



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Procesos Fenton en condiciones suaves para la eliminación de conservantes: Efecto de interferencia de la metilisotiazolinona (MIT) en la degradación de parabenos.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de
Materiales

AUTOR/A: Duarte Alvarado, Victoria

Tutor/a: Amat Payá, Ana María

Cotutor/a: Santos-Juanes Jordá, Lucas

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

SUMMARY

In this work, the degradation of several preservatives used in the cosmetic industry, including five parabens and methylisothiazolinone (MIT), is studied. The effect on the mixture of the selected pollutants of the photo-Fenton process, has been studied under pH conditions close to neutrality (pH 5), instead of the optimum pH of the process (pH 2,8).

The degradation of the treated pollutants was very low, so the effect of adding humic-like substances (STH) to the mixture with the capacity to act as iron chelators to improve the process is studied. A considerable improvement in the degradation of parabens is achieved, but not in the case of MIT, which indicates that the complexing effect of the STH did not act adequately. When MIT was added to the paraben mixture, an inhibitory effect was found in the presence of STH. A possible complex between iron and MIT was suggested, and different studies confirmed this hypothesis. This fact points out the importance of using mixtures of model pollutants instead of a single one, as their ability to form active or inactive complexes with iron can strongly change the behaviour of the whole system.

Keywords: Fenton; parabens; methylisothiazolinone; complexing agents; humic-like substances.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la degradación de varios conservantes utilizados en la industria cosmética, entre ellos cinco parabenos y metilisotiazolinona (MIT). El efecto sobre la mezcla de los contaminantes seleccionados del proceso foto-Fenton, se ha estudiado en condiciones de pH cercanas a la neutralidad (pH 5), en lugar del pH óptimo del proceso (pH 2,8).

La degradación de los contaminantes tratados fue muy baja, por lo que se estudia el efecto de añadir a la mezcla sustancias de tipo húmico (STH) con capacidad de actuar como quelantes del hierro para mejorar el proceso. Se consigue una mejora considerable en la degradación de los parabenos, pero no en el caso de la MIT, lo que indica que el efecto complejante de las STH no actuó adecuadamente. Cuando se añadió MIT a la mezcla de parabenos, se observó un efecto inhibitor en presencia de STH. Se sugirió un posible complejo entre el hierro y la MIT, y diferentes estudios confirmaron esta hipótesis. Este hecho señala la importancia de utilizar mezclas de contaminantes modelo en lugar de uno solo, ya que su capacidad para formar complejos activos o inactivos con el hierro puede cambiar fuertemente el comportamiento de todo el sistema.

Palabras clave: Fenton; parabenos; metilisotiazolinona; agentes complejantes; sustancias de tipo húmico.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	12
1.1 AGUA LIMPIA Y SANEAMIENTO	14
1.1.1 <i>Estrés hídrico y previsiones futuras</i>	15
1.2 AGUAS CON RESIDUOS DE USO COTIDIANO	15
1.2.1 <i>Uso de parabenos y metilisotiazolinona como conservantes</i>	16
1.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES: PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	17
1.3.1 <i>Ozonización</i>	18
1.3.2 <i>Tecnologías de ultrasonidos</i>	18
1.3.3 <i>Fotólisis con radiación UV</i>	19
1.3.4 <i>Reacción Fenton</i>	19
1.3.5 <i>Proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad</i>	20
1.4 SUSTANCIAS HÚMICAS	21
1.4.1 <i>Clasificación de las SH</i>	22
1.4.2 <i>Formación de las SH</i>	23
1.4.3 <i>Aislamiento de las SH</i>	26
1.4.4 <i>Aplicaciones de las SH</i>	27
1.4.5 <i>Uso de STH como quelantes en el proceso foto-Fenton</i>	28
1.5 MEZCLA DE CONTAMINANTES EN AGUAS RESIDUALES	30
2. OBJETIVOS	32
3. MATERIALES Y MÉTODOS	38
3.1. MATERIALES	40
3.1.1 <i>Contaminantes</i>	40
3.1.2 <i>Reactivos</i>	40
3.2 CONDICIONES DE ENSAYO.....	41
3.2.1 <i>Preparación de los contaminantes</i>	41
3.2.2 <i>Fotólisis</i>	41
3.2.3 <i>Fenton</i>	42
3.2.4 <i>Fotocatálisis homogénea</i>	42
3.2.5 <i>Aplicación de complejantes de hierro en proceso foto-Fenton</i>	42
3.3 FUENTE DE IRRADIACIÓN.....	43
3.4 EQUIPOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS	43
3.4.1 <i>Cromatógrafo líquido de ultra-alta resolución (UHPLC)</i>	43
3.4.2 <i>Espectrofotometría de UV-visible</i>	45
3.4.3 <i>Método para la determinación del hierro en disolución</i>	46

3.4.4 Método para la determinación del peróxido de hidrógeno en disolución	46
3.4.5 Metodología JobPlot.....	47
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	48
3.1 DEGRADACIÓN DE LOS PARABENOS	50
3.1.1 Fotólisis.....	50
3.1.2 Ensayos Fenton y foto-Fenton	51
3.1.3 Aplicación de complejantes de hierro	55
3.1.4 Toxicidad de los parabenos.....	57
3.2 DEGRADACIÓN DE LA METILISOTIAZOLINONA	58
3.2.1 Toxicidad de la MIT	58
3.2.2 Fotólisis.....	58
3.2.3 Ensayos Fenton y foto-Fenton	59
3.2.4 Aplicación de complejantes de hierro	61
3.3 DEGRADACIÓN DE PARABENOS CON MIT.....	63
3.4 PRUEBAS DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS FE-MIT	66
3.4.1 Consumo de peróxido de hidrógeno	66
3.4.2 JobPlot.....	69
3.4.3 Estabilidad del hierro en disolución.....	70
5. CONCLUSIONES	74
6. CONGRESOS Y PUBLICACIONES	78
7. BIBLIOGRAFÍA	82

ABREVIACIONES

AOPs: Procesos de oxidación avanzada

AF: Ácidos Fúlvicos

AH: Ácidos Húmicos

BP: Bencilparabeno

CE: Contaminantes Emergentes

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales

EDDS: Ácido Etilendiamino-N-N'-disuccinico

EDTA: Ácido Etilendiaminotetraacético

EP: Etilparabeno

EPA: Agencia de Protección Ambiental

IBP: Isobutilparabeno

MIT: Metilisotiazolinona

MP: Metilparabeno

NTA: Ácido nitriloacético

PP: Propilparabeno

SH: Sustancias húmicas

STH: Sustancias tipo húmicas

UHPLC: Ultra High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida de Ultra Alta Resolución)

UV: Ultravioleta

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: ODS.....	14
Figura 2: Propiedades fisicoquímicas de las sustancias húmicas (Stevenson, 1994)	22
Figura 3: Ejemplo de estructura de AH.....	22
Figura 4: Ejemplo de estructura de AF	23
Figura 5: Teoría de las ligninas.....	24
Figura 6: Teoría de los polifenoles.....	25
Figura 7: Aproximación a la molécula de sustancias tipo húmicas aisladas a partir de residuos sólidos urbanos.....	29
Figura 8: Estructuras de los contaminantes utilizados.....	40
Figura 9: Simulador solar	43
Figura 10: UHPLC	45
Figura 11: Espectrofotómetro.....	46
Figura 12: Degradación de parabenos por fotólisis a pH óptimo 2,8 y a pH 5.....	50
Figura 13: Degradación de parabenos por procesos Fenton y foto-Fenton a pH óptimo 2,8	52
Figura 14: Degradación de parabenos por procesos Fenton y foto-Fenton a pH 5..	54
Figura 15: Cinética de degradación de diferentes parabenos a pH 5 por el proceso foto-Fenton (gris) y por el proceso foto-Fenton en presencia de STH (verde con rayas).	55
Figura 16: Degradación de parabenos por fotólisis a pH óptimo 2,8 y a pH 5.....	59
Figura 17: Degradación del MIT por procesos Fenton y foto-Fenton a pH 2,8.....	60
Figura 18: Degradación del MIT por procesos Fenton y foto-Fenton a pH 5.....	61
Figura 19: Efecto de diferentes STH en la cinética de degradación del MIT a pH 5	62
Figura 20: Efecto de diferentes agentes complejantes en la cinética de degradación del MIT a pH 5	63
Figura 21: Efecto de inhibición de la MIT frente al efecto de las STH en la cinética de degradación de los parabenos.....	64
Figura 22: Efecto de la MIT en la cinética de degradación de los parabenos, en presencia y ausencia de STH	65
Figura 23: (a) Porcentaje de degradación de parabenos tras dos horas en presencia y ausencia de MIT y STH; (b) consumo de peróxido de hidrógeno tras dos horas de degradación de parabenos en presencia y ausencia de MIT y STH.....	67

Figura 24: Porcentaje de degradación de parabenos después de dos horas en presencia y ausencia de MIT y STH utilizando la mitad de la concentración de peróxido de hidrógeno (gris) frente a la utilización de la concentración total de peróxido de hidrógeno (verde con rayas)	68
Figura 25: MIT + Fe ³⁺ JobPlot a pH 5.	69
Figura 26: Hierro en solución medido por el método colorimétrico	71
Figura 27: Estabilidad del hierro con diferentes agentes complejantes a lo largo del tiempo a pH 5	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de AOPs según la fuente de generación de especies reactivas	17
Tabla 2: Método de cromatografía líquida para la MIT	44
Tabla 3: Método de cromatografía líquida para los parabenos	44
Tabla 4: Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de los parabenos por procesos de degradación Fenton y foto-Fenton a pH óptimo expresadas en min^{-1}	53
Tabla 5: Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de los parabenos por procesos de degradación foto-Fenton a pH 2,8 a pH 5 expresadas en min^{-1}	54
Tabla 6: Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de los parabenos por procesos de degradación foto-Fenton a pH 5 en presencia y ausencia de STH expresadas en min^{-1}	56
Tabla 7: Datos de toxicidad de los parabenos extraídos de las pruebas de la Agencia de Protección Ambiental (EPA)	57
Tabla 8: Datos de toxicidad del MIT extraídos de la prueba de la Agencia de Protección Ambiental (EPA).....	58

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Agua limpia y saneamiento

En el año 2015 las Naciones Unidas adoptaron los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) como una llamada mundial a la acción para acabar con la pobreza, proteger el planeta y garantizar la paz y prosperidad. Estos 17 ODS están integrados y reconocen que el desarrollo debe equilibrar la sostenibilidad social, económica y ambiental [1].



Figura 1: ODS

El Objetivo de Desarrollo Sostenible número 6 se enfoca en el agua limpia y saneamiento y consiste en proporcionar agua potable segura y asequible para todos en 2030.

Dentro de las metas específicas de este objetivo para el año 2030 se encuentran:

- Garantizar el acceso universal y equitativo a agua potable segura y asequible para todos.
- Mejorar la calidad del agua por medio de la reducción de la proporción de aguas residuales sin tratar a la mitad y aumentando significativamente las operaciones de tratamiento.

- Aumentar la cooperación internacional y el desarrollo en actividades y programas relacionados con el agua y el saneamiento, incluido el tratamiento de aguas residuales y las tecnologías de reutilización.

1.1.1 Estrés hídrico y previsiones futuras

La escasez de agua afecta a más del 40% de la población, una cifra asombrosa que se estima que aumente a medida que aumentan las temperaturas. La escasez de agua, la sequía y la desertificación están aumentando y estas tendencias se exacerban cada vez en más países. Para 2050, se proyecta que al menos 1 de cada 4 personas estará deshidratada crónicamente. Proporcionar agua potable segura y asequible para todos para 2030 requiere invertir en una buena infraestructura, proporcionar instalaciones de saneamiento y promover el saneamiento.

La reutilización de aguas residuales tratadas se ha identificado como una fuente de agua alternativa muy importante. Integrar la reutilización del agua como un recurso estratégico tradicional es un desafío que requiere que todas las partes actúen de manera coordinada y coherente en la planificación de acciones futuras. Tanto a nivel europeo como español, la reutilización de agua todavía es muy incipiente. No obstante, se observan territorios como la Región de Murcia y la Comunidad Valenciana donde el agua reutilizada ha adquirido una importancia estratégica para la agricultura [2]. En términos generales, la experiencia española en este sector está muy avanzada con respecto a otros países, como Brasil. [3]

1.2 Aguas con residuos de uso cotidiano

Una de las principales causas de la contaminación del agua es la actividad humana. En general, las aguas residuales se clasifican en dos grandes categorías: aguas residuales urbanas y aguas residuales no urbanas. Las aguas residuales urbanas incluyen los vertidos procedentes de actividades domésticas. Las aguas residuales producidas en lugares como casas, escuelas, hospitales, hoteles, restaurantes, aseos públicos, etc que contienen desechos corporales se incluyen en las aguas residuales urbanas. Todos los demás tipos de aguas residuales procedentes de actividades industriales, como las generadas en fábricas y plantas industriales, se denominan aguas residuales no urbanas [4]

Muchas de las sustancias de uso cotidiano resultan en millones de toneladas de residuos a diario. Entre los principales contaminantes de agua se encuentran contaminantes emergentes como fármacos, conservantes y productos para el cuidado personal. También están los insecticidas, pesticidas y fertilizantes, cuyo uso está muy extendido en la agricultura y ganadería, pero también en los hogares. Por otro lado, se incluyen compuestos de origen orgánico creados por el ser humano como el petróleo, la gasolina, plásticos, disolventes y detergentes con estructuras moleculares complejas, de difícil degradación por parte de microorganismos.

1.2.1 Uso de parabenos y metilisotiazolinona como conservantes

Las industrias agroquímica, médica y cosmética utilizan diversas técnicas para prolongar la vida de sus productos. Uno de los métodos más utilizados es el uso de conservantes; sustancias que inhiben el crecimiento de microorganismos y evitan la oxidación en los cosméticos. Los parabenos, ésteres del ácido 4-parahidroxibenzoico (PHBA), se encuentran entre los conservantes más utilizados por su gran eficacia, por ello, cada vez se detecta más su presencia en las aguas subterráneas y superficiales. Son conservantes antimicrobianos que se encuentran en cosméticos, artículos de tocador, medicamentos y alimentos, y aparecen entre los contaminantes emergentes (CE) más comunes [5]. Los parabenos tienen características potenciales similares a las de los compuestos que alteran el sistema endocrino y sus posibles efectos perjudiciales para el medio ambiente y los seres vivos se han convertido en una preocupación pública [6,7]. Varias recomendaciones y legislaciones de diferentes sociedades y administraciones importantes (la Sociedad de Seguridad del Consumidor, la Administración de Alimentos y Medicamentos y la Unión Europea) indican la urgencia de controlar el uso y el vertido medioambiental de los parabenos. [8] Entre las alternativas a los parabenos se encuentra la metilisotiazolinona (MIT), una sustancia química de la familia de las isotiazolinonas, con funciones similares, que se está utilizando en formulaciones comerciales [9,10] y se ha convertido en uno de los conservantes más utilizados en los cosméticos [11]. En un estudio realizado en España, se encontraron isotiazolinonas en el 18% de los cosméticos de los supermercados locales, en el 7,9% de los cosméticos de las herboristerías y en el 2,6% de los dermocosméticos [12].

1.3 Tratamiento de aguas residuales: Procesos de oxidación avanzada

Este tipo de contaminantes, habitualmente incluidos en el grupo de contaminantes emergentes, son resistentes a los sistemas tradicionales de descontaminación de aguas residuales. Diferentes instituciones y grupos de investigación han informado de su creciente presencia en aguas tratadas por métodos convencionales [13,14]. Por ello, parece importante el uso de métodos alternativos para evitar la presencia de estos conservantes en los medios acuáticos. Entre estos métodos alternativos, los procesos de oxidación avanzada pueden desempeñar un papel importante debido a su capacidad para convertir los contaminantes resistentes a los métodos tradicionales en productos inocuos [8]. Los procesos de oxidación avanzada (AOPs), caracterizados por su capacidad de generar especies altamente reactivas como los radicales hidroxilo, han demostrado ser una buena alternativa para tratar contaminantes que no pueden ser eliminados eficazmente por los procesos clásicos [15].

Tabla 1: Clasificación de AOPs según la fuente de generación de especies reactivas

Método de generación de especies reactivas	Proceso
Basados en O ₃	O ₃
	O ₃ + H ₂ O ₂
	O ₃ + UV
	O ₃ + catalizador
Fotólisis con UV	Directa
	Indirecta
Procesos de alta energía	Ultrasonidos
	Tecnologías de microondas
	Tecnologías de haz de electrones
Procesos térmicos	Oxidación húmeda
	Oxidación húmeda + O ₃
	Oxidación húmeda supercrítica
Basados en H ₂ O ₂	Fenton

	Electro-Fenton
	Foto-Fenton
	Tipo-Fenton
	H ₂ O ₂ + UV
Fotocatálisis	Homogénea
	Heterogénea

1.3.1 Ozonización

La tecnología de tratamiento con ozono puede mejorar significativamente la calidad de las aguas residuales de las plantas de tratamiento al reducir los contaminantes orgánicos traza y proporcionar agua potable segura. Dependiendo de las condiciones para la ozonización, hay dos tipos: ozonización directa (medio básico) e indirecta (medio ácido) [16].

Diversos estudios han demostrado el interesante efecto de combinar el ozono con otras técnicas (como UV y foto-Fenton) para aumentar la tasa de oxidación [17]. Se investigó el uso de diferentes AOPs basados en ozono para eliminar cuatro parabenos seleccionados en diferentes bases de agua, incluida agua ultrapura con $\text{-OH}\cdot$ o aguas residuales de EDAR [18].

1.3.2 Tecnologías de ultrasonidos

Los ultrasonidos son sonidos cuya frecuencia no pueden escuchar las personas (superiores a 16 kHz). En los AOPs se usan frecuencia de 300 a 1000 kHz. La alta temperatura y presión surgen en el agua como consecuencia de la formación, el crecimiento y el colapso de burbujas de cavitación. Durante el estallido de esta burbuja, el material puede pirolizarse debido a las condiciones de alta presión y temperatura. Las especies transitorias, como los radicales hidroxilo y los radicales perhidroxilo, también se pueden generar en las cavidades de las burbujas.

1.3.3 Fotólisis con radiación UV

Este proceso se caracteriza por la descomposición de compuestos bajo la influencia de la radiación sin la adición de reactivos químicos. En este caso, la degradación puede ocurrir de forma directa o indirecta.

