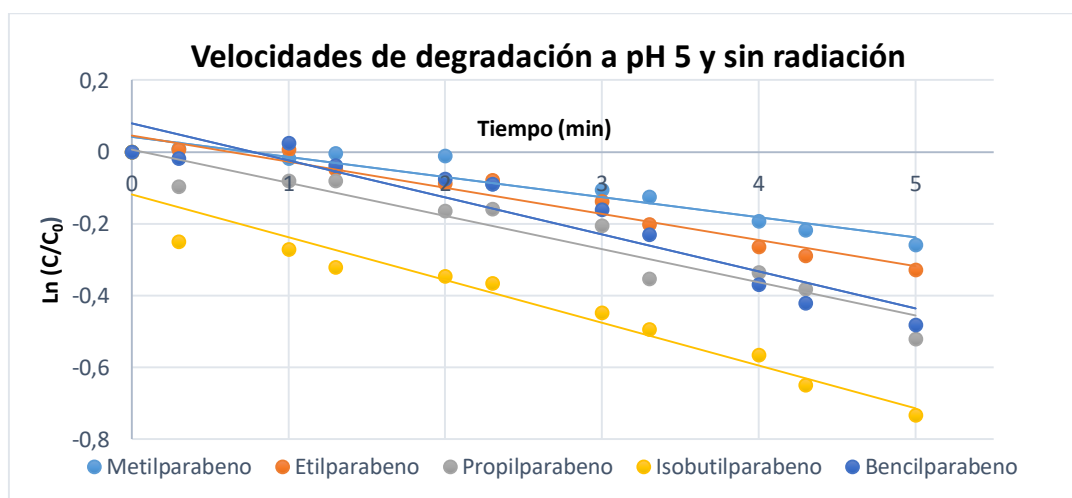


Figura 5.12: Velocidades de degradación de parabenos a pH 5 sin radiación UV.

Parabeno	Línea de tendencia	Constante cinética (m^{-1})
Metilparabeno	$y = -0,0558x + 0,0418$ $R^2 = 0,9156$	0,0558
Etilparabeno	$y = -0,0726x + 0,0451$ $R^2 = 0,9499$	0,0726
Propilparabeno	$y = -0,0923x + 0,0056$ $R^2 = 0,9161$	0,0923
Isobutilparabeno	$y = -0,1192x - 0,1178$ $R^2 = 0,9285$	0,1192
Bencilparabeno	$y = -0,1031x + 0,0789$ $R^2 = 0,8995$	0,1031

Tabla 5.13: Constantes cinéticas a pH 5 y sin radiación UV.

Las constantes cinéticas que presentan los parabenos en estas condiciones de trabajo son bastante pequeñas, lo que indica que la velocidad de degradación no es demasiado rápida. Aun así, el isobutilparabeno es el que tiene una mayor velocidad de degradación ya que si se observa el Figura 5.12 es más sencillo ver como el isobutilparabeno y el bencil parabeno en cualquier tiempo consiguen mayor porcentaje de eliminación en comparación con el resto de parabenos y por ello se ve como las constantes cinéticas son algo superiores.

En cuanto al compuesto que presenta una constante cinética más pequeña es el metilparabeno ya que, como se ha dicho antes, es el que más tiempo necesita para presentar un porcentaje de eliminación del 100%.

- Ozonización con radiación UV (254 nm) sin modificar el pH.

En la Tabla 5.14 se pueden ver los áreas obtenidas con el HPLC a partir de ozonización y radiación ultravioleta (a 254 nm) sin modificar el pH (en torno a 6).

Tiempo (min)	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Isobutilparabeno	Bencilparabeno
0	376270,02	358980,68	279267,12	134256,61	114585,29
0,5	363064,37	380386,47	286148,75	143910,34	119181,55
1	366000,05	347623,4	270660,54	125043,3	102998
1,5	341407,59	330448,33	223154,81	110237,03	93140,86
2	304071,73	266581,14	201248,98	90008,68	74014,56
2,5	270105,73	242291,62	147608,49	62455,04	58590,29
3	222658,31	210101,37	117776,62	46019,26	44714,09
3,5	195624,89	154167,11	109282,59	29047,8	31786,75
4	157092,33	131331,33	71363,36	19181,68	26568,49
4,5	109332,65	88409,05	66807,05	12910,76	18836,22
5	108209,89	96936,9	0	0	12339,78
10	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0

Tabla 5.14: Resultados obtenidos con el UHPLC sin modificar el pH con radiación UV.

Si se representa la concentración relativa frente al tiempo se obtiene la Figura 5.13, en la que se puede observar como transcurridos 10 minutos cada parabeno se mineraliza completamente, exceptuando al isobutilparabeno y el propilparabano los que ya se habían degradado totalmente al pasar 5 minutos del ensayo.

En este caso, se puede apreciar como en la segunda toma de muestra al medio minuto de empezar con el ensayo, la concentración relativa de alguno de los parabenos es superior a 1. Esto puede ser debido a que al trabajar al límite de las

solubilidades de los parabenos, al comenzar el ensayo con radiación no estaban completamente solubilizados, provocando estas desviaciones del comportamiento ideal que deberían presentar.

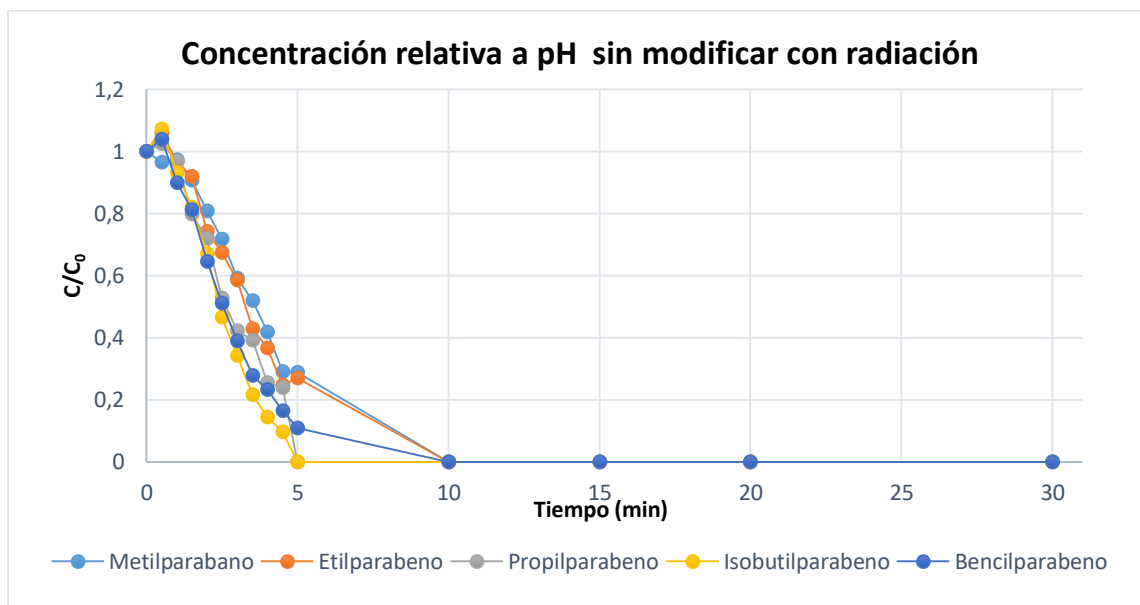


Figura 5.13: Concentración relativa frente al tiempo a pH sin modificar y con radiación UV.

Aplicando el logaritmo neperiano de la concentración relativa se obtienen las velocidades de degradación de cada parabeno y mediante la línea de tendencia de cada comportamiento que siguen los contaminantes, se obtienen las constantes cinéticas como pueden verse en la Tabla 5.15.

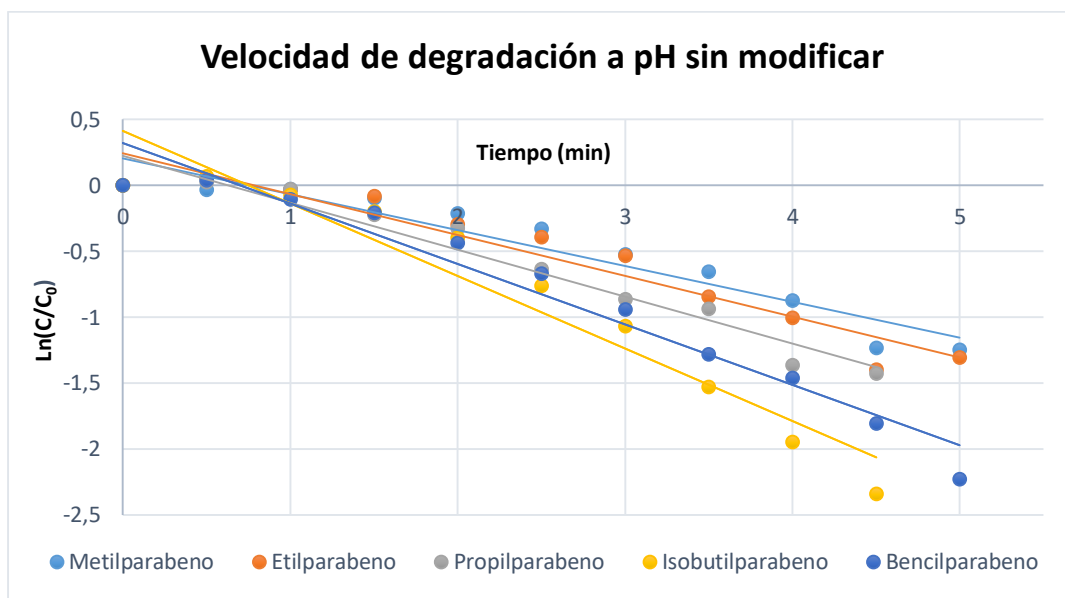


Figura 5.14: Velocidades de degradación de parabenos a pH sin modificar con radiación UV.

