



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Análisis del impacto ambiental del tratamiento con ozono y luz UV de una mezcla de conservantes tipo parabenos presentes en aguas de la industria cosmética.

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Canales Martínez, Pablo

Tutor/a: Amat Payá, Ana María

Cotutor/a: Lo Iacono Ferreira, Vanesa Gladys

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

RESUMEN

En este trabajo de fin de grado, se abordará el tema de los parabenos, que son conservantes comúnmente utilizados en la industria cosmética y que presentan niveles significativos de toxicidad para el medio ambiente. El objetivo principal será estudiar la degradación de una mezcla de parabenos utilizados como conservantes habituales, incluyendo metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno y bencilparabeno.

Para lograr esto, se aplicarán procesos de oxidación avanzada, como la radiación UV, el ozono y una combinación de ambos, en diferentes condiciones de pH, tanto su pH natural (5.6) como ácido (pH 3) y básico (pH 9). El objetivo final será encontrar un método que permita la eliminación efectiva de estos contaminantes en condiciones viables para su implementación en la industria real, teniendo en cuenta la rentabilidad económica.

Además, se considerará la posibilidad de llevar a cabo un estudio de impacto ambiental para evaluar las consecuencias de estos procesos de degradación en el entorno. Este trabajo se basará en el aprovechamiento de las competencias adquiridas durante el grado.

Palabras clave: parabenos; procesos de oxidación avanzada; ultravioleta; ozono; planta piloto; viabilidad económica; estudio de impacto ambiental; Tratamientos aguas

ABSTRACT

This thesis will address the issue of parabens, which are preservatives commonly used in the cosmetics industry and which present significant levels of toxicity to the environment. The main objective will be to study the degradation of a mixture of parabens used as common preservatives, including methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isobutylparaben and benzylparaben.

To achieve this, advanced oxidation processes, such as UV radiation, ozone and a combination of both, will be applied at different pH conditions, their natural pH (5.6), acidic (pH 3) and basic (pH 9). The final objective will be to find a method that allows the effective removal of these pollutants under feasible conditions for implementation in real industry, taking into account the economic profitability.

In addition, an environmental impact study will be considered to assess the consequences of these degradation processes on the environment. This work will be based on the use of the competences acquired during the degree.

Keywords: parabens; advanced oxidation processes; ultraviolet; ozone; pilot plant; economic feasibility; environmental impact study; Water treatments.

RESUM

En aquest treball de fi de grau, s'abordarà el tema dels parabens, que són conservants comunment utilitzats en la indústria cosmètica i que presenten nivells significatius de toxicitat per al medi ambient. L'objectiu principal serà estudiar la degradació d'una barreja de parabens utilitzats com a conservants habituals, incloent metilparaben, etilparaben, propilparaben, isobutilparaben i bencilparaben.

Per a aconseguir això, s'aplicaran processos d'oxidació avançada, com la radiació UV, l'ozó i una combinació de tots dos, en diferents condicions de pH, tant el seu pH natural (5.6) com a àcid (pH 3) i bàsic (pH 9). L'objectiu final serà trobar un mètode que permeti l'eliminació efectiva d'aquests contaminants en condicions viables per a la seua implementació en la indústria real, tenint en compte la rendibilitat econòmica.

A més, es considerarà la possibilitat de dur a terme un estudi d'impacte ambiental per avaluar les conseqüències d'aquests processos de degradació en l'entorn. Aquest treball es basarà en l'aprofitament de les competències adquirides durant el grau.

Paraules clau: parabens; processos d'oxidació avançada; ultraviolat; ozó; planta pilot; viabilitat econòmica; estudi d'impacte ambiental; Tractament d'aigües

Índice

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	1
RESUM	2
1 INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 Parabenos	10
1.1.1 Metilparabeno	11
1.1.2 Etilparabeno.....	12
1.1.3 Propilparabeno.....	13
1.1.4 Isobutilparabeno	13
1.1.5 Bencilparabeno	14
1.1.6 Problemas medioambientales de los parabenos	14
1.1.7 Normativa de los parabenos	15
1.2 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).....	17
2 MARCO TEÓRICO	18
2.1 Fotólisis Directa (UV)	18
2.2 Ozono	18
2.3 Radiación Ultravioleta + Ozono	19
2.4 Protocolo Ensayo RYA	19
3 OBJETIVOS.....	21
3.1. Objetivos específicos.....	21
4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	22
4.1 Equipos empleados	22
4.1.1 Ozonizador	22
4.1.2 Lámpara UV	22
4.1.3 Cromatógrafo de líquidos de ultra alta presión (UHPLC).....	23

4.1.4 Ultrasonidos.....	24
4.1.5 Balanza electrónica.....	25
4.1.6 PHmetro.....	26
4.2 Reactor utilizado.....	26
4.2.1 Preparación previa para realizar el experimento	27
4.3 Preparación de los contaminantes.....	28
4.4 Metodología experimental.....	28
4.4.1 Degradación con UV	29
4.4.2 Degradación con ozono (O ₃)	29
4.4.3 Degradación con UV+O ₃	29
4.4.4 Protocolo Ensayo RYA	30
5 RESULTADOS	37
5.1 Degradación con UV	37
5.1.1 Degradación de los diferentes contaminantes con el tiempo.....	37
5.1.2 Degradación global a diferentes pH con luz UV	39
5.1.3 Constantes cinéticas.....	39
5.2 Degradación con ozono (O ₃)	42
5.2.1 Degradación de los diferentes contaminantes con el tiempo.....	42
5.2.2 Degradación global a diferentes pH con ozono.....	44
5.2.3 Constantes cinéticas.....	44
5.3 Degradación con UV+O ₃	47
5.3.1 Degradación de los diferentes contaminantes con el tiempo.....	47
5.3.3 Constantes cinéticas.....	50
5.4 Ensayo RYA (Recombinant Yeast Assay)	53
6 ESCALADO.....	54
6.1 Introducción al escalado	54
6.2 Cálculos de escalado.....	54

6.2.1 Similaridad geométrica de los límites físicos.....	54
6.2.2 Similaridad dinámica con relación al flujo.....	56
6.3 Planos	56
7 ESTUDIO DE MERCADO.....	57
8 ESTUDIO ECONOMICO Y PRESUPUESTO	58
8.1 Presupuesto de inversión	58
8.2 Presupuesto de operación/explotación	59
8.2.1 Gastos fijos	59
8.2.3 Gastos variables.....	60
8.2.4 Gastos de operación/explotación.....	61
8.2.5 Gastos totales.....	61
8.3 Viabilidad económica.....	62
8.4 ESTUDIO DE IMPACTO AMBIENTAL	63
9 CONCLUSIONES.....	64
Bibliografía.....	66
ANEXOS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura molecular del metilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.))	12
Figura 2: Estructura molecular del etilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.)).....	12
Figura 3: Estructura molecular del propilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.)).....	13
Figura 4: Estructura molecular del isobutilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.)).....	14
Figura 5: Estructura molecular del bencilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.)).....	14
Figura 6: Fuentes principales de los parabenos. Fuente (Peña, 2015).....	15
Figura 7: Reacciones de producción de radicales hidroxilo. Fuente (Rodríguez, Botelho, & Cleto, 2008).....	19
Figura 8: Ozonizador Ozogas, T.R.C.E. 4000.....	22
Figura 9: Lámpara UV-C Heraeus Noblelight 15W.....	23
Figura 10: Cromatógrafo de líquidos de ultra alta presión (UHPLC).....	23
Figura 11: Ultrasonidos Bandelin Sonorex (25 L, 35KHz).....	25
Figura 12: Balanza electrónica Sartorius.....	25
Figura 13: pHmetro Mettler Toledo FiveEasy	26
Figura 14: Reactor cilíndrico 1L con lámpara UV	27
Figura 15: Reactor cilíndrico con lámpara y protección UV	28
Figura 16: Sistema de vacío (Extra Vac 12, Scharlab).....	30
Figura 17: Incubadora orbital	33
Figura 18: Incubación de la levadura	33
Figura 19: Pipetas multicanal	35

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Tabla resumen del Reglamento (CE) N° 1004/2014	17
Tabla 2: Condiciones aplicadas para el análisis de las muestras en el UHPLC	24
Tabla 3: Constantes cinéticas de degradación, UV	41
Tabla 4: Constantes cinéticas de degradación, O ₃	46
Tabla 5: Constantes cinéticas de degradación, O ₃ +UV	52
Tabla 6: Actividad estrogénica de las muestras	53
Tabla 7: Comparativa estudio de mercado	57
Tabla 8: Presupuesto de inversión	58
Tabla 9: Gastos de personal	59
Tabla 10: Gastos de amortización y mantenimiento	60
Tabla 11: Viabilidad económica	62

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Degradación UV de los diferentes parabenos a pH 3	37
Gráfica 2: Degradación UV de los diferentes parabenos a pH natural (5,6)	38
Gráfica 3: Degradación UV de los distintos parabenos a pH 9	38
Gráfica 4: Degradación de los parabenos por UV a diferentes pH	39
Gráfica 5: Cinética degradación parabenos UV pH 3	40
Gráfica 6: Cinética degradación parabenos UV pH natural (5.6)	40
Gráfica 7: Cinética degradación parabenos UV pH 9	41
Gráfica 8: Degradación UV de la mezcla a cada tiempo a los diferentes pH	41
Gráfica 9: Degradación O ₃ de los diferentes parabenos a pH 3	42
Gráfica 10: Degradación O ₃ de los diferentes parabenos a pH natural (5.6)	43
Gráfica 11: Degradación O ₃ de los diferentes parabenos a pH 9	43
Gráfica 12: Degradación de los parabenos por O ₃ a diferentes pH	44
Gráfica 13: Cinética degradación parabenos O ₃ pH 3	45
Gráfica 14: Cinética degradación parabenos O ₃ pH natural (5.6)	45
Gráfica 15: Cinética degradación parabenos O ₃ pH 9	46
Gráfica 16: Degradación O ₃ de la mezcla a cada tiempo a los diferentes pH	46
Gráfica 17: Degradación UV+O ₃ de los diferentes parabenos a pH 3	48
Gráfica 18: Degradación UV+O ₃ de los diferentes parabenos a pH natural (5.6)	48
Gráfica 19: Degradación UV+O ₃ de los diferentes parabenos a pH 9	49
Gráfica 20: Degradación de los parabenos por UV+O ₃ a diferentes pH	50
Gráfica 21: Cinética degradación parabenos UV+O ₃ pH 3	51
Gráfica 22: Cinética degradación parabenos UV+O ₃ pH natural (5.6)	51
Gráfica 23: Cinética degradación parabenos UV+O ₃ pH 9	52
Gráfica 24: Degradación UV+O ₃ de la mezcla a cada tiempo a los diferentes pH	52

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: Reglamento (UE) N° 1004/2014 de la Comisión de 18 de septiembre de 2014.	68
ANEXO 2: Planos de la distribución en planta.	71
ANEXO 3: Plano isométrico del reactor empleado.....	72
ANEXO 4: Catastro del terreno de la empresa Kérastase en el Polígono industrial de Villalonquéjar.	73
ANEXO 5: Boletín oficial del Estado. Tabla salarial 2023.....	74
ANEXO 6: Calendario laboral 2023 de Castilla y León.	75
ANEXO 7: Tabla detallada del presupuesto del proyecto.....	77
ANEXO 8: Tablas resumen de la viabilidad económica.....	78

1 INTRODUCCIÓN

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

En la actualidad existe una gran cantidad de procesos industriales que contaminan el agua, y esta contaminación está aumentando debido al crecimiento demográfico y al uso excesivo de los recursos disponibles. Más del 80% de las aguas residuales de los países en desarrollo se vierten al mar sin un tratamiento previo. Como resultado, se han desarrollado nuevas técnicas y tecnologías para descontaminar las aguas afectadas por estos procesos.

Para llevar a cabo la descontaminación, es necesario tener en cuenta la procedencia del agua y las propiedades que pueda tener debido a los diferentes compuestos presentes en ella. La mayoría de las aguas industriales pueden ser tratadas de diversas formas, como mediante plantas de tratamiento biológico, tratamientos químicos y operaciones de separación.

Sin embargo, en algunas industrias, estos procesos son insuficientes, ya que no logran eliminar ciertas sustancias presentes en las aguas contaminadas y, por lo tanto, no cumplen con los estándares de purificación requeridos por la ley. Debido a esto, se han desarrollado diversos procesos, como los llamados Procesos Avanzados de Oxidación, que permiten tratar estas aguas de manera más efectiva. (Bunting, y otros, 2021)

1.1 Parabenos

Los parahidroxibenzoatos, comúnmente conocidos como parabenos o parabenes (en inglés), son ésteres derivados del ácido p-hidroxibenzoico. Estos compuestos químicos se emplearon por primera vez en la década de 1920 como conservantes en la industria farmacéutica. En la actualidad, los parabenos tienen una amplia gama de aplicaciones tanto en la industria cosmética, la alimentaria y la farmacéutica (Rivas Garrido, 2019). Este estudio se centrará en el tratamiento de una mezcla de diferentes parabenos: metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno y bencilparabeno (aunque los tres primeros mencionados son los más utilizados a nivel industrial).

Los parabenos encuentran numerosas aplicaciones debido a sus diversas propiedades, entre las que destacan su acción bactericida y fungicida, así como su bajo costo. Estos compuestos generalmente no se utilizan de forma individual, sino que se combinan con otros tipos de conservantes para aumentar su capacidad de preservación (Donate Lozano, 2019).

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

- Sector alimentario: Los parabenos se utilizan en una amplia variedad de alimentos procesados, y su uso está en constante aumento. Algunos ejemplos incluyen productos horneados, salsas, productos lácteos...
- Sector cosmético: En la industria cosmética, los parabenos se emplean en numerosos productos debido a su capacidad para mantener su estabilidad frente a variaciones de pH y temperatura, lo que les confiere excelentes propiedades como conservantes; son los más empleados en este sector debido también a su bajo coste. Algunos ejemplos de productos cosméticos que los contienen son jabones, autobronceadores y cremas faciales entre otros.
- Sector farmacéutico: Desde principios del siglo pasado, estos compuestos se han utilizado en una amplia variedad de medicamentos. Sin embargo, se ha demostrado que sus propiedades individuales son menores en comparación con cuando se utilizan en combinación con otros conservantes. Por lo tanto, los parabenos a menudo se utilizan en formulaciones farmacéuticas junto con otros agentes preservantes.

1.1.1 Metilparabeno

El metilparabeno es un compuesto químico con la fórmula molecular $C_8H_8O_3$. Es un éster metílico derivado del ácido p-hidroxibenzoico.

Este parabeno es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica y cosmética debido a su potente actividad antibacteriana y antifúngica. Además, también se utiliza como conservante (E-218) en la industria alimentaria (Cosmos, s.f.).

Es importante destacar que este compuesto en ocasiones puede tener efectos adversos en la piel, como enrojecimiento, molestias e incluso reacciones alérgicas.

El metilparabeno tiene una apariencia de polvo fino de color blanco marfil. Es altamente soluble en alcohol, éter dietílico y propilenglicol. En la Figura 1 se muestra su estructura molecular.

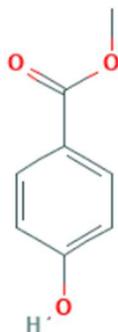


Figura 1: Estructura molecular del metilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.))

1.1.2 Etilparabeno

El etilparabeno es un compuesto químico con la fórmula molecular C₉H₁₀O₃.

Este parabeno se utiliza en la industria alimentaria como conservante (E-214) debido a sus propiedades antimicrobianas. Algunas de sus aplicaciones incluyen la conservación de vegetales, repostería, salsas y otros productos. Es importante tener en cuenta que este compuesto también puede causar en algunos individuos reacciones alérgicas en la piel o dermatitis en algunas personas (Cosmos, s.f.).

El etilparabeno se presenta como un polvo blanco cristalino e inodoro. En la Figura 2 se muestra su estructura molecular.

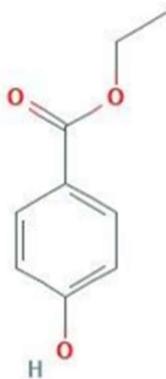


Figura 2: Estructura molecular del etilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.))

1.1.3 Propilparabeno

El propilparabeno es un compuesto químico con la fórmula molecular $C_{10}H_{12}O_3$. Se trata de un éster propílico derivado del ácido p-hidroxibenzoico.

En la industria cosmética, junto con el metilparabeno, el propilparabeno es uno de los parabenos más ampliamente utilizados. Anteriormente, este compuesto se empleaba en la industria alimentaria como conservante (E-216), pero en 2007 se retiró del mercado debido a posibles problemas hormonales (Cosmos, s.f.).

El propilparabeno tiene una apariencia de polvo blanco y cristalino. Puede causar ocasionalmente ligeras irritaciones en la piel. En la Figura 3 se muestra su estructura molecular.

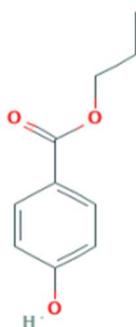


Figura 3: Estructura molecular del propilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.))

1.1.4 Isobutilparabeno

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

Aunque este compuesto es menos utilizado que los tres parabenos mencionados anteriormente, existe menos información disponible al respecto. Sin embargo, es importante destacar que en el Reglamento (UE) N° 358/2014 de la comisión emitido el 9 de abril de 2014 que modifica los anexos II y V del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos, cinco parabenos diferentes, incluido el isobutilparabeno, han sido prohibidos en la Unión Europea (isopropilparabeno, el isobutilparabeno, el fenilparabeno, el bencilparabeno y el pentilparabeno) (Reglamento (UE) N° 358/2014).

En la Figura 4 se muestra la estructura molecular del isobutilparabeno.

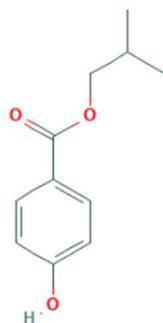


Figura 4: Estructura molecular del isobutilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.))

1.1.5 Bencilparabeno

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

Al igual que el isobutilparabeno, este compuesto se utiliza en menor medida y en 2014, se prohibió su uso en la Unión Europea (Reglamento (UE) N° 358/2014).

En la Figura 5 se muestra la estructura molecular del bencilparabeno.

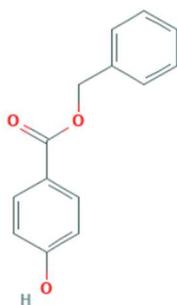


Figura 5: Estructura molecular del bencilparabeno. (Fuente: (PubChem, s.f.))

1.1.6 Problemas medioambientales de los parabenos

En la actualidad, existe una gran controversia en torno a los posibles efectos perjudiciales de los parabenos tanto para el medio ambiente como para los organismos vivos, y su uso generalizado agrava aún más la situación.

Numerosos estudios han relacionado los parabenos con propiedades estrogénicas, lo que puede generar alergias, infertilidad o incluso cáncer de mama (Peña, 2015). El carácter estrogénico está vinculado a la longitud de la cadena alquílica del éster (Molins Delgado, 2017).