Fotólisis directa

Varios autores han demostrado la capacidad de degradar contaminantes mediante fotólisis directa al ser irradiados. En este caso, la molécula irradiada pasa del estado fundamental al estado excitado y puede sufrir heterólisis, homólisis o fotoionización, etc. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales que inician reacciones en cadena para generar productos finales de bajo peso molecular. En presencia de oxígeno, pueden ocurrir reacciones adicionales con la formación de radicales superóxido, que, aunque son menos oxidantes, pueden degradar compuestos aromáticos alternativos [19].

Fotólisis indirecta

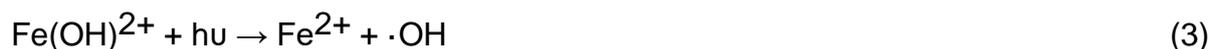
Hay compuestos que no son capaces de degradarse únicamente por la acción de una radiación. En este caso, otros fotosensibilizadores presentes en solución (como materia orgánica disuelta) interactúan con la luz y promueven estados excitados que pueden neutralizarse de varias formas. Por ejemplo, la conversión a oxígeno induce la formación de oxígeno singlete, que puede reaccionar con contaminantes microscópicos. Otra posible inactivación consiste en generar radicales catiónicos intermedios de los microcontaminantes que pueden reaccionar paralelamente hasta oxidarse [20,21].

1.3.4 Reacción Fenton

Entre los tratamientos de oxidación avanzada conocidos, el proceso Fenton y otros relacionados han demostrado ser una alternativa eficaz para eliminar una amplia variedad de CE [22]. El proceso Fenton se basa en la generación de especies altamente reactivas, en particular radicales hidroxilo, a través de la descomposición de H_2O_2 en presencia de sales de hierro.

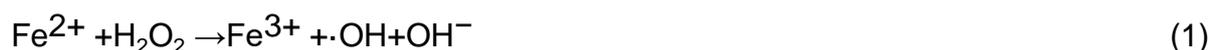


El proceso Fenton se acelera en presencia de irradiación [23], pasando a denominarse el proceso foto-Fenton.



1.3.5 Proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

En ausencia de otros ligandos, la especie responsable de la reducción del hierro, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, alcanza su máxima concentración a $\text{pH} = 2,8$. Sin embargo, a valores de pH más altos, se produce la formación de óxidos y/o hidróxidos de hierro incapaces de participar en el proceso Fenton. Para evitar esta inactivación, debe considerarse la adición de compuestos capaces de actuar como ligandos del hierro (L). Si el complejo Fe-L es capaz de proporcionar un proceso de transferencia de electrones para regenerar el Fe(II), entonces el proceso foto-Fenton puede mantenerse eficiente incluso en diferentes dominios de pH según las ecuaciones (1,3,4,5). Esta es una metodología investigada en los últimos años para extender la aplicabilidad del proceso foto-Fenton hacia medios neutros [24-27].



Estas modificaciones del proceso se conocen como procesos tipo Fenton. Se ha demostrado que el Fe (III) puede complejarse fuertemente con diferentes ligandos polidentados [28,29].

Al igual que en el proceso foto-Fenton convencional la radiación influye fuertemente en la velocidad de la reacción, la producción de especies reactivas también se ve

incremento por sustancias quelantes. El hecho de añadir sustancias quelantes para mantener el hierro activo a pHs más próximos a la neutralidad resulta interesante ya que supone una reducción de lodos formados por la precipitación del hierro y disminución de costes a escala industrial.

La eficacia de la reactividad de los complejos Fe-L se puede deber al efecto de la sustancia quelante de las propiedades redox del Fe(III) / Fe(II), a la inducción de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el hierro, y a la competición de la reacción por las especies oxidantes [26,30].

Dentro de los agentes quelantes más utilizados en los procesos foto-Fenton se encuentran: el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido etilendiamino-N, N'-disuccinico (EDDS), el ácido nitriloacético (NTA), oxalato, ácido cítrico y sustancias húmicas o tipo húmicas.

1.4 Sustancias húmicas

Entre las macromoléculas empleadas como agentes quelantes, las sustancias de tipo húmico (STH) [31] se han utilizado en procesos foto-Fenton con resultados satisfactorios. Las sustancias húmicas son sustancias coloreadas de alto peso molecular formadas a partir de residuos de origen vegetal o animal por medio de procesos bioquímicos, con gran resistencia a procesos de degradación química y microbiológica. Se componen en un 50% por carbono, 35-45% de oxígeno, 5% de hidrógeno y 3% de nitrógeno y azufre [32]. Están formadas por macromoléculas orgánicas complejas cuyas unidades fundamentales son compuestos aromáticos de carácter fenólico. Estas sustancias se consideran los materiales orgánicos más ampliamente distribuidos en la naturaleza [33].

SUSTANCIAS HUMICAS

Ácidos Fúlvicos		Ácidos Húmicos		Huminas
Amarillo claro	Amarillo/marrón	Marrón oscuro	Gris-Negro	Negro
✓	Grado de condensación			+
2000	Peso molecular			300000
45%	Contenido de C			65%
48%	Contenido de O			30%
1400	Acidez intercambiable			500
+	Grado de solubilidad			-

Figura 2: Propiedades fisicoquímicas de las sustancias húmicas (Stevenson, 1994)

1.4.1 Clasificación de las SH

Las sustancias húmicas se clasifican en tres tipos:

Ácidos húmicos (AH): Son de color marrón oscuro, solubles en medio alcalino e insolubles en ácido mineral, agua y alcohol [34]. Suponen la mayor fracción extraíble de las sustancias húmicas.

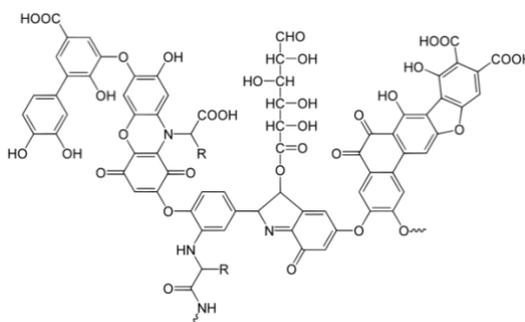


Figura 3: Ejemplo de estructura de AH

Ácidos fúlvicos (AF): Son de color amarillento, solubles tanto a pH alto como a pH bajo. Las moléculas de ácido fúlvico, con masas atómicas que oscilan entre unos cientos y miles de unidades atómicas, presentan una gran variedad de estructuras aromáticas y alifáticas con muchos grupos funcionales oxigenados, en particular -COOH y -OH. Estos grupos funcionales, que pueden protonarse y desprotonarse en el intervalo de pH habitual en las aguas naturales (pH 3-9), permiten que el ácido fúlvico se comporte como un polielectrolito (3) [35].

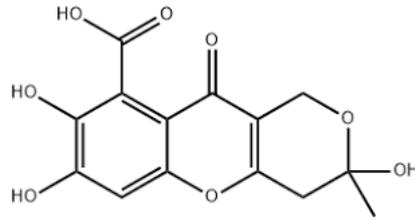


Figura 4: Ejemplo de estructura de AF

Huminas: Son de color negro. Poseen una naturaleza alifática significativa que es probablemente atribuible a los lípidos que comprenden una parte importante de sus componentes orgánicos. El componente húmico de la humina consiste en carbono aromático y carbohidrato, con un componente alifático menos significativo que el correspondiente ácido húmico o ácido fúlvico aislado de la misma muestra [36].

1.4.2 Formación de las SH

La formación de las sustancias húmicas puede darse de diversas formas, ya que el número de moléculas precursoras de estas sustancias es enorme. A parte del suelo, que es el material más empleado para la producción de sustancias húmicas, existe gran cantidad de materiales de los que se pueden obtener sustancias tipo húmicas, como lo son las turbas, los cupones fósiles, estiércoles y compost procedentes de residuos orgánicos agropecuarios y urbanos.

Existen distintas teorías que explican la formación de las sustancias húmicas:

Teoría de la lignina

Esta teoría fue hecha famosa por W. Waksman, quien hipotetizó que la lignina modificada por proteínas, un subproducto de la producción microbiana se condensa en ácidos húmicos de la siguiente manera [37]:



Waskman mencionó lo siguiente como prueba de apoyo a esta teoría:

1 A la gran mayoría de los hongos y bacterias les cuesta mucho descomponer la lignina y los ácidos húmicos.

2 Los ácidos húmicos y la lignina son solubles en álcalis y precipitan en ácidos, respectivamente.

3 Los grupos OCH_3 están presentes tanto en la lignina como en los ácidos húmicos; la cantidad de estos grupos disminuye con el grado de descomposición.

4 Tanto los ácidos húmicos como la lignina tienen naturaleza ácida; ambos pueden mezclarse con bases y se distinguen por su capacidad para intercambiar bases.

5 Los ácidos húmicos y las ligninas oxidadas comparten algunas características.

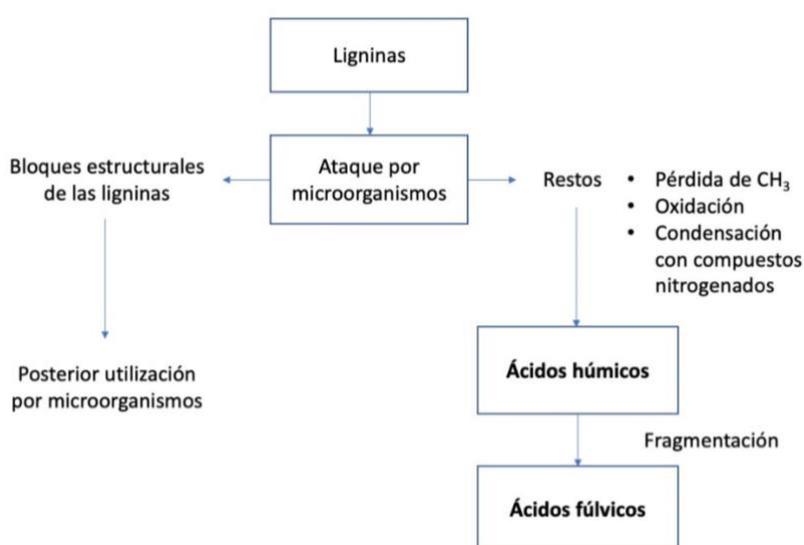


Figura 5: Teoría de las ligninas

Teoría de los polifenoles

Muchos científicos consideran ahora que la idea tradicional de Waskman de lignina-proteína está desfasada.

Según las teorías actuales, las fuentes más importantes de compuestos húmicos son las quinonas fabricadas a partir de ligninas y las producidas por bacterias.

La lignina, las bacterias, los fenoles no combinados de las plantas, los glucósidos y los taninos son fuentes potenciales de polifenoles para la producción de ácido húmico. Solo los dos primeros reciben la mayor consideración [37].

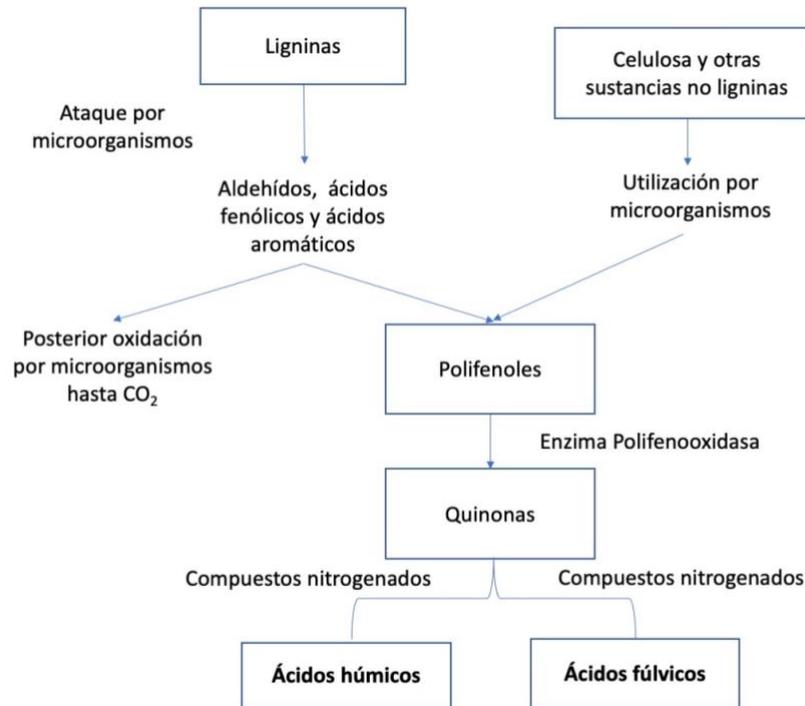


Figura 6: Teoría de los polifenoles

Condensación de aminoazúcares

Cuando los alimentos se deshidratan a temperaturas moderadas, los azúcares reductores y las aminas (como los aminoácidos) se condensan para producir polímeros nitrogenados oscuros, y se ha teorizado que este proceso desempeña un papel importante en la creación de compuestos húmicos en el suelo.

El principal argumento en contra es que esta reacción solo se produce gradualmente a temperaturas normales del suelo. Sin embargo, la condensación puede verse favorecida por cambios bruscos y repetidos en el entorno del suelo (congelación y descongelación, humectación y desecación, etc.), además de interacciones con el material mineral que tendrían cualidades catalíticas.

La cantidad con la que se crean reactivos (como azúcares, aminoácidos, etc.) por la acción de los microbios es un aspecto atractivo de la hipótesis de la condensación [37].

1.4.3 Aislamiento de las SH

Extracción

El primer y más crítico paso en el aislamiento de las sustancias húmicas es su extracción. Deben de extraerse de forma muy selectiva para evitar extraer impurezas o sustancias no húmicas, como lo son los carbohidratos, las grasas y los aminoácidos [38]. El medio empleado para extraer las SH debe ser capaz de solubilizarlas sin alterar su estructura ni sus propiedades [39].

Para que el método de extracción sea válido, debe cumplir los siguientes requisitos: La materia orgánica aislada debe estar libre de impurezas, su estructura no debe verse alterada, el peso molecular medio obtenido debe ser representativo de toda la muestra extraída, y finalmente, el método debe ser aplicable a cualquier sustrato [40].

Los factores que influyen en este paso son los siguientes:

- **Concentración y tipo de disolvente de extracción:** Se suelen emplear el NaOH y el KOH. La concentración influye en la solubilidad de la materia orgánica y depende del caso.
- **Relación de extracción:** Es la relación entre la masa del sustrato y el volumen del disolvente. Depende del tipo de sustrato y afecta a la solubilidad de la materia orgánica.
- **Tiempo de extracción:** 4 horas son suficientes para solubilizar la mayor parte de la materia orgánica presente en los suelos según la sociedad internacional de sustancia húmica.
- **Temperatura de extracción:** A modo general, el incremento de la temperatura supone una mejora en el rendimiento dentro de un rango entre 20°C y 80°C [41,42].

Fraccionamiento

La finalidad del fraccionamiento es separar la materia extraída en distintos componentes, aprovechando alguna propiedad relacionada con su composición molecular. Dentro de los procedimientos empleados se encuentran la variación del pH, la cromatografía de elución sobre gel, la ultrafiltración, la ultracentrifugación, y la

electroforesis de iso-electroenfoque e iso-tacoforesis. Siendo el método más empleado el de la variación de pH, debido a la diferencia de la solubilidad de los distintos tipos de sustancias húmicas.

Purificación

El objetivo de la purificación es la eliminación de sustancias que fueron co-extraídas en el proceso, como lípidos, sales minerales, carbohidratos y proteínas. Un método muy empleado es la diálisis de la muestra con agua ionizada [43].

1.4.4 Aplicaciones de las SH

Dadas las propiedades químicas de las sustancias húmicas, estas suelen ser empleadas en variedad de campos, como lo son la agricultura, la medicina, el medioambiente y la industria.

Aplicaciones en agricultura

Las sustancias húmicas se encuentran entre los elementos naturales más significativos que pueden apoyar el desarrollo sostenible de la producción agrícola debido a su alto contenido nutricional, superficie sustancial, bioestimuladores activos, resistencia a la degradación microbiana y abundancia de grupos funcionales activos. Los compuestos húmicos son de gran importancia para mejorar los indicadores de calidad del suelo, controlar las respuestas fisiológicas de las plantas y maximizar las métricas cuantitativas y cualitativas de rendimiento. Además, los compuestos húmicos pueden utilizarse como una enmienda eficaz del suelo para estabilizar componentes potencialmente dañinos debido a sus propiedades fisicoquímicas distintivas [44].

La capacidad de estas sustancias químicas para actuar como quelantes del hierro, haciéndolo accesible a las plantas, es uno de los efectos indirectos más significativos de estas sustancias en la mejora de la productividad del suelo. Por otra parte, la existencia de estas sustancias químicas indica una contribución significativa de la materia orgánica en suelos pobres en materia orgánica [45].

Aplicaciones médicas

Hay numerosos estudios acerca de los efectos farmacológicos de las sustancias húmicas y su potencial uso en la medicina en áreas como la actividad antiviral, interacciones con enzimas aisladas, propiedades antiinflamatorias y proinflamatorias, efecto en la coagulación de la sangre y fibrinólisis, actividad estrogénica, entre otros [46].

Aplicaciones Medioambientales

La principal aplicación de las sustancias húmicas en el medioambiente se centra en la eliminación de metales pesados, contaminantes orgánicos presentes en el suelo y en el agua [47].

Aplicaciones industriales

Las sustancias húmicas se usan en sectores industriales como la industria maderera, textil, cerámica, etc.

1.4.5 Uso de SH como quelantes en el proceso foto-Fenton

Se pueden obtener agentes complejantes de hierro a partir de sustancias húmicas. En teoría, deberían tener una mayor resistencia a la oxidación debido a su tamaño y alto peso molecular, lo que se traduciría en una menor pérdida de eficacia en el proceso foto-Fenton en comparación con otros ligandos [26].

La eficacia de las sustancias húmicas ha sido demostrada en diversas ocasiones. El efecto de su adición en la degradación inducida por fotólisis del Irgarol 1051 fue investigado por [48]. Los resultados en agua destilada indicaron que estos elementos favorecen la descomposición del compuesto. En otro trabajo las SH estimularon la degradación del bisfenol A por oxidación con $\cdot\text{OH}$ mediante un mecanismo tipo Fenton [49]. Un estudio mostró que la tasa de degradación del Paratión aumentó con la adición de SH en comparación con el proceso en su ausencia [50]. En investigaciones sobre el uso de SH en el proceso foto-Fenton a pH entre 5 y 7, se comprobó su capacidad de acelerar la oxidación de moléculas orgánicas [30].