Parabeno	Línea de tendencia	Constante cinética (m⁻¹)
Metilparabeno	$y = -0,2726x + 0,2053$ $R^2 = 0,9217$	0,2726
Etilparabeno	$y = -0,3103x + 0,2444$ $R^2 = 0,9326$	0,3103
Propilparabeno	$y = -0,3558x + 0,2213$ $R^2 = 0,952$	0,3558
Isobutilparabeno	$y = -0,5511x + 0,4147$ $R^2 = 0,9291$	0,5511
Bencilparabeno	$y = -0,4589x + 0,3199$ $R^2 = 0,956$	0,4589

Tabla 5.15: Constantes cinéticas a pH sin modificar y con radiación UV.

El isobutilparabeno es el contaminante con una cinética de degradación mayor como se aprecia en la constante que presenta. Como se ha dicho anteriormente, es el que consigue una máxima degradación en un periodo de tiempo más corto en comparación con el resto de componentes de la disolución. En cambio, el metilparabeno, e incluso el etilparabeno, son los que presentan una constante cinética más pequeña. Aunque tardan el mismo tiempo que otros parabeno en mineralizarse, estos presentan una porcentaje de eliminación menor al mismo tiempo que otros de los contaminantes lo presentan mayor.

- Ozonización con radiación UV (254 nm) a pH 9.

Para llevar a cabo este ensayo se modifica el pH de la disolución a condiciones básicas, con un valor de 9. Se obtienen los valores de las áreas presentadas por el HPLC de cada contaminante como se pueden ver en la Tabla 5.16.

Tiempo (min)	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Isobutilparabeno	Bencilparabeno
0	448265,9	477827,55	375375,21	171762,27	142074,86
0,5	462501,29	454069,22	385190,31	201805,7	163856,98
1	427899,44	445677,59	324986,93	159425,95	132087,52
1,5	391822,97	404398,29	286787,71	143404,81	115609,62
2	340585,57	357497,56	256647,66	110903,79	88444,78
2,5	296973,52	275951,72	186547,65	74460,6	65590,9
3	274461,8	243000,26	145756,58	50885,21	50322,97
3,5	232160,73	203188,73	109123,15	30210,98	35004,86
4	178243,96	166386,56	111010,09	20229,24	27094,35
4,5	139241,52	128884,45	83231,28	11887,03	17657,48
5	124555,55	103318,25	44306,38	0	12965,45
10	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0

Tabla 5.16: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH 9 con radiación UV.

Representando la concentración relativa de cada contaminante, se puede observar como sucede lo mismo que en el caso anterior. En la segunda toma de muestras la concentración relativa es superior a 1 posiblemente por la solubilidad de los contaminantes.

En este caso, únicamente el isobutilparabeno es quien se degrada completamente a los cinco minutos de ensayo, mientras que el resto de parabenos lo hacen a los 10 minutos.

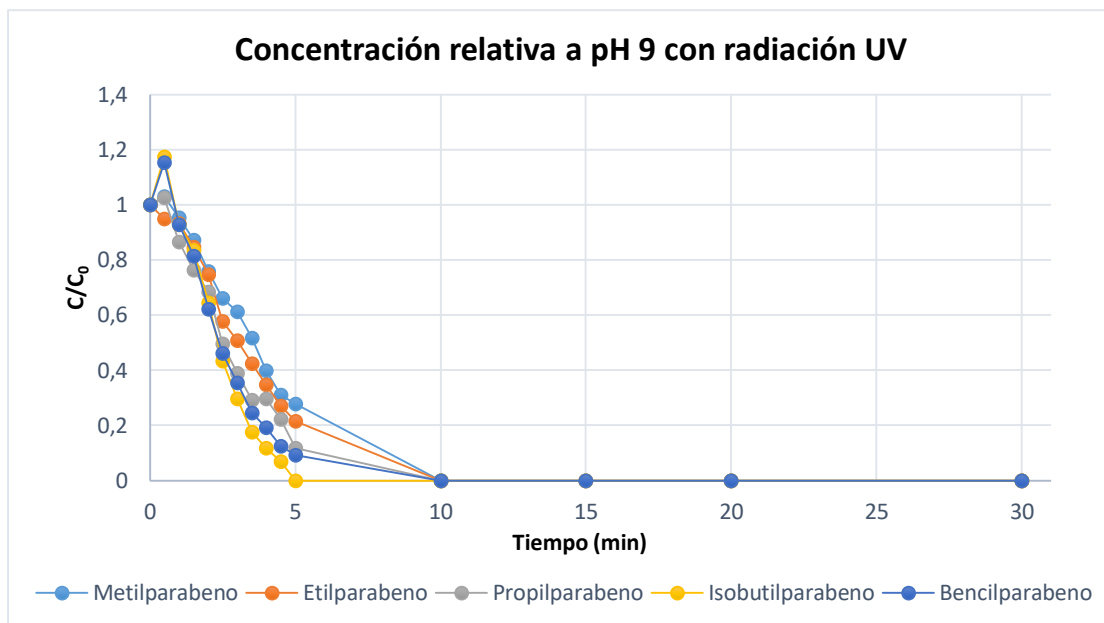


Figura 5.15: Concentración relativa frente al tiempo a pH 9 con radiación UV.

Si ahora se representan las velocidades de degradación, Figura 5.16, se pueden obtener las constantes cinéticas que presentan cada uno de los parabenos de la disolución como puede verse en la Tabla 5.18.

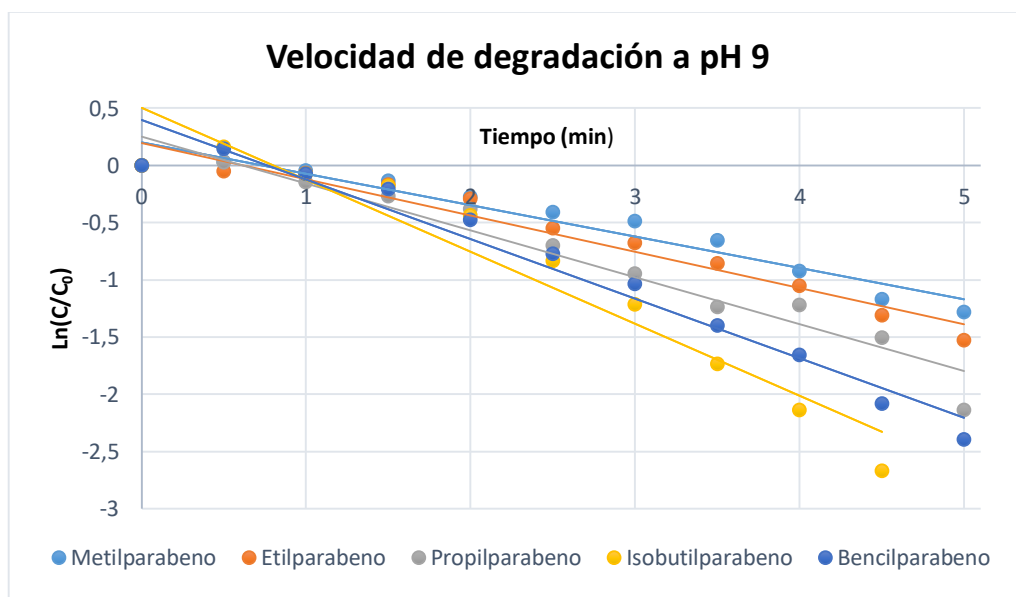


Figura 5.16: Velocidades de degradación de parabenos a pH 9 con radiación UV.

Parabeno	Línea de tendencia	Constante cinética (m ⁻¹)
Metilparabeno	$y = -0,2745x + 0,1991$ $R^2 = 0,9464$	0,2745
Etilparabeno	$y = -0,3166x + 0,1956$ $R^2 = 0,9575$	0,3166
Propilparabeno	$y = -0,4097x + 0,2506$ $R^2 = 0,945$	0,4097
Isobutilparabeno	$y = -0,6298x + 0,504$ $R^2 = 0,9272$	0,6298
Bencilparabeno	$y = -0,5198x + 0,3941$ $R^2 = 0,9599$	0,5198

Figura 5.17: Constantes cinéticas a pH 9 con radiación UV.

En esas condiciones básicas de trabajo, las constantes cinéticas son algo mayores que las obtenidas en el caso en que el pH está entorno a condiciones de neutralidad. No obstante, algunos parabenos como el metilparabeno y el etilparabeno presentan constantes cinéticas muy similares al caso anterior. Esto podría ser debido a que los radicales hidroxilos no son selectivos, interactúan unos con otros haciendo que haya menos cantidad para la reacción entre estos y los compuestos de la disolución y, por ello, la velocidad de degradación con radiación no es tan rápida como se espera. Aun así, el propil, isobutil y bencilparabeno sí que presentan una constante cinética superior a la que presentan en el caso anterior, siendo los que consiguen un porcentaje de eliminación más alto en menos tiempo.