Estos compuestos se encuentran presentes en diversas industrias, como la cosmética y la farmacéutica, entre otras. Estudios han demostrado que hay una mayor concentración de parabenos en las aguas cercanas a estas industrias, pero también provienen del ámbito

doméstico, ya que se encuentran en numerosos productos de uso cotidiano, como pasta de dientes, geles, champús, cremas e incluso alimentos. La concentración de estos contaminantes puede alcanzar niveles de 30.000-20.000 ng/L (Peña, 2015). Por este motivo cada día aparecen nuevos estudios destinados a la eliminación de estos contaminantes del agua (Gkika, Mitropoulos, Lambropoulou, Kalavrouziotis, & Kyzas, 2022)

En la Figura 6 se representan las principales vías por las cuales los seres humanos entran en contacto con los parabenos, así como la forma en que estos compuestos llegan al medio ambiente y cómo interactúan con él (Peña, 2015).

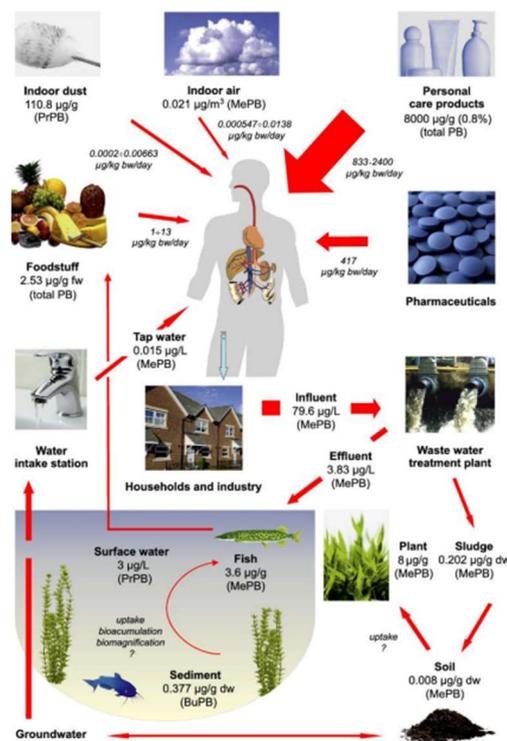


Figura 6: Fuentes principales de los parabenos. Fuente (Peña, 2015)

1.1.7 Normativa de los parabenos

La presencia de productos químicos provenientes de diversas industrias en el medio ambiente plantea un peligro tanto para la salud humana como para la biosfera. Por esta razón, es necesario regular su uso y establecer concentraciones máximas permitidas.

En la Unión Europea, la legislación permite el uso de parabenos en productos de la industria cosmética. La normativa actual para los parabenos se rige por el Reglamento (UE) nº1004/2014, emitido el 18 de septiembre de 2014. A continuación, se resumen

algunos de los puntos más importantes del Reglamento anterior (Reglamento nº1223/2009):

- 1 Los parabenos se regulan como conservantes, permitiendo una concentración máxima del 0.4% para un solo éster y del 0.8% para mezclas.
- 2 El Comité Científico de los Productos de Consumo (CCSC) adoptó la prohibición del uso de propilparabeno y butilparabeno en productos cosméticos destinados a niños menores de 3 años.
- 3 El CCSC afirmó que no todos los parabenos de cadena larga eran peligrosos, considerando que el metilparabeno y el etilparabeno eran seguros dentro de las concentraciones máximas permitidas.
- 4 El isobutilparabeno, el isopropilparabeno, el bencilparabeno, el fenilparabeno y el pentilparabeno fueron prohibidos por completo en el Reglamento (UE) nº 358/2014.
- 5 El CCSC informó que el butilparabeno y propilparabeno eran seguros siempre que no se superara una concentración del 0.19%.
- 6 Sin embargo, el CCSC consideró que el butilparabeno y propilparabeno podrían plantear problemas de seguridad en niños menores de 3 años, excepto en el área del cuerpo cubierta por pañales.
- 7 El CCSC concluyó que el propilparabeno y el butilparabeno utilizados en bebés menores de 6 meses podrían causar daños en la piel debido a la falta de madurez en su metabolismo.
- 8 El ácido p-hidroxibenzoico no presentaba problemas de seguridad.
- 9 El uso continuo de butilparabeno y propilparabeno podría representar un riesgo significativo para la salud humana.

En el Anexo V del (Reglamento (UE) N^a 1004/2014), resumido en la Tabla 1, se establecen las concentraciones máximas permitidas de parabenos en los productos preparados para su uso. Toda la información sobre este reglamento europeo se encuentra en el ANEXO 1.

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

Tabla 1: Tabla resumen del Reglamento (CE) N° 1004/2014

1.2 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)

Los ODS son los Objetivos de Desarrollo Sostenible, también conocidos como Agenda 2030. Fueron establecidos por las Naciones Unidas en septiembre de 2015 como parte de un plan integral para abordar los desafíos globales y promover un desarrollo sostenible en todo el mundo.

Los ODS constan de 17 objetivos interrelacionados que abarcan una amplia gama de temas, como la erradicación de la pobreza, el acceso a la educación de calidad, la igualdad de género, la acción contra el cambio climático, la promoción de la paz y la justicia, entre otros. Estos objetivos tienen como objetivo poner fin a la pobreza, proteger el planeta y asegurar que todas las personas gocen de paz y prosperidad para el año 2030.

El proyecto de estudio trata competencias del ODS N.º 6 cuyo objetivo es garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos ya que nuestro trabajo tiene como objetivo cumplir la meta 6.3 de dicho ODS que dice lo siguiente: *“De aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial”* (Organización de las Naciones Unidas, s.f.)

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Fotólisis Directa (UV)

El espectro ultravioleta se divide en cuatro bandas principales: UV-A (315 a 400 nm), UV-B (280 a 315 nm), UV-C (200 a 280 nm) y UV-vacío (40 a 200 nm). En el sector ambiental, las bandas más utilizadas son UV-A y UV-C. La luz ultravioleta interactúa con las moléculas presentes en un medio líquido, provocando en muchos casos la ruptura de los enlaces químicos. Para que ocurra la fotólisis o disociación de las moléculas, es necesario que una molécula absorba un fotón cuya energía supere la energía del enlace que se desea romper. Aunque la radiación UV tiene la capacidad intrínseca de promover la disociación molecular, su aplicación individual en algunos casos se ha visto insuficiente, incluso con tiempos de exposición relativamente largos. Por esta razón, se están investigando combinaciones de agentes oxidantes químicos y radiación UV, ya que algunos procesos oxidativos son considerados lentos en la generación de radicales $\text{OH}\cdot$ (Rodríguez, Botelho, & Cleto, 2008). En nuestro caso profundizaremos en la combinación con ozono.

2.2 Ozono

El ozono es un gas incoloro y con un olor fuerte, que tiene un alto poder oxidante ($E_0=2,08\text{V}$). Dicho gas es la molécula triatómica del oxígeno y, en fase acuosa, se descompone a gran velocidad en oxígeno y especies radicales. Aunque el primer uso del ozono como desinfectante se remonta a 1886, fue en 1973 durante el primer Simposio Internacional de Ozono en Washington cuando se comenzó a utilizar el término "Tecnologías de Oxidación Avanzadas". En ese evento, se empleó la combinación de ozono y radiación ultravioleta para oxidar complejos de cianuro. Durante varios años, el ozono ha sido estudiado principalmente en el tratamiento de agua potable. Sin embargo, su capacidad reconocida para oxidar compuestos de difícil eliminación ha llevado a su aplicación cada vez más frecuente en diversos efluentes industriales.

Los mecanismos que influyen durante la oxidación con ozono dependen en su mayoría del pH de la solución. En condiciones ácidas, predomina la oxidación directa con ozono molecular, que únicamente es posible con ciertos tipos de enlaces, mientras que en condiciones básicas o en combinación con radiación ultravioleta y/o peróxido de hidrógeno, prevalece la oxidación debido al radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$, que es fundamental cuando se busca oxidar o convertir compuestos recalcitrantes.

Para conseguir buenos resultados en el tratamiento, es necesario que el ozono se genere continuamente *'in situ'*, ya que su descomposición es muy rápida y no es posible almacenarlo. Esta característica del ozono representa la principal desventaja del proceso debido a los altos costos que conlleva (Rodríguez, Botelho, & Cleto, 2008).

2.3 Radiación Ultravioleta + Ozono

La combinación de ozono (O₃) y radiación ultravioleta (UV) es de particular interés debido a los diversos procesos de degradación que se producen en conjunto: fotólisis directa, ozonización directa y oxidación por radicales hidroxilo. Estos procesos generan reacciones rápidas y no selectivas. A continuación, en la Figura 7 se presentan las reacciones que implican la producción del radical hidroxilo mediante la aplicación de O₃/UV (Rodríguez, Botelho, & Cleto, 2008):

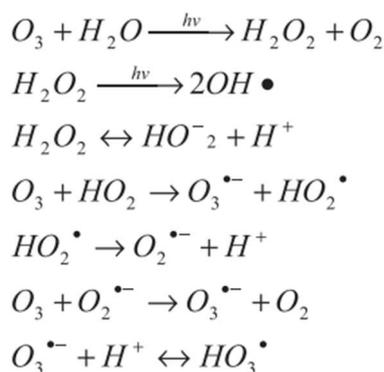


Figura 7: Reacciones de producción de radicales hidroxilo. Fuente (Rodríguez, Botelho, & Cleto, 2008)

Se ha observado que la combinación de ozono (O₃) y radiación ultravioleta (UV) aumenta la producción del radical hidroxilo, lo que favorece la degradación en comparación con la aplicación separada de ozono o UV.

2.4 Protocolo Ensayo RYA

El ensayo RYA (Recombinant Yeast Assay) se realiza en células eucariotas ya que utiliza receptores hormonales presentes en el núcleo celular. Este ensayo se basa en una cepa de levadura *Saccharomyces cerevisiae* modificada genéticamente, mediante la adición del gen que codifica el receptor estrogénico humano (hER- α) en el ADN de la levadura, instalándose como un gen cromosómico. También se agrega un gen reportero a nivel plasmidial (Lac-Z), que codifica para la síntesis de la enzima β -galactosidasa, gracias a un promotor transcripcional o elemento de respuesta estrogénica (ERE) y un promotor fuerte (PGk) (Selma Royo, 2014).

La presencia de contaminantes con potencial estrogénico es detectada por la levadura, ya que estos se unen al receptor hormonal (hER), transformándolo en un receptor activo. Luego, el receptor activo estimula al activador transcripcional o elemento de respuesta (ERE), lo que activa la transcripción del gen Lac-Z produciéndose el enzima β -galactosidasa, el cual sale al medio y, actúa sobre un sustrato MuGal, dando lugar a fluorescencia.

La cantidad de enzima producido y la concentración del compuesto estrogénico están directamente relacionados, lo que permite detectar el producto de la reacción mediante un espectrofotómetro, ya que la cinética de la aparición del nuevo compuesto es una medida indirecta de la cantidad de enzima presente (Noguerol, Boronat, Jarque, Barceló, & Piña, 2006).

3 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la degradación que sufren los conservantes tipo parabenos seleccionados mediante diferentes técnicas de oxidación avanzada (ozono, luz UV y una combinación de ambas), a diferentes pH. Se trata de determinar cuál sería el mejor tratamiento para eliminar estos contaminantes. Una vez seleccionado este proceso en las mejores condiciones, se pretende extrapolar los resultados a escala industrial, diseñar una planta capaz de aplicar el proceso y realizar un estudio de impacto ambiental de una empresa cosmética que lo pusiera en marcha.

3.1. Objetivos específicos

- Determinar el efecto del ozono, de la luz UV y de una combinación de ambos sobre una mezcla de los parabenos estudiados. Determinar que tratamiento proporciona mejores resultados.
- Determinar la influencia del pH sobre los 3 tratamientos realizados y seleccionar el pH de la disolución de parabenos al que se consiguen los mejores resultados.
- Comprobar detoxificación de la muestra tratada mediante análisis de actividad endocrina (Ensayo RYA).
- Extrapolar los resultados a una planta para tratamiento de aguas industriales reales.
- Realizar estudio de impacto ambiental del tratamiento aplicado.

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Equipos empleados

A continuación, se explicarán detalladamente las características y el funcionamiento de los equipos utilizados en el estudio de la degradación de los parabenos.

4.1.1 Ozonizador

Para realizar los procesos de ozonización se emplea un generador de ozono Ozogas, T.R.C.E. 4000 equipado con 4 generadores de ozono y un caudalímetro para poder controlar de forma más efectiva la cantidad de ozono que se introducen en el reactor.

Ver el que se muestra en la Figura 8.



Figura 8: Ozonizador Ozogas, T.R.C.E. 4000

Durante el tratamiento de la mezcla de parabenos se conectó un único generador de ozono de los 4 que dispone el ozonizador y que es capaz de generar 8 g/h de ozono. Las pruebas iniciales de tratamiento con los cuatro reactores disponibles en el ozonizador mostraron que la velocidad de degradación de los parabenos era excesivamente rápida, lo que hacía inviable la comparación de la cinética de los distintos pH. En esta fase del trabajo lo que interesa es discernir las mejores condiciones de tratamiento.

4.1.2 Lámpara UV

Para la realización de los experimentos se empleó una lámpara UV Heraeus Noblelight (potencia de 15 W), dicha lámpara es de ultravioleta C (emite a una longitud de onda casi monocromática de 254 nm).

Sus dimensiones son 25 cm de altura y 8 cm de diámetro y es capaz de suministrar una potencia de 15 W, se puede observar con mayor detalle en la Figura 9.

La lámpara está equipada con una funda de cuarzo para evitar daños o roturas. El uso de cuarzo se debe a su capacidad para permitir el paso de la luz UVC sin obstaculizar el camino de los fotones hacia la muestra.



Figura 9: Lámpara UV-C Heraeus Noblelight 15W

4.1.3 Cromatógrafo de líquidos de ultra alta presión (UHPLC)

Para analizar las muestras tras haber realizado el tratamiento con ozono y/o luz UV es necesario el uso de un cromatógrafo de líquidos. En este caso se ha usado el cromatógrafo de la marca PERKIN-ELMER, modelo Flexar UHPLC FX-10, Figura 10.



Figura 10: Cromatógrafo de líquidos de ultra alta presión (UHPLC)

Dicho equipo se usa para analizar la degradación con el tiempo de los parabenos tras el tratamiento empleado.

El cromatógrafo contiene una fase móvil formada a partir de diversos disolventes que transportan la muestra bombeada a través de un sistema de separación que consta de un prefiltro y una columna. Puede proporcionar un caudal de hasta 5 ml/min y además contiene un inyector automático de alta velocidad para así acelerar la velocidad de inyección. También tiene un horno en el que se puede elegir la temperatura deseada.

Para implementar esta técnica, es necesario seleccionar los disolventes que interactuarán con nuestras muestras. Los analitos interactúan de diferente forma con la fase móvil separando cada contaminante de la mezcla permitiendo que se analice cada uno de ellos por separado. Este fenómeno se basa en el tiempo de retención de cada contaminante ya que este es diferente para cada uno de los parabenos utilizados.

Para realizar este estudio, se ha creado un método para el análisis de cada pico de absorción de los parabenos, logrando que salgan separados y que no se superpongan. En la Tabla 2 se adjuntan las condiciones establecidas para el análisis en el UHPLC.

Step	Step time (min)	Flow (mL/min)	% A	%B
0	4.0	0.3	10.0	90.0
1	10.0	0.3	40.0	60.0
2	1.0	0.3	90.0	10.0
3	1.0	0.3	20.0	80.0
Temperature (°C) OVEN		Wavelength (nm) UVDET		
35.0		254		

Tabla 2: Condiciones aplicadas para el análisis de las muestras en el UHPLC

4.1.4 Ultrasonidos

El dispositivo de ultrasonidos que se utilizó fue de la marca Bandelin Sonorex (con una frecuencia ultrasónica de 35 KHz) de 25 L de capacidad. Dicho dispositivo se utilizó con

la finalidad de disolver más fácilmente los contaminantes en el agua y también para la eliminación del aire del matraz antes de analizar las muestras en el UHPLC, se puede observar con mayor detalle en la Figura 11.



Figura 11: Ultrasonidos Bandelin Sonorex (25 L, 35KHz)

4.1.5 Balanza electrónica

La balanza electrónica utilizada para el pesaje de los diferentes contaminantes es de la marca Sartorius (fabricada en Alemania) y con un error de ± 0.1 mg, se puede observar con mayor detalle en la Figura 12.



Figura 12: Balanza electrónica Sartorius

4.1.6 PHmetro

El pHmetro utilizado para el ajuste del pH de la muestra inicial y su posterior medida al finalizar el tratamiento es de la marca Mettler Toledo FiveEasy posee un error de ± 0.01 . También es capaz de medir temperatura (± 0.5 °C) y conductividad (± 1 Mv), se puede observar con mayor detalle en la Figura 13.



Figura 13: pHmetro Mettler Toledo FiveEasy

4.2 Reactor utilizado

Las diferentes reacciones se realizan en un reactor cilíndrico de vidrio de 1L de capacidad con una camisa exterior de refrigeración (con entrada y salida de agua de refrigeración) y con una funda interior de cuarzo, que se utiliza para introducir una lámpara de luz visible o UV de forma axial al líquido del reactor. En la Figura 14 se observa este reactor que tiene forma axial y presenta una altura de 25 cm y un diámetro de 8 cm. En la parte inferior tiene una placa porosa que permite introducir el ozono generado, tamizado en microburbujas definidas por el tamaño de los poros de la placa. Esto permite favorecer la transferencia de materia entre la fase gas del ozono y la fase líquida de la disolución acuosa con los contaminantes. El reactor va equipado de 2 accesos, uno inferior para toma de muestras y otro en la parte superior para la eliminación de gases.



Figura 14: Reactor cilíndrico 1L con lámpara UV

4.2.1 Preparación previa para realizar el experimento

Antes de realizar el experimento en el reactor cilíndrico, hay que tener preparado todo el material que vamos a utilizar limpio y en perfecto estado.

En primer lugar, debemos limpiar el reactor para asegurarnos que no tiene ningún residuo o contaminante de experimentos anteriores ya que modificarían los resultados que obtendríamos. Esto lo haríamos introduciendo agua por la parte superior del reactor haciendo que resbalase por las paredes y la recogeríamos por la parte inferior, este proceso se repetiría las veces que fuesen necesarias.

En segundo lugar, preparamos los materiales necesarios para coger las muestras y depositarlas en los viales para su posterior análisis en el UHPLC:

- Se necesita una aguja y una jeringa para así ponerla pincharla en el septum que tapona una de las entradas laterales inferiores del reactor y permite coger muestras a lo largo del tiempo que dure el experimento. Se cogerá un volumen de 2 mL para cada muestra, dicho volumen será suficiente para que el UHPLC lo analice.

También se deberá limpiar de la misma forma que el reactor, la lámpara UV ya que esta puede presentar contaminantes que modifiquen los resultados.

Además de llevar las gafas de protección contra rayos UV, como observamos en la Figura 15, deberemos forrar el reactor con papel de aluminio cuando hagamos un tratamiento que utilice luz UV para mayor seguridad. En dichos tratamientos también deberemos encender el flujo de agua para la refrigeración de la disolución.



Figura 15: Reactor cilíndrico con lámpara y protección UV

La disolución que usaremos tendrá una concentración de 5 mg/L de cada contaminante.

4.3 Preparación de los contaminantes

Pesamos en una balanza electrónica de laboratorio 5 ± 0.1 mg de cada parabeno (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, isobutilparabeno y bencilparabeno); lo metemos en un matraz aforado de 1 litro y añadimos agua destilada hasta un poco antes del cuello del matraz ya que, debido a la baja solubilidad en agua de los parabenos, vamos a tener la disolución en agitación y en ultrasonidos; cuando ya se hayan disuelto se enrasa en matraz.

