



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial**

Eliminación de metilparabeno de disoluciones acuosas mediante procesos avanzados de oxidación: radiación ultravioleta/peróxido de hidrógeno.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

Autor: Lander Rodriguez de Jorge

**Directores: Gerardo León Albert
Beatriz Miguel Hernández**



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena, 9 de octubre de 2018.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	17
2. PROBLEMÁTICA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES.....	20
2.1. La importancia del agua	22
2.2. Los contaminantes emergentes	24
2.3. Los parabenos.....	27
2.3.1 Introducción.....	27
2.3.2 Problemática ambiental de los parabenos.....	29
2.3.3 El metilparabeno	36
3. MÉTODOS GENERALES DE TRATAMIENTO DE AGUAS	42
3.1 Introducción.....	42
3.2 Procesos de adsorción en aguas.....	45
3.2.1 Fundamentos de la adsorción en fase líquida	48
3.2.2 Aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales	49
3.3 Generalidades sobre el proceso de oxidación.....	51
3.4 Procesos avanzados de oxidación electroquímica	55
3.5 Tratamientos de Oxidación Química de parabenos en aguas	68
3.5.1 Oxidación mediante radiación ultravioleta	70
3.5.2 Oxidación mediante el POA constituido por radiación UV y H ₂ O ₂	72
3.5.3 Oxidación mediante el POA constituido por H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ : Reactivo de Fenton	75
3.5.4 Oxidación mediante el POA constituido por radiación UV y Reactivo de Fenton (Sistema foto-Fenton)	79
3.5.5 Oxidación mediante el POA constituido por radiación UV y dióxido de titanio (TiO ₂)	80
3.5.6 Oxidación mediante el POA constituido por radiación UV, peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	

y dióxido de titanio (TiO ₂).....	81
3.5.7 Oxidación mediante los procesos en los que interviene el ozono	82
4- APLICACIÓN DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN A LA ELIMINACIÓN DEL METILPARABENO	98
4.1. Materiales y reactivos	98
4.2. Metodología y procedimiento	105
4.2.1. Determinación del contaminante y de sus principales características	105
4.2.2. Método analítico	111
4.2.3. Diseño experimental de los ensayos de oxidación fotoquímica con peróxido de hidrógeno y luz UV.....	114
5- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	120
5.1. Introducción.	120
5.2. Variación de la eficacia de eliminación del contaminante en función de la cantidad de contaminante para una concentración determinada de H ₂ O ₂	121
5.3. Variación de la eficacia de eliminación del contaminante en función de la cantidad H ₂ O ₂ para una concentración determinada de contaminante.....	128
5.4. Determinación de las ecuaciones cinéticas.....	132
5.5. Determinación de los parámetros termoquímicos.	152
6- CONCLUSIONES	174
7- ANEXOS.....	179
Anexo I: Preparación de las disoluciones de H ₂ O ₂	179
Anexo II: Preparación de la recta de calibrado.....	180
Anexo III: Evolución de la concentración y eficiencia de eliminación de Metilparabeno con el tiempo.	181
Anexo IV: Datos para el cálculo de los parámetros cinéticos y termoquímicos.....	191
8- BIBLIOGRAFÍA	194

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Ciclo del agua. Origen de contaminantes emergentes.....	23
Figura 2.2. Fuentes principales y vías de exposición de los parabenos.....	36
Figura 2.3. Estructura molecular del metilparabeno.....	37
Figura 3.1 Detalle del fundamento teórico del proceso de electro-oxidación.....	57
Figura 3.2 Descripción simple del mecanismo que ocurre durante la oxidación anódica de un contaminante (Adaptada de la referencia Feng y col., 2013).	60
Figura 3.3 Microscopía electrónica de diamante dopado con boro.....	63
Figura 3.4 Mecanismo de reacción de la combinación UV/H ₂ O ₂ sobre la materia orgánica.	73
Figura 3.6 Mecanismo de acción del ozono sobre la materia orgánica (Adaptado de (Staehelin y Hoigné, 1985)).	83