La capacidad complejante de las SH está condicionada por el pH como se ha demostrado al examinar la capacidad coagulante de las SH a pH 2-10 [51]. Se ha demostrado que la estabilidad del complejo Fe-SH es mayor a pH 5 debido a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro por encima de este pH [52].

Por otro lado, se desarrolló el concepto de obtención de estas sustancias a partir de diversos tipos de residuos, fomentando la revalorización de los residuos y la economía circular, lo que estaría en línea con el Pacto Verde Europeo (COM 2019), el cual fomenta el uso eficiente de los recursos.

Para un trabajo del 2008 se extrajeron y caracterizaron sustancias tipo húmicas (STH) de residuos domésticos vegetales [53]. Posteriormente, se obtuvieron STH a partir de residuos sólidos urbanos. Estas sustancias están compuestas por una mezcla de macromoléculas cuyo peso molecular abarca un amplio rango de pesos moleculares medios (67-463 kg/mol) y consisten en largas cadenas alifáticas, anillos aromáticos y grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno [54]. Su estructura muestra similitudes básicas con los ácidos húmicos y fúlvicos (Figura 3 y Figura 4).

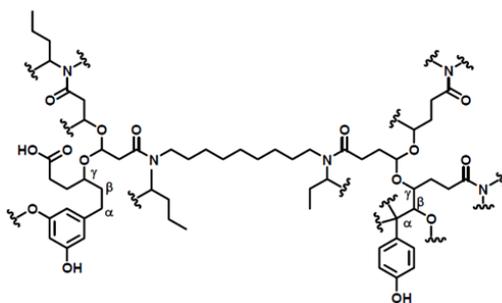


Figura 7: Aproximación a la molécula de sustancias tipo húmicas aisladas a partir de residuos sólidos urbanos

Al estudiar la aplicación de STH para eliminar los colorantes de los residuos sólidos urbanos mediante el proceso foto-Fenton se encontraron resultados mejores con los STH que en su ausencia [55]. En otro estudio los resultados obtenidos mostraron que el rango de pH sobre el que se puede aplicar el procedimiento foto-Fenton se amplía a valores cercanos a 5 sin pérdida significativa de eficiencia. Además, diversos ensayos de biotoxicidad demostraron que se trata de una sustancia no tóxica y con baja biodegradabilidad [56].

Se investigó la fluorescencia de la complejación de Fe(III) por STH extraídos de

residuos sólidos urbanos a varios pH (3, 5 y 7) y se observó que el complejo metal-ligando más estable se formó a pH 5 [57]. Luego se sometió el complejo al método foto-Fenton y se concluyó que los resultados de la degradación eran consistentes con las mediciones de fluorescencia realizadas. Según otro estudio, [58] la adición de STH extraídas de los residuos de la producción de aceite de oliva al proceso foto-Fenton favoreció la degradación de la cafeína a pH 5.

La capacidad de las STH para ampliar el rango de pH hasta cinco en los procesos foto-Fenton podría deberse a la interacción de los grupos hidroxilo y carbonilo presentes en estas sustancias con el Fe (III) que permite la formación de complejos estables [57].

1.5 Mezcla de contaminantes en aguas residuales

Es importante tener en cuenta que en ocasiones los propios contaminantes pueden actuar como agentes complejantes del hierro, por lo que la presencia de alguno de estos compuestos entre los contaminantes estudiados puede modificar considerablemente el comportamiento del sistema [59,60]. Por esta razón, es conveniente trabajar con mezclas de contaminantes en las que el posible efecto complejante de alguno de ellos pueda modificar los resultados de degradación de la mezcla contaminante.

Existen algunos estudios previos sobre la degradación de parabenos y MIT mediante la aplicación de procesos de oxidación avanzada. La degradación de los parabenos se estudió previamente utilizando dióxido de titanio (TiO_2) [61], fotocatalisis [62], ozono [63] y foto-Fenton [64,65]. En cuanto a la MIT, también existe algún estudio sobre la degradación de las isotiazolinonas mediante ozono [66] y luz UV [67,68]. Sin embargo, hasta donde sabemos, no hay estudios sobre el tratamiento de la mezcla de parabenos-MIT, y dado el amplio uso que tienen ambas familias de compuestos en productos comerciales, es probable que estos contaminantes aparezcan juntos en los efluentes.

En base a esta revisión bibliográfica se ha considerado realizar estos estudios en este TFM.

2. OBJETIVOS

Este trabajo fin de Máster se enmarca dentro de las tareas del proyecto de investigación: “Tecnologías avanzadas e híbridas para eliminación de contaminantes, microcontaminantes, reuso y revalorización en diferentes aguas residuales, incluyendo enfoques tecno-económicos (CalypSol)” financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, subproyecto RTI2018-097997-B-C31 y que recibió una prórroga hasta septiembre de 2022.

El objetivo general del presente trabajo fin de máster es investigar la degradación de mezclas de parabenos y MIT, conservantes de uso habitual en la industria cosmética, mediante la aplicación de procesos foto-Fenton en condiciones de pH cercanas a la neutralidad.

Para desarrollar los objetivos generales se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Eliminación de los contaminantes emergentes (CEs) parabenos y MIT, mediante el proceso de oxidación avanzada foto-Fenton.
- Estudio de la aplicación de diferentes sustancias tipo húmicas derivadas del café y de los biorresiduos urbanos, como estrategia de aplicación de los procesos tipo Fenton en condiciones más suaves de pH y como modo de revalorización de estos residuos.
- Análisis de la actividad de las STH como ligandos del hierro, comprobando su eficacia al aplicarlas en proceso foto-Fenton sobre una mezcla de CEs, así como los posibles efectos cruzados entre los contaminantes objetivo.
- Estudio de la interacción de diferentes contaminantes presentes en una mezcla sobre su degradación en un proceso tipo foto-Fenton.

Alineación de los objetivos del proyecto con los objetivos del desarrollo sostenible:

Los objetivos del proyecto se relacionan directa e indirectamente con una serie de Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas.

En primer lugar, se alinean directamente con objetivo “agua limpia y saneamiento” ya que el proyecto desarrolla una tecnología que permite mejorar la calidad del agua, reduciendo la contaminación, minimizando la liberación de productos químicos, reduciendo la proporción de aguas residuales no tratadas y aumentando su reutilización.

Por otro lado, contribuyen indirectamente al objetivo “hambre cero”, posibilitando una mayor producción de alimentos limpios. La tecnología que se propone es poco invasiva, con sustancias que no son nocivas, como pequeñas cantidades de sales de hierro, y por lo tanto podría también acondicionar aguas de riego aumentando la productividad agrícola y permitiendo mayor acceso a alimentos sanos a las personas.

Por medio del tratamiento del agua en cuestión se puede reducir significativamente el número de muertes y enfermedades causadas por productos químicos peligrosos y contaminación del agua, favoreciendo de esta forma al objetivo “buena salud y bienestar”.

Los objetivos del proyecto también se relacionan con el objetivo “industrias, innovación e infraestructura”. Este promueve la modernización de la industria para que sea sostenible, con una mayor eficiencia en el uso de los recursos y una mayor adopción de tecnologías y procesos industriales limpios por medio del tratamiento de las aguas residuales ya sea para que no contaminen o para que incluso se reutilicen.

El objetivo “ciudades y comunidades sostenibles” busca que las ciudades y asentamientos humanos sean seguros y sostenibles por medio de la gestión adecuada del agua contaminada producto de la actividad humana. Este proyecto

permite el avance en tecnologías que pueden reducir el impacto ambiental adverso per cápita de las ciudades y así proteger el patrimonio natural.

Para mantener los medios de vida de las generaciones actuales y futuras es imprescindible garantizar patrones de producción sostenibles ya que los modelos de consumo y producción son las causas fundamentales de la contaminación. Al investigar tecnologías de tratamiento de agua como la de este proyecto se mejora la eficiencia de los recursos naturales, se reducen residuos y la contaminación, y se da una nueva economía circular al agua. Todo esto engloba el objetivo “consumo y producción responsables”.

Finalmente, la depuración del agua afecta al objetivo “vida submarina” ya que las aguas tratadas van vertidas a los ríos y si no están limpias pueden contaminar calces o acuíferos y afectar la calidad de los ecosistemas marinos. El propósito de este objetivo es lograr una gestión ambientalmente racional de los productos químicos reduciendo sustancialmente su liberación a los cuerpos de agua para protección de estos ecosistemas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

3.1.1 Contaminantes

Los contaminantes de alta pureza (>98%) utilizados como contaminantes objetivo 2-metil-4-isotiazolina-3-ona (MIT), metilparabeno (MP), etilparabeno (EP), propilparabeno (PP), isobutilparabeno (IP) y bencilparabeno (BP) (mostrados en la Figura 8) se obtuvieron de Sigma-Aldrich (Madrid, España).

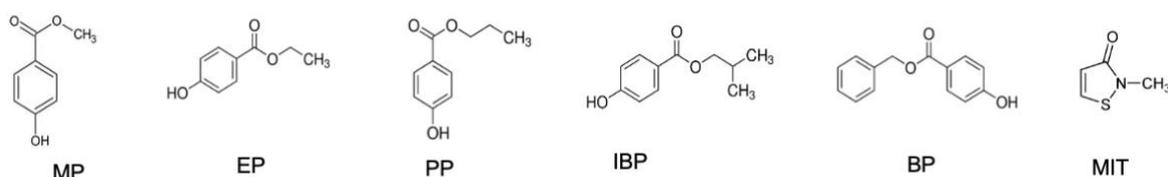


Figura 8: Estructuras de los contaminantes utilizados

3.1.2 Reactivos

Se utilizó peróxido de hidrógeno (33% p/v) suministrado por PanReac como oxidante, y cloruro de hierro (III) hexahidratado (>98%) de Scharlau como fuente de hierro, ambos necesarios para realizar el proceso Fenton. Para detener las reacciones antes de su análisis, las muestras se diluyeron con metanol (99,9%), suministrado por PanReac (Barcelona, España). Para controlar el pH de las disoluciones se utilizaron soluciones de hidróxido de sodio preparadas a partir del producto puro (>98%) suministrado por PanReac y soluciones diluidas de ácido sulfúrico preparadas a partir del producto concentrado (96%), también de PanReac. Como agente complejante se utilizaron sustancias de tipo húmico extraídas de residuos de café siguiendo el procedimiento descrito anteriormente [19]. Todas las soluciones acuosas se prepararon con agua ultrapura, obtenida de un sistema Milli-Q™ de Millipore.

Los eluyentes para la cromatografía líquida fueron soluciones acuosas de ácido fórmico (99%) suministradas por PROLABO (Barcelona, España) y acetonitrilo (>99,9%) suministrado por Pan-Reac.

3.2 Condiciones de ensayo

La concentración inicial de los contaminantes fue de 5 mg/L cada uno, lo que supone 5 mg/L de MIT y 5 mg/L de cada parabeno estudiado (25 mg/L de parabenos). Todos los experimentos se llevaron a cabo en reactores cilíndricos Pyrex de 250 mL con agitación continua bajo la irradiación de un simulador solar (excepto el proceso Fenton, que debe realizarse en oscuridad). Las muestras se extrajeron a intervalos de tiempo predeterminados y se inactivaron con metanol como eliminador de radicales cuando se introdujeron en sus correspondientes viales para evitar que la reacción continuara en el futuro análisis en la UHPLC (cromatografía líquida de ultra alta resolución). Los viales tienen una capacidad de 2 mL, conteniendo 0,3 mL de metanol y 1,7 mL de muestra. Todos los experimentos se hicieron por duplicado y se añadieron las barras de error en las figuras.

3.2.1 Preparación de los contaminantes

Se debe preparar la disolución de parabenos un par de días antes de desarrollar los experimentos y hacer uso tanto de ultrasonidos como de temperatura para acelerar el proceso y garantizar una disolución homogénea. La MIT, por otro lado, tiene muy fácil disolución y se puede disolver el mismo día del experimento.

3.2.2 Fotólisis

Se realizaron fotólisis a pH 2,8 y a pH 5 tanto de los parabenos como de la MIT (por separado) para garantizar que ninguno de los contaminantes se degrada con la luz solar o en el caso contrario tomar en cuenta el efecto de dicha fotólisis en los resultados de la fotocatalisis. Para realizar este experimento se tomaron 250 mL de la disolución problema y se irradió luz solar por medio del simulador solar, sin adición de ningún reactivo. El experimento tuvo una duración de 1 hora, y las muestras se tomaron en el siguiente intervalo de tiempos: 0, 2, 5, 10, 15, 30, y 60 minutos.

3.2.3 Fenton

Se realizó una catálisis homogénea de los distintos contaminantes por separado, (la MIT y los parabenos) a pH 2,8 (óptimo) y pH 5. Una vez preparada la solución contaminante, se ajustó el pH a 2,8 y se añadió el hierro. Finalmente, cuando fue necesario, el pH se ajustó a 5 por medio de una disolución de NaOH 0,1 M para el experimento. El tiempo de reacción se inició una vez que se introdujo el oxidante en la solución. El experimento tuvo una duración de 1 hora. Las muestras se tomaron en el siguiente intervalo de tiempos: 0, 2, 5, 10, 15, 30, y 60 minutos.

3.2.4 Fotocatálisis homogénea

Una vez preparada la solución contaminante, se ajustó el pH a 3 y se añadió el hierro a una concentración de 5 mg/L. Después de añadir el hierro, el pH se ajustó cuidadosamente al pH del experimento. Finalmente, se introdujo en la solución la cantidad correspondiente de peróxido de hidrógeno calculada para producir la oxidación completa de los contaminantes y se inició la reacción. Otros experimentos se realizaron añadiendo la mitad de la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno.

El tiempo de reacción se inició una vez que se introdujo el oxidante en la solución y se encendió la luz del simulador, ya que el catalizador no produce ningún efecto sobre la muestra problema en ausencia de irradiación (como se pudo comprobar). Las muestras se extrajeron a intervalos de tiempo predeterminados y se inactivaron con metanol como captador de radicales al introducir las en sus correspondientes viales para evitar que la reacción continuara en futuros análisis en UHPLC.

3.2.5 Aplicación de complejantes de hierro en proceso foto-Fenton

Cuando se utilizó el complejante de hierro (STH), se añadió antes que el hierro a una concentración de 25 mg/L. Para facilitar la disolución de las STH se usó el equipo de ultrasonidos. Esta relación hierro/STH fue descrita previamente como adecuada para optimizar la complejación del hierro y minimizar los efectos producidos por la adición de materia orgánica extra [20]. El valor de pH 5, justo en el medio del valor óptimo (3)

y la neutralidad (7), ha sido determinado como óptimo para el uso de STH como agentes complejantes del hierro en procesos tipo Fenton [21]. Por ello, todos los ensayos se llevaron a cabo a pH 5 para poder compararlos.

3.3 Fuente de irradiación

Como fuente de irradiación se utilizó un simulador de luz solar Oriel Instruments (Newport, Estados Unidos) modelo 81160-1000. Este equipo tiene una potencia de 450 W. Consiste en una lámpara de xenón que produce un espectro similar al de la luz solar. Se utilizó un sistema de filtros para evitar que la irradiación por debajo de 300 nm produjera efectos en la muestra que no se producirían bajo la radiación solar real.

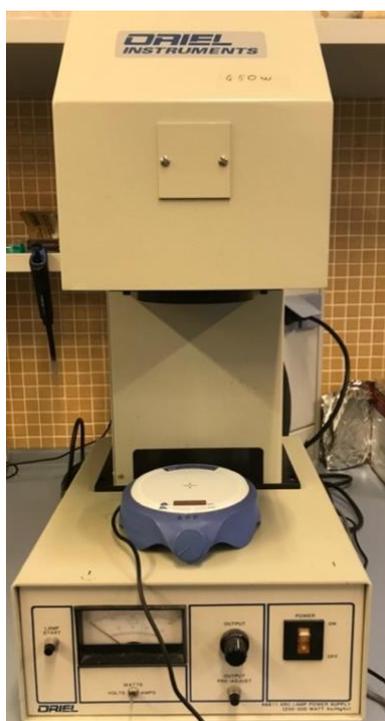


Figura 9: Simulador solar

3.4 Equipos y técnicas analíticas

3.4.1 Cromatógrafo líquido de ultra-alta resolución (UHPLC)

La concentración de contaminantes se controló mediante cromatografía líquida haciendo uso de patrones y por comparación de áreas. Se empleó un equipo Perkin Elmer (Madrid, España) modelo Flexar UHPLC FX-10, equipado con una columna de fase inversa C18. El UHPLC puede proporcionar un caudal de hasta 5 mL/min, contiene un inyector automático de alta velocidad para que las tasas de inyección sean más rápidas, y posee un horno para seleccionar la temperatura deseada. Está equipado con un detector de emisión de diodos y un autosampler.

Los eluyentes consistieron en ácido fórmico 10 mM y acetonitrilo puro grado UHPLC. La temperatura de la columna se ajustó a 35 °C y se empleó un flujo de 0,3 mL/min con distintos métodos para analizar los distintos contaminantes. Para analizar la MIT se trabajó en isocrático a una longitud de onda de detección de 274 nm, ya que es la longitud de máxima absorción de la MIT. Las condiciones establecidas del método se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2: Método de cromatografía líquida para la metilisotiazolinona (MIT)

Step	Step time (min)	Flow (mL/min)	% A	%B
0	4,0	0,3	10,0	90,0
1	3,0	0,3	10,0	90,0
Temperature (°C) OVEN		Wavelength (nm) UVDET		
35,0		274		

En el estudio de la concentración de los parabenos se trabajó con una longitud de onda de detección de 254 nm con las especificaciones de la Tabla 3.

Tabla 3: Método de cromatografía líquida para los parabenos

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		



Figura 10: UHPLC

3.4.2 Espectrofotometría de UV-visible

Para realizar las mediciones de absorbancia se empleó un espectrofotómetro Hitachi UH 5300 equipado con doble haz. Este es un instrumento analítico que emplea una lámpara de destello de xenón cuyo espectro de radiación es visible, UV y NIR. En todos los análisis se utilizaron cubetas de cuarzo.