4.4 Metodología experimental

Para nuestro estudio se expusieron los contaminantes a diferentes tratamientos oxidativos y dichos experimentos se realizaron a diferentes pH (3, natural y 9; no se realizó a pH 6 ya que el pH natural es de 5.6) para así comprobar si este factor afecta a la hora de la degradación de estos compuestos.

Durante los tratamientos, es importante tener la campana extractora de gases encendida y la mampara bajada por debajo de la parte superior del reactor. También es importante,

como se ha mencionado antes, el uso de gafas protectoras a rayos UV en aquellos experimentos en que se use la lámpara UV.

4.4.1 Degradación con UV

Después de preparar la disolución y tener listo todo el equipo que vamos a usar, tomamos 200 mL de la disolución problema, ajustamos el pH en caso necesario (con una disolución 0,1 M de NaOH o de H₂SO₄ dependiendo si queremos subir o bajar el pH) y burbujearmos oxígeno desde el fondo del reactor gracias al difusor, para mantener la disolución en constante agitación e impedir que esta salga del reactor.

A continuación, añadimos la disolución en el reactor y colocamos y encendemos la lámpara de luz UV. Dicho tratamiento lo realizaremos durante una hora y cuarto, y se toman muestras a los tiempos: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 y 75 minutos.

Se toman cada vez alrededor de 2 mL de muestra y se introducen en los viales que luego mediremos por cromatografía en el UHPLC.

4.4.2 Degradación con ozono (O₃)

Después de preparar la disolución y tener todo el equipo que vamos a usar listo, tomamos 200 mL de la disolución problema y ajustamos el pH en caso necesario (con una disolución 0,1 M de NaOH o de H₂SO₄ dependiendo si queremos subir o bajar el pH).

Abrimos el caudal de oxígeno y encendemos el ozonizador, (únicamente pondremos en marcha el cuarto generador a potencia máxima (10)), en ese momento habrá empezado a burbujearse ozono desde el fondo del reactor gracias al difusor que mantiene la disolución en constante agitación e impide que esta salga del reactor por la parte inferior.

A continuación, añadimos la disolución en el reactor. Dicho tratamiento lo realizaremos durante diez minutos, y se toman muestras a los tiempos: 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 7.5 y 10 minutos.

Se toman alrededor de 2 mL de muestra cada vez y se introducen en los viales que luego mediremos por cromatografía en el UHPLC.

4.4.3 Degradación con UV+O₃

Se repite el proceso descrito en los apartados anteriores, esto es, después de preparar la disolución y tener todo el equipo que vamos a usar listo, pasamos a tomar 200 mL de la

disolución problema y ajustamos el pH en caso necesario (con una disolución 0,1 M de NaOH o de H₂SO₄ dependiendo si queremos subir o bajar el pH).

Abrimos el caudal de oxígeno y encendemos el ozonizador, (solo pondremos en marcha el cuarto motor del ozonizador (25%) a potencia 10). En ese momento habrá empezado a burbujearse ozono desde el fondo del reactor gracias al difusor el cual mantiene la disolución en constante agitación e impide que esta salga del reactor.

A continuación, añadimos la disolución en el reactor y colocamos y encendemos la lampara de luz UV. Dicho tratamiento lo realizaremos durante diez minutos, y se toman muestras a los tiempos: 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 7.5 y 10 minutos.

Se toman alrededor de 2 mL de muestra y se introducen en los viales que luego mediremos por cromatografía en el UHPLC.

4.4.4 Protocolo Ensayo RYA

El primer paso es concentrar las diferentes muestras que vamos a analizar (en nuestro caso se concentraron a su pH natural la muestra contaminada y la tratada con los tres tratamientos).

Las muestras fueron concentradas en un sistema de vacío (Extra Vac 12, Scharlab), Figura 16, a través de cartuchos SPE (Solid Phase Extraction, ExtraBond EBH 500 mg, 6 mL, Scharlab).



Figura 16: Sistema de vacío (Extra Vac 12, Scharlab)

Para el acondicionamiento de los cartuchos utilizaremos a un flujo de 5 mL/min:

- 10 mL de hexano
- 10 mL de diclorometano
- 10 mL de metanol

-15 mL de agua MiliQ

Se usarán 500 mL de muestra que se hacen pasar a través del cartucho acondicionado a un flujo aproximado de 10 mL/min, finalmente este se lava con 5 mL de agua MiliQ.

A continuación, se seca al vacío durante 30 minutos para la consecuente elución de posibles compuestos tóxicos con 10 mL de diclorometano:hexano (1:1) y 10 mL de diclorometano:acetona (1:1).

Finalmente se evaporan los disolventes a 73°C y el extracto seco obtenido se reconstituye en un volumen final de 500 µL de metanol (la muestra concentrada se tiene que almacenar en la nevera y con un cierre hermético).

4.4.4.1 Preparación de medios de cultivo

- Medio Enriquecido (YPD-yeast peptone dextrose):

Seguir las instrucciones del fabricante para YPD comercial, que consiste en pesar 50 g/L y agregar 18-20 g de agar/L para las placas.

Autoclavar durante 15 minutos a 121 °C.

- Medio Mínimo (SD synthetic dextrose)/SD-ER-RYA:

Mezclar los siguientes componentes y autoclavar durante 20 minutos a 120 °C:

-1,7 g/L de YNBAA/AS (Yeast Nitrogen Base) sin aminoácidos.

-5 g/L de sulfato de amonio (DIFCO) (NH₄)₂SO₄ (Fluka o Merck).

Después de la autoclave, agregar los siguientes componentes para 100 mL:

-5 mL de glucosa al 40%.

-100 µL de histidina al 1%.

-100 µL de metionina al 1%.

4.4.4.2 Preparación de los sustratos

- Tampón Z:

Para preparar 500 mL de tampón Z, mezclar en un matraz de 500 mL:

-300 mL de 0,1 M Na₂HPO₄.

-20 mL de NaH₂PO₄ 1 M.

-5 mL de KCl 1 M.

-5 mL de MgSO₄ 0,1 M.

-Agregar agua hasta enrasar.

- MU-Gal:

Disolver en 100 mL del tampón Z:

- 1 mL de tritón x-100 al 10% (1 mL de tritón en 9 mL de agua). Preparar 50 mL.
- 1 mL de SDS 10% (1 g de SDS en 10 ml de agua). Preparar 50 mL.
- 21 mg de Mu-gal (4-metilumbeliferil b-d galactosidasa).

Agitar durante toda la noche a una temperatura de 35-38 °C (es importante que no supere los 40 °C nunca) y proteger de la luz con papel de aluminio.

Al día siguiente, alicuotar en falcons de 15 mL y agregar 70 µL de betamercapto, es importante que este reactivo se añada en la campana extractora de gases.

Finalmente, poner en los falcons 8 mL de la mezcla y añadir 5,6 µl de betamercapto, seguir protegiendo el sustrato de la luz con papel de aluminio y conservar a -20°C.

4.4.4.3 Preparación de patrón para Control+

El patrón para el control + es estradiol (E2) 10 µM preparado en metanol, para ello realizaremos las siguientes diluciones:

Pesar 1 mg de estradiol (con un peso molecular de 272.39 g/mol) y disolverlo en 1.5 L de metanol (se obtiene una solución de 2.4 mM), de dicha solución, se toman 0,2 mL y se le añaden 4,8 mL de metanol para obtener una disolución 100 µL.

Finalmente se cogen 0,5 mL de la disolución anterior y se le añaden 4,5 mL de metanol para así obtener la disolución de estradiol 10 µM, guardar en el congelador a -20°C.

4.4.4.4 Preparación del cultivo de levaduras para el ensayo

Sembrar en un tubo con 1 o 2 mL de YPD con una colonia aislada e incubar en una incubadora orbital, Figura 17, durante toda la noche a 30°C.



Figura 17: Incubadora orbital

Al día siguiente medir la densidad óptica (DO) antes de inocular el Erlenmeyer (hay que diluirlo 1:10 para leerla, es decir 100 μ l de células + 900 μ l de medio YPD). A continuación, para cada placa, diluir en 50 mL de medio SDER 10 mL de cultivo, incubar alrededor de 17 horas a 30°C en el incubador a 150 rpm, debemos alcanzar una absorbancia a 600 nm con YPD como blanco entre 0,08-0,15 (equivalente a más o menos $2 \cdot 10^6$ células/mL, Figura 18).



Figura 18: Incubación de la levadura

Todas las diluciones deben hacerse en condiciones estériles, especialmente cuando manipulemos el medio de cultivo

Una vez que el cultivo está listo para el ensayo, no es necesario trabajar en condiciones estériles.

A continuación, se prepararon 3 disoluciones necesarias:

-Cultivo + Metanol (5%)

Como en cada pocillo pondremos 50 μ L y necesitamos dos placas (de las cuales rellenaremos las columnas de la 2-9 y la 12, a esta última columna se le llama Control -), nos sale que mínimo necesitamos 7,2 mL de cultivo por lo que aproximamos a 10 mL de cultivo + 500 μ L de metanol (5%, máximo admitido por la levadura) para tener un margen de error. A esta disolución se le adjudicará el nombre de disolución A.

-Cultivo (50%) + Patrón (50%)

Al igual que en la disolución anterior calculamos la cantidad necesaria para rellenar con 50 μ L cada cubeta necesaria de la placa (en este caso rellenaremos las cubetas de las columnas 10 y 11 a las cuales se les denomina Control +), nos sale que como mínimo necesitaríamos 1,6 mL por lo que mezclaremos 2 mL cultivo + 2 mL de patrón control + (a dicha disolución se le llama disolución B).

-Cultivo a la densidad óptica (D.O.) adecuada

La columna 1 se hace sobre la marcha: cada pocillo lleva 190 μ l de cultivo de levaduras + 10 μ l de la muestra (a esta disolución se le llama disolución C)

4.4.4.5 Preparación de la placa

Una vez se dispone de las tres disoluciones (A, B y C), se pasa a rellenar las dos placas con sus diluciones adecuadas en las diferentes columnas con ayuda de multipipetas:

-En la columna 1 disponemos de un volumen final de 200 μ l (disolución C), de los cuales 50 se pasarán a la columna de toxicidad y otros 50 a la columna 2 y 50 más deberán eliminarse.

- Cargar las columnas 2-9 y 12 con 50 μ l de la disolución A con ayuda de una pipeta multicanal 200 μ l, Figura 19.

-Cargar las columnas 10 y 11 con 50 μ l de cultivo + hormona (pipeta multicanal 200 μ l).



Figura 19: Pipetas multicanal

A continuación, se realizarán las siguientes diluciones:

- Con la pipeta multicanal en 50 μ l mezclar mediante pipeteo el contenido de la columna 1 y pasar 50 μ l a la columna 10 (toxicidad). Mezclar mediante pipeteo y descartar 50 μ l (volumen final, 100 μ l)
- Con la pipeta multicanal en 50 μ l pasar 50 μ l de la columna 1 a la columna 2. Mezclar mediante pipeteo y repetir esta operación hasta la columna 9. Descartar 50 μ l de esta columna.

Una vez se han preparado las dos placas, se pasan a la incubadora orbital 6 horas a 30°C a 120 rpm.

Transcurrido el tiempo se le añade a cada pocillo 50 μ L del reactivo YPER (Yeast Protein Extraction Reagent, un tampón de lisis para levaduras basado en detergentes que permeabiliza la pared de la levadura, facilitando su lisis) en campana de gases y se vuelve a incubar durante 30 minutos a 30°C sin agitación (también se puede congelar para realizarlo otro día e incubarlo a 30°C durante una hora sin descongelación previa).

A continuación, añadimos a cada cubeta 75 μ L del sustrato MUGAL (se le añade en exceso), la velocidad de este proceso es muy importante ya que si tardamos mucho la reacción enzimática puede saturarse por lo que se empezará por la columna 12 y acabaremos por la 1 ya que en este orden hay menor concentración de la levadura y por lo tanto reaccionará más lentamente. Por lo que habrá que tener el equipo TEKAN ya preparado para que los datos sean fiables (la lampara necesita un tiempo para que se

caliente). Si no tenemos el sustrato MUGAL se puede centrifugar la placa durante 2 minutos antes de meter en el TEKAN.

4.4.4.6 Lectura de la placa

La lectura de la placa se efectúa de tal forma que cada pocillo es leído cada 42 segundos durante 11 minutos con una longitud de onda de excitación de 360 nm y una longitud de onda de emisión (lectura) de 460 nm, el fluorímetro utilizado tiene un error de 40 nm.

5 RESULTADOS

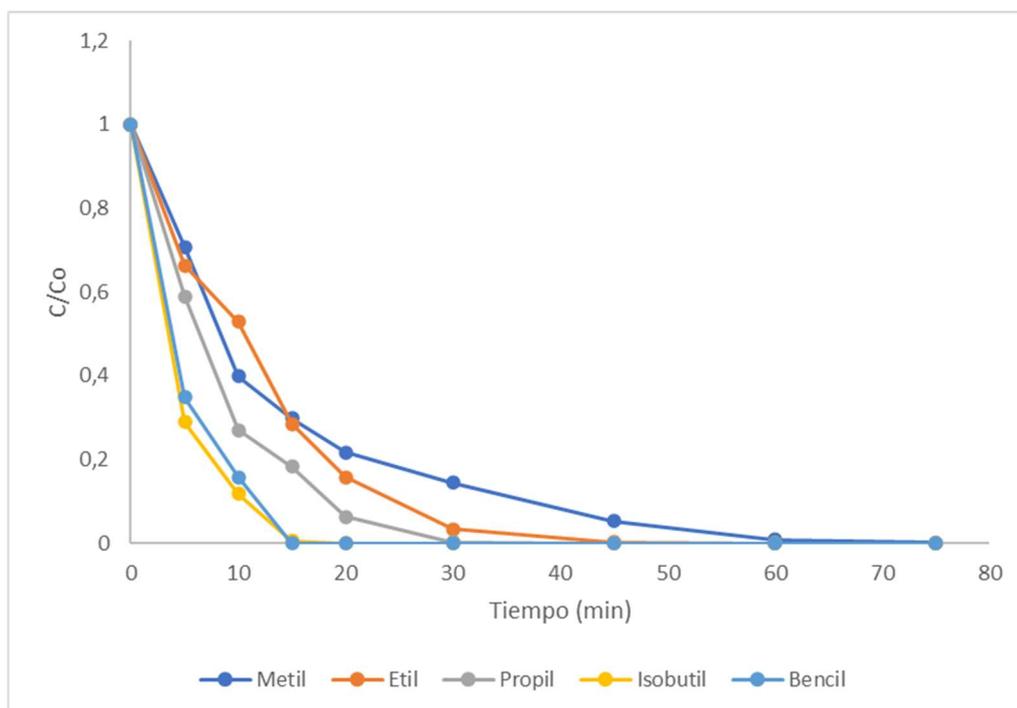
5.1 Degradación con UV

En primer lugar, para determinar la posible fotólisis de los compuestos, se realizó un tratamiento a la disolución de la mezcla de parabenos a tratar (5 mg/L de cada uno) mediante la radiación de luz ultravioleta sin la adición de ningún otro reactivo.

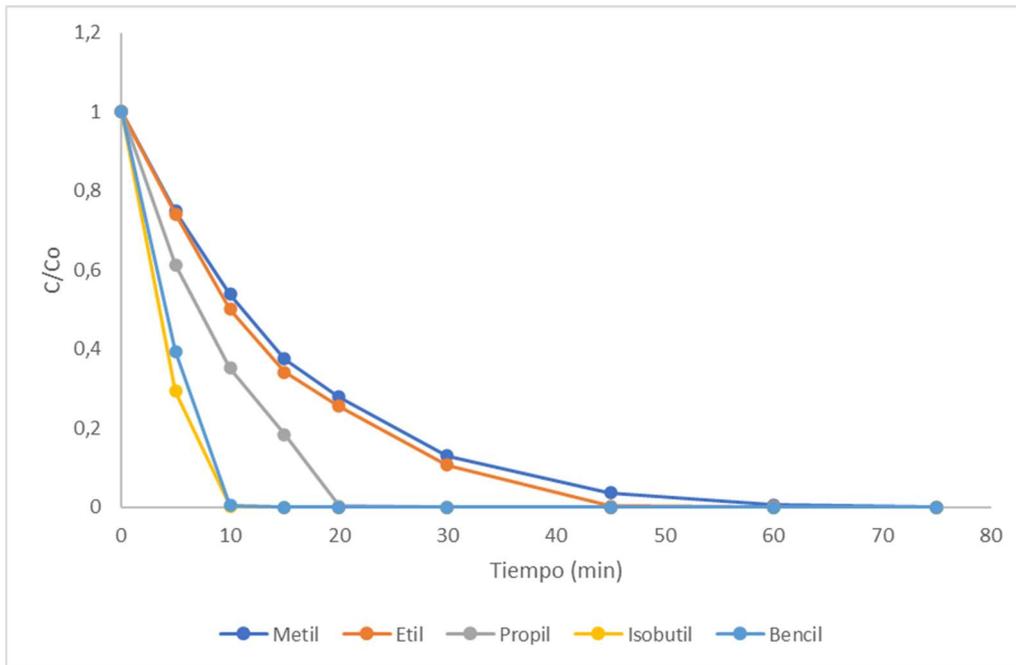
El experimento se realiza con un caudal constante de oxígeno, 5 NL/min, introducido por medio de un difusor en el fondo del reactor para facilitar la agitación; la camisa de refrigeración del reactor se alimenta con agua fría para que el experimento se mantenga a temperatura constante y no se caliente debido a la lampara de luz ultravioleta.

5.1.1 Degradación de los diferentes contaminantes con el tiempo

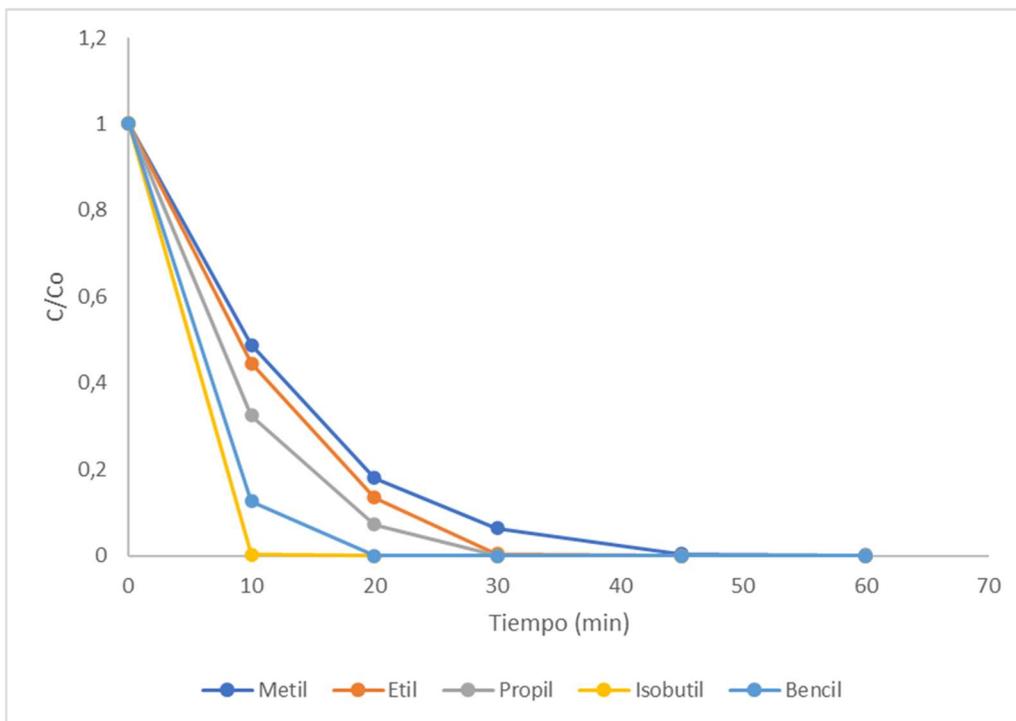
Lo primero que se hizo fue estudiar la degradación con el tiempo de la mezcla de parabenos (5 mg/L de cada uno) a los diferentes pH (3, 5.6 y 9) para determinar si los parabenos se degradaban simultáneamente o había alguno más susceptible a ser fotolizado.