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Principales características físicas y químicas de los parabenos.....	29
Tabla 3.1 Procesos de oxidación avanzada más utilizados.....	53
Tabla 3.2 Potenciales de oxidación de distintas especies	54
Tabla 3.3 Constantes de velocidad (k en $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$) del radical hidroxilo y el ozono	55
Tabla 4.1. Datos de longitudes de onda y absorbancias en función del medio.	109
Tabla 5.20. Resumen de las constantes aparentes obtenidas en los 3 Ensayos.	149
Tabla 5.21. Constantes aparentes medias obtenidas en los 3 Ensayos.	149
Tabla 5.23. Resumen con los órdenes parciales de la reacción y la constante.	151
Tabla 5.34. Resumen de las constantes obtenidas en los 2 ensayos.	166
Tabla 5.35. Constantes medias obtenidas en los 2 ensayos.	166
Tabla 4.2. Datos de los cálculos de las concentraciones molares de las disoluciones de H_2O_2	179
Tabla 4.3. Datos de los cálculos de volúmenes a tomar para las disoluciones de H_2O_2	180
Tabla 4.4. Datos de absorbancias de disoluciones conocidas para obtener la recta de calibrado.	180
Tabla 5.1. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 1.	181
Tabla 5.2. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 2.	181
Tabla 5.3. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 2.	182
Tabla 5.4. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 3.	182
Tabla 5.5. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 3.	182
Tabla 5.6. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 4.	183
Tabla 5.7. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 4.	183
Tabla 5.8. Datos de concentración del Ensayo 2 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 40 mg/l.....	183
Tabla 5.9. Datos de concentración del Ensayo 2 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.....	184
Tabla 5.10. Datos de concentración del Ensayo 2 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.....	184
Tabla 5.11. Datos de concentración del Ensayo 2 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el	

experimento de 95 mg/l.....	184
Tabla 5.12. Datos de concentración del Ensayo 3 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 40 mg/l.....	185
Tabla 5.13. Datos de concentración del Ensayo 3 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.....	185
Tabla 5.14. Datos de concentración del Ensayo 3 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.....	185
Tabla 5.15. Datos de concentración del Ensayo 3 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.....	186
Tabla 5.16. Datos de concentración del Ensayo 4 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 40 mg/l.....	186
Tabla 5.17. Datos de concentración del Ensayo 4 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.....	186
Tabla 5.18. Datos de concentración del Ensayo 4 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.....	187
Tabla 5.19. Datos de concentración del Ensayo 4 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.....	187
Tabla 5.24. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 5.....	187
Tabla 5.25. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 5.....	188
Tabla 5.26. Datos de concentración del Ensayo 5 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.....	188
Tabla 5.27. Datos de concentración del Ensayo 5 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.....	188
Tabla 5.28. Datos de concentración del Ensayo 5 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.....	189
Tabla 5.29. Datos de la evolución de concentración del Ensayo 6.....	189
Tabla 5.30. Datos de la evolución de eficiencia de eliminación del Ensayo 6.....	189
Tabla 5.31. Datos de concentración del Ensayo 6 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.....	190
Tabla 5.32. Datos de concentración del Ensayo 6 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.....	190

Tabla 5.33. Datos de concentración del Ensayo 6 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.....	190
Tabla 5.22. Datos para el cálculo de la constante y orden parcial respecto al peróxido de hidrógeno.	191
Tabla 5.36. Datos para el cálculo de E_a y A .	191

INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 4.1. Micropipeta y puntas desechables.....	98
Ilustración 4.2. Lámpara UV vista de abajo.	99
Ilustración 4.3. Detalle de botón de encendido y toma de fuente de alimentación de la lámpara UV.	99
Ilustración 4.4. Detalle 1 de la caja de cartón protectora.	100
Ilustración 4.5. Detalle 2 de la caja de cartón protectora.	100
Ilustración 4.6. Detalle 3 de la caja de cartón protectora.	101
Ilustración 4.7. Montaje de la lámpara con los frascos de cristal con Metilparabeno.....	101
Ilustración 4.8. Espectrofotómetro.	102
Ilustración 4.9. Agitador de tubos de ensayo.....	103
Ilustración 4.10. Caja de las cubetas de cuarzo.....	103
Ilustración 4.11. Cubetas de cuarzo.	103
Ilustración 4.12. Botella comercial de H ₂ O ₂ al 33% w/v.....	104
Ilustración 4.13. Metilparabeno.	105
Ilustración 4.14. Detalle 1 del menú de opciones del espectrofotómetro.	106
Ilustración 4.15. Detalle del apartado 8 para la selección de la lámpara de deuterio.....	106
Ilustración 4.16. Botón de Auto-Zero del espectrofotómetro.	107
Ilustración 4.17. Detalle 2 del menú de opciones del espectrofotómetro.	108
Ilustración 4.18. Detalle del menú 2 “ <i>Spectrum</i> ” para la selección de la amplitud del barrido de longitudes de onda.	109
Ilustración 4.19. Botella de color ámbar para guardar las disoluciones.	114
Ilustración 4.20. Montaje del experimento con los frascos con MP y la lámpara UV.....	115
Ilustración 5.1. Montaje del Ensayo 5 con hielo y termómetro.	154
Ilustración 5.2. Montaje del Ensayo 5 con hielo, termómetro y los frascos de MP.....	155
Ilustración 5.3. Montaje del Ensayo 6 con el agua calentándose en vasos de precipitado en placas calefactoras.	160
Ilustración 5.4. Montaje del Ensayo 6 con los frascos con MP en agua caliente.	161

INDICE DE GRAFICAS

Gráfica 4.1. Recta de calibrado del Metilparabeno.....	110
Gráfica 5.1. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 1.	122
Gráfica 5.2. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 2.	123
Gráfica 5.3. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 2.	123
Gráfica 5.4. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 3.	125
Gráfica 5.5. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 3.	125
Gráfica 5.6. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 4.	126
Gráfica 5.7. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 4.	127
Gráfica 5.8. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H ₂ O ₂ para 10 mg/l de Metilparabeno.....	128
Gráfica 5.9. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H ₂ O ₂ para 20 mg/l de Metilparabeno.....	129
Gráfica 5.10. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H ₂ O ₂ para 40 mg/l de Metilparabeno.....	130
Gráfica 5.11. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H ₂ O ₂ para 60 mg/l de Metilparabeno.....	131
Gráfica 5.12. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H ₂ O ₂ para 80 mg/l de Metilparabeno.....	131
Gráfica 5.13. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H ₂ O ₂ para 95 mg/l de Metilparabeno.....	131
Gráfica 5.14. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 40 mg/l.....	136
Gráfica 5.15. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 60 mg/l.....	137
Gráfica 5.16. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 80 mg/l.....	138
Gráfica 5.17. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 95 mg/l.....	139
Gráfica 5.18. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 40 mg/l.....	140
Gráfica 5.19. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 60 mg/l.....	141
Gráfica 5.20. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 80 mg/l.....	142
Gráfica 5.21. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 95 mg/l.....	143

Gráfica 5.22. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 40 mg/l.....	144
Gráfica 5.23. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 60 mg/l.....	146
Gráfica 5.24. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 80 mg/l.....	147
Gráfica 5.25. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 95 mg/l.....	148
Gráfica 5.26. Cálculo de la constante y de β	150
Gráfica 5.27. Evolución de la concentración de MP en el Ensayo 5.....	155
Gráfica 5.28. Evolución de la eficiencia de eliminación de MP en el Ensayo 5.	156
Gráfica 5.29. Regresión lineal de Orden 1 para 60 mg/l.	157
Gráfica 5.30. Regresión lineal de Orden 1 para 80 mg/l.	158
Gráfica 5.31. Regresión lineal de Orden 1 para 95 mg/l.	159
Gráfica 5.32. Evolución de la concentración de MP en el Ensayo 6.	162
Gráfica 5.33. Evolución de la eficiencia de eliminación para el Ensayo 6.	162
Gráfica 5.34. Regresión lineal de Orden 1 para 60 mg/l.	163
Gráfica 5.35. Regresión lineal de Orden 1 para 80 mg/l.	164
Gráfica 5.36. Regresión lineal de Orden 1 para 95 mg/l.	165
Gráfica 5.37. Evolución de C/Co de Metilparabeno en función de la Temperatura para 60 mg/l de Metilparabeno.....	166
Gráfica 5.38. Evolución de C/Co de Metilparabeno en función de la Temperatura para 80 mg/l de Metilparabeno.....	167
Gráfica 5.39. Evolución de C/Co de Metilparabeno en función de la Temperatura para 80 mg/l de Metilparabeno.....	167
Gráfica 5.40. Representación para el cálculo de la Ea y A.....	168

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Politécnica de Cartagena, el cual me ha proporcionado el espacio y el material necesario para llevar a cabo este proyecto.