Las lámparas de xenón se basan en la emisión de gas xenón a alta presión a través del cual fluye una corriente eléctrica. Esto produce una banda de radiación muy amplia que se asemeja mucho al espectro solar que llega a la superficie terrestre y es principalmente útil para simular la luz solar.

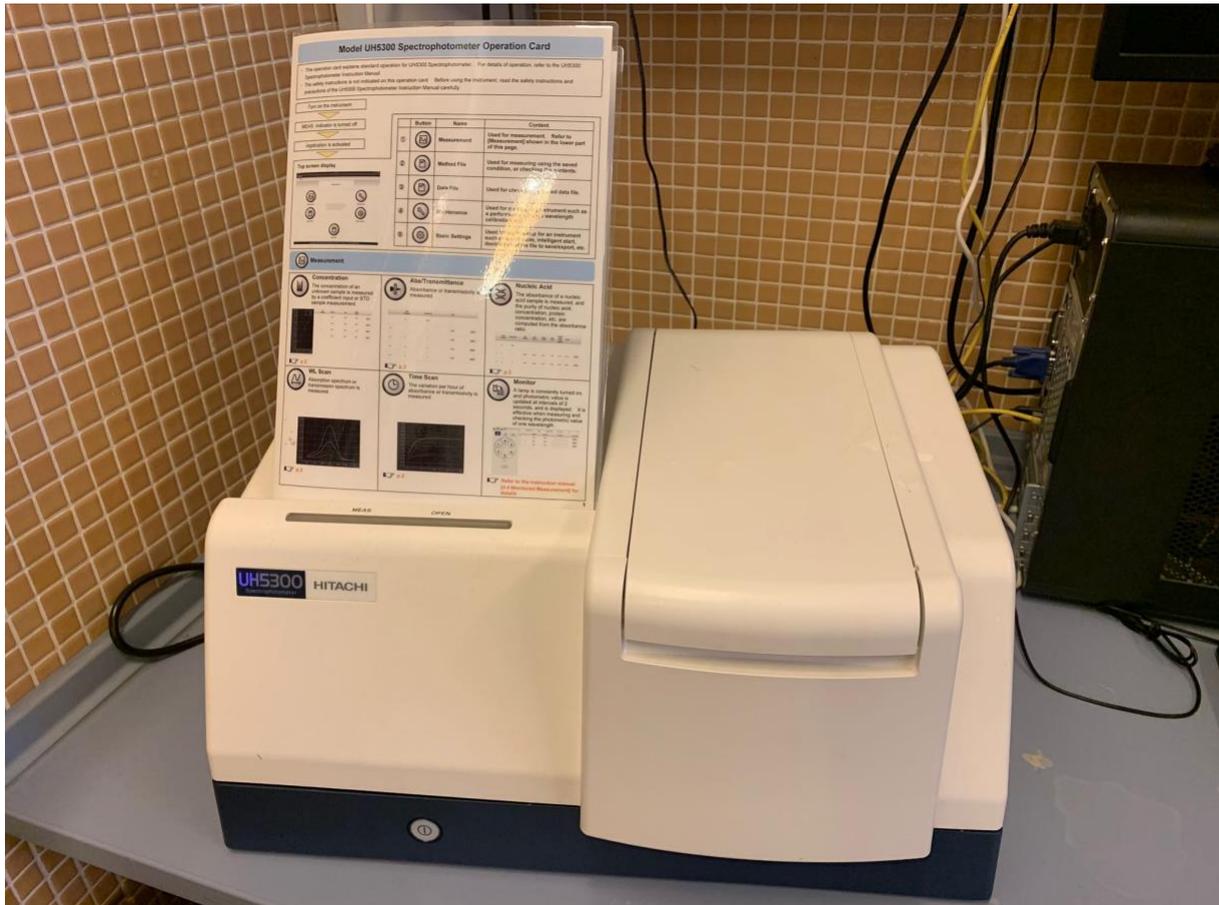


Figura 11: Espectrofotómetro

3.4.3 Método para la determinación del hierro en disolución

La determinación del hierro y del peróxido de hidrógeno se realizó mediante métodos colorimétricos. En el caso del análisis del hierro, se tomó una muestra de 4 mL y se añadió 1 mL de 1,10-fenantrolina y 1 mL de una solución tampón (250 g L^{-1} de acetato de amonio y 700 mL L^{-1} de ácido acético). Tras la adición de algunos cristales de ácido ascórbico se midió la absorbancia del hierro a 510 nm.

3.4.4 Método para la determinación del peróxido de hidrógeno en disolución

Para la determinación del peróxido de hidrógeno, se utilizó un volumen de muestra entre 1 y 8 mL (dependiendo de la concentración esperada), se añadieron 1030 microlitros de solución de metavanadato de amonio (metavanadato de amonio 0,06 M en ácido sulfúrico 0,36 M) y se llenó el matraz hasta un volumen de 10 mL con agua destilada. La absorbancia se midió a 450 nm.

3.4.5 Metodología JobPlot

Para determinar la formación de complejos MIT-hierro, se empleó la metodología de JobPlot. En este método, se realizan soluciones equimolares de los dos compuestos que forman el complejo. La concentración molar total de los compuestos que forman el complejo permanece constante, pero sus fracciones molares varían. La absorbancia, un parámetro medible que es proporcional a la formación del complejo, se traza frente a las fracciones molares de estos dos componentes. Se determina un punto especial a partir del gráfico y se calcula la estequiometría de unión a partir de la relación de fracciones molares en ese punto especial. Se realiza un barrido de cada solución para las longitudes de onda entre 220 y 500 nm. Una vez obtenidos los datos, se traza $Abs - Abs_{final} - X - Abs_0 - (1 - x)$ frente a la fracción molar. Para el método JobPlot se utilizó en el laboratorio el espectrofotómetro Hitachi UH 5300.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Degradación de los parabenos

3.1.1 Fotólisis

Antes de iniciar los experimentos de foto-Fenton, se llevaron a cabo varias pruebas de fotólisis en diferentes condiciones de pH para garantizar que los parabenos no fueran degradados por la luz solar (Figura 12). Para ello, se irradió luz UVA-Visible del simulador solar sobre el reactor que contenía los contaminantes sin añadir reactivos. Es importante hacer como controles, ensayos en presencia y ausencia de los factores básicos como los reactivos y la irradiación para determinar a qué se deben realmente los resultados y ver cómo influyen estos factores en la degradación de los contaminantes.

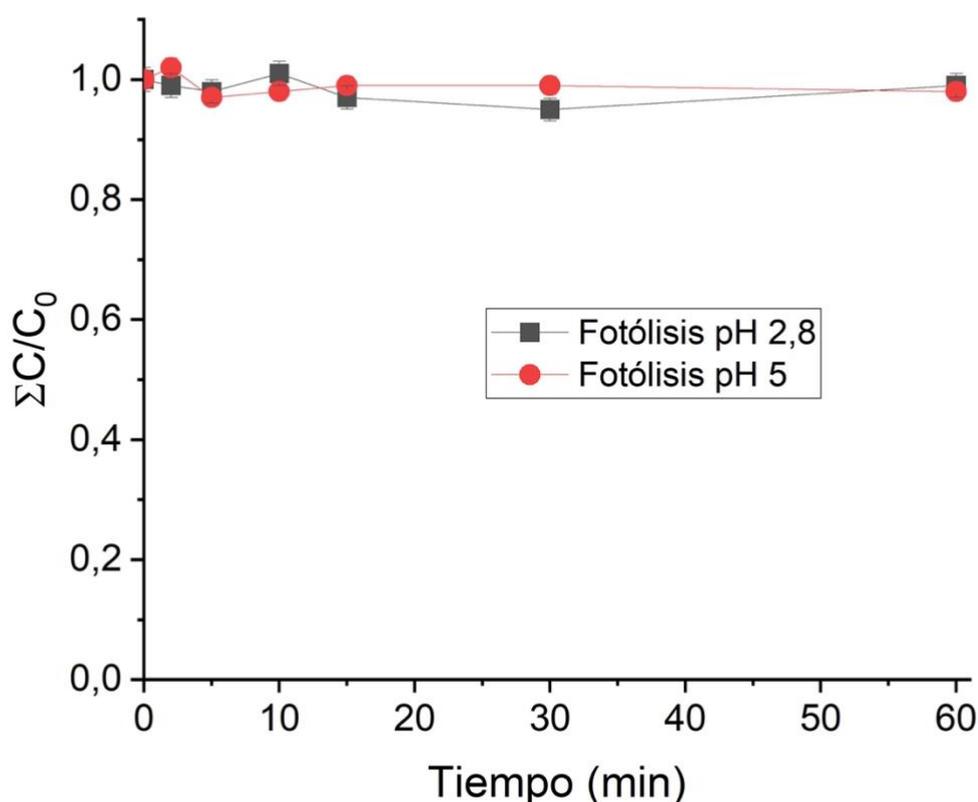


Figura 12: Degradación de parabenos por fotólisis a pH óptimo 2,8 y a pH 5

$[metilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[etilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[propilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[butilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[bencilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 26,8 \text{ mg}$

En este caso, ninguno de los compuestos se degradó en presencia únicamente de luz UVA-Visible, por lo que se puede determinar que los parabenos estudiados no sufren fotólisis en las condiciones ensayadas.

3.1.2 Ensayos Fenton y foto-Fenton

Se llevaron a cabo diferentes experimentos de degradación, tanto Fenton como foto-Fenton, utilizando 5 mg/L de sales de Fe(III) como catalizador a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y peróxido de hidrógeno en cantidad estequiométrica para asegurar la oxidación completa de la materia orgánica.

Los procesos Fenton o foto-Fenton pueden llevarse a cabo empleando sales ferrosas o férricas, ya que estos procesos implican la oxidación y reducción cíclica de las sales de hierro. Sin embargo, el paso cinéticamente limitante es la reducción del Fe(III) para formar Fe(II) que cierra el ciclo redox. El empleo de sales de Fe(III) garantiza que haya un proceso catalítico y no solo una reacción entre el hierro (II) y el peróxido de hidrógeno. Este hecho es más importante cuando se trabaja con valores de pH diferentes al óptimo.

Para obtener un comportamiento de referencia de los contaminantes, se realizaron experimentos en las condiciones óptimas de pH, 2,8. La Figura 13 muestra la degradación de la mezcla de parabenos expresada como la suma de todos ellos. Como se puede observar, todos los parabenos presentes en la solución sufrieron una degradación muy rápida mediante el proceso foto-Fenton, ya que todos se degradaron completamente en menos de 10 min. En el experimento Fenton, la ausencia de luz impide la fotorreducción del hierro (III), siendo el paso reductor térmico el responsable de la reducción del hierro, que es más lento que el impulsado por la luz. Este hecho hace que el proceso se frene, por lo que la oxidación de los compuestos se hizo más lenta, siendo necesarios 30 min para eliminar todos los parabenos.

Tomando en cuenta estos resultados, se observó cómo para degradar los parabenos efectivamente, se requiere el efecto sinérgico de la luz y de los reactivos Fenton, ya que, aunque la irradiación por sí sola no alteró la concentración de los parabenos,

cuando se añade irradiación a los reactivos Fenton, la degradación es mucho más rápida, reduciéndose el tiempo de degradación de 30 a 10 minutos.

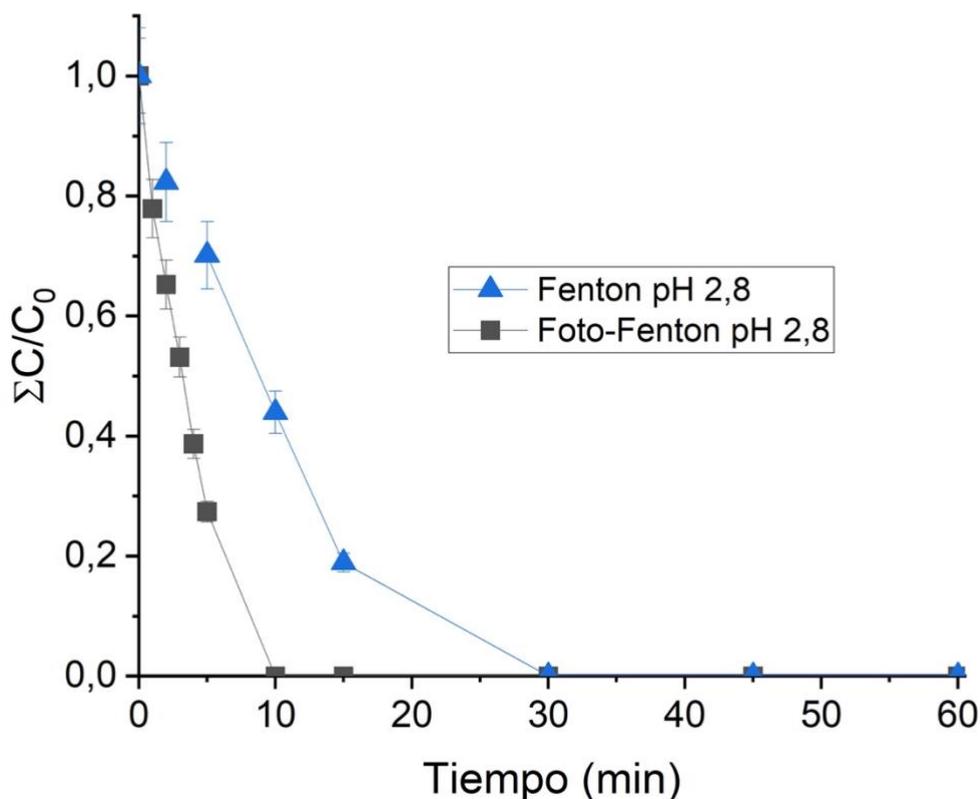


Figura 13: Degradación de parabenos por procesos Fenton y foto-Fenton a pH óptimo 2,8

$[metilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[etilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[propilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[butilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[bencilparabeno] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 26,8 \text{ mg}$.

La tabla 4 muestra los valores de las constantes cinéticas de pseudoprimer orden de los parabenos estudiados, tanto en el experimento Fenton en oscuridad como en el foto-Fenton. Como se puede observar, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por tanto tiene una constante cinética mayor ($k = 0,311 \text{ min}^{-1}$ en el proceso foto-Fenton y $k = 0,230 \text{ min}^{-1}$ en oscuridad). Por otro lado, el metilparabeno es el compuesto que más tarda en degradarse ($k = 0,223 \text{ min}^{-1}$ en el proceso foto-Fenton y $k = 0,134 \text{ min}^{-1}$ en la oscuridad), apreciándose una tendencia general de cinética más alta cuanto más grande es el parabeno.

Este comportamiento era de esperar ya que la reactividad del anillo aromático del bencilo con el radical hidroxilo es mayor en comparación con los hidrocarburos

saturados. Sin embargo, la presencia del anillo aromático en la estructura del compuesto hace que las diferencias entre todos los contaminantes no sean demasiado elevadas. Si la atención se centra en las diferencias entre las constantes cinéticas del Fenton y del foto-Fenton, se observa un aumento de alrededor del 25-30% en las reacciones realizadas en presencia de luz. Se comprueba de nuevo que la luz acelera el paso reductor y, en consecuencia, todo el proceso.

Tabla 4: Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de los parabenos por procesos de degradación Fenton y foto-Fenton a pH óptimo expresadas en min^{-1} .

Compuesto	Fenton a pH 2,8	Foto-Fenton a pH 2,8
Metilparabeno	0,134	0,223
Etilparabeno	0,177	0,236
Propilparabeno	0,181	0,237
Isobutilparabeno	0,165	0,238
Benzilparabeno	0,230	0,311

Tras realizar el experimento anterior en las condiciones definidas como óptimas, se probaron otras condiciones, trabajando a pH más cercanos a la neutralidad para ver cómo influye el pH en la degradación de los contaminantes presentes.

Para determinar la velocidad de degradación de cinco parabenos, se realizaron experimentos con cada parabeno por separado a pH 5, a medio camino entre 3 (óptimo) y 7 (neutro). En estas condiciones, el proceso Fenton no tuvo ningún efecto sobre los parabenos. Aplicando el proceso foto-Fenton, no se eliminó ninguno de los parabenos tras 120 min de tratamiento realizado en las mismas condiciones que los experimentos realizados a pH 2,8: 5 mg/L de cada parabeno y cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno. Este resultado era de esperar ya que, a este pH inicial, la formación de compuestos no solubles de hierro (III) puede ser importante en la reducción de la cantidad de hierro activo soluble para actuar como catalizador del proceso. En la Figura 14 se muestra la degradación a pH 5 de la mezcla de parabenos expresada como la suma de todos ellos.

La reactividad de los diferentes parabenos frente a las especies reactivas formadas durante el proceso se mantuvo invariable, siendo el bencilparabeno el parabeno más fácil de degradar y el metilparabeno, el más resistente.

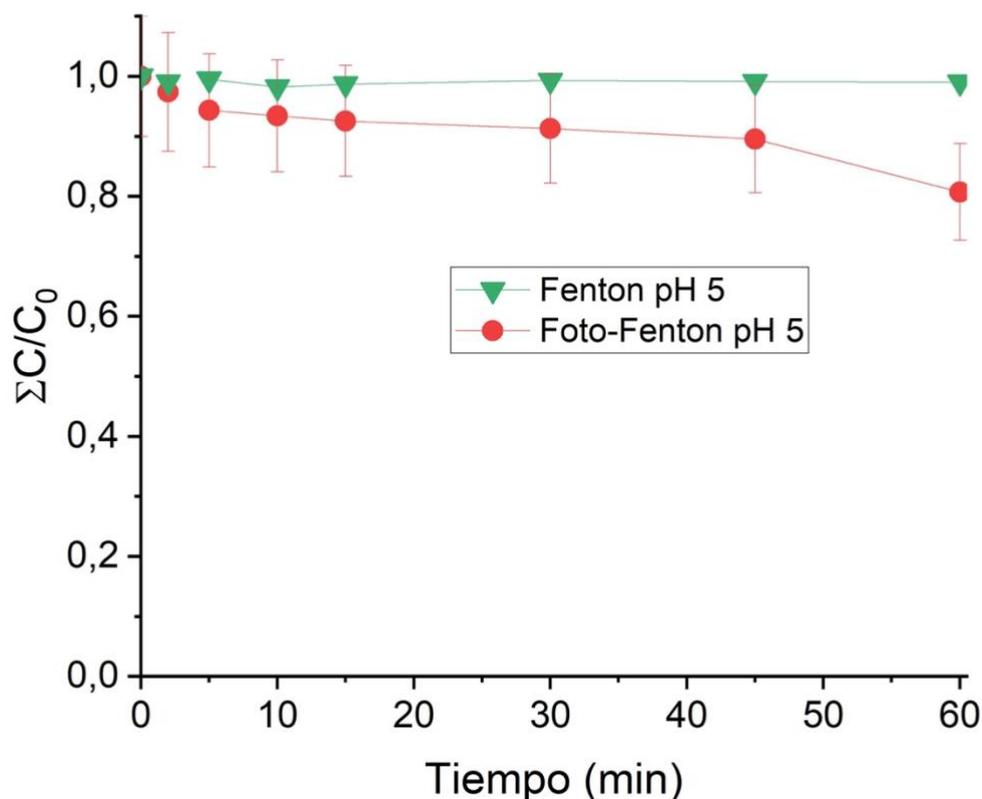


Figura 14: Degradación de parabenos por procesos Fenton y foto-Fenton a pH 5

[metilparabeno] = 5 mg·L⁻¹, [etilparabeno] = 5 mg·L⁻¹, [propilparabeno] = 5 mg·L⁻¹, [butilparabeno] = 5 mg·L⁻¹, [bencilparabeno] = 5 mg·L⁻¹, [H₂O₂] = 26,8 mg.