- Ozonización con radiación UV (254 nm) a pH 5.

Como se puede ver en la Tabla 5.17 la cual muestra las áreas obtenidas después de llevar a cabo la ozonización, los contaminantes consiguen degradarse bastante pronto en comparación con otros de los ensayos realizados.

Tiempo (min)	Metilparabeno	Etilparabeno	Propilparabeno	Isobutilparabeno	Bencilparabeno
0	323948,78	286697,95	238333,61	101646,31	84184,29
0,5	295883,1	250961,54	187044	79688,41	71459,09
1	221918,48	179644,91	110011,46	46728,39	45852,28
1,5	149161,3	122674,7	69803,82	26528,59	26633,57
2	94687,72	61026,73	0	11977,95	11825,57
2,5	31814,72	19901	0	5902,55	4704,48
3	11215,58	0	0	0	0
3,5	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0
4,5	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0

Tabla 5.17: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH 5 con radiación UV.

Si se representa la concentración relativa de cada contaminante, se aprecia como la degradación ocurre en menos de cinco minutos de ensayo. Por lo que cabe esperar que las velocidades de degradación sean bastante rápidas presentando una constante cinética alta.

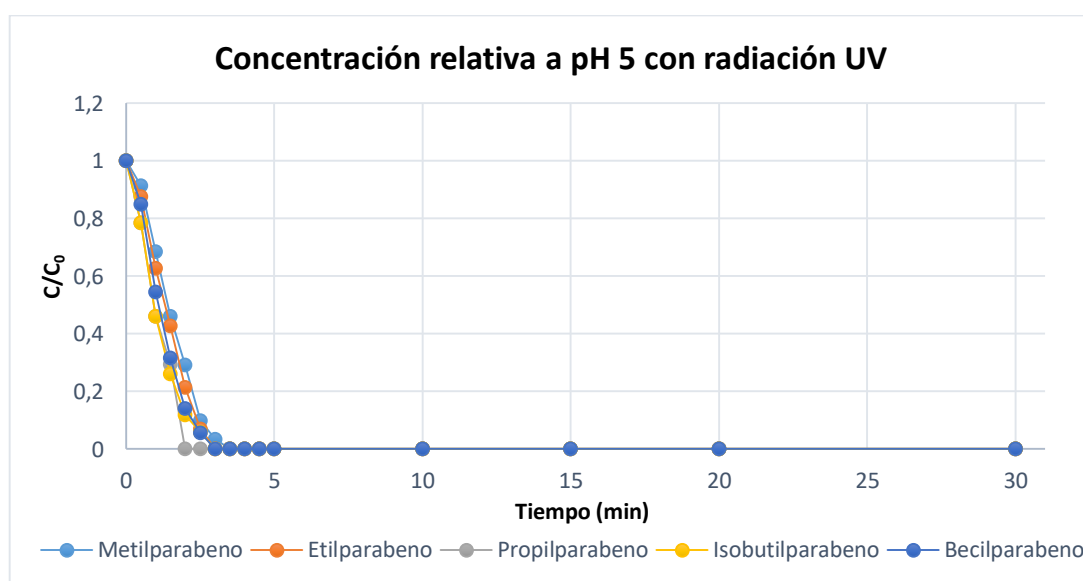


Figura 5.18: Concentración relativa frente al tiempo a pH 5 con radiación UV.

En la Figura 5.19 se representan las velocidades de degradación y, con estas se obtienen las constantes cinéticas que se ven en la Tabla 5.18.

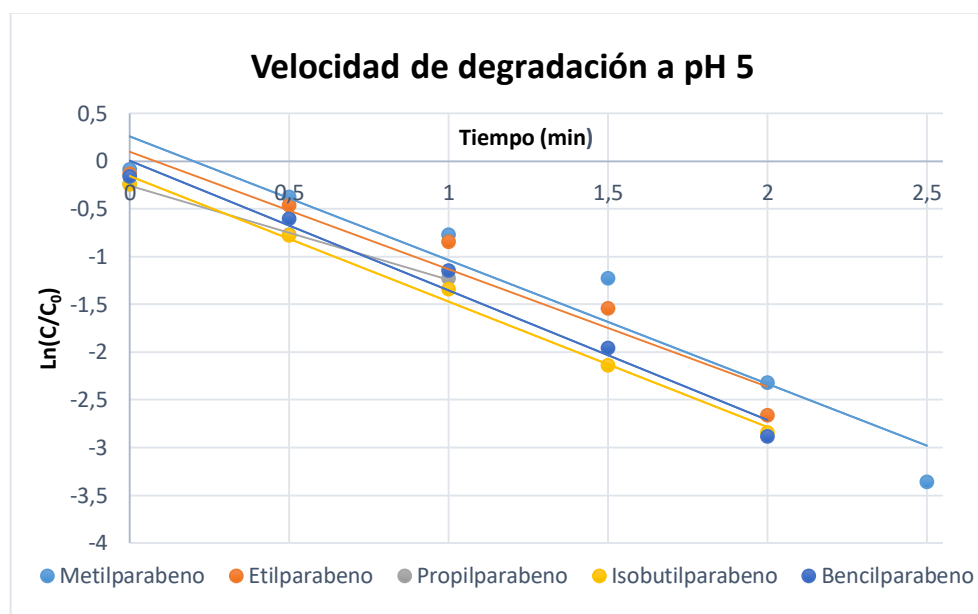


Figura 5.19: Velocidades de degradación de parabenos a pH 5 con radiación UV.

Parabeno	Línea de tendencia	Constante cinética (m^{-1})
Metilparabeno	$y = -1,294x + 0,2578$ $R^2 = 0,9309$	1,294
Etilparabeno	$y = -1,2297x + 0,0969$ $R^2 = 0,9335$	1,2297
Propilparabeno	$y = -0,9857x - 0,255$ $R^2 = 0,998$	0,9857
Isobutilparabeno	$y = -1,3134x - 0,1563$ $R^2 = 0,9933$	1,3134
Bencilparabeno	$y = -1,3593x + 0,0054$ $R^2 = 0,977$	1,3593

Tabla 5.18: Constantes cinéticas a pH 5 con radiación UV.

En este caso, al trabajar en condiciones ácidas, no se favorece la formación de radicales hidroxilos por tanto, habrá una mayor cantidad de estos radicales originados por el ozono y la radiación que interactuarán con los componentes de la disolución y no entre ellos como sucedía en el caso en el que se trabaja en condiciones básicas. Es por ello que se consigue un porcentaje de eliminación alto de los compuestos mucho más pronto, es decir se degradan antes.

5.3 Caracterización muestras tratadas

5.3.1 DBO₅ y DQO

Además de haber medido la biodegradabilidad mediante ensayos de DBO₅ y DQO de la muestra inicial antes de someterla al tratamiento de ozonización, se mide también la biodegradabilidad de una de las muestras finales ozonizadas que han presentado una rápida degradación (muestra ozonizada únicamente a pH 9).

Para medir la DBO₅ de esta muestra, debido al poco volumen que se tenía de esta se diluye la muestra con agua. Así, de los 164 mL que se preparan para de medición de DBO₅ 100 mL eran de muestra tratada y 64 mL de agua. Por ello, el factor de dilución es $100/164=1/1,64$ (*).

Volumen muestra	DQO	DBO ₅	$\frac{DBO_5}{DQO}$	Biodegradabilidad
100 mL muestra tratada + 64mL agua	7	1·1,64(*)	0,2343	Compuesto biodegradable, pudiéndose usar sistemas bacterianos.

Tabla 5.19: Biodegradabilidad de las muestras tratadas mediante ozonización utilizando inóculos.

Como se puede observar en la tabla anterior, se ha obtenido que la muestra tratada es un compuesto biodegradable siendo no necesaria la incorporación de luz al proceso.

5.3.2 TOC

En la Tabla 5.20 se muestran los valores obtenidos de TOC para el agua sin tratar, es decir la disolución de los cinco parabenos en concentración 5 mg/L inicial y las aguas tratadas mediante los diferentes procesos estudiados diferentes condiciones.

Tipo de agua	Tratamiento	TOC (mg/L)
Disolución parabenos inicial	Sin tratamiento	18,20
Agua a pH 9	O ₃	14,81
Agua a pH 6,35	O ₃	14,22
Agua a pH 5	O ₃	12,58
Agua a pH 9	O ₃ y radiación UV	6,719
Agua a pH 5,98	O ₃ y radiación UV	5,628
Agua a pH 5	O ₃ y radiación UV	6,192

Tabla 5.20: Resultados TOC para distintas aguas.

El ensayo que se ha considerado más satisfactorio es el realizado con el agua tratada mediante O₃ a pH sin modificar (con valor 6,35).

En estas condiciones se verá en el Apartado 5.2, es uno de los casos en los que los contaminantes se degradan con una cinética de degradación bastante rápida.