Gráfica 1: Degradación UV de los diferentes parabenos a pH 3



Gráfica 2: Degradación UV de los diferentes parabenos a pH natural (5,6)



Gráfica 3: Degradación UV de los distintos parabenos a pH 9

Podemos observar en las diferentes gráficas como el bencilparabeno y el isobutilparabeno son los primeros en degradarse por completo en los diferentes pH (10-15 minutos), mientras que los demás contaminantes se van degradando más lentamente.

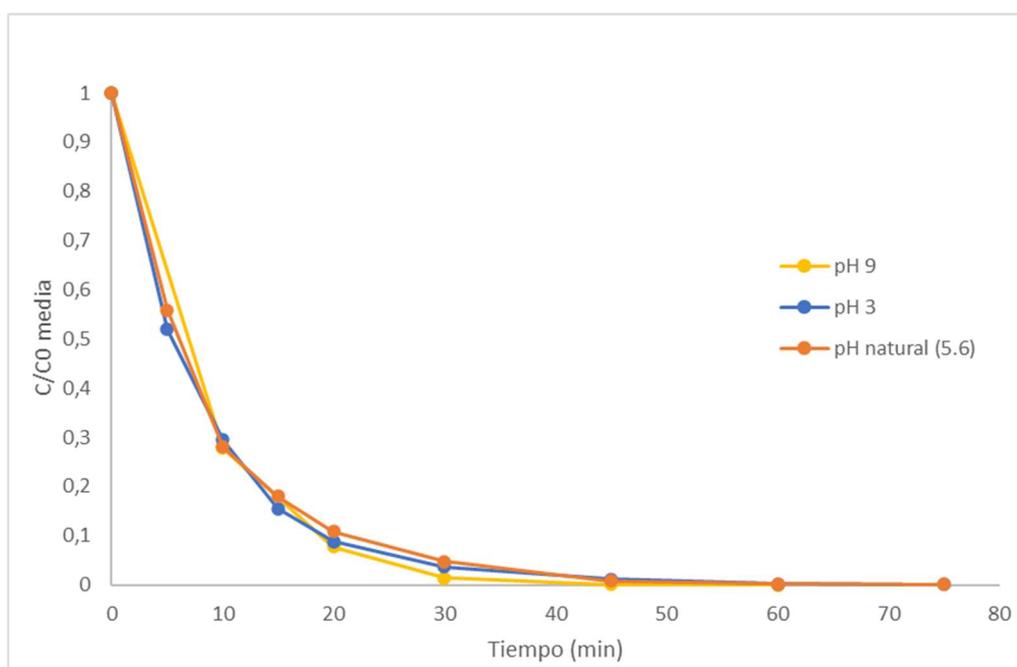
Esto es debido al diferente grado de activación del anillo aromático frente a los radicales que pueden atacar a la molécula provocando su degradación.

5.1.2 Degradación global a diferentes pH con luz UV

Para observar con mayor facilidad cual es el pH idóneo para este tratamiento, con los datos obtenidos en el UHPLC, se realizó una gráfica que representa C/C_0 promedio de todos los parabenos tratados, concentración relativa promedio de los diferentes contaminantes, frente al tiempo expresado en minutos.

C = Concentración de cada contaminante a tiempo = t

C_0 = Concentración inicial de cada contaminante (tiempo = 0)

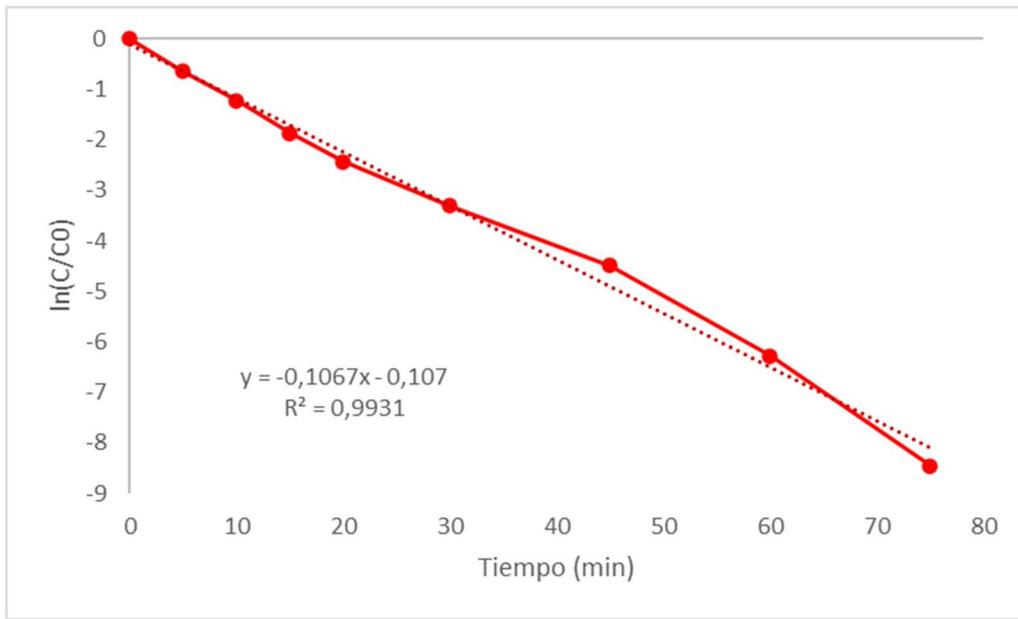


Gráfica 4: Degradación de los parabenos por UV a diferentes pH

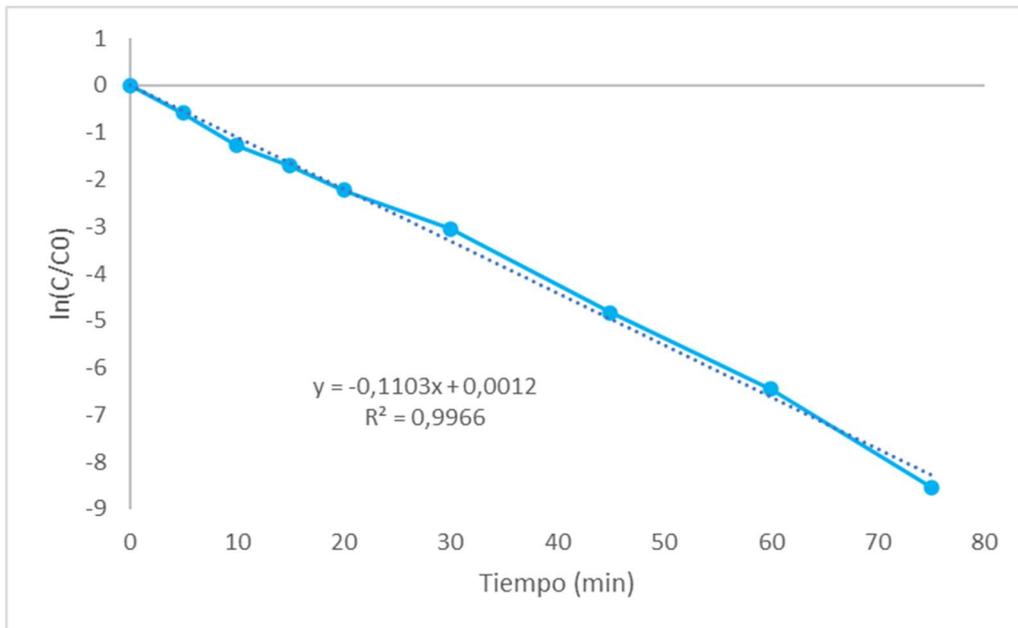
Como podemos observar cuando la mezcla de parabenos se trata únicamente con luz UV prácticamente no hay diferencias en las velocidades de degradación a diferentes pH, no obstante, el tratamiento realizado a pH 9 es algo más rápido que los demás ya que hay una eliminación prácticamente total transcurridos 30 minutos. Esta afirmación se respaldará a continuación gracias al cálculo de la cinética global de la degradación.

5.1.3 Constantes cinéticas

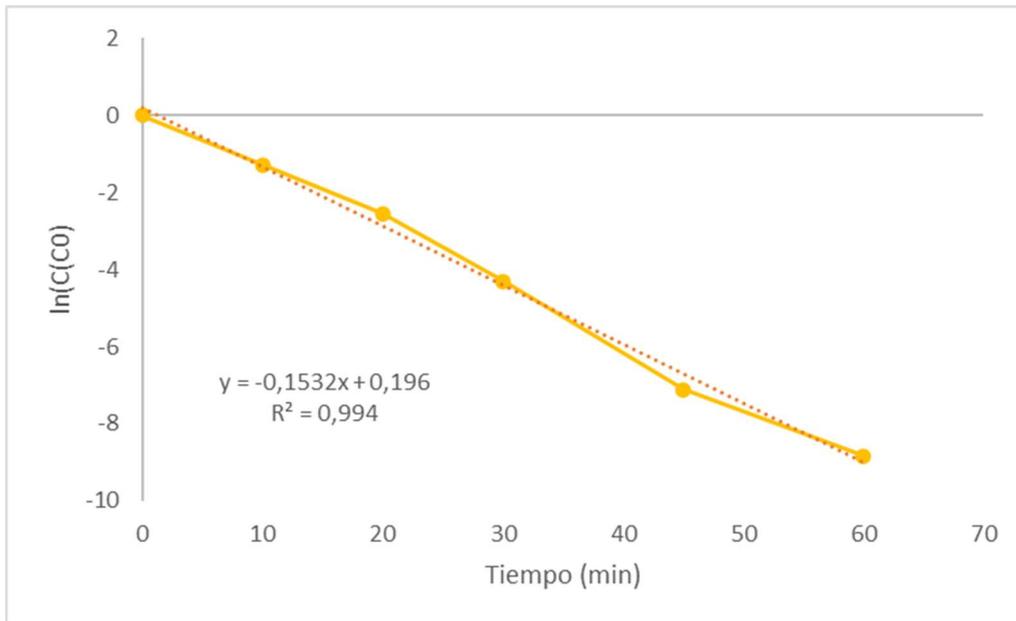
En las siguientes gráficas (Gráfica 5, Gráfica 6 y Gráfica 7), se observa la evolución global de la degradación de la disolución contaminada para los diferentes pH para el experimento realizado únicamente con luz UV. Con dicha evolución global podemos sacar las diferentes constantes cinéticas de degradación para los diferentes pH. Estos valores podemos compararlos en la Tabla 3.



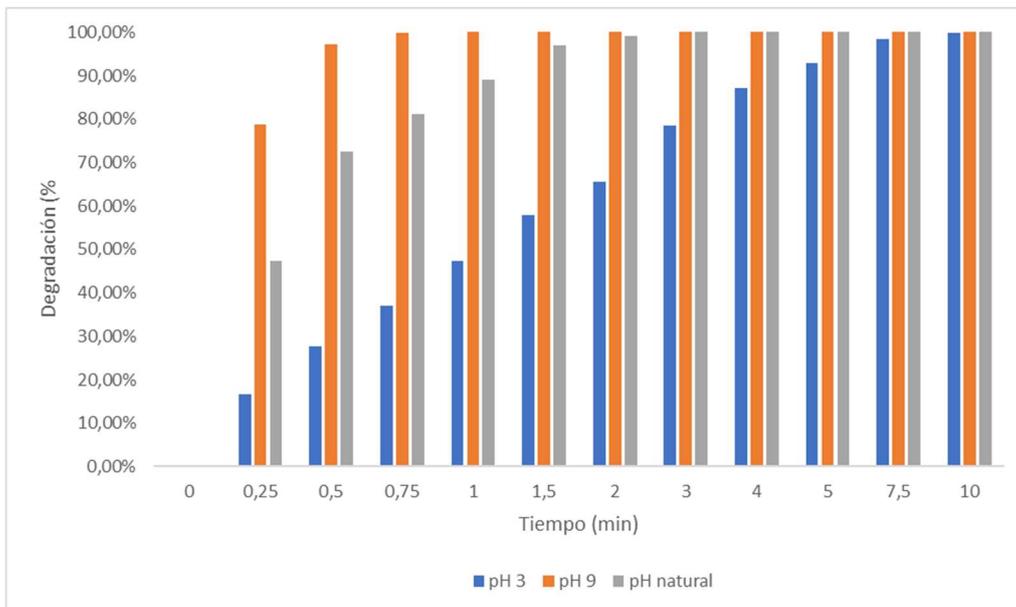
Gráfica 5: Cinética degradación parabenos UV pH 3



Gráfica 6: Cinética degradación parabenos UV pH natural (5.6)



Gráfica 7: Cinética degradación parabenos UV pH 9



Gráfica 8: Degradación UV de la mezcla a cada tiempo a los diferentes pH

Constantes cinéticas de degradación, UV [min^{-1}]	
pH 3	0.1067
pH natural, 5.6	0.1103
pH 9	0.1532

Tabla 3: Constantes cinéticas de degradación, UV

En la Gráfica 8 se comprueba que en los 2 primeros minutos la velocidad de reacción es más rápida a pH básico. A partir del minuto 3, no existen diferencias en velocidad de reacción al pH natural de las muestras (5,6) y pH básico, por lo que no valdría la pena alcalinizar la disolución para este tratamiento. En cambio, el pH ácido si se aprecia que es más desfavorable y hasta los 10 minutos no consigue eliminar los contaminantes por completo. Esto se explica, como se ha comentado anteriormente porque a pH básico se favorece la generación de especies radicalarias reactivas.

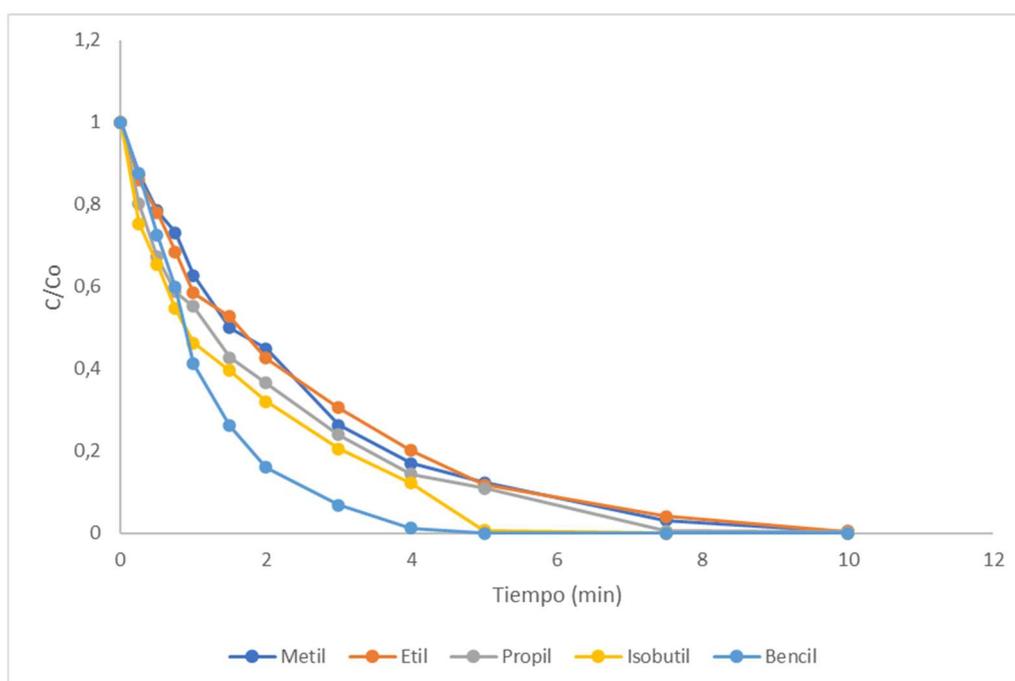
5.2 Degradación con ozono (O₃)

El segundo tratamiento que se realizó fue una ozonización de la disolución de la mezcla de parabenos a tratar (5 mg/L de cada uno) mediante el burbujeo de ozono sin la adición de ningún otro reactivo.

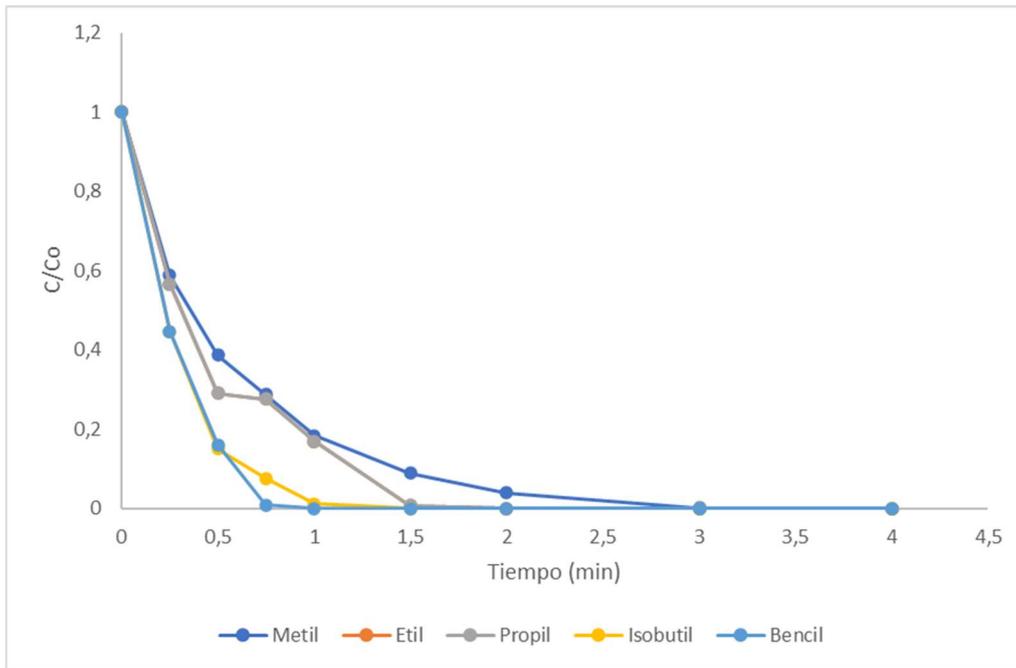
El experimento se realiza con un caudal constante de ozono de 5 NL/min introducido por medio de un difusor en el fondo del reactor para así también facilitar la agitación y la difusión homogénea del ozono a través de la disolución.