A todos los profesores de la ETSII de la UPCT, de quienes siempre he aprendido algo y me ha llevado finalmente a realizar este proyecto.

Además, sin duda, dar un especial agradecimiento a toda mi familia, en especial a mis padres y a mi hermana, y también a mis amigos, quienes han sido los que siempre me han acompañado a lo largo de todo el camino y siempre han estado apoyándome y confiando en mí. Sin vosotros nada sería posible.

Y por último pero no por ello menos importante, a la Catedrática Beatriz Miguel Hernández por su apoyo y ayuda en este proyecto, y al Catedrático del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, el Dr. Gerardo León Albert, que me ha ayudado de manera inmensurable en este proyecto y a lo largo de toda mi carrera, y de quien he aprendido grandes lecciones, tanto a nivel académico como a nivel personal. Gracias por todo.

*Bruce Lee said once upon a time,
“Do not pray for an easy life. Pray for the strength to endure a
difficult one”.*

*I do not completely agree. Do not pray for an easy life. Such thing
does not exist, and it will not make the world see the best version of
you. Instead of that, be thankful because you already have the
strength to endure a difficult life. We all have an inner strength that
can allow us to do incredible things.*

We just need to believe and open our eyes.

Lander.

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan a nuestro mundo y es el resultado de la introducción de cualquier sustancia al medioambiente en cantidad tal que cause efectos adversos en el hombre, en los animales, o en los vegetales, sometiéndolos a dosis que sobrepasan los niveles aceptables en la naturaleza.

Tradicionalmente, la evaluación del impacto de la contaminación del agua por productos químicos se ha enfocado, casi exclusivamente, hacia los denominados contaminantes prioritarios, sustancias que presentan un riesgo significativo para el medio acuático o a la salud humana, por ser tóxicas, persistentes o bioacumulables.

Sin embargo, la creciente demanda de tales recursos hídricos y el amplio número de sustancias químicas potencialmente peligrosas que pueden llegar a alcanzarlos, ha hecho que la investigación sobre la contaminación del agua haya superado la ceñida, exclusivamente a los contaminantes “prioritarios” convencionales para alcanzar también a los denominados “contaminantes emergentes” o “nuevos contaminantes”, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero si la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

La presencia creciente de contaminantes de interés emergente (también conocidos por este nombre), en las aguas residuales urbanas, industriales, ganaderas y agrícolas, junto con la limitada efectividad de su eliminación en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR's), hace necesaria la búsqueda de tecnologías orientadas a la eliminación específica de estos contaminantes de tales efluentes.

Entre los distintos métodos que se ensayan para la eliminación de estos compuestos, los procesos de oxidación avanzados (POA's), pueden contribuir a obtener soluciones eficaces. Estos métodos se basan en el empleo de procesos que generan y utilizan especies intermedias de tipo radicalario muy reactivas, fundamentalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que poseen una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica.

De acuerdo con ello, el objetivo general de este trabajo es la eliminación del contaminante emergente metilparabeno (a veces haremos referencia a él como MP), incluido dentro del grupo de los que derivan del cuidado personal, mediante el proceso de oxidación avanzado que utiliza radiación ultravioleta en presencia de peróxido de hidrogeno.

Este objetivo general puede desglosarse en los siguientes objetivos parciales:

1. Conceptualizar el término contaminante emergente.
2. Estudiar la problemática relacionada con la presencia de los contaminantes emergente en las aguas, con especial referencia a los parabenos.
3. Analizar los distintos tipos de tratamientos descritos en la bibliografía para tratar este tipo de contaminantes, valorando sus ventajas e inconvenientes.
4. Profundizar en el estudio de los procesos de oxidación avanzados con especial referencia al proceso empleado en este trabajo: luz ultravioleta en presencia de peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂).
5. Estudiar la eficiencia de degradación/eliminación del contaminante emergente metilparabeno mediante el proceso de oxidación avanzado UV/ H₂O₂.
6. Identificar la cinética de dicho proceso de degradación.
7. Determinar si es posible algún parámetro termodinámico/termoquímico del proceso.