Tal y como se muestra en la Tabla 5.20, es una de las aguas que mayor TOC tiene, es decir, menos mineraliza por tener un TOC bastante alto. Esto puede ser debido a que con el ozono se modifica la estructura molecular de los parabenos sin oxidarlos completamente. Por ello, se observa una cinética alta de degradación pero una eliminación de carbono orgánico menor.

En general, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se puede ver como las aguas tratadas con ozono en combinación con radiación ultravioleta presentan un TOC final menor en comparación con las aguas tratadas únicamente con ozono, debido a que con radiación se mineraliza mayor parte de la disolución, es decir mayor cantidad de carbono orgánico presente en las aguas tratadas se convierte en CO_2 y H_2O . Por tanto, sí se ve una clara diferencia entre el % de TOC eliminado mediante los ensayos llevados a cabo con ozono únicamente y en combinación de este con luz. En cuanto al pH, como se puede observar no se aprecian diferencias notable en el grado de mineralización de la muestra. Las pequeñas diferencias que hay entre las mediciones de TOC de los ensayos realizados en las mismas condiciones (pero a diferentes pH) son tan pequeñas que pueden considerarse errores del equipo de medición.

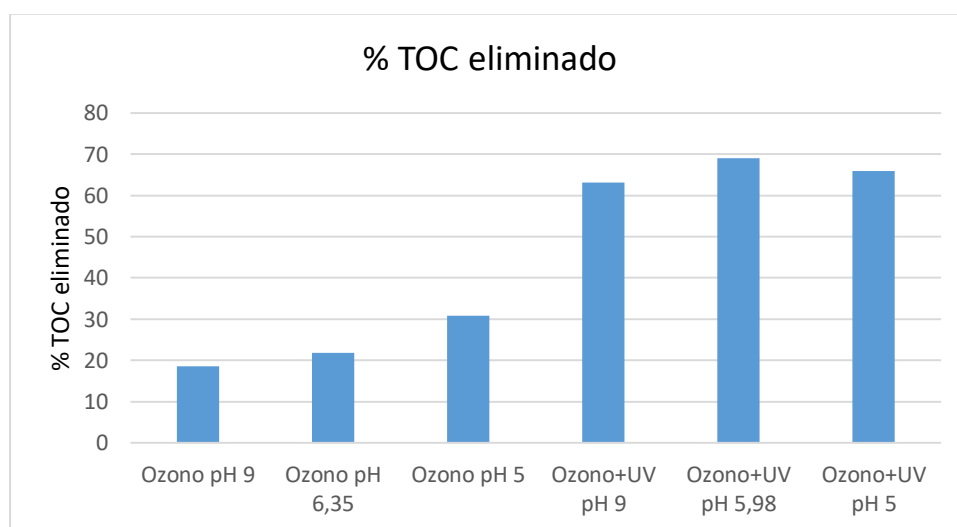


Figura 5.20: % TOC eliminado en las aguas tratadas.

6 ESCALADO

6 Escalado ozonizador

Este apartado se hace con el fin de conseguir una relación entre los datos obtenidos a escala de laboratorio con los esperados en una planta industrial.

Algunos de los datos reflejados en los apartados siguientes son extraídos de Trabajos Finales de Grado de años anteriores [20].

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el laboratorio, se escalará el tratamiento de ozonización sin luz y sin modificar el pH original de la muestra. Se escoge éste proceso porque se consiguen altas eficiencias de tratamiento y el hecho de no emplear luz UV ni modificar el pH reduce considerablemente los costes del tratamiento. Para trabajar en las mismas condiciones a escala industrial se deben escalar las instalaciones utilizadas en el procedimiento experimental.

Los datos extraídos a partir de los ensayos en el laboratorio se recogen en la Tabla 6.1.

Volumen utilizado	0,00025 m ³
Volumen de oxígeno usado	$\frac{0,0000302}{0,00025} \frac{\text{m}^3 \text{ de } O_2}{\text{m}^3 \text{ tratado}} = 0,1208 \frac{\text{m}^3 \text{ de } O_2}{\text{m}^3 \text{ tratado}}$
Caudal oxígeno	5 $\frac{\text{L}}{\text{min}}$
Presión	0,5-1 bar
Concentración de ozono	5 $\frac{\text{g de } O_3}{\text{h}}$
Potencia consumida	0,06 $\frac{\text{kW}}{\text{m}^3}$

Tabla 6.1: Condiciones de trabajo a escala de laboratorio.

Para el escalado, es necesario realizar un balance de materia en el que se refleje la constante cinética obtenida a partir del ensayo que se ha considerado como el más satisfactorio a escala de laboratorio. Dicho balance se muestra en la siguiente ecuación:

$$Q_e \cdot C_{Ae} - Q \cdot C_A - V \cdot K \cdot C_A = V \cdot \frac{dC_A}{dt} \quad \text{Ec 6.1}$$

En este caso, se pueden hacer algunas consideraciones para obtener el volumen que tendrá el reactor a escala industrial. Dichas simplificaciones son las siguientes:

- Al trabajar en régimen estacionario, el término $V \cdot \frac{dC_A}{dt}$ se anula.
- El caudal de salida tiene el mismo valor que el caudal de entrada: $Q_e = Q = 1,5 \text{ m}^3/\text{día}$.
- A escala de laboratorio, se trabaja en discontinuo. No obstante, a escala industrial se trabajará en continuo por lo que se tiene que tener en cuenta que en el reactor se produce una reacción química la cual no tiene conversión del 100%. Por ello, se estima una conversión (X_A) del 90%.

- El balance de materia debería tener en cuenta la concentración de ozono que se introduce en el reactor, responsable de la transformación de los parabenos en CO_2 y H_2O . No obstante, no se consideran estos cambios debido a que para obtener los parámetros necesarios para calcular algunas características del ozono que se utiliza a escala industrial (concentración, caudal, etc.), sería necesario llevar a cabo distintos varios ensayos, excediendo las horas a dedicar para la realización de un trabajo de fin de grado.
- Como se ha comentado anteriormente, la constante cinética se obtiene a partir del caso considerado más satisfactorio. Este es el realizado con ozono sin radiación a pH sin modificar, es decir, en torno a 6. Es cierto que, como se ha comentado anteriormente, no es el proceso que mayor eficiencia presenta, pero a nivel económico sale mucho más rentable trabajar sin modificar el pH de las muestras que se van a tratar a escala industrial.

Con todo ello, la Ec 6.1 se queda de la siguiente manera:

$$Q_e \cdot (C_{Ae} - C_{Ae} \cdot (1 - X_A)) - V \cdot K \cdot C_{Ae} \cdot (1 - X_A) = 0 \quad \text{Ec. 6.2}$$

Sustituyendo los parámetros con sus respectivos valores:

$$1500 \frac{L}{\text{día}} \cdot (25 \frac{mg}{L} - 25 \frac{mg}{L} \cdot (1 - 0,90)) - V \cdot 0,8584 \text{ min}^{-1} \cdot 60 \frac{\text{min}}{1 \text{ hora}} \cdot 24 \frac{\text{horas}}{1 \text{ día}} \cdot 25 \frac{mg}{L} (1 - 0,90) = 0;$$

$$V = 10,92 L \quad \rightarrow \quad \boxed{V = 11L}$$

Con el volumen del reactor escalado, se calcula el volumen de oxígeno de la siguiente manera:

$$\frac{0,1208 \text{ m}^3 \text{ de } O_2}{1 \text{ m}^3 \text{ tratados}} \cdot 0,011 \text{ m}^3 = 0,001388 \text{ m}^3 \text{ de } O_2$$

Caudal oxígeno	Se suponen las características del ozonizador con el que se ha trabajado en el laboratorio ya que todo el cálculo excede las horas a dedicar en un Trabajo Final de Grado.
Presión	
Concentración de ozono	
Potencia consumida	

Tabla 6.2: Características del ozonizador a escala industrial.

7 ESTUDIO ECONÓMICO

7 Estudio económico

A continuación, se muestra el diagrama de flujo que sigue la planta de tratamiento como se puede ver en la Figura 7.1

DIAGRAMA BÁSICO DE TUBERÍA E INSTRUMENTACIÓN

Nieves Escribano | Julio, 2019

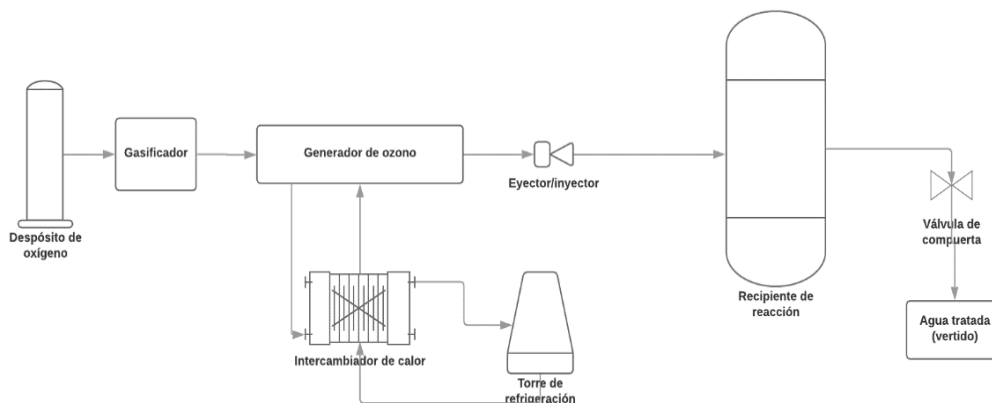


Figura 7.1: Diagrama de flujo del proceso.