5.2.1 Degradación de los diferentes contaminantes con el tiempo

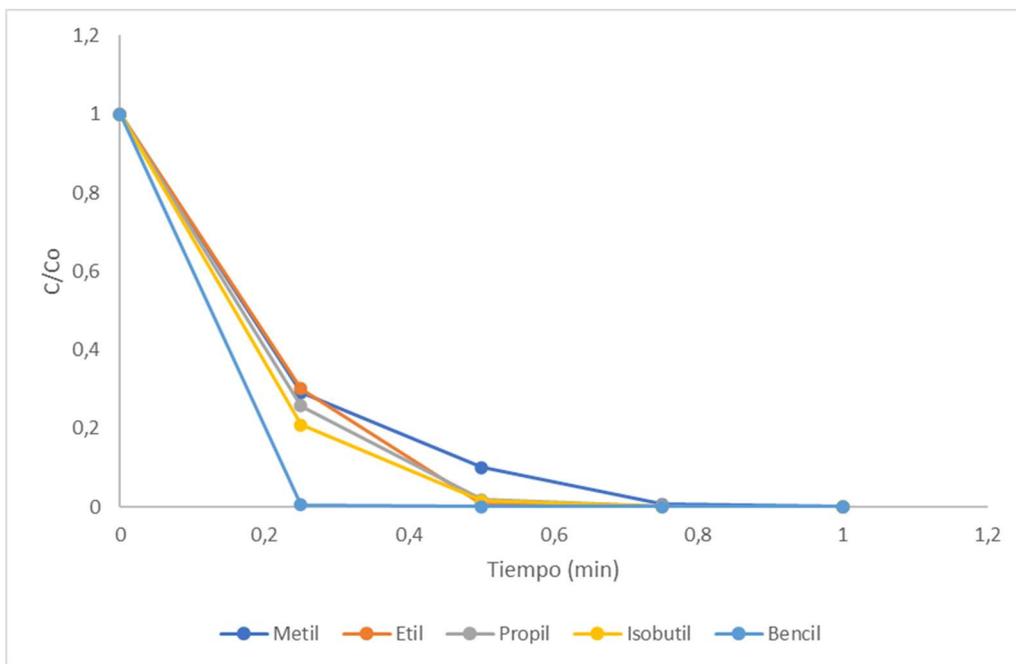
Lo primero que se hizo fue estudiar la degradación con el tiempo de los diferentes parabenos (5 mg de cada/L) a los diferentes pH (3, 5.6 y 9) para determinar si los parabenos mostraban diferentes comportamientos frente al ozono modificando el pH.



Gráfica 9: Degradación O₃ de los diferentes parabenos a pH 3



Gráfica 10: Degradación O_3 de los diferentes parabenos a pH natural (5.6)

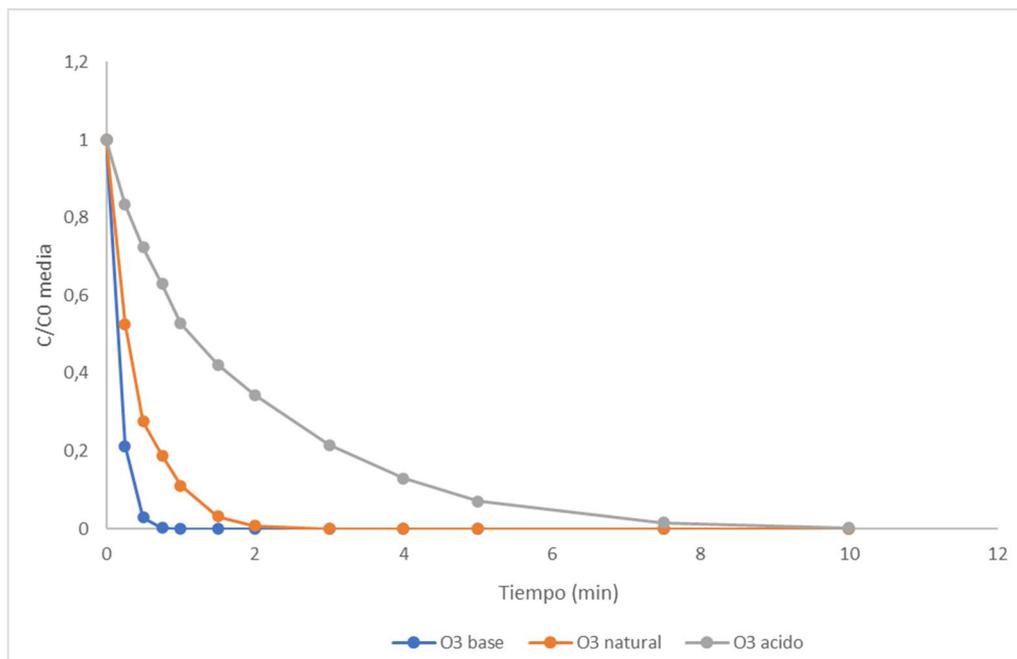


Gráfica 11: Degradación O_3 de los diferentes parabenos a pH 9

Con el tratamiento de ozono podemos observar en las diferentes gráficas, al igual ocurría que en el tratamiento con luz UV, que el bencilparabeno y el isobutilparabeno son los primeros en degradarse por completo a los diferentes pH, mientras que los demás contaminantes se van degradando más lentamente.

5.2.2 Degradación global a diferentes pH con ozono

Para observar con mayor facilidad cual es el pH idóneo para el tratamiento con ozono, se realizó con los datos obtenidos en el UHPLC, una gráfica que representa el promedio de C/C_0 , (concentración relativa promedio de los diferentes contaminantes), frente al tiempo expresado en minutos.



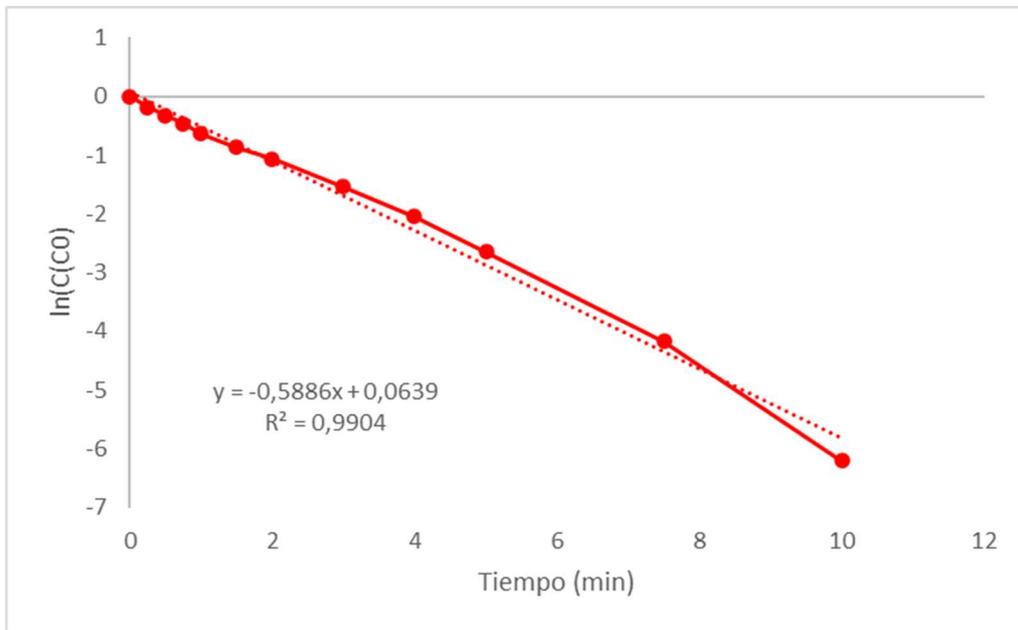
Gráfica 12: Degradación de los parabenos por O_3 a diferentes pH

Como podemos observar, el tratamiento realizado a pH 9 es más rápido que los demás. Aunque el tratamiento con ozono ya es muy rápido de por sí, se produce una eliminación prácticamente total transcurridos los 45 segundos. Este efecto era esperable, ya que, en los tratamientos con ozono a pH básico, al mecanismo de degradación directo del ozono, se une el mecanismo indirecto por los radicales hidroxilos que se generan a pH básico.

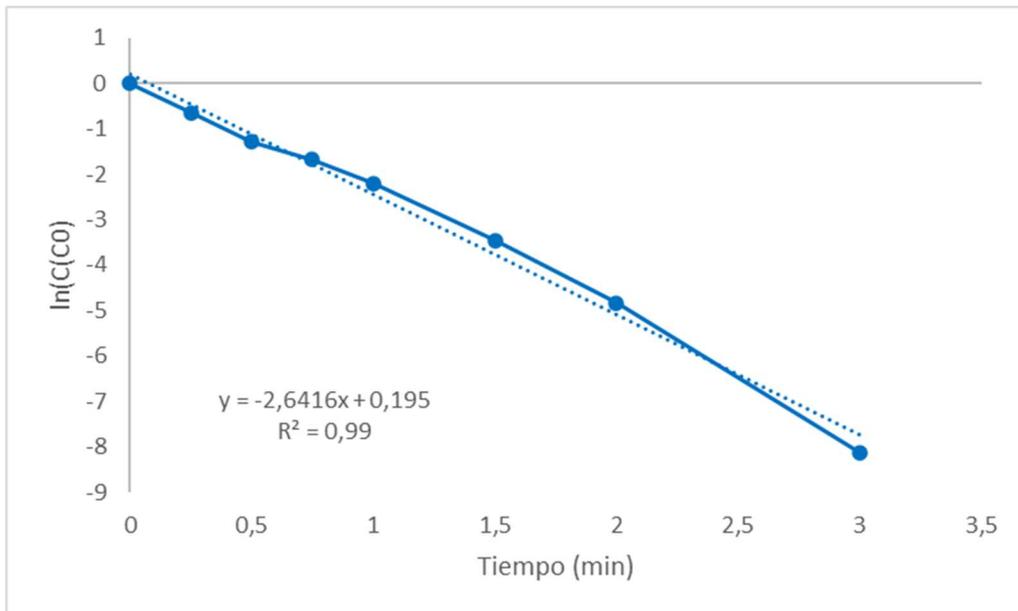
Esta afirmación se respaldará a continuación gracias al cálculo de la cinética global de la degradación.

5.2.3 Constantes cinéticas

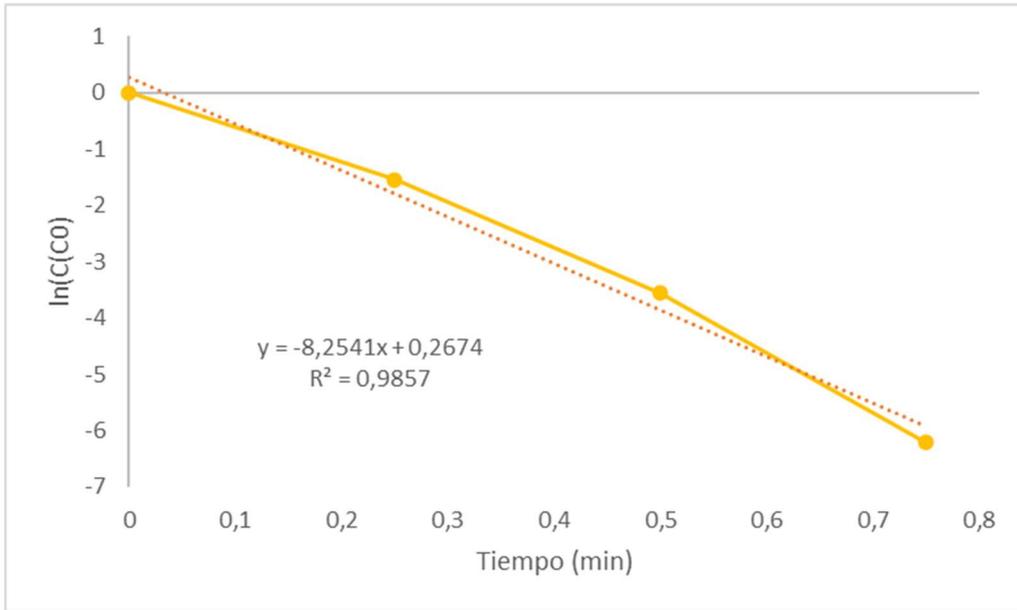
En las siguientes gráficas (Gráfica 13, Gráfica 14 y Gráfica 15), se observa la evolución global de la degradación de la disolución de contaminantes a los diferentes pH para el experimento realizado únicamente con ozono. En la Tabla 4 se muestran los valores de las constantes obtenidas en cada proceso. Con dicha evolución global podemos sacar las diferentes constantes cinéticas de degradación para los diferentes pH donde se aprecia la influencia del radical hidroxilo en las reacciones a pH básico.



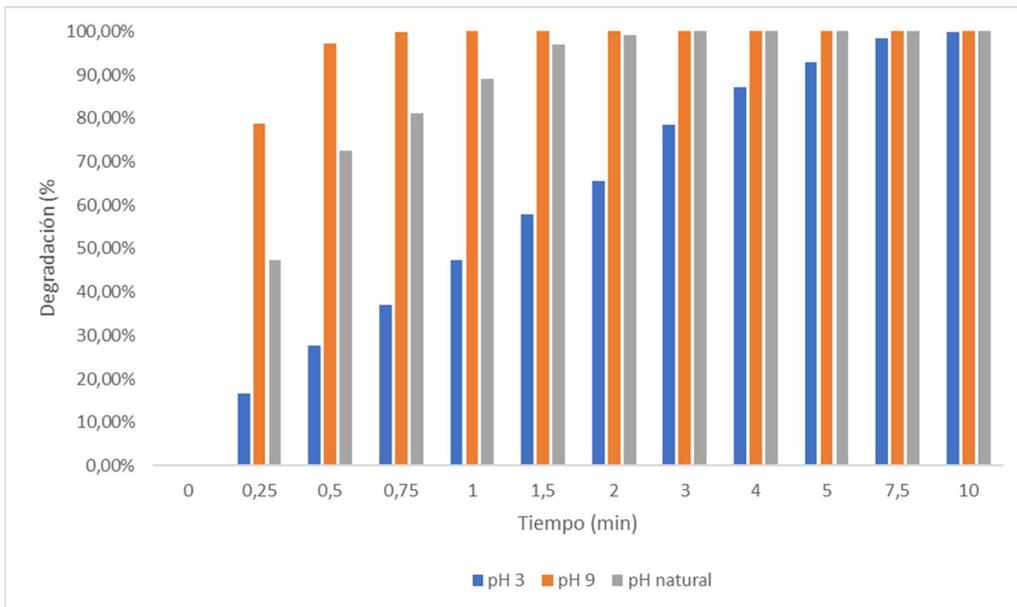
Gráfica 13: Cinética degradación parabenos O_3 pH 3



Gráfica 14: Cinética degradación parabenos O_3 pH natural (5.6)



Gráfica 15: Cinética degradación parabenos O₃ pH 9



Gráfica 16: Degradación O₃ de la mezcla a cada tiempo a los diferentes pH

Constantes cinéticas de degradación, O ₃ [min ⁻¹]	
pH 3	0.5886
pH natural, 5.6	2.6416
pH 9	8.2541

Tabla 4: Constantes cinéticas de degradación, O₃

En la Gráfica 16 se aprecia la mayor velocidad de degradación de estos compuestos con el ozono a pH básicos, pero este efecto solo es relevante durante los 2 primeros minutos de reacción, después la velocidad de reacción se iguala cuando se trabaja sin modificar el pH de las muestras, por lo que en un tratamiento de este tipo no tendría mucho sentido el gasto de reactivos para subir el pH, teniendo en cuenta además que luego habría que volverlo a bajar. Sí que se aprecia la diferencia de velocidad de reacción cuando se compara con el tratamiento a pH ácido, que no consigue la degradación total hasta los 10 minutos, debido a la escasa participación en este medio del radical hidroxilo.

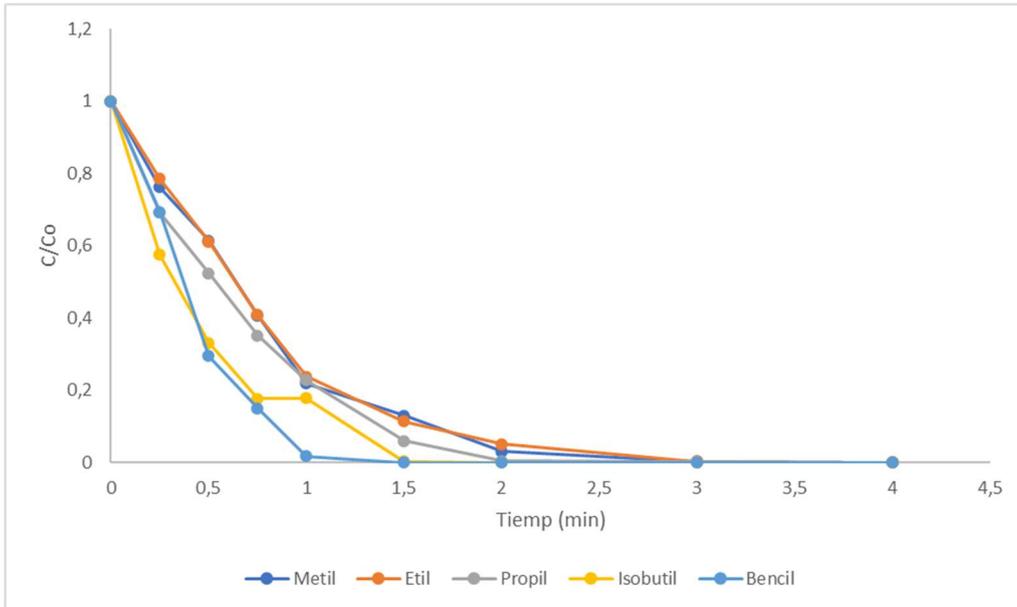
5.3 Degradación con UV+O₃

El tercer, y último, tratamiento que se realizó fue una degradación de la disolución de la mezcla de parabenos a tratar (5 mg/L de cada uno) mediante la radiación de luz ultravioleta y un burbujeo constante de ozono (5 NL/min). En este experimento se quiere observar si existe efecto sinérgico entre la luz (proceso fotoquímico) y el ozono (proceso oxidativo).

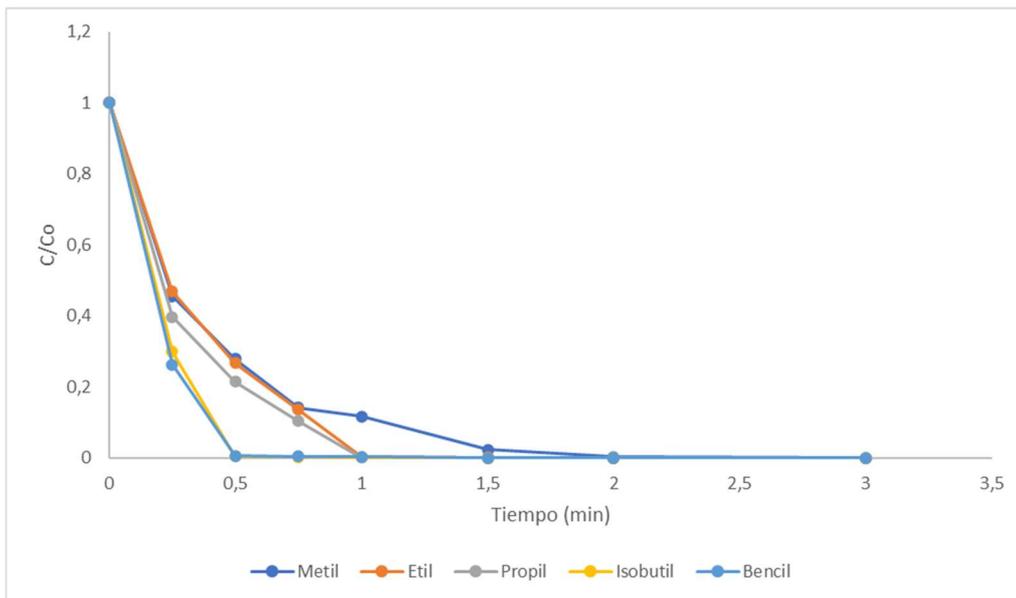
El experimento se realiza con un caudal constante de ozono introducido por medio de un difusor en el fondo del reactor para así también facilitar la agitación y la difusión homogénea del ozono por la disolución. Se provee de la camisa de refrigeración con caudal constante de agua para que el experimento se mantenga a temperatura constante y no se caliente debido a la lámpara de luz ultravioleta.