2. PROBLEMÁTICA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

2. PROBLEMÁTICA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES

2.1. La importancia del agua

El agua es un recurso natural, escaso e indispensable para la vida humana que además permite la sostenibilidad del medio ambiente. Constituye una parte esencial de cualquier ecosistema, tanto en términos cualitativos como cuantitativos. Una reducción del agua disponible, bien sea en lo referente a la cantidad de esta, o a su calidad, o ambas, puede provocar innumerables efectos negativos sobre los ecosistemas. El medio ambiente tiene una capacidad natural de absorción y de autolimpieza, sin embargo, si se sobrepasa, la biodiversidad se altera, los medios de subsistencia disminuyen, las fuentes naturales de alimentos (como por ejemplo los peces), se deteriorarían y se generarían costes de limpieza extremadamente elevados (ONU, Marzo 2003).

En el Decenio Internacional para la acción *“El agua fuente de vida”* 2005-2015 de la Organización de la Naciones Unidas (ONU), se expone que la calidad de cualquier masa de agua superficial o subterránea depende tanto de factores naturales como de la acción humana.

Según se constata en el segundo informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (ONU Marzo 2006), la mala calidad del agua frena el desarrollo económico, y puede tener efectos negativos sobre la salud y los medios de vida. La contaminación química de las aguas superficiales, principalmente debido a vertidos industriales y agrícolas, constituye también un gran riesgo para la salud en algunos países en vías de desarrollo. La contaminación y los residuos industriales están poniendo en peligro los recursos hídricos, dañando y destruyendo los ecosistemas del mundo entero. Todo esto amenaza la seguridad hídrica de las personas y de las industrias consumidoras de agua.

La contaminación y la degradación del agua siguen creciendo a nivel mundial. Más del 80% de las aguas residuales de los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento, contaminando ríos, lagos y zonas costeras.

En un estudio reciente sobre el agua potable en países desarrollados se observó que un 5,8% de la población estaba expuesta a aguas cuya calidad no estaba conforme con los estándares de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella, han contribuido a paliar parcialmente esta situación. Sin embargo, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos dejan clara la necesidad de seguir investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente. La aparición de elementos "no deseables" y tóxicos, y la variación en las concentraciones de los constituyentes comunes, tienen su origen en el denominado "ciclo del agua" (Figura 2.1). En alguna parte de este ciclo, en el cual confluyen distintos compartimentos ambientales y actividades humanas, es donde se produce la contaminación del agua, o mejor dicho, la alteración de su calidad.

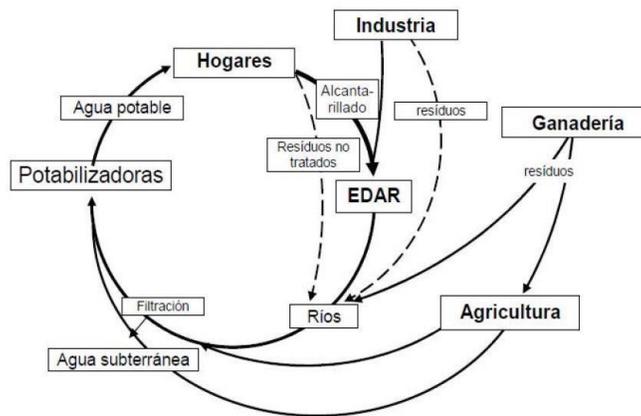


Figura 2.1. Ciclo del agua. Origen de contaminantes emergentes.

Las aguas residuales pueden tener diferentes orígenes, siendo las fuentes de contaminación más comunes las que se exponen a continuación:

- **Origen agrícola o ganadero:** Son el resultado del riego y de otras labores como la limpieza ganadera, que pueden aportar al agua grandes cantidades de estiércol y orines (materia

orgánica, nutrientes y microorganismos). Uno de los mayores problemas es la contaminación con nitratos.