Como se muestra en la Tabla 5, si se comparan las constantes cinéticas de pseudo primer orden entre los procesos foto-Fenton a pH 2,8 y pH 5, se observa una disminución de aproximadamente dos órdenes de magnitud. Este hecho indica claramente un notable cambio en la cantidad de hierro disponible para actuar como catalizador.

Tabla 5: Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de los parabenos por procesos de degradación foto-Fenton a pH 2,8 y a pH 5 expresadas en min⁻¹.

Compuesto	Foto-Fenton a pH 2,8	Foto-Fenton a pH 5
Metilparabeno	0,223	0,0025
Etilparabeno	0,236	0,0023
Propilparabeno	0,237	0,0026
Isobutilparabeno	0,238	0,0024
Benzilparabeno	0,311	0,0038

3.1.3 Aplicación de complejantes de hierro

Como se comentó en la sección de introducción, la presencia de complejantes orgánicos del hierro puede ampliar el rango de pH de trabajo desde condiciones ácidas hasta valores más cercanos a la neutralidad. Para mejorar la eficiencia del proceso a pH 5, se añadió a la solución un agente complejante natural: sustancias de tipo húmico (STH) aisladas de residuos de café a una concentración de 25 mg/L, manteniendo las condiciones iniciales de concentración de contaminantes y reactivos.

En este caso, el efecto positivo atribuido a la presencia de las STH actuando como agentes complejantes dio lugar a que los parabenos tuvieran valores cinéticos de degradación cuatro veces superiores como se muestra en la Figura 15, y tras 2 h de tratamiento, todos los parabenos presentes en la solución se degradaron por completo.

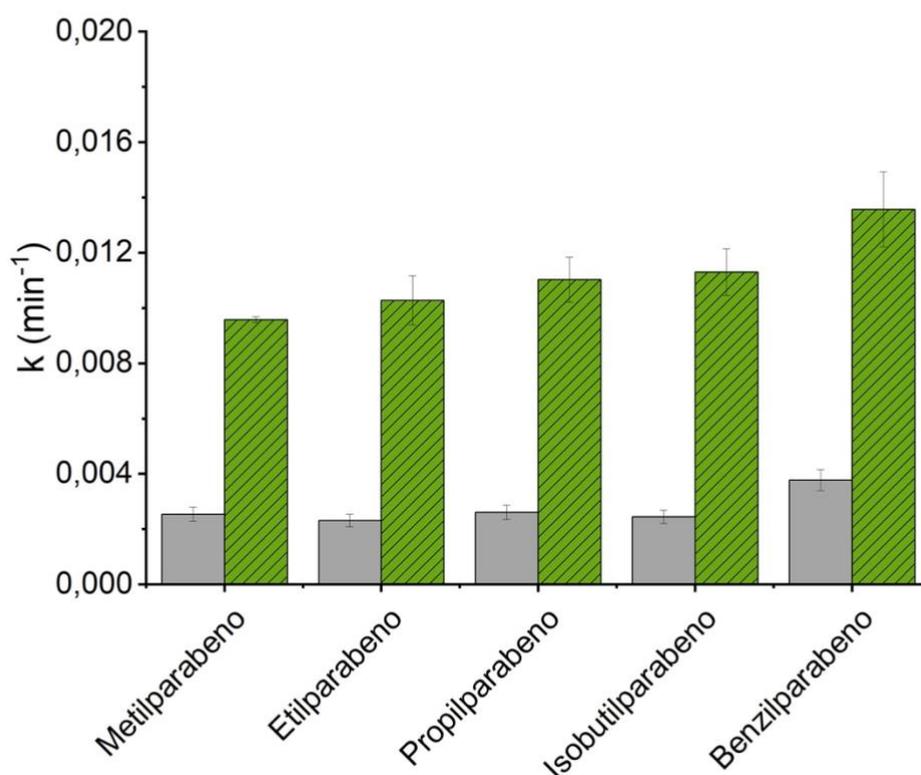


Figura 15: Cinética de degradación de diferentes parabenos a pH 5 por el proceso foto-Fenton (gris) y por el proceso foto-Fenton en presencia de STH (verde con rayas).

Se observó este efecto positivo también a través del porcentaje de degradación de los parabenos a diferentes tiempos. Por ejemplo, durante los primeros 60 min, se degradó aproximadamente el 20% sin la adición de STH, mientras que con la adición de STH se degradó aproximadamente el 50%, por lo que se observa una clara diferencia al utilizar STH o no utilizarlas. Por otro lado, tras 2 h de reacción aplicando el tratamiento foto-Fenton sin ningún tipo de sustancia húmica, se alcanzó un porcentaje de degradación del 50%, mientras que con el uso de STH se eliminaron todos los parabenos. Esto demuestra que el uso de STH a pH 5 mejora el proceso, lo cual tiene sentido, ya que, a estos pH, las sales de hierro no son estables en solución y tienden a precipitar en forma de óxidos e hidróxidos. Las STH pueden formar complejos estables con el hierro, por lo que permanecen estables en solución y, por tanto, activos.

En la Tabla 6 se pueden observar los valores de cada una de las constantes cinéticas para el experimento foto-Fenton a pH 5 con y sin STH. Como se observa, el bencilparabeno es el compuesto que se elimina más rápidamente y por tanto tiene una constante cinética más alta ($k = 0,0167 \text{ min}^{-1}$ en presencia de STH y $0,0038 \text{ min}^{-1}$ sin ellos). Esta tabla muestra la tendencia de una cinética más baja cuando la cadena alifática es más pequeña, y el bencilparabeno siempre tiene una degradación más rápida independientemente de las condiciones experimentales. A pH 5, en ausencia de STH, las constantes cinéticas son muy pequeñas, y esta tendencia no se ve tan claramente; sin embargo, el bencilparabeno sigue siendo más reactivo.

Tabla 6: Constantes cinéticas de pseudo-primer orden de los parabenos por procesos de degradación foto-Fenton a pH 5 en presencia y ausencia de STH expresadas en min^{-1} .

Compuesto	Foto-Fenton a pH 5	Foto-Fenton a pH 5 con STH
Metilparabeno	0,0025	0,0095
Etilparabeno	0,0023	0,0109
Propilparabeno	0,0026	0,0116
Isobutilparabeno	0,0024	0,0119
Benzilparabeno	0,0038	0,0167

3.1.4 Toxicidad de los parabenos

Una vez comprobada la reactividad de los diferentes parabenos estudiados, se consideró oportuno analizar si sus reactividades están relacionadas con sus toxicidades. Hay que tener en cuenta que el mayor problema que tienen estos compuestos es su toxicidad. Para ello, se consultó el programa gratuito de test de la Agencia de Protección Ambiental (EPA). Se puede observar que los parabenos de cadena más corta son los menos tóxicos en todos los casos, siendo el metilparabeno el menos tóxico, y el bencilparabeno el más tóxico, basándose en estudios de CL50 en *Fathead minnow* y *Daphnia magna*, factor de bioconcentración y pruebas de toxicidad del desarrollo. Hay que tener en cuenta que LC50 significa "concentración letal 50", que se refiere a la concentración que provoca la muerte del 50% del grupo de animales ensayados. Con respecto a estas pruebas de toxicidad típicas, esta es la tendencia, con pocas excepciones. Estos datos de toxicidad están relacionados con nuestros resultados de degradación, ya que la reactividad es mayor para el bencilparabeno y, por tanto, el más peligroso es el que se degrada más rápidamente. Para más información sobre los valores absolutos y los tipos de pruebas, véase la tabla 7.

Tabla 7: Datos de toxicidad de los parabenos extraídos de las pruebas de la Agencia de Protección Ambiental (EPA).

Parámetro	Método	MP	EP	PP	IBP	BP
Fathead	Consenso	39,1	28,36	12,53	5,77	2,65
minnow LC50 (96 h) mg/L	Agrupación jerárquica	35,24	27,31	14,80	9,09	2,84
	Modelo único	49,56	29,61	13,56	10,48	3,15
Daphnia magna	Consenso	9,98	12,83	15,70	6,04	3,07
LC50 (48 h) mg/L	Agrupación jerárquica	7,10	7,23	39,86	7,83	1,96
	Modelo único	5,88	14,11	5,43	2,73	1,84
Factor de bioconcentración	Consenso	3,13	5,73	6,65	12,57	15,89
	Agrupación jerárquica	3,74	8,11	11,84	24,72	20,69
	Modelo único	3,74	8,11	10,17	18,42	35,73
Toxicidad del desarrollo	Consenso	0,57	0,73	0,89	0,71	0,7
	Agrupación jerárquica	0,66	0,8	0,91	0,67	0,71
	Modelo único	0,71	0,74	0,76	0,79	0,7

3.2 Degradación de la metilisotiazolinona

3.2.1 Toxicidad de la MIT

Como se ha comentado en la introducción, debido a los problemas de toxicidad de los parabenos, en muchos casos están siendo sustituidos por la metilisotiazolinona en los productos comerciales. Antes de comenzar con los estudios de degradación de la metilisotiazolinona, hay que considerar también su toxicidad, ya que es el principal sustituto de los parabenos. En los mismos ensayos de toxicidad se observó que la MIT es unas 10 veces menos tóxica que el metilparabeno y unas 100 veces menos tóxica que el bencilparabeno, según los estudios de LC50 en *Fathead minnow* y *Daphnia magna* extraídos de las pruebas de toxicidad de la EPA. Así pues, parece que esta sustitución en el mercado tiene cierta lógica desde el punto de vista medioambiental. Sus datos de toxicidad se proporcionan en la Tabla 8. Sin embargo, queda por ver cómo se degrada este producto en presencia de radicales hidroxilo cuando se aplica un tratamiento similar.

Tabla 8: Datos de toxicidad del MIT extraídos de la prueba de la Agencia de Protección Ambiental (EPA).

Parámetro	Método	Metilistiazolinona
Fathead minnow LC50 (96 h) mg/L	Consenso	168,44
	Agrupación jerárquica	268,62
	Modelo único	367,75
Daphnia magna LC50 (48 h) mg/L	Consenso	49,21
	Agrupación jerárquica	15,74
	Modelo único	153,86
Factor de bioconcentración	Consenso	1,45
	Agrupación jerárquica	0,60
	Modelo único	0,60
Toxicidad del desarrollo	Consenso	0,80
	Agrupación jerárquica	0,81
	Modelo único	0,93

3.2.2 Fotólisis

Las mismas condiciones experimentales que se vieron antes con los parabenos se repitieron con la MIT. Para ello se realizaron los blancos, iniciando por la fotólisis en ausencia de reactivos Fenton para tomar en cuenta su efecto en la degradación del nuevo contaminante.

Como se puede ver en la Figura 16, se comprobó que la fotólisis no tiene ningún efecto a pH 2,8 ni a pH 5, al igual que ocurrió con los parabenos. Con lo que comprobamos que este compuesto no es fotodegradable sin ayuda de catalizadores.

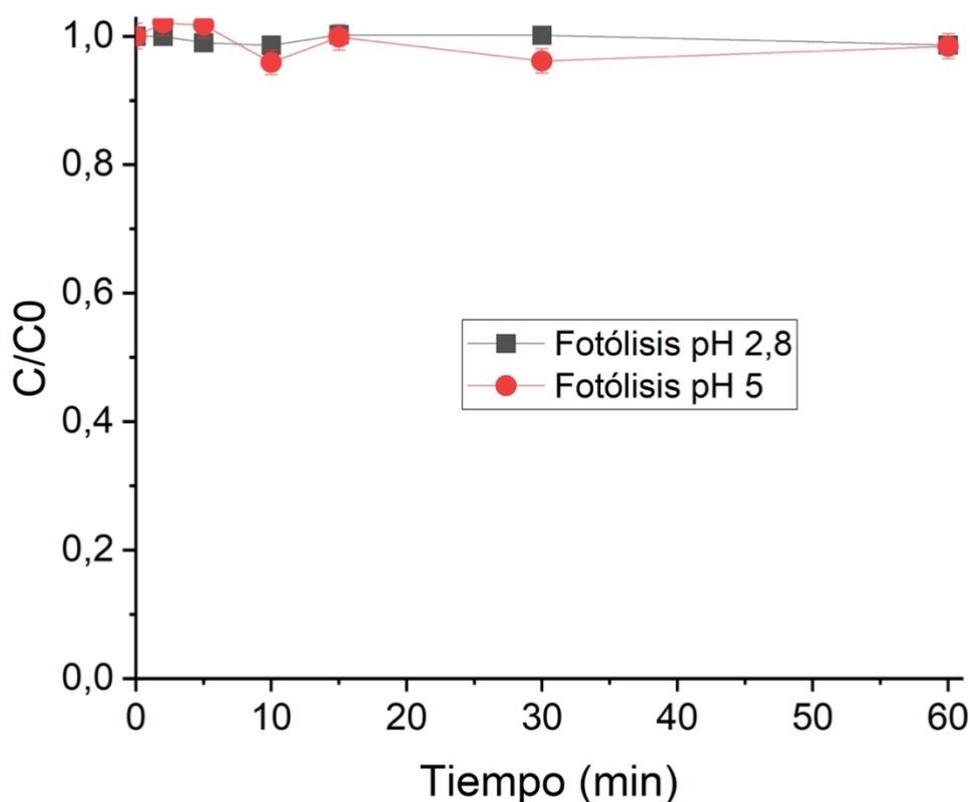


Figura 16: Degradación de parabenos por fotólisis a pH óptimo 2,8 y a pH 5

$[Fe(III)] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (estequiométrico), $[MIT] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.2.3 Ensayos Fenton y foto-Fenton

A continuación, se estudiaron los procesos foto-Fenton y Fenton en oscuridad a un pH óptimo para ver la influencia de la luz en la degradación del MIT en el proceso Fenton y foto-Fenton. A un pH de 2,8, la MIT se degradó en aproximadamente 15 minutos utilizando una cantidad estequiométrica de oxidante mediante el proceso foto-Fenton. Tanto el proceso fotolítico representado en la Figura 16 como el de Fenton dieron degradaciones insignificantes. Esto indica que la presencia de la irradiación y de los reactivos de Fenton por separado son condiciones necesarias,

pero no suficientes para la degradación efectiva del MIT a pH 2,8. El efecto sinérgico de ambos factores es necesario para descontaminar el agua de metilisotiazolinona (Figura 17).

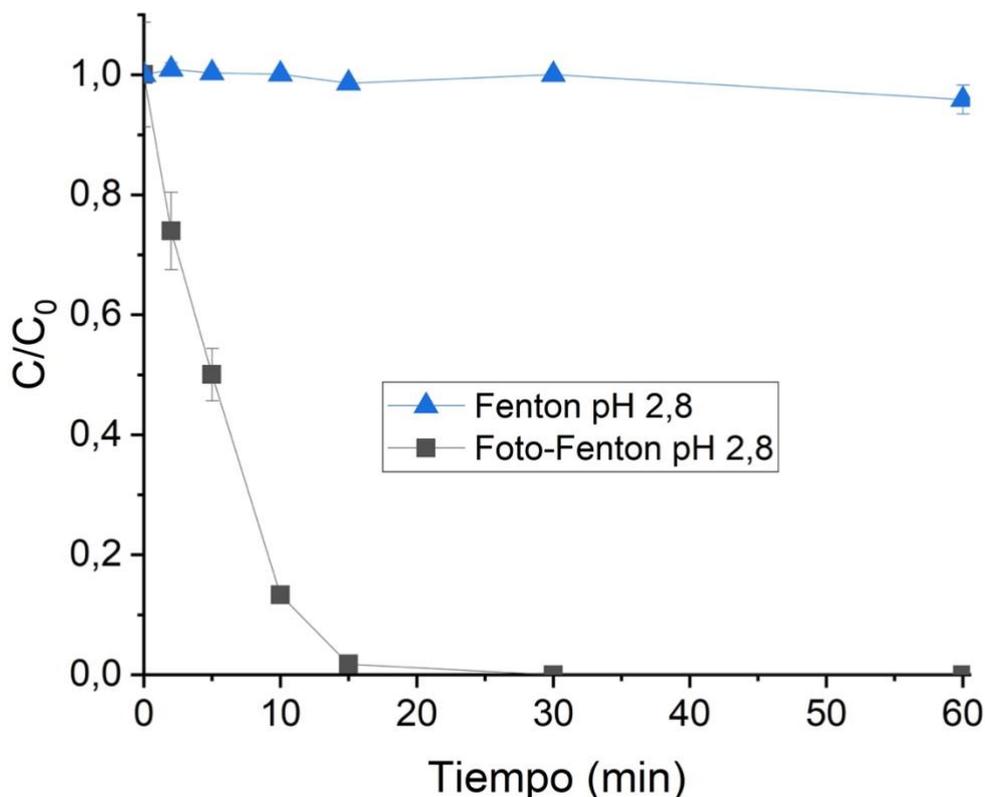


Figura 17: Degradación del MIT por procesos Fenton y foto-Fenton a pH 2,8

$[Fe(III)] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (estequiométrico), $[MIT] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Cuando se repitieron los experimentos a pH 5, los porcentajes de degradación de MIT en el tratamiento foto-Fenton disminuyeron significativamente, como había ocurrido anteriormente para los parabenos. Como se puede observar en la Figura 18, el proceso Fenton a pH 5 es nulo, y con el proceso foto-Fenton no se consiguió degradar por completo la MIT en el tiempo de ensayo. Este efecto se observó al comparar las constantes cinéticas de pseudo-primer orden para la degradación del MIT: foto-Fenton a pH 2,8 ($k = 0,201 \text{ min}^{-1}$) y a pH 5 ($k = 0,009 \text{ min}^{-1}$), mientras que las constantes del proceso Fenton son prácticamente nulas.