5.3.1 Degradación de los diferentes contaminantes con el tiempo

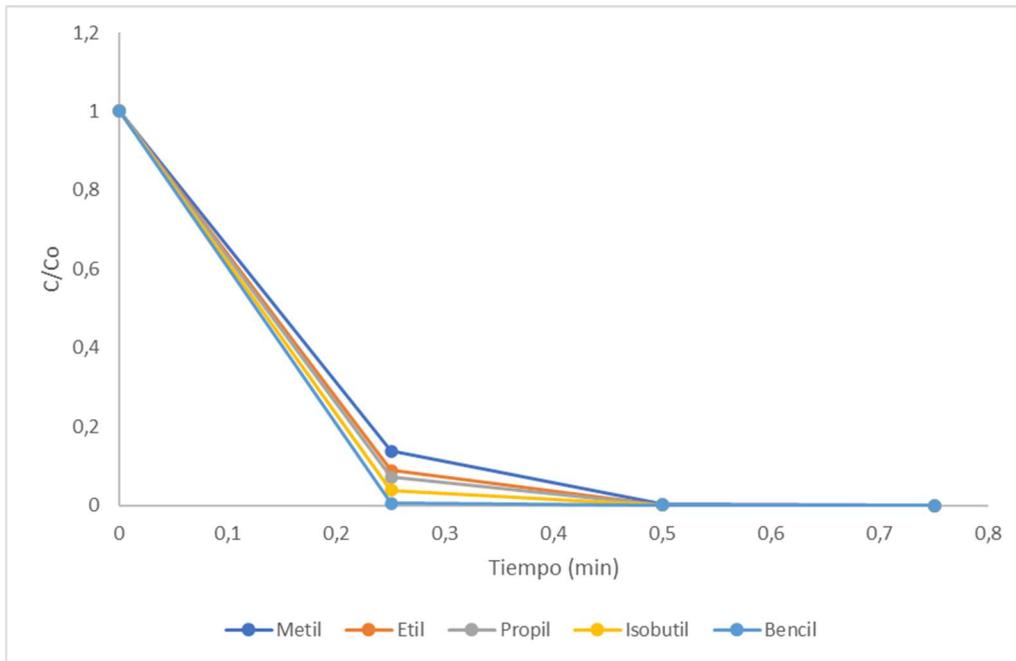
Lo primero que se hizo fue estudiar la degradación con el tiempo de los diferentes parabenos (5 mg de cada/L) a los diferentes pH (3, 5.6 y 9) para determinar si los parabenos a la misma velocidad o había alguno más susceptible a ser degradado.



Gráfica 17: Degradación UV+O₃ de los diferentes parabenos a pH 3



Gráfica 18: Degradación UV+O₃ de los diferentes parabenos a pH natural (5.6)

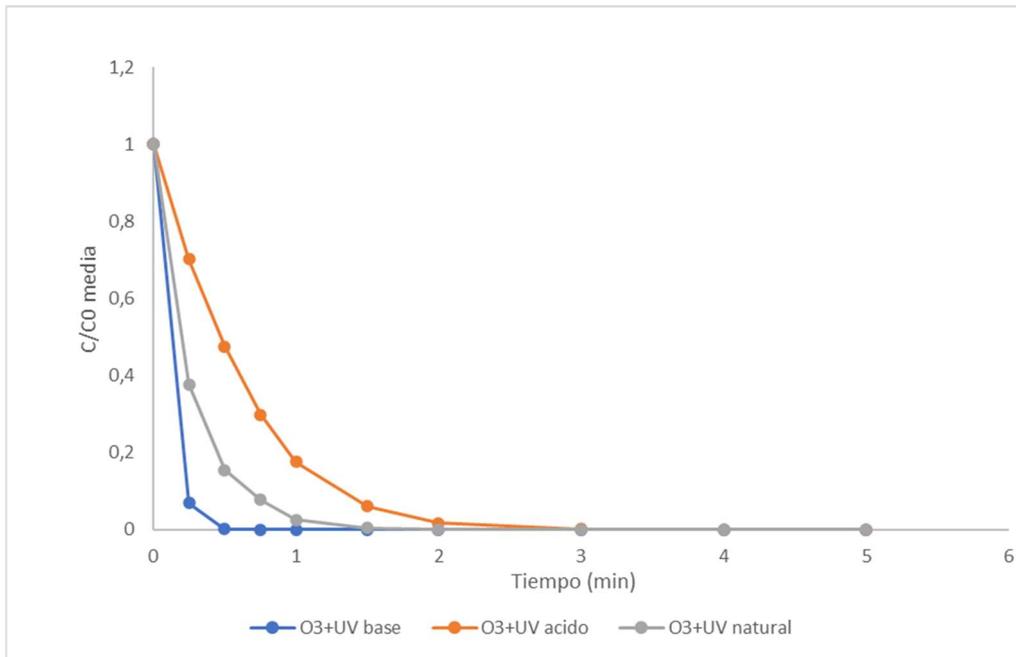


Gráfica 19: Degradación UV+O₃ de los diferentes parabenos a pH 9

Con el tratamiento de luz ultravioleta con ozono podemos observar en las diferentes gráficas al igual que con los dos tratamientos anteriores que la degradación en todos los casos es muy rápida, aunque el bencilparabeno y el isobutilparabeno son los más rápidos en degradarse por completo en los diferentes pH.

5.3.2 Degradación global a diferentes pH con UV+O₃

Para observar con mayor facilidad cual es el pH idóneo para este tratamiento se realizó con los datos obtenidos en el UHPLC una gráfica que representa C/Co media, concentración relativa promedio de los diferentes contaminantes, frente al tiempo expresado en minutos.

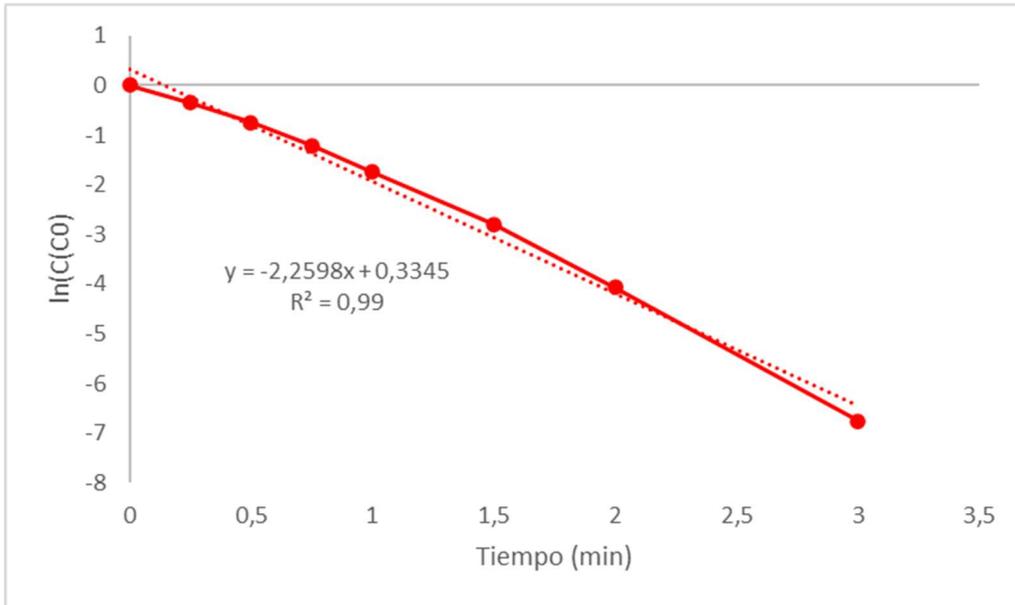


Gráfica 20: Degradación de los parabenos por UV+O₃ a diferentes pH

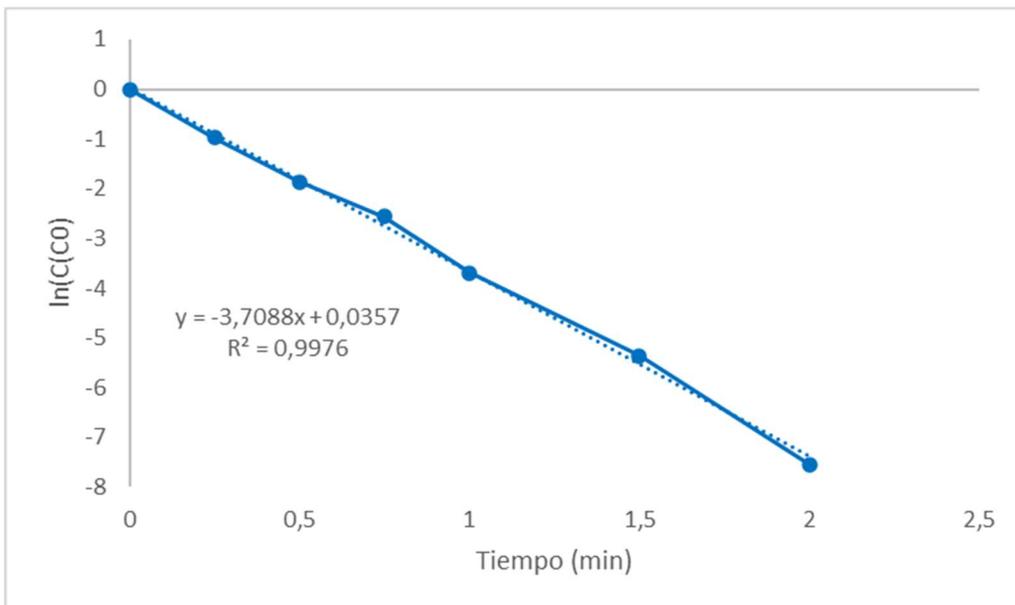
Como podemos observar el tratamiento realizado a pH 9 es algo más rápido que los demás, aunque todos son muy rápidos de por sí (el más lento, pH 3, acaba a los 3 minutos) lógico, a pH ácido únicamente tenemos mecanismo de degradación directo de ozono con los contaminantes y los radicales hidroxilo se generan en mayor cantidad a pH básico. Se produce una eliminación prácticamente total transcurridos los 30 segundos. Esta afirmación se respaldará a continuación mediante los cálculos de las cinéticas globales de la degradación.

5.3.3 Constantes cinéticas

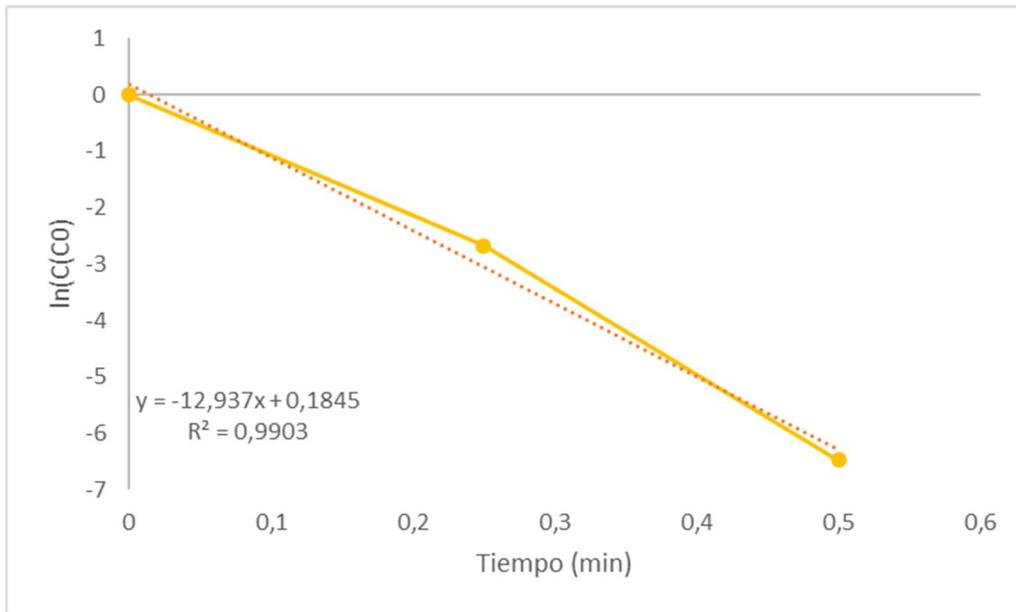
En las siguientes gráficas (Gráfica 21, Gráfica 22 y Gráfica 23), se observa la evolución global de la degradación de la disolución contaminada para los diferentes pH para el experimento realizado con ozono y luz UV. Con dicha evolución global podemos sacar las diferentes constantes cinéticas de degradación para los distintos pH que se muestran en la Tabla 5.



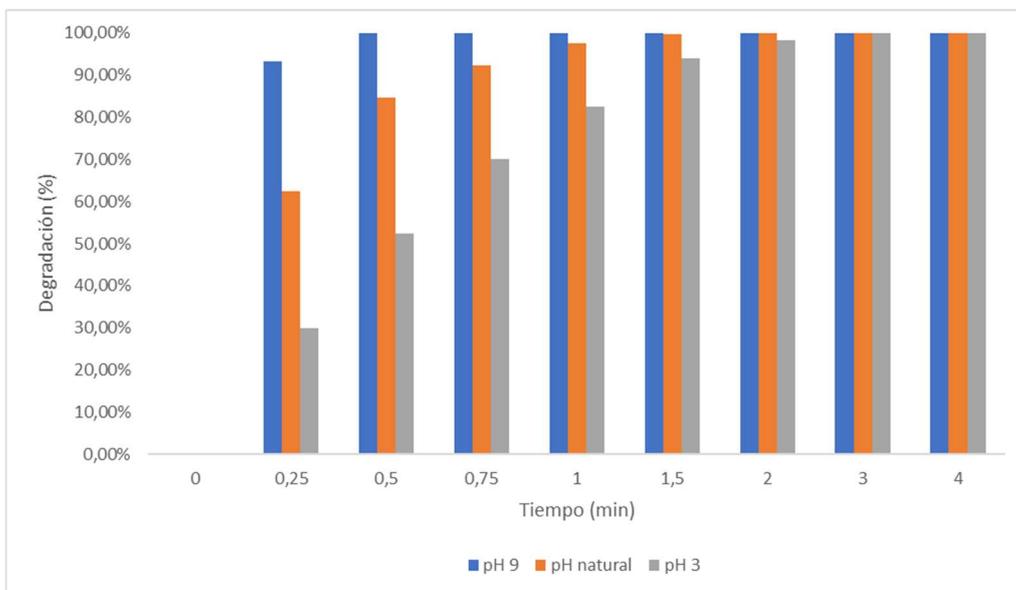
Gráfica 21: Cinética degradación parabenos UV+O₃ pH 3



Gráfica 22: Cinética degradación parabenos UV+O₃ pH natural (5.6)



Gráfica 23: Cinética degradación parabenos UV+O₃ pH 9



Gráfica 24: Degradación UV+O₃ de la mezcla a cada tiempo a los diferentes pH

Constantes cinéticas de degradación, O₃+luz UV [min⁻¹]	
pH 3	2.0412
pH natural, 5.6	3.7088
pH 9	12.9367

Tabla 5: Constantes cinéticas de degradación, O₃+UV

En la Gráfica 24 se aprecia que la diferencia de velocidad de reacción con el pH solo es apreciable durante los 2 primeros minutos de reacción, a partir de ese punto no importa el pH para alcanzar una degradación total de las muestras.

5.4 Ensayo RYA (Recombinant Yeast Assay)

Este ensayo se realiza para analizar cómo evoluciona uno de los principales problemas de toxicidad de estos compuestos (su modificación de la actividad estrogénica). En la Tabla 6 podemos observar los resultados del ensayo RYA que nos permiten conocer la evolución de la toxicidad de la disolución de parabenos original y una vez que esta ha sido tratada con los diferentes métodos de oxidación estudiados en este trabajo.

	EEQ (ng/L)
Muestra inicial	86.25
Muestra tratada con UV	0.07
Muestra tratada con O ₃	0
Muestra tratada con O ₃ +UV	0

Tabla 6: Actividad estrogénica de las muestras

La muestra inicial tiene una actividad estrogénica por encima de la EC50 del 17 beta estradiol (72.73 ng/L), lo que implicaría un elevado problema medioambiental en el caso de que fuesen vertidos al ecosistema acuático. Sin embargo, todos los tratamientos aplicados, reducen notablemente la actividad estrogénica de la muestra inicial, siendo especialmente efectivos, aquellos en los que el ozono es aplicado, y que consiguen una eliminación total de su actividad estrogénica.

Este dato también será tenido en cuenta a la hora de seleccionar el mejor tratamiento para ser escalado a aguas reales.

6 ESCALADO

6.1 Introducción al escalado

Para lograr un diseño óptimo del reactor, es necesario transferir los datos de un modelo de laboratorio a una escala industrial durante las etapas iniciales del desarrollo del proceso. Se considerará la instalación a una empresa que genera un caudal diario de agua a tratar de 1800 m^3 ya que se han observado caudales parecidos en empresas cosméticas (Veolia, 2023).

El requisito fundamental para la escalabilidad es que el modelo de laboratorio y el industrial sean similares. Para garantizar esta similitud, se deben cumplir dos condiciones: la similitud geométrica de los límites físicos y la similitud dinámica con relación al flujo.

Antes de empezar con el escalado a nivel industrial hay que elegir cuál de los 3 tratamientos se implantaría en la planta de aguas residuales. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el laboratorio, desecharíamos la idea del tratamiento de únicamente radiación UV ya que es el más lento (30 minutos en tratar únicamente 200 mL).

Para la elección de alguno de los otros dos tratamientos (O_3 o $\text{UV}+\text{O}_3$) deberemos tener en cuenta un factor económico ya que tienen un tiempo de degradación de los parabenos muy parecido (45 y 30 segundos respectivamente), considerando los costes energéticos que pueden suponer ambos tratamientos, nos decantamos por seleccionar para nuestra planta de tratamiento el método de oxidación por ozono sin radiación ultravioleta ya que la lampara utilizada tiene una potencia de 15 KW, lo que significa que para la eliminación de los contaminantes de la muestra (200 mL) se gastaron alrededor de 225 KJ y haciendo una aproximación tendríamos un coste energético diario añadido de $2.025 \cdot 10^9$ KJ por lo que no saldría rentable ese gasto para ahorrarse únicamente 15 segundos en el proceso.

6.2 Cálculos de escalado

6.2.1 Similitud geométrica de los límites físicos

Al realizar el escalado, es importante tener en cuenta el número de horas de trabajo de la empresa, que en este caso sería de 16 horas diarias, divididas en dos turnos de 8 horas cada uno.