- **Origen doméstico:** Son las que provienen de núcleos urbanos. Contienen sustancias procedentes de la actividad humana (alimentos, deyecciones, basuras, productos de limpieza, jabones, etc.).
- **Origen pluvial:** Se origina por arrastre de la suciedad que encuentra a su paso el agua de lluvia.
- **Origen industrial:** Los procesos industriales generan una gran variedad de aguas residuales, y cada industria debe estudiarse individualmente.

Durante décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente ha estado o está regulada en las distintas legislaciones, contaminantes en su mayoría apolares, tóxicos, persistentes y bioacumulables, como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA's), los policlorobifenilos (PCB's) o las dioxinas. Sin embargo, en los últimos años, el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como "contaminantes emergentes" (Barceló y col., Barcelona).

2.2. Los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes, cuyo estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y del medio ambiente, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), o la Comisión Europea, se definen como contaminantes previamente desconocidos o no reconocidos como tales, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Los contaminantes emergentes son compuestos de los cuales se sabe relativamente poco o nada acerca de su presencia e impacto en los distintos entornos ambientales, razón por la cual y a su vez consecuencia de que no hayan sido regulados, y de que la disponibilidad de métodos para su análisis sea nula o limitada.

Otra particularidad de estos compuestos, es que debido a su elevada producción y consumo, y a la consecuente continua introducción de los mismos en el medio ambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos negativos (Petrovic y col., 2003).

Algunos equipos científicos españoles han trabajado intensamente durante los últimos años en la investigación de algunos de estos contaminantes emergentes (detergentes del tipo alquilfenol etoxilado, estrógenos, retardantes de llama bromados, y algunos fármacos), como resultado de lo cual se han puesto a punto ya algunos métodos analíticos para su determinación en distintas matrices ambientales, fundamentalmente aguas superficiales y residuales, y sedimentos.

En los últimos años, los avances en los métodos analíticos han permitido la detección de concentraciones muy bajas (del orden de nanogramos) de diversos compuestos en aguas que hasta ahora no se analizaban. Entre estos contaminantes se incluyen compuestos farmacéuticos, productos de cuidado personal, hormonas, desinfectantes, surfactantes aditivos de gasolina y sus productos de transformación (Farré y col., 2008). Si bien estos compuestos denominados emergentes, aún no están sometidos a las regulaciones existentes sobre calidad de aguas, sus efectos potencialmente nocivos para la salud humana y el medio ambiente hacen conveniente su eliminación (Gagné y col., 2006).

El riesgo asociado con la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente no se debe tanto a su toxicidad aguda sino a su genotoxicidad, es decir, el desarrollo de resistencia a patógenos y alteraciones endocrinas debido a la exposición continuada de los organismos acuáticos a estos contaminantes (Halling-Sorensen y col., 1998).

Dos efectos contribuyen a aumentar el riesgo. Por un lado, la mayoría de estos productos no son destruidos en su totalidad en las plantas de tratamiento convencional de aguas residuales. Por otro lado, la degradación metabólica y ambiental de estos compuestos puede conducir a la formación de una gran variedad de metabolitos y productos de degradación, aumentando la complejidad del agua a tratar. La existencia de efectos de matriz sugiere la necesidad de considerar los efectos combinados incluso para las sustancias menos tóxicas (Cleuvers, 2003).

Por ello, se hace necesaria la utilización de otras tecnologías para la eliminación de estos

compuestos. Dentro de estas tecnologías, los procesos de oxidación avanzada presentan un elevado potencial de aplicación, principalmente derivado de la elevada reactividad y escasa selectividad de los radicales hidroxilo. No obstante, la presencia de materia orgánica natural y baja concentración de estos microcontaminantes son factores a considerar a la hora de aplicar estos tratamientos, ya que ambos sustratos son oxidados por radicales $\cdot\text{OH}$. Además, la elevada velocidad de reacción de estos radicales con los microcontaminantes no tiene necesariamente que suponer una mayor eficiencia del proceso (Lee y von Gunten, 2010).