Después de ver el proceso en un diagrama de flujo, se recogen los equipos necesarios en la Tabla 7.1. En dicha tabla no se reflejan los elementos auxiliares como son las tuberías, válvulas y más elementos que hacen que los distintos equipos estén conectados entre ellos.

	EQUIPOS	UNIDADES
PRINCIPALES	Reactor de ozono	1
	Generador de ozono	1
SECUNDARIOS	Intercambiador de calor	1
	Refrigerador	1
	Gasificador	1
	Depósitos de oxígeno líquido	1

Tabla 7.1: Equipos que intervienen en el proceso de tratamiento de aguas.

Se recogen en la Tabla 7.2 las características referidas al generador de ozono, distribuido por OzoGas S.L.

Tensión de la alimentación (V)	230
Consumo eléctrico máximo (W)	150
Alimentación neumática	Mediante aire comprimido y Oxígeno
Presión de aire normal (Bar)	0,5-1
Caudal de aire nominal (L/min)	5
Máxima generación de Ozono (g O₃/h)	30

Tabla 7.2: Características del generador de ozono distribuido por OzoGas S.L.

Hay que tener en cuenta también que en el interior del reactor debe haber un difusor de ozono para conseguir el burbujeo idóneo (0,315m de radio) con un precio de **195,66€**.

Tanto los depósitos de oxígeno líquido (10 m³) como el gasificador se alquilan a la empresa PRAXAIR con gastos de mantenimiento incluidos sumando una cantidad de **3.500€ en total al año**.

Por último, con un precio de **5.000€** se engloban los elementos auxiliares, válvulas y tuberías que forman parte de la planta de tratamiento. Este precio es estimado ya que no se sabe con exactitud el número de unidades necesarias para la planta en cuestión.

En resumen, los costes referidos a los equipos se recogen en la Tabla 7.3

INVERSIÓN TOTAL EN MAQUINARIA	
Equipos principales	18.000
Equipos secundarios	21.000
Material del reactor de ozono	195,66
Elementos auxiliares	5.000
TOTAL	43.645,66

Tabla 7.3: Inversión inicial total referida a la maquinaria.

Los precios de la tabla anterior son orientativos en referencia a varias referencias en distintos catálogos.

La vida útil que se estima para estos equipos es de 15 años. Con ello, y teniendo en cuenta que el coste del equipo, el gasto de inversión inicial se calcula de la manera siguiente:

$$\text{Gasto inversión} = \frac{\text{Coste equipo}}{\text{Vida útil del equipo}} = \frac{43.645,66}{15} = 2.909,71 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

7.1 Gastos fijos

Los gastos fijos se definen como aquellos gastos que tienen una industria y que no están relacionados con la producción del producto deseado.

7.1.1 Gastos de personal

Estos gastos están referidos a la mano de obra por parte de las personas que van a trabajar en la industria determinada.

A partir del boletín oficial del estado, número 54 del 4 de Marzo de 2019, donde se registran las tablas salariales para el año 2019 de la Dirección General de Empleo, se puede estimar los gastos por parte del personal, los cuales se recogen en la Tabla 7.4.

Salario base ingeniero (€/mes)	1.339,84
Salario anual ingeniero (€/año)	16.078,08
Jornada (h/día)	8

Tabla 7.4. Gastos en personal.

Como se ve en la Tabla 7.4, el sueldo del ingeniero es de 1.339,84 € al mes. Teniendo en cuenta que aproximadamente al mes se trabajan 20 días durante 8 horas, son 8,37 € lo que gana por hora. Evidentemente, las 8 horas no son dedicadas a la planta de tratamiento, sino que hay otras actividades que deben realizarse en la jornada laboral. Por ello, se ha supuesto que a la planta de tratamiento el operario le dedica 3 horas al día dentro de las 8 horas que dura la jornada laboral. Entonces son **25,11 € al día** dedicado a la planta por parte del personal, o lo que es lo mismo:

$$25,11 \frac{\text{€}}{\text{día}} \cdot 5 \frac{\text{días}}{\text{semana}} \cdot 52 \frac{\text{semana}}{\text{año}} = \mathbf{6.528,6 \frac{\text{€}}{\text{año}}}$$

Como se ha comentado anteriormente, en un día se esperan tratar 1,5 m³. Por ello, **16,73 € por m³** son derivados del sueldo del personal [27].

7.1.2 Gastos de amortización

Para obtener los gastos de amortización se sigue la ecuación siguiente:

$$GA = \frac{\text{Gasto de inversión} \left(\frac{\text{€}}{\text{año}} \right)}{\text{Volumen tratado anual} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{año}} \right)} = \frac{2.909,71 \frac{\text{€}}{\text{año}}}{330 \frac{\text{m}^3}{\text{año}}} = \mathbf{8,82 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}}$$

7.1.3 Gastos de mantenimiento

Estos gastos hacen referencia a los trabajos extras que se tienen que realizar necesariamente para la buena conservación de las instalaciones y materiales de trabajo. No se han considerado los gastos referidos a la reparación de los distintos equipos con los que se trabaja pues están en garantía establecida por la fábrica.

Para este estudio económico se considera que los gastos de mantenimiento de la planta de tratamiento son prácticamente nulos [28]. Aun así, se van a considerar aproximadamente el 5% de los gastos de amortización, es decir **0,44 €/m³**. Para tener el precio anual:

$$0,44 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 1,5 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \cdot 220 \frac{\text{día}}{\text{año}} = \mathbf{145,49 \frac{\text{€}}{\text{año}}}$$

7.2 Gastos variables

Este tipo de gastos van modificándose en relación con la producción, es decir si aumentan las unidades producidas, los gastos serán superiores.

7.2.1 Gastos energéticos

Los precios se de la Tabla 7.5 se calcula en base a una tarifa establecida por la empresa Iberdrola S.A. Este tarifa es de 0,136278 €/kW·h. [25]

Consumo energético ozonizador (kW)	0,15
Consumo energético total (kW)	70
Tiempo utilizado para 1 m³ (h)	8 (*)

Tabla 7.5: Gastos energéticos.

(*) Volviendo a tener en cuenta el proceso que se ha considerado el más satisfactorio, se realiza el cálculo para obtener el tiempo necesario para trata un 1 m³. Se ha escalado el volumen necesario para trabajar en esas mismas condiciones que se obtuvieron en el laboratorio. Para alcanzar la conversión establecida en el balance de materia del apartado anterior, tienen que pasar 3,5 minutos de ensayo. Sin embargo, para asegurar que la degradación de los parabenos alcanza mínimo el 90% se establece que los experimentos duran 5 minutos ya que no todos los parabenos presentan la misma cinética de degradación. Por tanto, si los 11 L calculados serán tratados cada 5 minutos durante la jornada laboral, 1 m³ será tratado en 7,58 horas (8 horas).

Para calcular los gastos energéticos totales por m³ de muestra tratada, se realiza la siguiente operación:

$$\frac{\text{Coste total}}{\text{m}^3} = 8 \frac{\text{h}}{\text{m}^3} \cdot 70 \text{ kW} \cdot 0,136278 \frac{\text{€}}{\text{kW} \cdot \text{h}} = 76,32 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

Para obtener el valor del coste anual del consumo energético se estima que el volumen medio vertido en la industria cosmética es aproximadamente 1,5 m³ por jornada laboral. Se tiene que tener en cuenta que en un año no se trabajan los 365 (o 366) días. En 2019, son 220 los días laborables descontando fines de semana, vacaciones y días festivos establecidos por el Boletín Oficial del Estado nº 254, Anexo para la Comunidad Valenciana [26].

Por tanto, si 1,5 m³ son aguas residuales procedentes de la industria cosmética, al año el volumen medio vertido será de 330 m³ al año.

$$\text{Coste anual del consumo energético} = 76,32 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 330 \frac{\text{m}^3}{\text{año}} = 25.184,17 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

7.2.2 Gastos en productos químicos

Para el tratamiento de las aguas con el ozonizador no se hace uso de ningún producto químico, únicamente se utiliza aire distribuido por la empresa PRAXAIR cuyas características se recogen en la Tabla 7.6.

Capacidad (m³)	10
Presión (Kg/cm²)	200
Masa (Nm²)	10,6
Pureza	99%
Coste por m³ (€/m³)	56,24

Tabla 7.6: Características del aire utilizado en los ensayos distribuido por PRAXAIR.

El cálculo del coste por m³ de oxígeno líquido se ha obtenido en base al coste de las bombonas proporcionado por PRAXAIR. Si se calcula el precio anual:

$$56,24 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 1,5 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \cdot 220 \frac{\text{día}}{\text{año}} = 18.559,2 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

7.3 Gastos de operación

En la Tabla 7.7 se recogen los gastos de operación:

GASTOS FIJOS (€/año)	
Honorarios	6.528,6
Mantenimiento y reparaciones	145,49
GASTOS VARIABLES (€/año)	
Materias primas	18.559,2
Consumo eléctrico	25.185,6
Alquiler tanques oxígeno	3.500
TOTAL	
	53.918,89

Tabla 7.7: Gastos de operación totales del proceso.