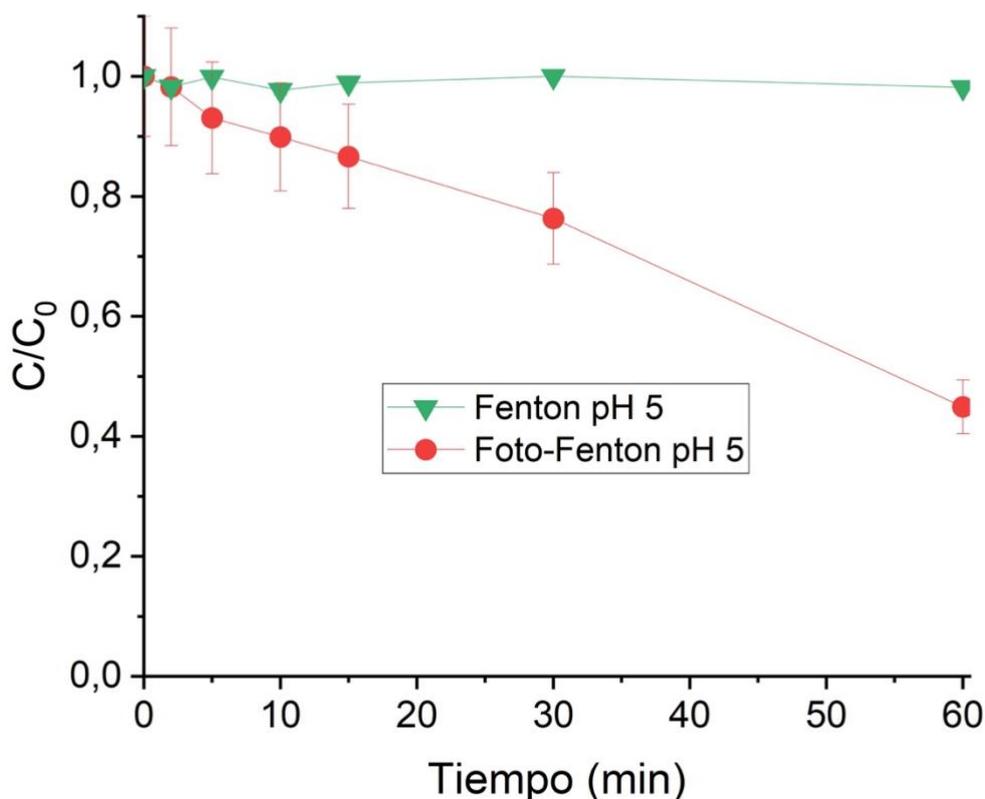


Figura 18: Degradación del MIT por procesos Fenton y foto-Fenton a pH 5

$[Fe(III)] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (estequiométrico), $[MIT] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.2.4 Aplicación de complejantes de hierro

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado para la degradación de parabenos, se añadieron STH extraídas de residuos de café a la solución (25 mg/L) con el fin de mejorar la eficiencia del proceso mediante la complejación del hierro en solución para formar especies fotocatalíticas activas. En este caso, no se observó ninguna mejora del proceso, a diferencia de lo que ocurrió al añadir las mismas STH a los parabenos, cuya cinética se cuadruplicó.

Dado que con las STH derivadas del café, no se observó ninguna mejora, se repitió el experimento en las mismas condiciones (25 mg/L) utilizando unas STH diferentes, obtenidas de biorresiduos urbanos suministradas por la planta de tratamiento de residuos ACEA Pinerolese (Pinerolo, Italia): STH CVT230 [56], pero el efecto también fue negativo. Como se muestra en la Figura 19, la degradación de la MIT fue

insignificante en presencia de las STH de ambos tipos, por lo que su uso se descartó por completo. Por otro lado, se observó que en ninguno de los casos se consumió completamente el peróxido de hidrógeno. Esto indica que el hierro no está siendo complejado eficazmente por las STH, ya que en ausencia de hierro disuelto a pH 5, el ciclo redox por el que continúa la reacción y se consume el peróxido de hidrógeno no se desarrolla correctamente.

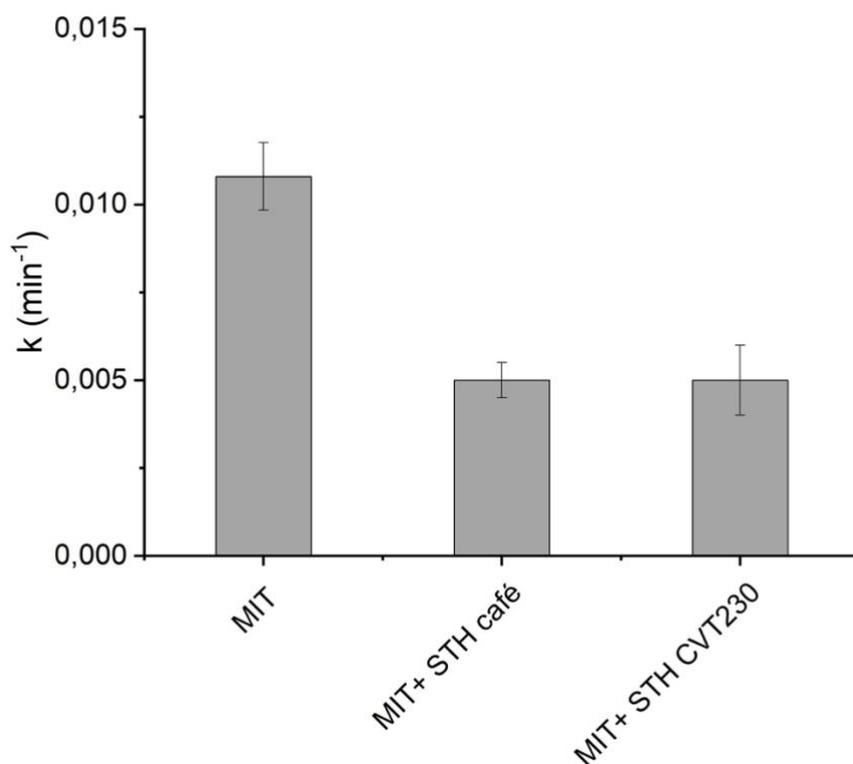


Figura 19: Efecto de diferentes STH en la cinética de degradación del MIT a pH 5

$[Fe(III)] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (estequiométrico), $[MIT] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[STH \text{ Café}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

$[STH \text{ CVT230}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dado que las sustancias tipo húmicas, que son agentes complejantes de fuerza media, no pudieron complejar el hierro como en el caso de los parabenos, se empleó un agente complejante muy fuerte utilizado en trabajos anteriores [69]. Este agente se llama catecol, un compuesto fenólico que es capaz de formar complejos de hierro

(III) activos y estables a un pH de trabajo de 5. El compuesto funcional orgánico catecol presenta una alta capacidad de unión con el Fe (III) ($\text{Log } K_1 = 20,01$) [70].

La presencia de catecol (25 mg/L) produjo un aumento en el proceso de degradación con constantes cinéticas de pseudo-primer orden tres veces mayores que en su ausencia, mientras que el peróxido de hidrógeno se consumió casi por completo. Este consumo de peróxido de hidrógeno es un ejemplo de cómo la formación del complejo activo entre el hierro y el catecol permite terminar el ciclo redox y continuar la reacción.

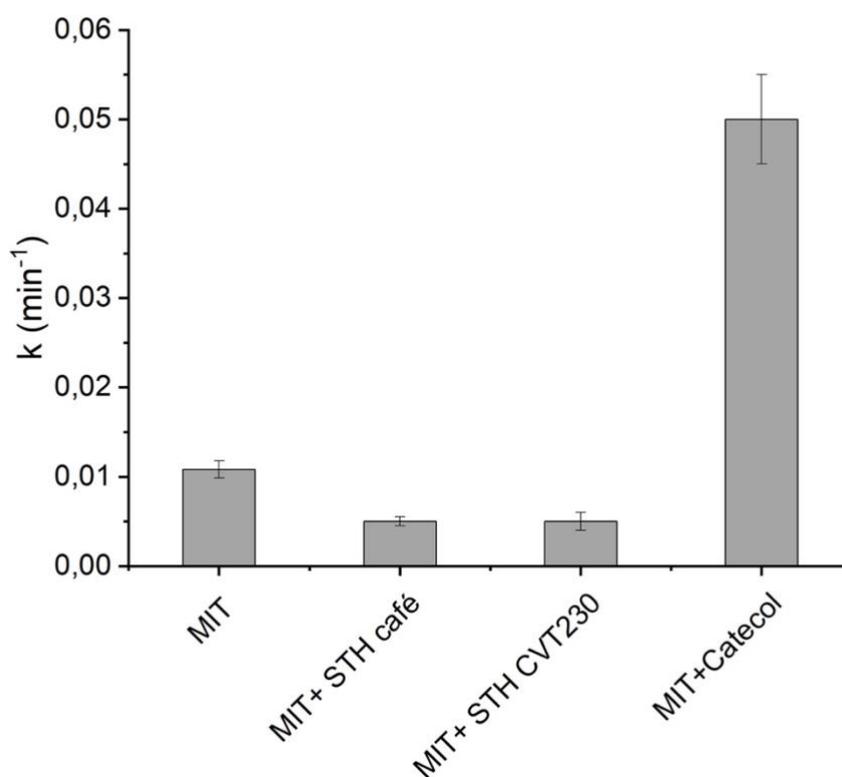


Figura 20: Efecto de diferentes agentes complejantes en la cinética de degradación del MIT a pH 5

$[\text{Fe (III)}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (estequiométrico), $[\text{MIT}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{STH Café}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{STH CVT230}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Catecol}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3 Degradación de parabenos con MIT

Dado que la degradación de la MIT en las mismas condiciones que los parabenos fue insignificante, se estudió el posible efecto inhibitor de la MIT añadiendo este

compuesto a la mezcla de parabenos. Todos los experimentos se llevaron a cabo a pH 5 mediante foto-Fenton, y las STH utilizadas fueron las extraídas de los residuos de café, ya que son las que se utilizaron anteriormente con los parabenos.

Como se muestra en la Figura 21, el uso de STH beneficia el proceso, aumentando su cinética de forma significativa debido a la formación de complejos con el hierro. Por otro lado, la presencia de metilisotiazolinona en la degradación de parabenos provoca un efecto inhibitor del proceso foto-Fenton, disminuyendo la cinética respecto al proceso en ausencia de MIT. Este efecto negativo puede atribuirse a la formación de un complejo no activo de Fe-MIT que detiene el proceso.

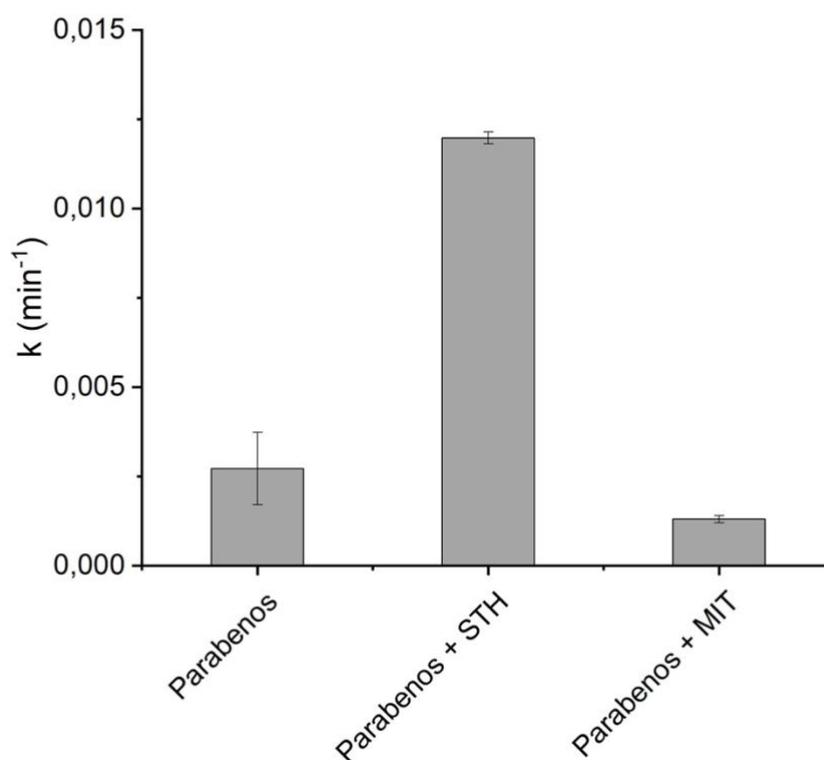


Figura 21: Efecto de inhibición de la MIT frente al efecto de las STH en la cinética de degradación de los parabenos

$[Parabenos] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada uno, $[Fe(III)] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 31,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (estequiométrico), $[MIT] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $[STH \text{ Café}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Para comprobar estos resultados, se evaluó el efecto competitivo del uso de STH (que favorece el proceso) y MIT (que inhibe el proceso). Como se observa en la última barra de la Figura 22, el efecto de las STH no es suficiente para degradar los parabenos, ya que la MIT sigue inhibiendo dicha degradación. Parece que el papel de la MIT como agente complejante del hierro es crucial a este valor de pH. Mientras que a pH 2,8 esta posible interacción no es importante y la formación del aquacomplejo activo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ no se ve muy afectada, a pH 5 la especiación del hierro en los catalizadores activos o inactivos podría explicar el comportamiento observado. Solo la presencia de un agente complejante fuerte como el catecol puede competir con la MIT en la formación de complejos activos y el proceso puede degradar los contaminantes de forma eficiente. Sin embargo, el uso de STH no puede competir con la MIT en la formación de complejos y el proceso es completamente ineficaz.

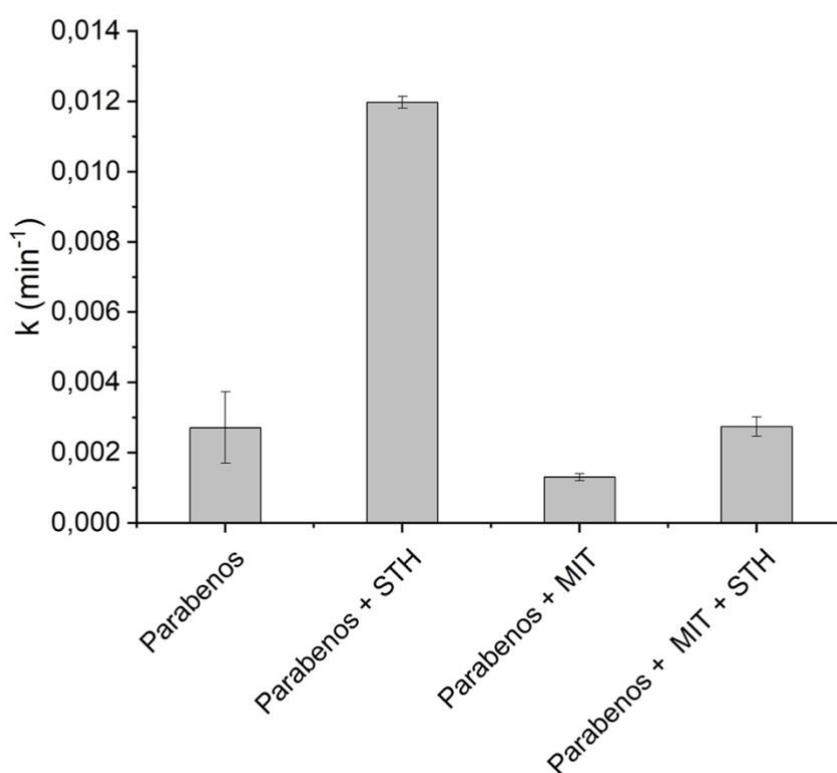


Figura 22: Efecto de la MIT en la cinética de degradación de los parabenos, en presencia y ausencia de STH

$[\text{Parabenos}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada uno, $[\text{Fe}(\text{III})] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 31,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (estequiométrico), $[\text{MIT}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{STH Café}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.4 Pruebas de la formación de complejos Fe-MIT

Dado que la especiación del hierro en solución adquiere mayor relevancia a estos valores de pH superiores al óptimo, un posible complejo no activo entre la MIT y el hierro podría explicar el efecto inhibitor observado cuando la MIT está presente. Para tratar los aspectos mecanísticos implicados en estos diferentes comportamientos con diferentes agentes complejantes, se realizaron más experimentos que se explican en profundidad en la siguiente sección.

3.4.1 Consumo de peróxido de hidrógeno

El efecto negativo de la MIT no solo se observó en la degradación de los parabenos, sino también en el consumo de peróxido de hidrógeno, traduciéndose en un bajo consumo de peróxido, como señal de que el ciclo redox no estaba cerrado, y la reacción no podía continuar. Así que se repitieron los experimentos midiendo el peróxido que se consumía en cada momento por el método espectrofotométrico y si había una relación. Otra posibilidad sería comprobar la formación del complejo mediante una técnica del tipo *JobPlot*.

Tras estudiar el efecto de la MIT en el consumo de peróxido de hidrógeno, se observó una correlación entre el porcentaje de eliminación de contaminantes y el consumo de peróxido de hidrógeno (Figura 23). La reacción indicó que el hierro (II) es capaz de descomponer el peróxido, dando lugar a hierro (III) y a radicales. El hierro (III) debe volver a ser hierro (II) mediante el proceso de foto-reducción en el que interviene el complejo. Si el complejo no está activo, el hierro (III) no se convierte en hierro (II) y no descompone el peróxido. Si la tasa de descomposición del peróxido es baja, el ciclo redox no se completa.