Después de llevar a cabo el ensayo en el reactor a escala de laboratorio, en el cual se trató un volumen de 200 mL, se determinó que se requieren 45 segundos para eliminar los parabenos en condiciones óptimas.

Supondremos un tiempo de llenado y vaciado del reactor de 5 minutos (ya que en el laboratorio también se trabajó de forma discontinua) por lo que, si en el laboratorio se tratan 200 mL en 45 segundos, teniendo en cuenta el tiempo entre lotes, en 16 horas se podrán tratar 33.391 L.

Para convertir los datos obtenidos del reactor de laboratorio a escala industrial, se debe aplicar el principio de semejanza, Ecuación 1. Este principio se define como una relación lineal:

$$m' = k \cdot m \quad (1)$$

Donde:

m' : Variable a escala industrial

k : Factor de escala.

m : Variable de escala laboratorio

Por lo que:

$$1800000 = k \cdot 33.391 \rightarrow k = 53906.74$$

De esta manera, utilizando el factor de escalado, podemos determinar el volumen requerido para el reactor industrial multiplicando el volumen del reactor pequeño por este factor. En consecuencia, obtenemos que se necesita un reactor con un volumen de 10.78 m³.

En el laboratorio, se tratan 200 mL en un reactor con un diámetro de 8 cm y una altura de 25 cm. Para el reactor industrial, se estima un diámetro de 1.64 metros y una altura de 5.125 metros. Estos valores se calculan de la siguiente manera:

Relación geométrica, Ecuación 2:

$$\frac{H}{D} = 3.125 \quad (2)$$

Teniendo en cuenta que el volumen de un cilindro se calcula de acuerdo con la Ecuación 3:

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot 3.125 \cdot D = \frac{3.125 \cdot \pi}{4} \cdot D^3 \quad (3)$$

Hay que despejar (Ecuación 4 y Ecuación 5) el diámetro sustituyendo el volumen por 10,781 m³:

$$D = \frac{4 \cdot 10.781^{\frac{1}{3}}}{3.125 \cdot \pi} = 1.64 \text{ m} \approx 1.6 \text{ m} \quad (4)$$

$$H = 3.125 \cdot D = 5.125 \text{ m} \approx 5.1 \text{ m} \quad (5)$$

6.2.2 Similaridad dinámica con relación al flujo

Como contaremos con un reactor de fase gas-líquido, las burbujas es el mejor método de mezcla y por lo tanto cuanto más pequeñas las burbujas, mejor, por eso en el reactor a escala industrial también dispondremos de un difusor para la adición del ozono por toda la base con una placa porosa con el mismo tamaño de poro que el utilizado en la planta piloto del laboratorio para así mantener la transferencia

6.3 Planos

En el ANEXO 2 se muestra la distribución en planta que tendría nuestro proyecto. Contando con la planta de producción previa a este proyecto y con la planta de eliminación de los contaminantes del agua residual de la misma.

En el ANEXO 3 se muestra el plano isométrico y las proyecciones del reactor diseñado con anterioridad para el tratamiento.

7 ESTUDIO DE MERCADO

A continuación, se realizó un estudio de mercado en el cual se tuvieron en cuenta empresas a nivel internacional que usarán dicho tratamiento para la eliminación de parabenos en las aguas residuales de una industria cosmética, esto se hizo para saber si se cuenta con una competencia muy fuerte o si el método de degradación es bastante innovador. En la Tabla 7 se muestra la caracterización de las empresas mencionadas en el año 2022.

Nombre	Ingresos, mill. \$	Empleados	Países presentes	Sede	Referencia
Xylem Inc.	5500.00	17900	150	Estados Unidos	(Xylem Inc., 2023)
Evoqua Water Technologies LLC	1737.10	4500	10	Estados Unidos	(Evoqua Water Technologies LLC, 2023)
SUEZ	9434.44	40000	40	Francia	(SUEZ S.A., 2023)
Ozone Water Systems	6.207	29	1	Estados Unidos	(Ozone Water Systems, 2023)

Tabla 7: Comparativa estudio de mercado

Como podemos observar no existe una gran competencia en el sector del tratamiento de aguas residuales que implementen el tratamiento de depuración mediante ozono por lo que sería una buena opción para una empresa emprendedora el uso de esta técnica en la depuración de sus propias aguas residuales de carácter industrial.

Como en España no hay ninguna empresa que pueda hacer competencia, la empresa Kérastase (Grupo L'Oréal que distribuye sus productos a 60 países) ha decidido implementar esta técnica en la mayor fábrica que tiene asentada en nuestro país situada en Burgos (Polígono industrial de Villalonquéjar, C. López Bravo, 53, 09001 Burgos, España) (Revista VPC, 2021). Por lo que el grupo Kérastase anexará a dicha planta de producción una planta de depuración de aguas residuales. Encuéntrese el catastro de la propiedad en el ANEXO 4.

8 ESTUDIO ECONOMICO Y PRESUPUESTO

8.1 Presupuesto de inversión

Para calcular el gasto de inversión, se utiliza la Ecuación 6 que requiere conocer la vida útil de la planta la cual se estima que es de 20 años.

$$G_I = \frac{C_{TI}}{V_U} \quad (6)$$

Donde:

$-C_{TI}$: Es el coste total de inversión, incluye maquinaria, bombas, tuberías, accesorios... dichos costes se podrán observar detallados en la Tabla 8 (€)

	Precio unitario	Unidades necesarias	Otras especificaciones
Ozonizador	5210 €	1	2,4 KW
Deposito (11000L)	7000€	1	Acero inoxidable Ø 125mm
Tuberías	18.5 €/m	480	PP Ø 125mm
Difusores	53.05 €	13	PP Burbuja fina 6 difusores por m ² Ø 125mm
Bomba hidráulica	3872.89 €	5	PP 1,5 KW Ø 125mm 25 m ³ /h
COSTE TOTAL DE INVERSIÓN			41144.10 €

Tabla 8: Presupuesto de inversión

$-V_U$: Vida útil de la planta industrial (años)

Por lo que, aplicando la fórmula anterior y sabiendo que la vida útil de la planta es aproximadamente 20 años obtenemos que el gasto de inversión es de **2057.21 €/año**.

8.2 Presupuesto de operación/explotación

8.2.1 Gastos fijos

Los gastos fijos son aquellos que deben ser cubiertos de manera periódica y cuya cantidad no varía, independientemente de factores externos.

8.2.1.1 Gastos de personal

El Boletín Oficial del Estado (BOE), en su número 22, Sección III, página 11154, publicado el jueves 26 de enero de 2023, contiene las tablas salariales correspondientes al año 2022 del Convenio colectivo del personal laboral del Consejo de Administración del Patrimonio Nacional. Se adjunta el documento completo en el ANEXO 5.

Teniendo en cuenta que, la única labor sería la carga y descarga de la planta industrial y la supervisión de que todo vaya bien, solo será necesario contratar dos operarios (uno para cada turno), en este caso, dos técnicos de laboratorio (Grupo 3-B) a jornada completa pero solo dedicarían 3 horas cada uno a dichas labores.

En la Tabla 9 se presenta el salario mensual de un técnico de laboratorio que trabaja 8 horas al día. Con el fin de determinar el costo por hora de contratar a un técnico para la planta, se realizará un cálculo del salario por hora.

Especialidad	Sueldo mensual	Sueldo anual	Sueldo por hora
Técnico/a de laboratorio	1459.33 €	17511.96 €	9,12 €/hora

Tabla 9: Gastos de personal

Sabiendo esto el gasto anual de personal es de **13133.97€**.

8.2.1.2 Gastos de amortización

La amortización se refiere a la disminución del valor de un activo a lo largo del tiempo. Para calcular los gastos de amortización, se utiliza la ecuación 7 que nos permite determinar la cantidad correspondiente.

$$G_A = \frac{G_I}{V_T} \quad (7)$$

Donde:

- G_I : Gasto de inversión (€/año)

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

La cantidad de días que la planta estará en funcionamiento se rige por el calendario Laboral de 2023 establecido por la Junta, en él se establecen los días inhábiles en el ámbito de la Administración General del Estado de 2023 (Adjunto en el ANEXO 6). Rigiéndonos por dicho calendario, el número de días laborables es de 248 (ya que el año 2023 no es un año bisiesto por lo que cuenta con 365 días y este cuenta con 52 sábados, 53 domingos y 12 días festivos locales en Castilla y León).

Como el volumen tratado es de 1800 m³/día, si se pasa a años teniendo en día los días laborables mencionados anteriormente obtenemos un volumen total de 446400 m³/año. De esta forma obtenemos un gasto de amortización de **0.00461 €/m³**.

8.2.1.3 Gastos de mantenimiento

Los gastos de mantenimiento son: “Aquellos en que incurre la empresa como consecuencia de los servicios externos y trabajos internos que resultan necesarios para conservar en perfecto estado de uso y presentación de las instalaciones y elementos utilizados en el ejercicio de la actividad” (Diccionario Económico, 2023).

Estos gastos se corresponden al aproximadamente al 2% de los gastos de amortización; en dichos gastos no se incluyen los costos asociados a reparaciones o reemplazos de equipos debido a defectos de fábrica, ya que estos están cubiertos por la garantía proporcionada por los proveedores de los equipos, se ven reflejados en la Tabla 10.

	€/m ³	€/año
Gastos de amortización	0.00461	2057.21
Gastos de mantenimiento	0.0000922	41.16

Tabla 10: Gastos de amortización y mantenimiento

8.2.3 Gastos variables

Los gastos variables son aquellos que varían en función del volumen de producción. Esto significa que, si se incrementa la cantidad de m³ tratados, los gastos también aumentarán en consecuencia.

8.2.3.1 Gastos energéticos

El costo energético y de oxígeno de un ozonizador es de 0.3€/m³ de agua tratada (Ferre Aracil, 2017). Por lo que sabiendo que se tratan 446400 m³/año el costo anual del ozonizador es de 133920 €/año

Para determinar el costo de la potencia utilizada por las bombas centrifugas eléctricas, nos fijamos en las tarifas eléctricas proporcionadas por la empresa proveedora de energía, como, por ejemplo, la Empresa Nacional de Electricidad Sociedad Anónima (ENDESA). El precio de la energía es de 0,213978 €/kWh.

Sabiendo que cada bomba centrifuga gasta 1.5 KW y que en la instalación se necesitan 5, se obtiene un consumo de potencia de 7.5 KW y sabiendo que en un año están operativas 3968 horas (248 días hábiles durante 16 horas cada día) obtenemos un consumo de 29760 KWh, esto se traduce en un coste de 6367.99 €/año.

Por lo que los gastos energéticos ascienden a un total de **140287.99 €/año**.

8.2.3.2 Gastos en reactivos

En cuanto al pH de la disolución, considerando las diferencias de velocidad de reacción observadas, aunque las reacciones a pH básico son más rápidas, estos compuestos también reaccionan bien al pH natural de las mismas (5,6) por lo que se descarta consumir reactivos para modificar el pH.

8.2.4 Gastos de operación/explotación

Los gastos de operación comprenden los desembolsos económicos realizados por la empresa para llevar a cabo sus actividades comerciales. Estos gastos incluyen conceptos como salarios, alquiler de locales, compra de suministros, entre otros. Para calcular estos gastos, se emplea la ecuación 8.

$$G_O = G_P + G_M + G_E \quad (8)$$

Donde:

- G_P : Gastos de personal contratado → 13133.97 €/año

- G_M : Gastos de mantenimiento → 41.16 €/año

- G_E : Gasto energético → 140287.99 €/año

Con todos estos gastos, se obtienen unos gastos de operación totales de **153463.12 €/año**.

8.2.5 Gastos totales

Los gastos totales son el resultado de la suma de los gastos de inversión más los gastos de operación (Ecuación 9).

$$G_T = G_I + G_O \quad (9)$$

Los gastos totales de la empresa son **155520.33 €/año** lo que supondría un gasto de **0.35 €/m³** de agua tratada.

Una tabla conjunta del presupuesto del proyecto se puede encontrar en el ANEXO 7.

8.3 Viabilidad económica

Para conocer la viabilidad del proyecto se tuvo en cuenta el IPC promedio del mes de mayo de este año, 3.20%, un 35% de impuestos que deben pagar todas las empresas desde el 2022 independientemente de su tamaño y un 3% de intereses.

También se tuvo en cuenta que los beneficios que se obtienen serían la cantidad de dinero que se ahorra el grupo Kérastase al no tener que contratar una empresa externa para la depuración de sus aguas, contrastando la información obtenemos un beneficio de 0.37 €/m³.

Teniendo en cuenta todo lo mencionado observamos en la Tabla 11 los resultados obtenidos en el estudio de la viabilidad económica. Para observar con mayor detalle los datos utilizados para la obtención del VAN, TIR y el PayBack (PR°) ir al ANEXO 8.

VAN	150851.01 €
TIR	22 %
PR°	4.78

Tabla 11: Viabilidad económica

El VAN como medida financiera determina la rentabilidad de un proyecto basándose en actualizar los flujos de caja, diferencia entre ingresos y gastos. La viabilidad del proyecto dependerá de la tasa de interés con la cual se actualicen estos flujos de caja.

En concreto en este caso es del 0.94%. Resultando en 150.851,01€, con lo cual resulta positivo el VAN, por lo que los ingresos superan a los gastos. Haciendo la inversión rentable.

La TIR es la rentabilidad que ofrece el proyecto, de manera sencilla se puede interpretar que el resultado es lo que se recibe por cada euro invertido en la empresa. Si el coste de capital es mayor al coste de financiación, la inversión es rentable. Como es en este caso

que es un 22%. A mayor % mayor rentable resultará la inversión. Por lo que los recursos económicos de la empresa son usados eficientemente.

Finalmente, el PayBack o periodo de retorno como término empresarial significa, sin tener en cuenta el coste de capital a lo largo del tiempo. Cuando se recuperará el dinero invertido del proyecto. Habiendo estimado la viabilidad del proyecto para 20 años, este proyecto a partir casi de los 4 años y 9 meses se recupera por completo el capital invertido en la inversión.

8.4 ESTUDIO DE IMPACTO AMBIENTAL

No es necesario realizar un estudio de impacto ambiental (ni ordinario ni simplificado) ya que el tratamiento usado (Tratamiento de aguas residuales industriales con ozono) no se encuentra dentro de los tratamientos recogidos en la Ley 21/2013, de 9 de diciembre, de evaluación ambiental, la cual nos indica en qué tipo de proyectos hay que realizar un estudio de impacto ambiental u otro.

9 CONCLUSIONES

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

- Todos los tratamientos realizados son efectivos para la eliminación de los parabenos a diferentes pH, con la diferencia del tiempo de degradación entre ellos. Siendo el más lento el tratamiento con radiación UV (con un tiempo de degradación de aproximadamente 75 minutos) y por lo tanto siendo descartado como tratamiento recomendable para nuestro proyecto.
Finalmente se escogió únicamente el tratamiento con ozono ya que no había casi diferencia en el tiempo de degradación entre el tratamiento de ozono y el de este combinado con radiación UV y este último supondría un costo económico mucho más elevado debido al gran consumo energético de las lámparas UV.
- De este tratamiento también podemos comentar que es efectivo contra la toxicidad que es uno de los problemas principales de estos compuestos lo que implicaría un elevado problema medioambiental en el caso de que fuesen vertidos al ecosistema acuático. Sin embargo, todos los tratamientos aplicados, reducen notablemente la actividad estrogénica de la muestra inicial, siendo especialmente efectivos, aquellos en los que el ozono es aplicado, y que consiguen una eliminación total de su actividad estrogénica, esto refuerza la elección del tratamiento con ozono de nuestro proyecto.
- En cuanto a la parte económica del proyecto podemos decir que resulta rentable como reflejan los parámetros calculados en la viabilidad económica, con un VAR de 150.851,01€, una TIR de 22% y un periodo de retorno de 4.78.
- Según la Ley 21/2013, de 9 de diciembre, de evaluación ambiental no es necesario realizar un Estudio de Impacto Ambiental. Lo que queda claro es que el vertido sin tratamientos supondría un grave problema ambiental por el efecto de sustancias con actividad estrogénica en el medio ambiente y que al tratar las aguas con ozono eliminamos esta toxicidad y por tanto el problema de impacto ambiental que conllevaría.
- El proyecto contribuye a desarrollar el ODS N.º 6: garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos, En concreto, colabora en cumplir la meta 6.3 de dicho ODS: *“De aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el*

porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial’

Bibliografía

- Bunting, S. Y., Lapworth, D. J., Crane, E. J., Grima-Olmedo, J., Koroša, A., Kuczyńska, A., & Lopez, B. (2021). Obtenido de Emerging organic compounds in European groundwater. *Environmental Pollution*, 269, 115945.
- Cosmos*. (s.f.). Obtenido de <https://www.cosmos.com.mx/>
- Diccionario Económico*. (2023). Obtenido de <https://www.expansion.com/diccionario-economico/gastos-de-mantenimiento.html>
- Donate Lozano, N. (2019). *Estudio de eliminación de mezcla de conservantes tipo parabenos presentes en aguas de la industria cosmética mediante procesos de oxidación avanzada (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València)*.
- Evoqua Water Technologies LLC*. (2023). Obtenido de <https://www.evoqua.com/>
- Ferre Aracil, J. (2017). *Diseño de reactores de burbujeo para el tratamiento de aguas residuales mediante ozono. Caracterización física, análisis cinético y optimización con redes neuronales artificiales (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València)*.
- Gkika, D. A., Mitropoulos, A. C., Lambropoulou, D. A., Kalavrouziotis, I. K., & Kyzas, G. Z. (2022). *Environmental Science and Pollution Research* 29:75223–75247. *Cosmetic wastewater treatment technologies: a review*.
- Kona Equity*. (19 de 05 de 2023). Obtenido de <https://www.konaequity.com/company/ozone-water-systems-inc-4397978230/>
- Molins Delgado, D. (2017). *Productos de cuidado personal en el medio ambiente: presencia, destino y efectos*.
- Noguerol, T. N., Boronat, S., Jarque, S., Barceló, D., & Piña, B. (2006). *Detection of hormone receptor ligands in yeast by fluorogenic methods. Talanta*, 69(2), 351-358.
- Organizacion de las Naciones Unidas*. (s.f.). Obtenido de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>
- Ozone Water Systems*. (2023). Obtenido de <https://ozonewatersystems.com/>

- Peña, M. J. (2015). *Eliminación de contaminantes parabenos en agua mediante procesos físicos, químicos y electroquímicos (Doctoral dissertation, Universidad de Extremadura)*.
- PubChem. (s.f.). Obtenido de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Reglamento (UE) N° 1004/2014. (s.f.). Obtenido de de la comisión de 18 de septiembre de 2014 por el que se modifica el anexo V del Reglamento (CE) n°1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.
- Reglamento (UE) N° 358/2014 . (s.f.). Obtenido de de la comisión emitido el 9 de abril de 2014 que modifica los anexos II y V del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos.
- Revista VPC. (16 de Diciembre de 2021). Obtenido de <https://www.revistavpc.es/green-zone/4986-kerastase-grupo-l-oreal-fabrica-en-espana-sus-productos-para-todo-el-mundo.html>
- Rivas Garrido, Y. A. (2019). *Aplicación de proceso fotoFenton en aguas con parabenos. Análisis de fotodegradación y fotodetoxicación (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València)*.
- Rodriguez, T., Botelho, D., & Cleto, E. (2008). *Tratamiento de efluentes industriales de naturaleza recalcitrante usando ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, (46), 24-38.*
- Selma Royo, M. (2014). *Evaluación de la actividad estrogénica (RYA) de aguas contaminadas con compuestos derivados de la industria del corcho, tratadas con Foto-fenton (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València)*.
- SUEZ S.A. (2023). Obtenido de <https://www.suez.com/en>
- Veolia. (2023). Obtenido de <https://www.veoliawatertech.com/en/expertise/industries-we-serve/pharmaceuticals-cosmetics>
- Xylem Inc. (2023). Obtenido de <https://www.xylem.com/en-us/>

ANEXOS

ANEXO 1: Reglamento (UE) N° 1004/2014 de la Comisión de 18 de septiembre de 2014.