8 AHORRO DESPUÉS DE LA INVERSIÓN

8 Ahorro después de la inversión

8.1 Importe del canon de saneamiento

El canon de Saneamiento es como un tributo de la Generalitat, establecido por la Ley 2/1992, de 26 de marzo, de Saneamiento de las Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana, que se exige desde 1993. [29]

Es un impuesto ecológico establecido con el fin de mejorar el nivel de conservación de Medio Ambiente de la Comunitat Valenciana.

El canon de saneamiento se obtiene mediante la suma del Canon de servicio (174,48 €/año) y de consumo (0,570 €/m³).

8.2 Tarifa del canon de la entidad de saneamiento 2019

El tipo de industria que con la se trabaja tiene las condiciones de una empresa cosmética en la que, para la elaboración de sus productos de salida, hacen uso de los parabenos comentados en este trabajo.

Este tipo de empresas tienen instalaciones para tratar caudales de entre 1,5-5 m³/h. [30]. Así pues, para ese tipo de caudales según la Entidad de Saneamiento de aguas el calibre del contador necesario es de aproximadamente hasta 15 mm. Con ello, y a partir de las tarifas Canon de 2019, para usos industriales, la cuota de servicio es de 174,48 € al año, siendo la cuota de consumo 0,570 € por m³. [31]

No obstante, la Ley de Saneamiento promulga leyes de presupuestos determinan que las cuotas de consumo y de servicio para usos industriales pueden ser incrementadas o disminuidas en función de ciertos criterios como son la incorporación ostensible del agua a los productos fabricados, la carga contaminante que se incorpore al agua utilizada y la depuración por parte de la propia industria. [32]

8.3 Cálculo del canon de control de vertido con un tratamiento adecuado

El importe del canon de control de vertidos será el producto del volumen de vertido autorizado por el precio unitario de control de vertido. Este precio unitario se calculará multiplicando el precio básico por metro cúbico por un coeficiente de mayoración o minoración (K), establecido en el Anexo IV del real Decreto 849/1996, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico (RDPH) en función de la naturaleza, características y grado de contaminación de vertido, así como por la mayor

calidad ambiental del medio físico en que se vierte. El coeficiente de mayoración no podrá ser superior a 4.

El cálculo del coeficiente K se obtiene para cada uno de los vertidos (agua residual urbana o industrial) como resultado de multiplicar los factores correspondientes de los apartados propuestos por Confederación Hidrográfica. Estos apartados son los siguientes:

1. Naturaleza del vertido: Agua residual industrial.

2. Característica del vertido.

Se trata de agua residual industrial de tipo clase II según la actividad industrial que tienen dichas aguas. En este caso, son aguas industriales tipo clase 2, grupo 8 (Química). Por ello, el factor en este caso adquiere un valor de $K_1 = 1,09$.

3. Grado de contaminación del vertido.

Se trata de contaminación de vertido industrial con tratamiento adecuado. Por ello, $K_2 = 0,5$.

4. Calidad ambiental del medio receptor.

En este caso, las aguas con las que trabaja una industria cosmética no son ni las clasificadas en la Categoría 1 que engloba aquellas aguas destinadas al consumo humano, ni en la Categoría II que engloba aquellas zonas de protección de especies acuáticas. Por tanto, se clasificaría en la Categoría III que son todas aquellas aguas no incluidas en las categorías anteriores. Así, el factor es $K_3 = 1$

Con todo ello, se puede calcular el importe del Canon de control de vertido haciendo el producto entre el coeficiente de mayoración o minorización y la cuota unitaria variable del Canon de consumo.

- Coeficiente de mayoración y minorización (K)

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1,09 \cdot 0,5 \cdot 1 = 0,545$$

- Canon de control de vertidos con tratamiento adecuado

$$K \cdot \text{cuota unitaria variable} = 0,545 \cdot 0,570 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} = \mathbf{0,3107 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}}$$

8.4 Cálculo del canon de control de vertido con un tratamiento no adecuado

A continuación se tiene en cuenta el control de vertido pero sin tratamiento adecuado. Por tanto, todos los factores relacionados a los apartados anteriores son los mismos, exceptuando el apartado 3. *Grado de contaminación del vertido*, el cual en este caso el factor adquiere un valor de $K_2 = 2,5$.

- Coeficiente de mayoración y minorización (K)

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1,09 \cdot 2,5 \cdot 1 = 2,725$$

- Canon de control de vertidos sin tratamiento adecuado

$$K \cdot \text{cuota unitaria variable} = 2,725 \cdot 0,570 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} = \mathbf{1,5533 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}}$$

8.5 Ahorro

A partir de los Apartados 8.3 y 8.4, se puede calcular el ahorro que puede tener la industria mediante la diferencia entre no incluir tratamiento de aguas adecuado e incluirlo.

$$\begin{aligned} \text{Ahorro} &= \text{Canon con tratamiento no adecuado} - \text{Canon con tratamiento adecuado} = \\ &= 1,5533 - 0,3107 = \mathbf{1,2426 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}} \end{aligned}$$

8.6 Ahorro anual

$$\text{Ahorro anual} = 1,2426 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 330 \frac{\text{m}^3}{\text{año}} = \mathbf{410,06 \frac{\text{€}}{\text{año}}}$$

9 RENTABILIDAD

9 Rentabilidad

Una vez calculado el ahorro anual, es decir los beneficios que se van a obtener tras comparar los cánones referidos al tratamiento no adecuado y el adecuado, se puede obtener la rentabilidad del proceso industrial teniendo en cuenta el gasto referido a la inversión inicial.

$$Rentabilidad = \frac{Ahorro\ anual}{Gasto\ de\ inversión\ inicial} \cdot 100 = \frac{410,06 \frac{\text{€}}{\text{año}}}{54.084,18 \frac{\text{€}}{\text{año}}} \cdot 100 = \mathbf{0,76\%}$$

La rentabilidad obtenida es la esperada ya que se trata de un proceso de tratamiento de aguas residuales y no de producción. Aun así, se tienen que llevar a cabo los tratamientos previos al vertido de las aguas residuales ya que, de no ser así se cometería una infracción grave de la Ley de saneamiento de aguas residuales de la Comunidad Valenciana con una multa que puede ser desde 3.005,05€ hasta los 30.050,57€.

10 CONCLUSIONES

10 Conclusiones

- En las concentraciones con las que se trabaja de la mezcla de parabenos, resultan ser poco tóxicos a priori en fangos activos. No obstante, tal y como se ha demostrado, los parabenos son no biodegradables haciendo que con el paso del tiempo y por el factor de acumulación pueden llegar a ser tóxicos al aumentar la concentración de estos en el medio en el que se hayan vertido, siendo necesario un tratamiento previo al vertido de las aguas residuales.
- A pH básicos se favorece la generación de radicales hidroxilos, los cuales favorecen la reacción entre el ozono y los contaminantes. No obstante, la adición de luz para el tratamiento de las aguas residuales no mejora considerablemente la eficiencia del proceso ya que con la luz se pueden generar un exceso de estos radicales y pueden reaccionar entre ellos, disminuyendo la eficiencia de la degradación de la materia contaminante.
- Aunque el proceso más satisfactorio es a pH básico, con valor de 9, sin radiación pues es el proceso que ha conseguido una degradación total de los contaminantes en menos tiempo, se ha determinado como el más satisfactorio para llevar a cabo el trabajo el de pH 6,35 (sin modificar) ya que también tiene una cinética de degradación bastante rápida y porque a escala industrial se evita cambiar el pH y neutralizar las aguas que se van a tratar, y así, reducir costes a escala industrial.
- En combinación de ozono con radiación, mejora el grado de mineralización de las aguas residuales, esto es, con la radiación hay más cantidad de materia que se transforma en CO_2 y H_2O . Sin embargo, la mineralización completa de muestra no es el objetivo del presente estudio.
- Independientemente de las condiciones de pH y si se trabaja con radiación o no, a los 10 minutos de empezar los experimentos se han degradado todos los contaminantes en todos los casos, por lo que se concluye que aplicar ozonización como tratamiento previo, para cumplir con los reglamentos establecidos en cuanto al vertido de aguas residuales, es una buena decisión. Aun así, el proceso no se puede considerar rentable ya que no se obtiene un producto como tal por el que sacar algún tipo de beneficio económico. En cambio los beneficios

medioambientales del tratamiento y la posibilidad de evitar una grave sanción a la empresa justifican el tratamiento.

- Teniendo en cuenta que el objetivo del presente estudio no es la mineralización completa de la muestra sino el empleo de los POAs como pretratamiento para el aumento de la biodegradabilidad, se puede decir que, a pesar de que combinando el ozono con la luz UV se consiguen un porcentaje de TOC eliminado más elevado, no merece la pena el empleo de la luz puesto que encarece el tratamiento.