Por ejemplo, la presencia de STH como complejante del hierro aumentó fuertemente la degradación de los parabenos del 50% al 100% de degradación después de dos horas de reacción. De forma similar, el consumo de peróxido de hidrógeno aumentó del 23% al 40% de la cantidad estequiométrica. Cuando la MIT estaba presente, se observó su efecto inhibitor en ambos parámetros, la degradación y el consumo de peróxido de hidrógeno. En el caso de los parabenos + MIT, la degradación solo

alcanzó alrededor del 20% y el consumo de peróxido de hidrógeno fue cercano al 20%.

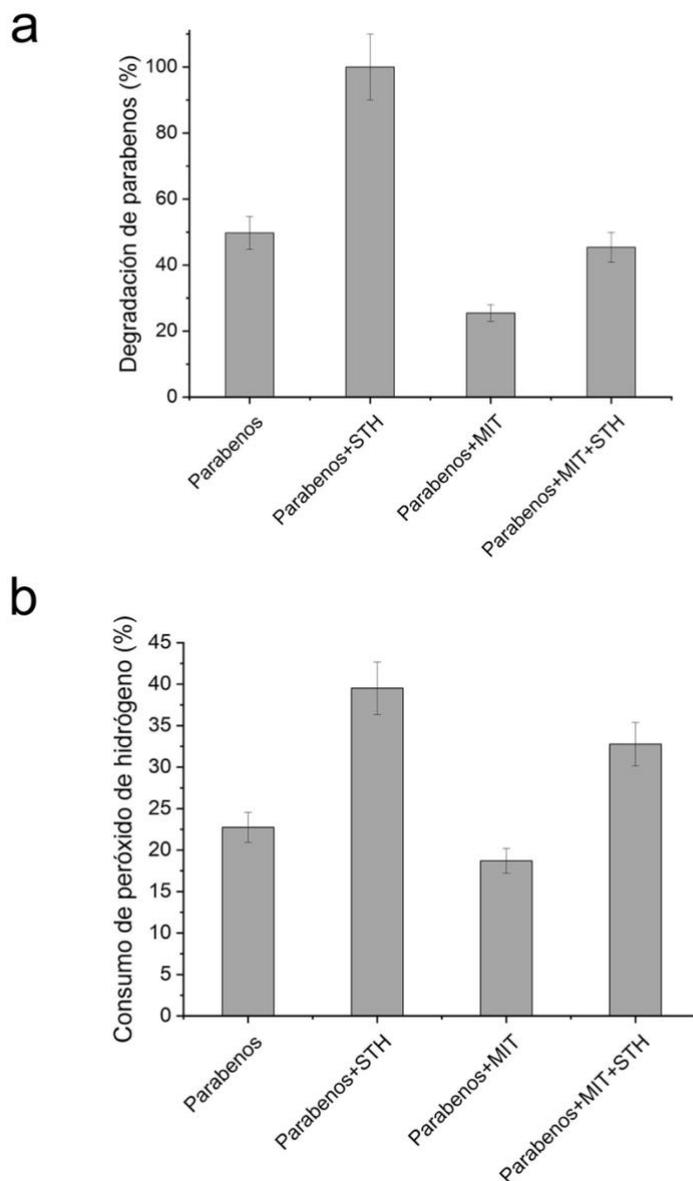


Figura 23: (a) Porcentaje de degradación de parabenos tras dos horas en presencia y ausencia de MIT y STH; (b) consumo de peróxido de hidrógeno tras dos horas de degradación de parabenos en presencia y ausencia de MIT y STH.

Como se observa en la Figura 23b, el consumo de peróxido de hidrógeno fue en todos los casos inferior al 50% de la cantidad estequiométrica. Por esta razón, se consideró interesante realizar los mismos experimentos empleando la mitad de la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno. Los resultados de la comparación de la degradación empleando la cantidad estequiométrica y la mitad de la cantidad

estequiométrica de peróxido de hidrógeno se presentan en la Figura 24. En todos los casos, el uso de la mitad de la concentración de peróxido de hidrógeno produjo porcentajes de degradación más bajos. En el caso de los parabenos, parabenos + MIT y parabenos + MIT + STH, las diferencias varían entre insignificantes y bajas. Este hecho confirma que la baja degradación alcanzada no está relacionada con la cantidad de peróxido de hidrógeno disponible, sino con el hecho de que el hierro activo no está presente en la concentración adecuada, debido a su precipitación o a la formación del complejo inactivo con la MIT. Sin embargo, en la muestra con parabenos + STH, la presencia del complejante del hierro asegura su actividad y la ausencia de MIT evita su inactivación. Por estas razones, la cantidad de peróxido de hidrógeno se convierte en limitante y, por tanto, la degradación conseguida utilizando la mitad de la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno es claramente inferior a la conseguida utilizando el doble de cantidad de peróxido de hidrógeno.

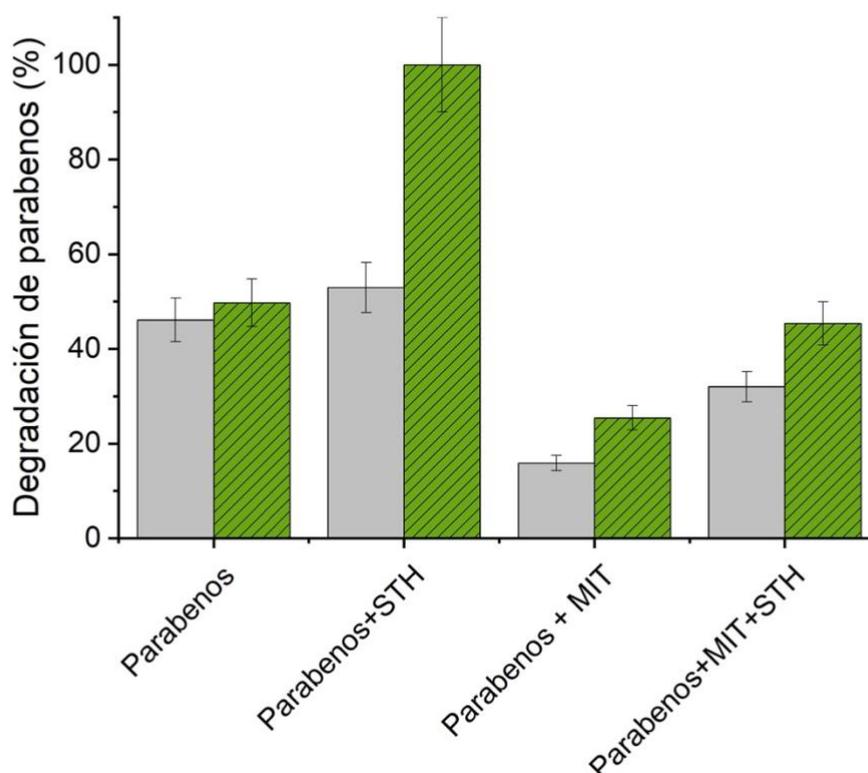


Figura 24: Porcentaje de degradación de parabenos después de dos horas en presencia y ausencia de MIT y STH utilizando la mitad de la concentración de peróxido de hidrógeno (gris) frente a la utilización de la concentración total de peróxido de hidrógeno (verde con rayas).

3.4.2 JobPlot

A continuación, se llevó a cabo un análisis JobPlot para encontrar la relación molar del complejo Fe-MIT. En primer lugar, se obtuvieron los espectros de las soluciones equimolares de hierro y MIT en diferentes proporciones. El punto de mínima absorbancia de los espectros se tomó como lugar notable ya que se observó un desplazamiento de este punto cuando la cantidad de MIT aumentaba. Partiendo de este punto notable, se trazó el gráfico de Job frente a la fracción molar de hierro (III) (Figura 25). Se observa un aumento del valor de absorbancia corregida, lo que indica un aumento de la cantidad de complejo. Este aumento alcanza su máximo en la fracción molar de 0,8 y disminuye para valores de fracción molar más altos. Este máximo corresponde a un complejo 1:4 siendo los aniones férricos rodeados por cuatro moléculas de MIT. Este complejo debería ser el principal responsable de la inhibición foto-Fenton a pH 5.

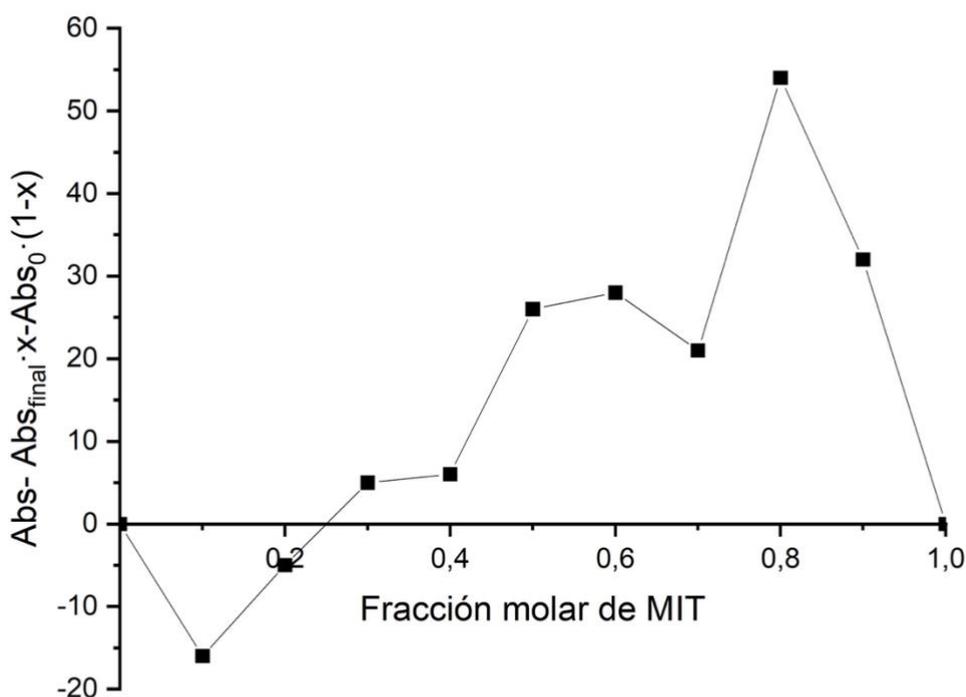


Figura 25: MIT + Fe³⁺ JobPlot a pH 5.

3.4.3 Estabilidad del hierro en disolución

A pH 5, la formación de especies de hierro insolubles e inactivas reduce la cantidad de hierro disponible para actuar como catalizador en los procesos Fenton. La adición de agentes complejantes puede mejorar la solubilidad del hierro, pero solo será útil si el complejo es capaz de producir la reducción del hierro (III) a hierro (II). Por esta razón, la evolución del hierro en disolución puede dar algo de luz sobre la cantidad de hierro que podría actuar como catalizador. Esta evolución se observa en la Figura 26, donde se representa la concentración normalizada de hierro frente al tiempo de reacción en diferentes condiciones. La concentración de hierro se determinó por el método de la o-fenantrolina descrito en la sección experimental. Si el proceso se lleva a cabo a un pH de 2,8 la cantidad de hierro se mantiene al máximo durante 1 h sin sufrir ninguna disminución en su concentración. Cuando el mismo proceso se realiza a pH 5, la cantidad de hierro en la solución disminuye drásticamente hasta alcanzar el 15% del máximo. Si se añaden STH a la solución a pH 5, el hierro en solución aumenta hasta un valor cercano al 20%. Por último, la adición de MIT a la solución produce una disminución de la cantidad de hierro en solución de aproximadamente el 10%. Hay que destacar que algunos valores iniciales representan sólo un porcentaje del total de hierro (III) añadido, ya que la formación de especies insolubles/complejos Es muy rápida.

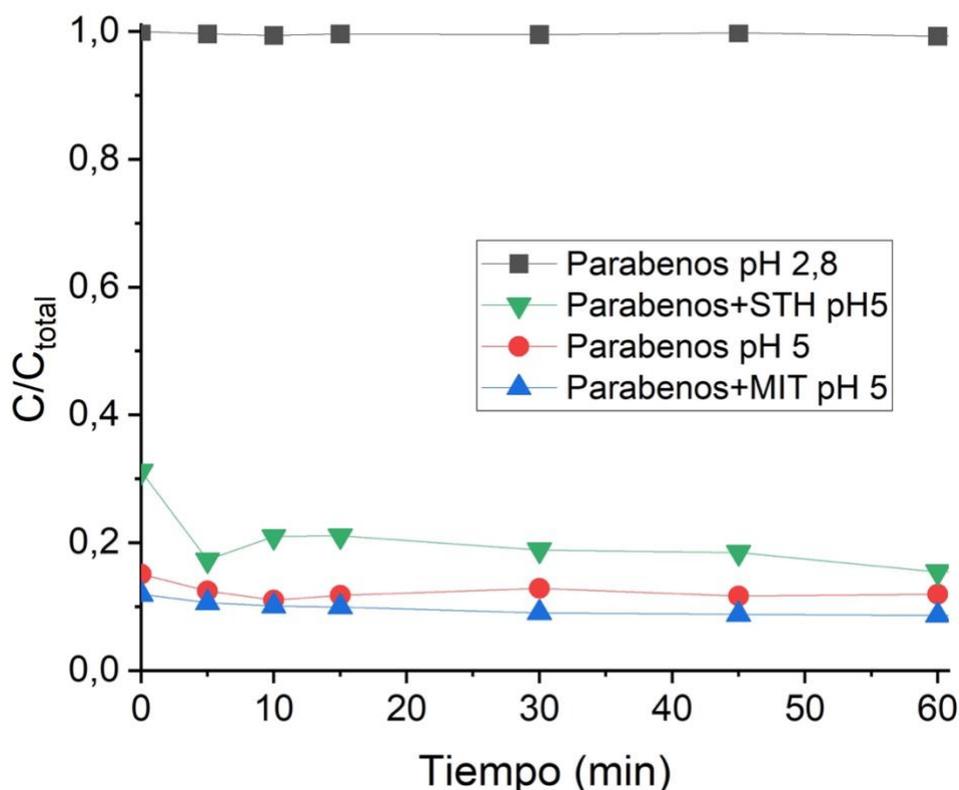


Figura 26: Hierro en solución medido por el método colorimétrico

$[Fe(III)] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (estequiométrico), $[MIT] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[STH \text{ Café}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Como se ha comentado anteriormente, un complejo puede ser activo o inactivo para producir la fotorreducción del hierro, pero en todos los casos tiene que mantener el hierro en solución y detener los procesos de precipitación. Este hecho contradice los resultados presentados en la Figura 26, ya que los valores de hierro disuelto en presencia de STH y MIT son casi tan bajos como en su ausencia. Sin embargo, el método de determinación utilizado también se basa en la formación de complejos que deben competir debido a las diferentes constantes de complejación y a la concentración de cada uno de ellos. Para evaluar este efecto, las muestras iniciales en presencia de MIT y STH se dejaron reaccionar con o-fenantrolina y se midieron sus absorbancias para ver la evolución de la concentración. Como se puede observar en la Figura 27, aunque los valores iniciales de concentración son muy bajos, el complejo coloreado con la o-fenantrolina se sigue formando y el valor de la concentración aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor muy cercano al máximo.

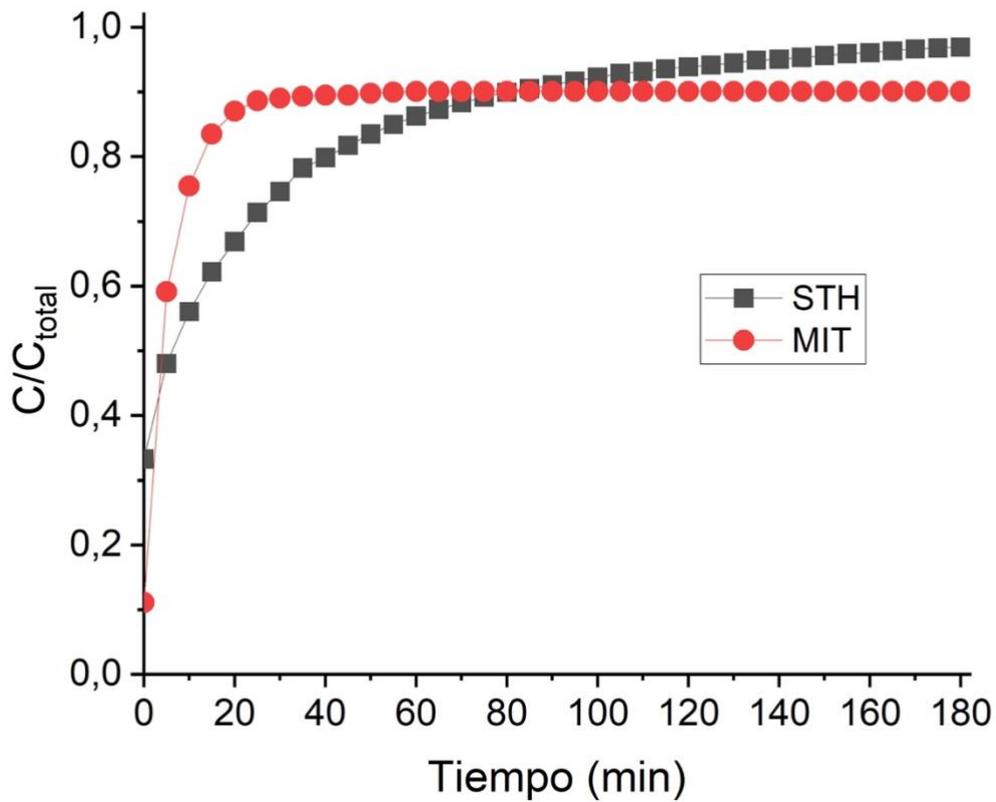


Figura 27: Estabilidad del hierro con diferentes agentes complejantes a lo largo del tiempo a pH 5

$[Fe(III)] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, (estequiométrico), $[MIT] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[STH \text{ Café}] = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Se puede concluir que ambos complejantes tienen la capacidad de mantener el hierro en solución, pero solo las STH son capaces de cerrar el ciclo redox del hierro y mantener el proceso Fenton en marcha, mientras que la inactividad del complejo MIT con el hierro provoca la pérdida de eficiencia en el proceso.

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se derivan de los resultados obtenidos en el presente trabajo de fin de máster son las siguientes:

Se estudió la degradación de una mezcla de cinco parabenos y su sustituto más empleado, la MIT, mediante el proceso foto-Fenton en condiciones suaves (pH 5 y $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \text{ mg/L}$) y se compararon los resultados con los obtenidos a un pH óptimo de 2,8. En ambos casos, se observó una rápida degradación, mayor para el bencilparabeno que para aquellos con cadenas alifáticas, debido a la mayor reactividad del $\bullet\text{OH}$ hacia el anillo aromático. A pH 5 el proceso foto-Fenton fue muy ineficiente, necesitando la adición de sustancias de tipo húmico que actuaran como agentes complejantes para mejorar la eficiencia del proceso.