26.9.2014

ES

Diario Oficial de la Unión Europea

L 282/5

REGLAMENTO (UE) N° 1004/2014 DE LA COMISIÓN

de 18 de septiembre de 2014

por el que se modifica el anexo V del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos

(Texto pertinente a efectos del EEE)

LA COMISIÓN EUROPEA,

Visto el Tratado de Funcionamiento de la Unión Europea,

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

Considerando lo siguiente:

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

⁽¹⁾ DO L 342 de 22.12.2009, p. 59.⁽²⁾ Decisión 2008/721/CE de la Comisión, de 5 de septiembre de 2008, por la que se crea una estructura consultiva de Comités científicos y expertos en el ámbito de la seguridad de los consumidores, la salud pública y el medio ambiente y se deroga la Decisión 2004/210/CE (DO L 241 de 10.9.2008, p. 21).⁽³⁾ SCCS/1348/10, revisión de 22 de marzo de 2011.⁽⁴⁾ SCCS/1446/11.⁽⁵⁾ Directiva 76/768/CEE del Consejo, de 27 de julio de 1976, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de productos cosméticos (DO L 262 de 27.9.1976, p. 169).⁽⁶⁾ SCCS/1514/13.⁽⁷⁾ Reglamento (EU) n° 358/2014 de la Comisión, de 9 de abril de 2014, que modifica los anexos II y V del Reglamento (CE) n° 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre los productos cosméticos (DO L 107 de 10.4.2014, p. 5).

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

HA ADOPTADO EL PRESENTE REGLAMENTO:

Artículo 1

El anexo V del Reglamento (CE) n° 1223/2009 queda modificado de conformidad con el anexo del presente Reglamento.

Artículo 2

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

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

Artículo 3

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

Será aplicable a partir del 16 de abril de 2015.

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

Hecho en Bruselas, el 18 de septiembre de 2014.

Por la Comisión
El Presidente
José Manuel BARROSO

ANEXO

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

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

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

2) Se inserta la siguiente entrada 12bis:

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

26/9/2014

ES

Diario Oficial de la Unión Europea

L 289/7

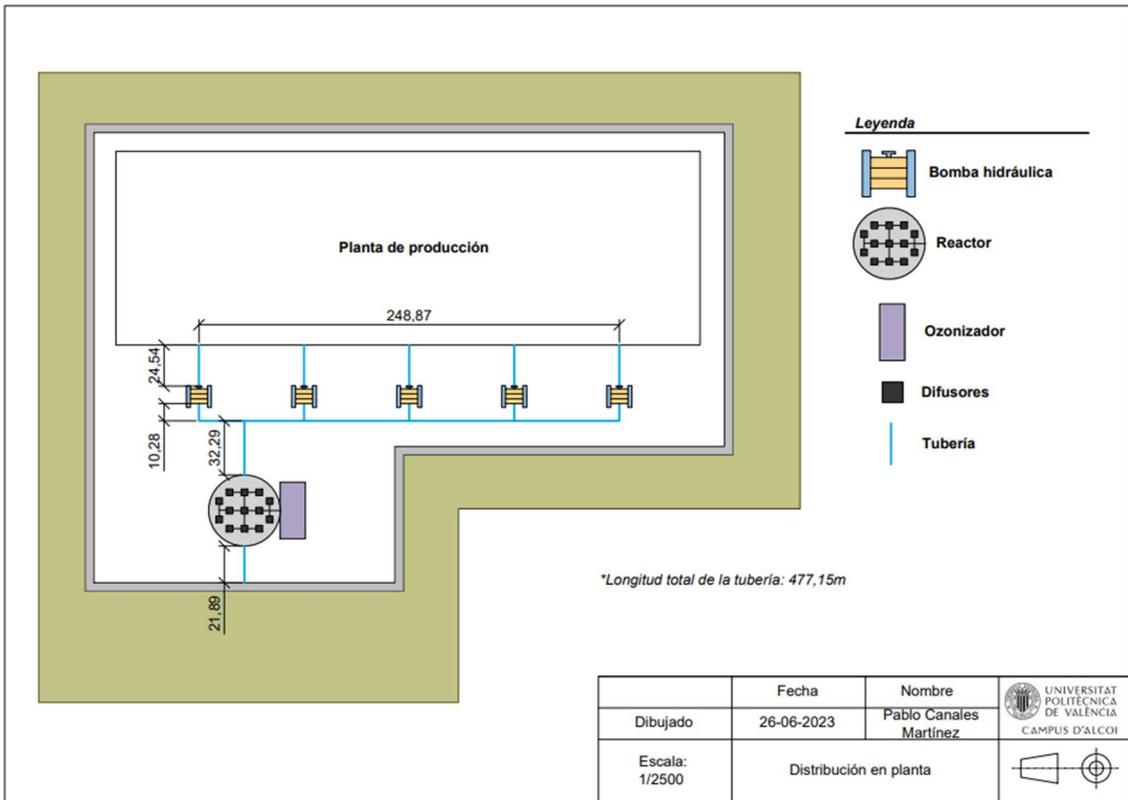
L 282/8

ES

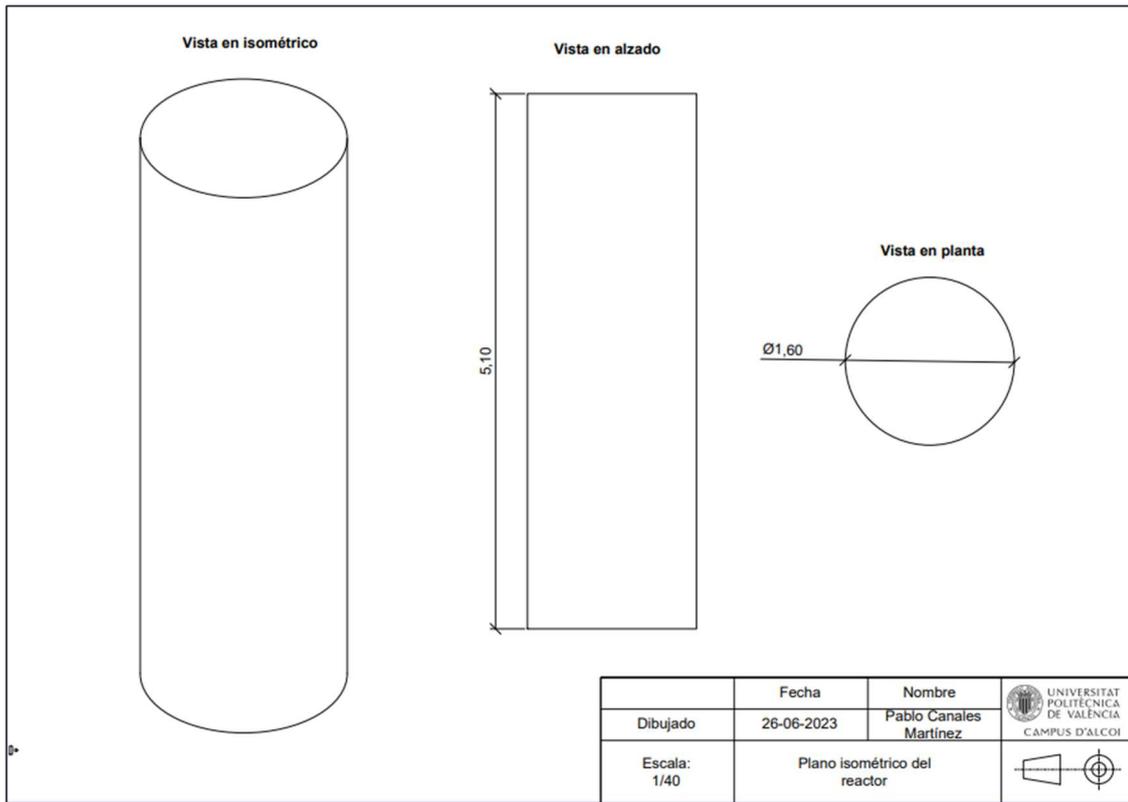
Diario Oficial de la Unión Europea

26/9/2014

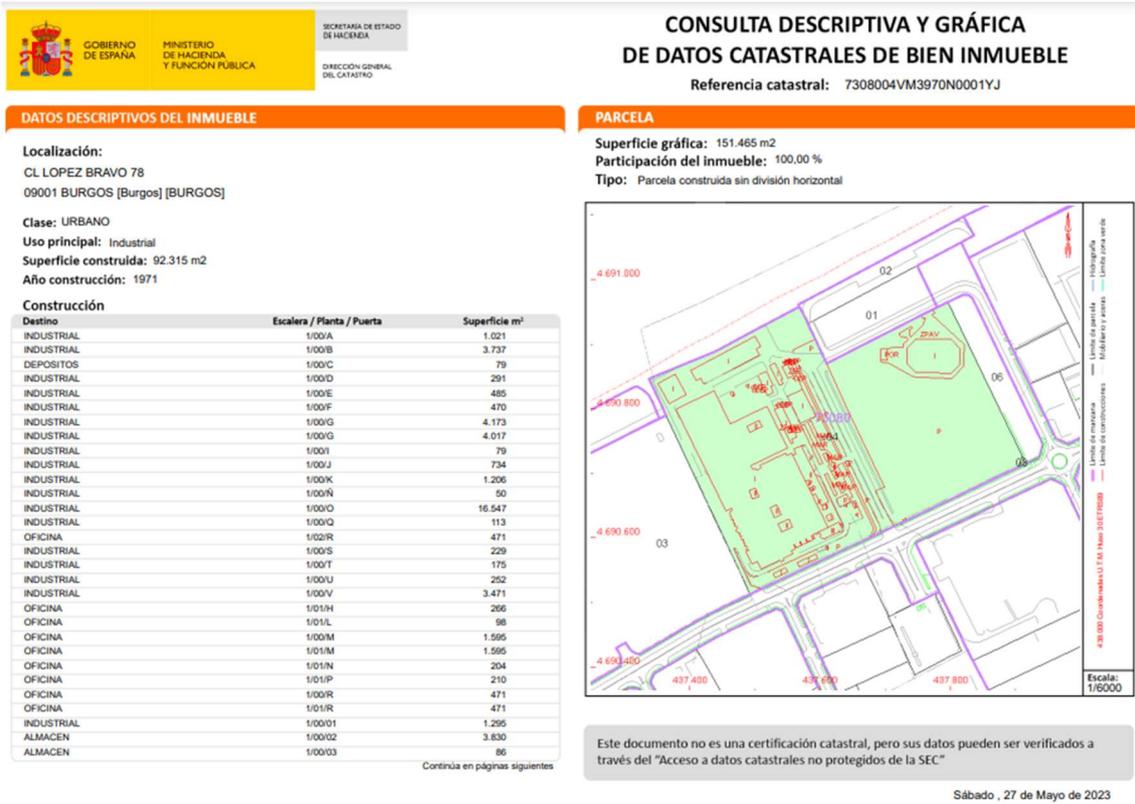
ANEXO 2: Planos de la distribución en planta.



ANEXO 3: Plano isométrico del reactor empleado.



ANEXO 4: Catastro del terreno de la empresa Kérastase en el Polígono industrial de Villalonquéjar.



ANEXO 5: Boletín oficial del Estado. Tabla salarial 2023.**BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO**

Núm. 22

Jueves 26 de enero de 2023

Sec. III. Pág. 11154

Grupo	Nivel retributivo	A) Salario Base		B) Pagas extras	C) Antigüedad	
		Cuantía mensual	Cuantía anual	Cuantía anual	Cuantía mensual	Cuantía anual
1 - A	0	2.234,14	26.809,68	4.468,28	29,85	417,90
1 - B	1	2.035,05	24.420,60	4.070,10	29,85	417,90
2	2	1.833,77	22.005,24	3.667,54	29,85	417,90
3 - A	3	1.638,82	19.665,84	3.277,64	29,85	417,90
3 - B	4	1.459,33	17.511,96	2.918,66	29,85	417,90
3 - C	5	1.325,76	15.909,12	2.651,52	29,85	417,90

Grupo	Nivel retributivo	A) Salario Base		B) Pagas extras	C) Antigüedad	
		Cuantía mensual	Cuantía anual	Cuantía anual	Cuantía mensual	Cuantía anual
3 - D	6	1.250,85	15.010,20	2.501,70	29,85	417,90
4 - A	7	1.170,74	14.048,88	2.341,48	29,85	417,90
4 - B	8	1.130,70	13.568,40	2.261,40	29,85	417,90

ANEXO 6: Calendario laboral 2023 de Castilla y León.**I. COMUNIDAD DE CASTILLA Y LEÓN****D. OTRAS DISPOSICIONES****CONSEJERÍA DE LA PRESIDENCIA**

ORDEN PRE/1455/2022, de 19 de octubre, por la que se establece el calendario de días inhábiles a efectos del cómputo de plazos administrativos, que regirá durante el año 2023 en la Comunidad de Castilla y León.

De acuerdo con lo previsto en el artículo 30.7 de la Ley 39/2015, de 1 de octubre, del Procedimiento Administrativo Común de las Administraciones Públicas, las Administraciones de las Comunidades Autónomas fijarán en su respectivo ámbito y con sujeción al calendario laboral oficial, el calendario de los días inhábiles a efectos de cómputo de plazos administrativos.

Este calendario comprende también los días inhábiles correspondientes a las Entidades que integran la Administración Local de la Comunidad de Castilla y León, a las que es de aplicación.

Con el fin de dar cumplimiento a dicha obligación, en ejercicio de la competencia atribuida por el artículo 3 del Decreto 289/2001, de 13 de diciembre, por el que se establece el calendario de días inhábiles en el ámbito de la Comunidad de Castilla y León para el año 2002, a efectos de cómputo de plazos administrativos, en relación con el artículo 18.g) del Decreto 6/2022, de 5 de mayo, por el que se establece la estructura orgánica de la Consejería de la Presidencia, y de conformidad con lo señalado en el Decreto 35/2022, de 22 de septiembre, por el que se establece el calendario de fiestas laborales en el ámbito de la Comunidad de Castilla y León para el año 2023.

RESUELVO

Primero.— Establecer el calendario de días inhábiles a efectos del cómputo de plazos administrativos, que regirá durante el año 2023 en la Comunidad de Castilla y León.

Durante el año 2023 serán inhábiles, en todo el ámbito territorial de la Comunidad de Castilla y León, los sábados, los domingos y las siguientes fiestas laborales, que figuran en el Decreto 35/2022, de 22 de septiembre:

- 1 de enero, Año Nuevo. Se traslada al lunes, 2 de enero.
- 6 de enero, Epifanía del Señor.
- 6 de abril, Jueves Santo.
- 7 de abril, Viernes Santo.
- 1 de mayo, Fiesta del Trabajo.



- 25 de julio, Santiago Apóstol.
- 15 de agosto, Asunción de la Virgen.
- 12 de octubre, Fiesta Nacional de España.
- 1 de noviembre, Todos los Santos.
- 6 de diciembre, Día de la Constitución Española.
- 8 de diciembre, Inmaculada Concepción.
- 25 de diciembre, Natividad del Señor.

Segundo.– Asimismo, serán inhábiles a efecto de cómputos de plazos administrativos los días correspondientes a las fiestas de las Entidades Locales en que resida el interesado, acordadas por la autoridad laboral competente y que hayan sido publicadas o se publiquen en los Boletines Oficiales de las distintas provincias.

Tercero.– En orden a garantizar su máxima difusión y conocimiento, esta orden se publicará en el Boletín Oficial de Castilla y León y en la Sede Electrónica de la Administración de la Comunidad de Castilla y León (<https://www.tramitacastillayleon.jcyl.es>), sin perjuicio de la exposición pública que puedan realizar también las Entidades Locales.

Cuarto.– Esta orden producirá efectos el 1 de enero de 2023.

Valladolid, 19 de octubre de 2022.

El Consejero de la Presidencia,
Fdo.: JESÚS JULIO CARNERO GARCÍA

ANEXO 7: Tabla detallada del presupuesto del proyecto.

Presupuesto de inversión	Ozonizador		5210 €
	Deposito (1000 L)		7000 €
	Tuberías PP		8880 €
	Difusores PP		689.65 €
	Bombas hidráulicas PP		19364.45 €
	TOTAL (vida útil de 20 años)		41144.10 €
	TOTAL		2057.21 €/año
Presupuesto de explotación	Gastos fijos	Personal	13133.97 €/año
		Amortización	2057.21 €/año
		Mantenimiento	41.16 €/año
	Gastos variables	Energéticos	140287.99 €/año
		Reactivos	0 €/año
	TOTAL	153463.12 €/año	
Coste total	155520.33 €/año		
	0.35 €/m ³		

ANEXO 8: Tablas resumen de la viabilidad económica.

Intereses	3,00%
IPC	3,20%
Interes real	0,94%
Impuestos	35%

Año	0 (ppto. de inversion)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gastos de inversión (€)	41144,10	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21
Gastos de explotación (€)	0,00	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12
Gastos Totales (€)	41144,10	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33
Gastos Totales IPC (€)	41144,10	155520,33	160496,98	165632,88	170933,13	176402,99	182047,89	187873,42	193885,37	200089,70
Beneficio de la planta (€)	0,00	165168,00	170453,38	175907,88	181536,94	187346,12	193341,19	199528,11	205913,01	212502,23
Ingresos totales (€)	0,00	165168,00	170453,38	175907,88	181536,94	187346,12	193341,19	199528,11	205913,01	212502,23
Beneficios brutos (€)	0,00	9647,68	9956,40	10275,01	10603,81	10943,13	11293,31	11654,69	12027,64	12412,53
Beneficios netos (€)	0,00	6270,99	6471,66	6678,75	6892,47	7113,03	7340,65	7575,55	7817,97	8068,14
Flujo de caja (€)	-41144,10	8328,19	8528,87	8735,96	8949,68	9170,24	9397,85	9632,76	9875,17	10125,35

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21	2057,21
153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12	153463,12
155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33	155520,33
206492,57	213100,33	219919,54	226956,97	234219,59	241714,62	249449,49	257431,87	265669,69	274171,12	282944,60
219302,30	226319,97	233562,21	241036,20	248749,36	256709,34	264924,04	273401,61	282150,46	291179,28	300497,01
219302,30	226319,97	233562,21	241036,20	248749,36	256709,34	264924,04	273401,61	282150,46	291179,28	300497,01
12809,73	13219,64	13642,67	14079,23	14529,77	14994,72	15474,55	15969,74	16480,77	17008,16	17552,42
8326,32	8592,77	8867,73	9151,50	9444,35	9746,57	10058,46	10380,33	10712,50	11055,30	11409,07
10383,53	10649,97	10924,94	11208,71	11501,56	11803,77	12115,66	12437,54	12769,71	13112,51	13466,28

VAN	150.851,01 €
TIR	22%
PRº	4,78