11 BIBLIOGRAFÍA

11 Bibliografía

- [1] [Ensayo comparativo de tres catalizadores en la producción de metilparbeno, Javier Galeano, Gerardo Rodríguez, Nelson Correa Luis A. Galcedo.](#)
- [2] Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (PubChem). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7456#section=Human-Metabolite-Information>
- [3] Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos. <https://www.epa.gov/>
- [4] Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (PubChem). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8434#section=Overview>
- [5] Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (PubChem). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7175#section=Toxicity-Summary>
- [6] Biblioteca Nacional de Medicina de los Estados Unidos (PubChem). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7180>
- [7] Informe de la Comisión al Parlamento Europeo y al consejo sobre los avances en la revaluación de los aditivos alimentarios. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:52007DC0418&from=ES>
- [8] Boletín Oficial del Estado (BOE), Reglamento (UE) N° 1004/2014 de la Comisión de 18 de septiembre de 2014. <https://www.boe.es/doue/2014/282/L00005-00008.pdf>
- [9] M^a Jesús Muñoz Peña (2015). *Tesis Doctoral: Eliminación de contaminantes parabeno en agua mediante procesos físicos, químicos y electroquímicos*. Página. 19.

http://dehesa.unex.es/bitstream/handle/10662/3991/TDUJEX_2015_Mu%C3%B1oz_Pe%C3%B1a.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- [10] Pedro Cisterna Osorio. *Determinación de la relación DQO/DBO₅ en aguas residuales de comunas con población menor a 25.000 habitantes en la VIII región.* <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/chile13/trab-12.pdf>
- [11] Routledge, E.: Parker J.; Odu J.; Ashby J. y Sumpter J P, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 153, 12-19 (1998).
- [12] Antonio Arques Sanz, Ana M^a Amat Payá, Mónica C. Gonzalez y Daniel O. Mártire. *Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales.* Vol. I 2009.
- [13] Surcis S.L. *Depuración de las Aguas Residuales y Respirimetría BM* http://www.surcis.com/es/depuraci%C3%B3n-de-aguas-y-respirimetr%C3%ADa-bm_6578.pdf
- [14] Surcis S.L. *La respirometría en la depuración biológica de aguas residuales.* http://www.surcis.com/es/la-respirimetr%C3%ADa-en-la-depuraci%C3%B3n-biol%C3%B3gica-de-aguas-residuales_11809.pdf
- [15] Surcis S.L. *Casos de estudio de inhibición-Toxicidad en procesos de fangos activos.* http://www.surcis.com/es/respirimetr%C3%ADa-inhibici%C3%B3n-toxicidad-presentaci%C3%B3n_12348.pdf
- [16] Surcis S.L. *Descripción de la Respirometría para el control y mantenimiento de procesos de depuración biológica de aguas residuales.* http://www.surcis.com/es/metodolog%C3%ADas-de-respirimetr%C3%ADa-bm_12385.pdf
- [17] Surcis S.L. *Respirometría BM en los procesos de fangos activos.* http://www.surcis.com/es/respirimetr%C3%ADa-bm_b%C3%A1sico_7389.pdf

- [18] Buxton G.V., Greensotck C.L., Helman W.P., Ross A.B., J. Phys. Chem. Ref. Dats, 17, 513 (1988).
- [19] Sara García Ballesteros. *Desarrollo de nuevas estrategias basadas en la integración de procesos fotoquímicos solares con otras técnicas avanzadas para el tratamiento de aguas residuales complejas.* (2017)
<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/95602/Garc%C3%ADa%20-%20DESARROLLO%20DE%20NUEVAS%20%20ESTRATEGIAS%20BASADAS%20EN%20LA%20INTEGRACI%C3%93N%20DE%20PROCESOS%20FOTOQU%C3%8DMICOS%20SOL....pdf?sequence=1>
- [20] Sofía Rebagliato Torregorsa. *Optimización de un proceso de degradación de agua procedente de la industria del cocido del corcho mediante un tratamiento combinado de ozono y luz uv-visible.*
<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/58085/REBAGLIATO%20%20OPTIMIZACI%C3%93N%20DE%20UN%20PROCESO%20DE%20DEGRADACI%C3%93N%20DE%20AGUA%20PROCEDENTE%20DE%20LA%20INDUSTRIA%20DE%20COC....pdf?sequence=4&isAllowed=y>
- [21] Wardman J., J. Phys. Chem. Ref. Data 18, 1637-1755 (1989).
- [22] Apuntes teóricos de la asignatura Aplicaciones industriales de los procesos fotoquímicos.
- [23] Juan M. Soler Escoda. *Efecto de los iones inorgánicos sobre la degradación de plaguicidas por un proceso foto-Fenton.* (2008).
https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/13048/TesinaMaster_JuanMSoler.pdf?sequence=1
- [24] Guía de prácticas para la DBO₅.
- [25] Comparador de compañías de electricidad.
<https://tarifasgasluz.com/comercializadoras/iberdrola/precio-kwh>
- [26] <https://www.ccoo-servicios.es/archivos/anexo-BOE.pdf>

- [27] Boletín Oficial del Estado (BOE). Resolución del lunes 4 de marzo de 2019 del Ministerio de Trabajo, migraciones y seguridad social. Núm 54, Sec. III Pág. 20917. (Consulta: Tablas salariales año 2018 para técnico de laboratorio).
<https://www.boe.es/boe/dias/2019/03/04/pdfs/BOE-A-2019-3098.pdf>
- [28] Gestiotech 03. *Tratamiento de aguas*.
<http://www.ozonogestiotech.com/tratamiento-de-aguas>
- [29] Entitat de Sanejament d'Aigües (EPSAR).
<http://www.epsar.gva.es/sanejament/canon/canon.aspx?idtipo=61>
- [30] [http://www.eseqc.org/sites/default/files/4.5 la huella hidrica en el sector cosmetico - xavier amores.pdf](http://www.eseqc.org/sites/default/files/4.5%20la%20huella%20hidrica%20en%20el%20sector%20cosmetico%20-%20xavier%20amores.pdf)
- [31] Tarifas del Canon 2019 (EPSAR).
<http://www.epsar.gva.es/sanejament/docs/156.pdf>
- [32] Decreto 266/1994, de 30 de diciembre, del Gobierno valenciano, por el que aprueba el Reglamento sobre el Régimen Económico-Financiero y Tributario del Canon de saneamiento (DOGV núm 2418 de 31.12.1994).
http://www.dogv.gva.es/portal/ficha_disposicion.jsp?L=1&sig=2882%2F1994&url_lista

Listado de tablas

Tabla 1.1: Propiedades físico-químicas del metilparabeno.	11
Tabla 1.2: Propiedades físico-químicas del etiparabeno.	12
Tabla 1.3: Propiedades físico-químicos del propilparabeno.	13
Tabla 1.4: Propiedades físico-químicas del isobutiparabeno.	14
Tabla 1.5: Propiedades físico-químicas del bencilparabeno.	15
Tabla 3.1: Rangos de biodegradabilidad de materia orgánica [10].	22
Tabla 3.2: Ensayos de toxicidad proporcionados por EPA.	24
Tabla 3.3: Clasificación de los procesos de oxidación avanzada. [19].	27
Tabla 4.1: Reactivos principales utilizados.	32
Tabla 4.2: Escala numérica de acidez.	33
Tabla 4.3: Rango de DBO ₅ en función de la DQO. [24]	40
Tabla 4.4: Volúmenes utilizados para la DBO ₅ en los distintos ensayos.	41
Tabla 5.1: Resultados DQO.	44
Tabla 5.2: Resultados DBO ₅ utilizando un inóculo.	44
Tabla 5.3: Biodegradabilidad de las muestras de parabenos utilizando inóculo.	45
Tabla 5.4: Resultados DBO ₅ utilizando fangos activos.	46
Tabla 5.5: Biodegradabilidad de las muestras de parabenos utilizando fangos activos.	47
Tabla 5.6: TOC muestra inicial sin tratamiento.	47
Tabla 5.7: Datos obtenidos sobre distintos ensayos de toxicidad mediante la EPA.	47
Tabla 5.8: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH sin modificar y sin radiación UV.	51
Tabla 5.9: Constantes cinéticas a pH sin modificar y sin radiación.	53
Tabla 5.10: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH 9 sin radiación UV.	54
Tabla 5.11: Constantes cinéticas a pH 9 sin radiación UV.	55
Tabla 5.12: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH 5 y sin radiación UV.	56
Tabla 5.13: Constantes cinéticas a pH 5 y sin radiación UV.	57
Tabla 5.14: Resultados obtenidos con el UHPLC sin modificar el pH con radiación UV.	58
Tabla 5.15: Constantes cinéticas a pH sin modificar y con radiación UV.	60
Tabla 5.16: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH 9 con radiación UV.	61
Tabla 5.17: Resultados obtenidos con el UHPLC a pH 5 con radiación UV.	64

Tabla 5.18: Constantes cinéticas a pH 5 con radiación UV.	65
Tabla 5.19: Biodegradabilidad de las muestras tratadas mediante ozonización utilizando inóculos.	66
Tabla 5.20: Resultados TOC para distintas aguas.	66
Tabla 6.1: Condiciones de trabajo a escala de laboratorio.	69
Tabla 6.2: Características del ozonizador a escala industrial.	70
Tabla 7.1: Equipos que intervienen en el proceso de tratamiento de aguas.	72
Tabla 7.2: Características del generador de ozono distribuido por OzoGas S.L.	72
Tabla 7.3: Inversión inicial total referida a la maquinaria.	73
Tabla 7.4. Gastos en personal.	73
Tabla 7.5: Gastos energéticos.	75
Tabla 7.6: Características del aire utilizado en los ensayos distribuido por PRAXAIR.	76
Tabla 7.7: Gastos de operación totales del proceso.	76