La lista de contaminantes emergentes incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas. Las clases de contaminantes emergentes que demandan una mayor y más urgente atención debido a la escasez de datos ambientales ecotoxicológicos y de métodos para su análisis, y a las posibles consecuencias de su presencia en el medio ambiente son (Barceló y col., Barcelona):

- Retardantes de llama bromados.
- Cloroalcanos.
- Pesticidas polares.
- Compuestos perfluorados.
- Fármacos.
- Drogas de abuso.
- Productos de cuidado personal (PPCP's)

Como estos contaminantes emergentes no están regulados por la legislación, las depuradoras no realizan su análisis de forma rutinaria. En los últimos años, los fármacos y los productos de cuidado personal han resultado ser los contaminantes emergentes que presentan una mayor preocupación siendo objeto de estudio. Ello es debido a que el elevado consumo produce

contaminación y acumulación, afectando al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica. Teniendo esto en cuenta, el trabajo de investigación realizado se centra en la eliminación de parabenos presentes en aguas. En concreto, en el metilparabeno.

2.3. Los parabenos

2.3.1 Introducción

Los parabenos son un tipo de compuestos químicos que se introdujeron por primera vez a mediados de 1920 como conservantes en productos farmacéuticos. Actualmente, son conservantes y ampliamente usados principalmente en cosméticos y productos farmacéuticos (Liebert, 1984), también en productos alimenticios y productos industriales.

Estos compuestos y sus sales son usados principalmente por sus propiedades bactericidas y fungicidas. Los parabenos son ésteres del ácido 4-hidroxibenzoico, también llamado p-hidroxibenzoico. Los parabenos más usuales son el metilparabeno (MP), etilparabeno (EP), propilparabeno (PP) y butilparabeno (BP), los cuales se emplean en esta investigación. Entre ellos, el metilparabeno y propilparabeno son los más comúnmente utilizados y, a menudo se encuentran combinados en los productos. Los parabenos se producen sintéticamente por esterificación del ácido p-hidroxibenzoico con un alcohol y en presencia de un catalizador (Andersen, 2008; Błędzka y col., 2014). Ciertos organismos (bacterias, plantas) también pueden sintetizar parabenos (Błędzka y col., 2014).

Los parabenos son considerados conservantes ideales por tener una amplia actividad antimicrobiana, son altamente estables con la variación del pH, su uso es relativamente seguro y tienen bajos costes de producción (Błędzka y col., 2014; Soni y col., 2005).

Las principales aplicaciones de los parabenos son las siguientes:

- **Uso como ingrediente alimentario:**

Los parabenos se añaden a la alimentación desde la década de 1930 y, su uso ha aumentado constantemente. Se emplean en los alimentos procesados, incluyendo conservas vegetales, productos horneados, grasas y aceites, condimentos, sustitutos de azúcar, extractos de café, zumos de frutas, salsas, refrescos y productos lácteos congelados en concentraciones entre 450 y 2000 ppm (Daniel, 1986).

- **Uso en cosméticos:**

Los parabenos pueden encontrarse en champús, gel de baño, jabones, cremas hidratantes, geles para el afeitado, autobronceadores y dentífricos. Estos compuestos se utilizan en casi todos los tipos de cosméticos, referenciándose su uso en más de 13.200 formulaciones. Su excelente estabilidad química en relación con el pH (eficaz entre pH 4,5 a 7,5) y la temperatura, convierte a estos compuestos individualmente o en combinación, en unos excelentes conservantes. Los productos que contienen estos conservantes pueden ponerse en contacto con la piel, cabello, cuero cabelludo, labios, mucosas, axilas y uñas. Los parabenos están presentes en aproximadamente el 80% de los productos de cuidado personal (Pouillot y col., 2006).

- **Uso farmacéutico:**

Los parabenos se utilizaron por primera vez en medicamentos en la década de 1900 y desde entonces se han empleado con frecuencia en una gran variedad de formulaciones. Entre los parabenos, el propilparabeno es uno de los más utilizados en preparaciones farmacéuticas. Por otra parte, se ha demostrado que las combinaciones de parabenos son más activas que los parabenos individuales (Boehm y Maddox, 1973; Soni y col., 2005).