En el caso de la MIT, su eliminación fue muy lenta a pH 5, incluso en presencia de STH de diferentes orígenes. Solo en presencia de catecol, un compuesto que muestra alta afinidad por el hierro, se alcanzó la degradación de la MIT a pH = 5. Esto se atribuyó a la formación de un complejo Fe-MIT inactivo que inhibe el proceso foto-Fenton.

Cuando se introdujo la MIT en la muestra de la mezcla de parabenos, se observó que el proceso foto-Fenton se inhibía y la degradación de los parabenos no era efectiva, incluso en presencia de STH. Este hecho, junto con la disminución observada en el consumo de peróxido, es de nuevo atribuible a la formación de un complejo Fe-MIT inactivo a pH 5. Estas conclusiones también se comprobaron por aplicación de una metodología de JobPlot para determinar la relación molar del complejo, y se encontró que era de 1:4, una forma compleja muy estable.

Se ha demostrado que se debe estudiar la efectividad de un proceso de degradación de contaminantes aplicándolo sobre mezclas de contaminantes y no únicamente sobre contaminantes patrón, ya que existe la posibilidad de la interferencia de unos contaminantes sobre otros en el proceso de degradación.

A partir de estos resultados, es necesario seguir investigando para conocer mejor los efectos cruzados entre la MIT y otras isotiazolinonas en los procesos de foto-Fenton, ya que la presencia de estos compuestos en los efluentes es cada vez mayor. Por

último, el estudio de estas muestras a pH neutro y la capacidad de complejación de los nuevos STH naturales es importante para asegurar la aplicabilidad de los procesos Fenton con aguas residuales reales.

6. CONGRESOS Y PUBLICACIONES

Se realizó la **publicación de un artículo** del presente trabajo en la revista *Catalysts* con fecha del 9 de noviembre de 2022.

Duarte-Alvarado, V., Santos-Juanes, L., Arques, A. and Amat, A.M., 2022. Mild Fenton Processes for the Removal of Preservatives: Interfering Effect of Methylisothiazolinone (MIT) on Paraben Degradation. *Catalysts*, 12(11), p.1390.

La presente investigación fue llevada a los siguientes **congresos de investigación** especializados en tratamientos de aguas:

- XIV Congreso de la mesa española del tratamiento de aguas (META). 1-3 junio, 2022, Sevilla (España). Comunicación oral.
- 11th European Conference on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA). Junio 6-10, 2022. Turín, Italia. Formato Póster.
- 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies – CIPOA. Noviembre 2022, Perú. Formato Póster.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Página oficial de las Naciones Unidas unpd.org
2. Sala-Garrido, R., Molinos-Senante, M., Fuentes Pascual, R., & Hernández-Sancho, F. (2020). Reutilización de agua: estado actual y perspectivas
3. Da Silva Antunes de Souza, M., & Pasold, C. L. (2020). La reutilización del agua en el ámbito de la economía circular y sostenibilidad.
4. Shah, M. P. (Ed.). (2021). *Biological Treatment of Industrial Wastewater* (Vol. 5). Royal Society of Chemistry.
5. Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental health perspectives*, 107(suppl 6), 907-938. <https://doi.org/10.2307/3434573>.
6. Nowak, K., Jabłońska, E., & Ratajczak-Wrona, W. (2021). Controversy around parabens: Alternative strategies for preservative use in cosmetics and personal care products. *Environmental research*, 198, 110488. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110488>.
7. Chen, M. H., Yu, B., Zhang, Z. F., & Ma, W. L. (2021). Occurrence of parabens in outdoor environments: Implications for human exposure assessment. *Environmental Pollution*, 282, 117058. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117058>.
8. Vale, F., Sousa, C. A., Sousa, H., Santos, L., & Simões, M. (2022). Parabens as emerging contaminants: Environmental persistence, current practices and treatment processes. *Journal of Cleaner Production*, 131244. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131244>.
9. Amat, A. M., Arques, A., López-Pérez, M. F., Nacher, M., & Palacios, S. (2015). Effect of methylisothiazolinone on biological treatment: efficiency of SBRs and bioindicative studies. *Environmental Engineering Science*, 32(6), 479-485. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0283>.
10. Silva, V., Silva, C., Soares, P., Garrido, E. M., Borges, F., & Garrido, J. (2020). Isothiazolinone biocides: chemistry, biological, and toxicity profiles. *Molecules*, 25(4), 991. <https://doi.org/10.3390/molecules25040991>.
11. Abad-Gil, L., Lucas-Sánchez, S., Gismera, M. J., Sevilla, M. T., & Procopio, J. R. (2021). Determination of paraben-, isothiazolinone- and alcohol-type preservatives in personal care products by HPLC with dual (diode-array and

- fluorescence) detection. *Microchemical Journal*, 160, 105613. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105613>.
12. Pastor-Nieto, M. A., Alcántara-Nicolás, F., Melgar-Molero, V., Pérez-Mesonero, R., Vergara-Sánchez, A., Martín-Fuentes, A., ... & de Eusebio-Murillo, E. (2017). Preservatives in personal hygiene and cosmetic products, topical medications, and household cleaners in Spain. *Actas Dermo-Sifiliográficas (English Edition)*, 108(8), 758-770. <https://doi.org/10.1016/j.ad.7017.04.003>.
13. Vasilachi, I. C., Asiminicesei, D. M., Fertu, D. I., & Gavrilescu, M. (2021). Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal. *Water*, 13(2), 181. <https://doi.org/10.3390/w13020181>.
14. Yu, X., Sui, Q., Lyu, S., Zhao, W., Liu, J., Cai, Z., ... & Barcelo, D. (2020). Municipal solid waste landfills: an underestimated source of pharmaceutical and personal care products in the water environment. *Environmental science & technology*, 54(16), 9757-9768. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00565>.
15. Marin, M. L., Lhiaubet-Vallet, V., Santos-Juanes, L., Soler, J., Gomis, J., Arques, A., ... & Miranda, M. A. (2011). A photophysical approach to investigate the photooxidation mechanism of pesticides: Hydroxyl radical versus electron transfer. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103(1-2), 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.007>.
16. Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Llorca, M., Pérez, J. S., & Malato, S. (2017). Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: acute and chronic toxicity assessment. *Journal of hazardous materials*, 323, 442-451. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.013>.
17. Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M., & Ledakowicz, S. (2017). Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds—A review. *Chemical Engineering Journal*, 310, 437-456. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.014>.
18. Cuerda-Correa, E. M., Domínguez, J. R., Muñoz-Peña, M. J., & González, T. (2016). Degradation of parabens in different aqueous matrices by several O₃-derived advanced oxidation processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(18), 5161-5172. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00740>.
19. de la Cruz, H., Biscay, R. J., Jimenez, J. C., & Carbonell, F. (2013). Local linearization—Runge–Kutta methods: a class of A-stable explicit integrators for

- dynamical systems. *Mathematical and Computer Modelling*, 57(3-4), 720-740. <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2012.08.011>.
20. Buschmann, J., Canonica, S., Lindauer, U., Hug, S. J., & Sigg, L. (2005). Photoirradiation of dissolved humic acid induces arsenic (III) oxidation. *Environmental science & technology*, 39(24), 9541-9546. <https://doi.org/10.1021/es051597r>.
21. Wenk, J., Von Gunten, U., & Canonica, S. (2011). Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical. *Environmental science & technology*, 45(4), 1334-1340. <https://doi.org/10.1021/es102212t>.
22. Jain, B., Singh, A. K., Kim, H., Lichtfouse, E., & Sharma, V. K. (2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters*, 16, 947-967. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>.
23. Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36(1), 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.
24. Ahile, U. J., Wuana, R. A., Itodo, A. U., Sha'Ato, R., & Dantas, R. F. (2020). A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. *Science of the Total Environment*, 710, 134872. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134872>.
25. Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., & Andreozzi, R. (2017). Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 358-371. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.
26. Santos-Juanes, L., M Amat, A., & Arques, A. (2017). Strategies to drive photo-Fenton process at mild conditions for the removal of xenobiotics from aqueous systems. *Current Organic Chemistry*, 21(12), 1074-1083. <https://doi.org/10.2174/1385272821666170102150337>.
27. Soriano-Molina, P., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Sánchez, J. G., & Pérez, J. S. (2021). Contribution of temperature and photon absorption on solar photo-Fenton mediated by Fe³⁺-NTA for CEC removal in municipal

- wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 294, 120251. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120251>.
28. Klammerth, N., Malato, S., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. (2013). Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: a comparison. *Water research*, 47(2), 833-840. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>.
29. Tolardo, V., García-Ballesteros, S., Santos-Juanes, L., Vercher, R., Amat, A. M., Arques, A., & Laurenti, E. (2019). Pentachlorophenol removal from water by soybean peroxidase and iron (II) salts concerted action. *Water, Air, & Soil Pollution*, 230, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4189-7>.
30. Georgi, A., Schierz, A., Trommler, U., Horwitz, C. P., Collins, T. J., & Kopinke, F. D. (2007). Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1-2), 26-36. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.009>.
31. Caram, B., García-Ballesteros, S., Santos-Juanes, L., Arques, A., & Garcia-Einschlag, F. S. (2018). Humic like substances for the treatment of scarcely soluble pollutants by mild photo-Fenton process. *Chemosphere*, 198, 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.074>.
32. MacCarthy, P. (2001). The principles of humic substances: An introduction to the first principle. *Special Publication-Royal Society of Chemistry*, 273, 19-30.
33. Tonelli, D., Seeber, R., Ciavatta, C., & Gessa, C. (1997). Extraction of humic acids from a natural matrix by alkaline pyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 359, 555-560. <https://doi.org/10.1007/s002160050631>.
34. Steelink, C. (1963). What is humic acid?.
35. Saar, R. A., & Weber, J. H. (1982). Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. *Environmental science & technology*, 16(9), 510A-517A.
36. Rice, J. A. (2001). Humin. *Soil Science*, 166(11), 848-857.
37. Silva, A. (1998). La materia orgánica del suelo. *Montevideo: Facultad de Agronomía*. 34p.
38. Ciavatta, C., Govi, M., Antisari, L. V., & Sequi, P. (1990). An enzymatic approach to the determination of the degree of stabilization of organic carbon in fertilizers. *Fertilizer research*, 25, 167-174. <https://doi.org/10.1007/BF01161396>.

39. Schnitzer, M. (1978). Humic substances: chemistry and reactions. In *Developments in soil science* (Vol. 8, pp. 1-64). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70016-3](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70016-3).
40. Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.
41. Cegarra, J., Garcia, D., Navarro, A., & Bernal, M. P. (1994). Effects of heat on the alkali extraction of humic substances from peat. *Communications in soil science and plant analysis*, 25(15-16), 2685-2695. <https://doi.org/10.1080/00103629409369218>.
42. Garcia, D., Cegarra, J., Roig, A., & Abad, M. (1994). Effects of the extraction temperature on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite. *Bioresource technology*, 47(2), 103-106. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90106-6](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90106-6).
43. Trubetskaya, O. E., Trubetskoj, O. A., & Ciavatta, C. (2001). Evaluation of the transformation of organic matter to humic substances in compost by coupling sec-page. *Bioresource technology*, 77(1), 51-56. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00132-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00132-2).
44. Mosa, A. A., Taha, A., & Elsaied, M. (2020). Agro-environmental applications of humic substances: A critical review. *Egyptian Journal of Soil Science*, 60(3), 211-229. [10.21608/ejss.2020.27425.1351](https://doi.org/10.21608/ejss.2020.27425.1351).
45. Peña-Méndez, E. M., Havel, J., & Patočka, J. (2005). Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *J. Appl. Biomed*, 3(1), 13-24.
46. Klöcking, R., & Helbig, B. (2005). Medical aspects and applications of humic substances. *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & C. KGaA. Weinheim, 3-16.
47. Gomis, J., Prevot, A. B., Montoneri, E., Gonzalez, M. C., Amat, A. M., Martire, D. O., ... & Carlos, L. (2014). Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 235, 236-243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.009>.
48. Sakkas, V. A., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2002). Photochemical degradation study of irgarol 1051 in natural waters: influence of humic and fulvic

- substances on the reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147(2), 135-141. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00623-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00623-2).
49. Zhan, M., Yang, X., Xian, Q., & Kong, L. (2006). Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. *Chemosphere*, 63(3), 378-386. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.046>.
50. Fan, C., Tsui, L., & Liao, M. C. (2011). Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment. *Chemosphere*, 82(2), 229-236. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.016>.
51. Yan, M., Fu, Q., Li, D., Gao, G., & Wang, D. (2013). Study of the pH influence on the optical properties of dissolved organic matter using fluorescence excitation–emission matrix and parallel factor analysis. *Journal of Luminescence*, 142, 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.052>.
52. Boguta, P., D'Orazio, V., Senesi, N., Sokołowska, Z., & Szewczuk-Karpisz, K. (2019). Insight into the interaction mechanism of iron ions with soil humic acids. The effect of the pH and chemical properties of humic acids. *Journal of Environmental Management*, 245, 367-374. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.098>.
53. Montoneri, E., Boffa, V., Quagliotto, P., Mendichi, R., Chierotti, M. R., Gobetto, R., & Medana, C. (2008). Humic acid-like matter isolated from green urban wastes. Part I: structure and surfactant properties. *Bioresources*, 3(1), 123-141.
54. Montoneri, E., Mainero, D., Boffa, V., Perrone, D. G., & Montoneri, C. (2011). Biochemenergy: A project to turn an urban wastes treatment plant into biorefinery for the production of energy, chemicals and consumer's products with friendly environmental impact. *International journal of global environmental issues*, 11(2), 170-196. <https://doi.org/10.1504/IJGENVI.2011.043528>.
55. Gomis, J., Vercher, R. F., Amat, A. M., Mártire, D. O., González, M. C., Prevot, A. B., ... & Carlos, L. (2013). Application of soluble bio-organic substances (SBO) as photocatalysts for wastewater treatment: Sensitizing effect and photo-Fenton-like process. *Catalysis Today*, 209, 176-180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.036>.
56. Gomis, J., Carlos, L., Prevot, A. B., Teixeira, A. C. S., Mora, M., Amat, A. M., ... & Arques, A. (2015). Bio-based substances from urban waste as auxiliaries

- for solar photo-Fenton treatment under mild conditions: Optimization of operational variables. *Catalysis Today*, 240, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.034>.
57. Ballesteros, S. G., Costante, M., Vicente, R., Mora, M., Amat, A. M., Arques, A., ... & Einschlag, F. G. (2017). Humic-like substances from urban waste as auxiliaries for photo-Fenton treatment: a fluorescence EEM-PARAFAC study. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 16, 38-45. <https://doi.org/10.1039/c6pp00236f>.
58. García-Ballesteros, S., Grimalt, J., Berto, S., Minella, M., Laurenti, E., Vicente, R., ... & Arques, A. (2018). New route for valorization of oil mill wastes: Isolation of humic-like substances to be employed in solar-driven processes for pollutants removal. *ACS omega*, 3(10), 13073-13080. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01816>
59. Yin, R., Chen, Y., Hu, J., Lu, G., Zeng, L., Choi, W., & Zhu, M. (2021). Complexes of Fe (III)-organic pollutants that directly activate Fenton-like processes under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 283, 119663. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119663>.
60. Sciscenko, I., Mora, M., Micó, P., Escudero-Oñate, C., Oller, I., & Arques, A. (2022). EEM-PARAFAC as a convenient methodology to study fluorescent emerging pollutants degradation:(fluoro) quinolones oxidation in different water matrices. *Science of the Total Environment*, 852, 158338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158338>.
61. Zúñiga-Benítez, H., & Peñuela, G. A. (2017). Methylparaben removal using heterogeneous photocatalysis: effect of operational parameters and mineralization/biodegradability studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 6022-6030. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6468-9>
62. Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A., & Onwudiwe, D. C. (2021). Photocatalytic removal of parabens and halogenated products in wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 3789-3819. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01263-2>.
63. Tay, K. S., Rahman, N. A., & Abas, M. R. B. (2010). Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. *Chemosphere*, 81(11), 1446-1453. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.004>.

64. Lucas, M. S., & Peres, J. A. (2015). Removal of emerging contaminants by Fenton and UV-driven advanced oxidation processes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2534-z>.
65. Zúñiga-Benítez, H., Muñoz-Calderon, A., & Penuela, G. A. (2018). Removal of a mix of benzophenones and parabens using solar photo-Fenton and a cylinder parabolic collector in aqueous solutions. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(6), 7347-7357. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.039>.
66. Yang, Z. W., Wang, W. L., Lee, M. Y., Wu, Q. Y., & Guan, Y. T. (2022). Synergistic effects of ozone/peroxymonosulfate for isothiazolinone biocides degradation: Kinetics, synergistic performance and influencing factors. *Environmental Pollution*, 294, 118626. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118626>.
67. Russo, D., Cochran, K. H., Westerman, D., Puma, G. L., Marotta, R., Andreozzi, R., & Richardson, S. D. (2020). Ultrafast photodegradation of isoxazole and isothiazolinones by UV254 and UV254/H₂O₂ photolysis in a microcapillary reactor. *Water research*, 169, 115203. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115203>.
68. Huang, N., Shao, W. T., Wang, W. L., Wang, Q., Chen, Z. Q., Wu, Q. Y., & Hu, H. Y. (2022). Removal of methylisothiazolinone biocide from wastewater by VUV/UV advanced oxidation process: Kinetics, mechanisms and toxicity. *Journal of Environmental Management*, 315, 115107. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115107>.
69. Moreno-Andrés, J., Vallés, I., García-Negueroles, P., Santos-Juanes, L., & Arques, A. (2021). Enhancement of iron-based photo-driven processes by the presence of catechol moieties. *Catalysts*, 11(3), 372. <https://doi.org/10.3390/catal11030372>.
70. Perron, N. R., Wang, H. C., DeGuire, S. N., Jenkins, M., Lawson, M., & Brumaghim, J. L. (2010). Kinetics of iron oxidation upon polyphenol binding. *Dalton Transactions*, 39(41), 9982-9987. <https://doi.org/10.1039/c0dt00752h>