Listado de figuras

Figura 1.1: Estructura molecular tipo de parabenos	9
Figura 1.2: Síntesis para cualquier tipo de parabeno.	9
Figura 1.3: Estructura molecular del metilparabeno.	11
Figura 1.4: Estructura molecular del etilparabeno.	12
Figura 1.5: Estructura molecular del propilparabeno.	13
Figura 1.6: Estructura molecular del isobutilparabeno.	14
Figura 1.7: Estructura molecular del bencilparabeno.	14
Figura 3.1: Generación de la molécula de ozono [20].	27
Figura 3.2: Mecanismo de acción del O ₃ con la materia orgánica de Staechellin y Hoigné (1985).	28
Figura 4.1: Balanza gravimétrica.	33
Figura 4.2: pH-metro.	33
Figura 4.3: Tampones para el ajuste del pH-metro.	33
Figura 4.4: Termoreactor.	34
Figura 4.5: Fotómetro.	34
Figura 4.6: Cromatógrafo UHPLC.	35
Figura 4.7: Ozonizador.	36
Figura 4.8: Respirómetro tipo BM-Advance.	37
Figura 4.9: Esquema respirómetro tipo LFS. (Fuente: Surcis S.L.)	37
Figura 4.10: Vaso reactor de un respirómetro.	37
Figura 4.11: Tampones para la regulación de pH.	38
Figura 4.12: Deterctor de carbono orgánico total (COT).	38
Figura 5.1: Comportamiento de biodegradabilidad de parabenos con 250mL de muestra usando inóculo.	45
Figura 5.2: Comportamiento de biodegradabilidad de parabenos con 164mL de muestra usando inóculo.	45
Figura 5.3: Comportamiento de biodegradabilidad de parabenos con 250mL de muestra usando fangos.	46
Figura 5.4: Comportamiento de biodegradabilidad de parabenos con 164mL de muestra usando fangos.	46

Figura 5.5: Toxicidad de los parabenos en fangos activos.	49
Figura 5.6: Oxígeno disuelto en fangos activos al adicionar dosis de parabenos.	49
Figura 5.8: Concentración relativa frente al tiempo a pH sin modificar y sin radiación.	52
Figura 5.9: Velocidades de degradación de parabenos a pH sin modificar y sin radiación UV.	52
Figura 5.10: Concentración relativa frente al tiempo a pH 9 sin radiación UV.	55
Figura 5.11: Velocidades de degradación de parabenos a pH 9 sin radiación UV.	55
Figura 5.12: Concentración relativa frente al tiempo a pH 5 y sin radiación UV.	57
Figura 5.13: Velocidades de degradación de parabenos a pH 5 sin radiación UV.	57
Figura 5.14: Concentración relativa frente al tiempo a pH sin modificar y con radiación UV.	59
Figura 5.15: Velocidades de degradación de parabenos a pH sin modificar con radiación UV.	59
Figura 5.16: Concentración relativa frente al tiempo a pH 9 con radiación UV.	62
Figura 5.17: Velocidades de degradación de parabenos a pH 9 con radiación UV.	62
Figura 5.18: Constantes cinéticas a pH 9 con radiación UV.	63
Figura 5.19: Concentración relativa frente al tiempo a pH 5 con radiación UV.	64
Figura 5.20: Velocidades de degradación de parabenos a pH 5 con radiación UV.	65
Figura 5.7: % TOC eliminado en las aguas tratadas.	67
Figura 7.1: Diagrama de flujo del proceso.	72

ANEXOS



BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO



Núm. 54

Lunes 4 de marzo de 2019

Sec. III. Pág. 20918

Segundo.

Remitir el acta con sus anexos, para su autorización, a los órganos competentes de la Administración General del Estado.

Tercero.

Autorizar expresamente a D. Jesús Sanguino Quiroga, para que, en nombre y por Delegación de la Comisión Negociadora de Retribuciones del Convenio Colectivo del Consejo de Administración del Patrimonio Nacional, de la que forma parte, proceda a realizar por medios electrónicos la tramitación necesaria ante la Dirección General de Trabajo del Ministerio de Trabajo, Migraciones y Seguridad Social para solicitar la inscripción y depósito de la revisión salarial del personal laboral del Consejo de Administración de Patrimonio Nacional correspondiente al ejercicio 2018, suscrito por la Comisión Negociadora de Retribuciones el 28 de noviembre de 2018.

Se levanta la sesión a las 12:30 horas, dando fe de lo tratado con sus firmas los representantes de cada una de las partes negociadoras.

Por el Patrimonio Nacional, Elvira Ramírez de Prado y Jesús Sanguino Quiroga.–Por la Representación de los Trabajadores, UGT, CGT, CSIF, CC.OO. y USO.

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

Complementos salariales: Puesto de trabajo

D) Complementos salariales

Grupo	Nivel retributivo	Especialidad	a) Puesto de trabajo	Cuantía anual
1 - A	0	Jefe/Jefa de Departamento	877,96	10.535,52
1 - B	1	Titulado/Titulada Superior Arquitecto/Arquitecta o Ingeniero/Ingeniera	597,53	7.170,36
1 - B	1	Coordinador/Coordinadora de Programas Especiales	708,74	8.504,88
1 - B	1	Jefe/Jefa de Servicio	708,74	8.504,88
1 - B	1	Titulado/Titulada Superior	30,18	362,16
1 - B	1	Titulado/Titulada Superior Médico/Médica	474,47	5.693,64
2	2	Jefe/Jefa de Sección	435,24	5.222,88
2	2	T. G. Medio - Arq/Ing. Técnico/Técnica	438,42	5.261,04
2	2	Titulado/Titulada de Grado Medio	30,18	362,16
3 - A	3	Conserje Mayor Delegaciones	30,18	362,16
3 - A	3	Conserje Mayor Servicios Centrales	338,41	4.060,92
3 - A	3	Encargado/Encargada General	30,18	362,16

Cve: BOE-A-2019-3098
Verificable en <http://www.boe.es>



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 Secretaría 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
Indistinto		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	

Grupo	Nivel retributivo	D) C) De trabajo nocturno	
		Cuantía/hora	Cuantía/jornada
1 - A	0		
1 - B	1	1,66	13,30
	2	1,45	11,95
3 - A	3	1,33	10,58
3 - B	4	1,17	9,36
3 - C	5	0,99	8,55
3 - D	6	0,94	7,88
4 - A	7	0,86	7,21
4 - B	8	0,83	6,96

cve: BOE-A-2019-3098
Verificable en <http://www.boe.es>



BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO



Núm. 254

Sábado 20 de octubre de 2018

Sec. I. Pág. 102000

ANEXO
AÑO 2019

CEMUNDADES AUTÓNOMAS FECHAS DE FIESTAS	ANDALUCÍA	ARAGON	ASTURIAS	BALEARES	CANARIAS	CANTABRIA	CASTILLA- LA MANCHA	CASTILLA- LEÓN	CATALUÑA	COMUNITAT VALENCIANA	EXTREMADURA	GALICIA	MADRID	MERCA	MURCIA	PAIS VASCO	LA RIOJA	CIUDAD DE CEUTA	CIUDAD DE MELILLA
ENERO 1. Reyes Magos 7. Lunes siguiente a Epifanía	**	**	**	*	**	*	*	**	*	*	**	*	**	**	**	*	*	**	**
FEBRERO 28. Día de Andalucía	***																		
MARZO 1. Día de las Illes Balears 19. San José				***						**		**			**				
ABRIL 18. Viernes Santo	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
19. Viernes Santo 22. Lunes de Pascua 23. San Jorge / Día de Aragón 23. Fiesta Castilla y León	*	*	*	***	*	*	***	***	*	***	*	*	*	*	***	*	*	*	*
MAYO 1. Día del Trabajo 2. Día de la Comunidad de Madrid	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
17. Día de las Letras Gallegas 30. Día de Canarias 1. Día de Extremadura 1. Día de Castilla-La Mancha					***		***												
JUNIO 10. Día de la Región de Murcia 10. Día de La Rioja 20. Corpus Christi 24. San Juan							***	***		***							***		
JULIO 2. Domingo Apóstol / 25. Día Nacional de Galicia						**						**				**			
AGOSTO 12. Fiesta del Sacrificio - Eidal Adha 12. Fiesta del Sacrificio (Alal El Anon)																		***	*
15. Asunción de la Virgen	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
SEPTIEMBRE 2. Día de Ceuta 9. Lunes siguiente al Día de Ascensión 9. Lunes siguiente al Día de Ascensión Estremadura			***																
11. Fiesta Nacional de Cataluña									***										
OCTUBRE 9. Día de la Comunitat Valenciana 12. Fiesta Nacional de España	*	*	*	*	*	*	*	*	*	***	*	*	*	*	*	*	*	*	*
NOVIEMBRE 1. Día de Canarias										*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DICIEMBRE 6. Día de la Constitución Española 9. Lunes siguiente a la Inmaculada Concepción 25. Navidad del Señor 26. San Esteban	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

cve: BOE-A-2018-14369
Verificable en <http://www.boe.es>