La presencia de los parabenos en muestras de orina señala que los seres humanos están expuestos a los parabenos por diferentes vías (Moos y col., 2014; Shirai y col., 2013; Wang y Kannan, 2013). Se ha estudiado la exposición a través de alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos y los

resultados se han contrastado con estudios de la población. Sin embargo, todos los estudios apuntan a que los cosméticos son la principal fuente de exposición de parabenos en los seres humanos (Cashman y Warshaw, 2005; Guo y Kannan, 2013; Guo y col., 2014.; Liao y col., 2013a, 2013c; Soni y col., 2005). También se han detectado en el aire, en el polvo y en los suelos (Błędzka y col., 2014).

Las principales propiedades fisicoquímicas de los parabenos se muestran en la Tabla 2.1.

Característica	Compuestos				Referencias
	MP	EP	PP	BP	
Fórmula química	C ₈ H ₈ O ₃	C ₉ H ₁₀ O ₃	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	-
Peso molecular (g/mol)	152,16	166,18	180,21	194,23	CIR, 2008
pKa	8,17	8,22	8,35	8,50	Soni y col., 2005
					Jakimska y col., 2013
Log KOW	1,66	2,19	2,71	3,24	Golden y col., 2005
Punto de ebullición (°C)	275	297	285	300	Andersen, 2008;
					Radovan y col., 2008
Solubilidad en agua a 25 °C (g/100 ml)	2,00	0,86	0,30	0,15	Jewell y col., 2007

Tabla 2.1. Principales características físicas y químicas de los parabenos.

Como se puede apreciar en la Tabla 2.1, los parabenos son moderadamente solubles en agua, aunque su solubilidad disminuye al aumentar la longitud de la cadena. Los valores de la constante de disociación ácida (pKa) varían entre 8,17 y 8,50 (Jakimska y col., 2013; Soni y col., 2005) dependiendo del parabeno, y por tanto, en ambientes acuáticos se encuentran en su forma de ácido libre. Estos compuestos no son muy volátiles y sus puntos de ebullición son relativamente altos.

2.3.2 Problemática ambiental de los parabenos

La aparición de nuevos contaminantes en nuestro entorno es uno de los sujetos más activos en los que se está centrando el interés de los científicos, ya que representan amenazas peligrosas que no siempre son fáciles de gestionar (Yamamoto y col., 2011). Hay muchas sustancias que están presentes en el medio ambiente, y su impacto en la salud humana y animal no son totalmente

conocidos (García-Serna y col., 2007). Este es el caso de los parabenos, una familia química de conservantes aparentemente inocua que se está relacionando con algunos tipos de alergias (Savage y col., 2012), con irritaciones en la piel y en los ojos (Vaede y col., 2010), con la infertilidad masculina, e incluso con el cáncer de mama (Darbre, 2011).

Todos los estudios demuestran que la eficiencia de eliminación de los parabenos en las plantas de tratamiento de aguas residuales, cualquiera que sea el proceso de purificación implementado en las planta es superior al 90%, lo que reduce significativamente las concentraciones en comparación con lo medido a la entrada de las EDAR's (Andersen y col., 2007; Trenholm y col., 2008; Yu y col., 2011b). En la década 2000, la producción y la posterior importación de MP, EP, PP y BP en la Unión Europea, varió entre 10 y 1.000 toneladas al año dependiendo del compuesto (Eriksson y col., 2008). La descarga de estos compuestos producidos en fábricas, es la fuente directa de contaminación en el medio ambiente.

Sin embargo, actualmente no existen datos publicados sobre este tipo de descarga, aunque algunos estudios han demostrado que la presencia de parabenos en el medio ambiente es mayor en zonas o en ríos cercanos a fábricas costeras (Jonkers y col., 2009; Kusk y col., 2011; Ramirez y col., 2012; Teerlink y col., 2012.; Yu y col., 2011a). Varios autores (Canosa, 2006a; Kusk y col., 2011; Ramirez y col., 2012; Teerlink y col., 2012) observan diferencias en las concentraciones de los parabenos, dependiendo si la descarga es de tipo doméstico, industrial o sanitaria, así como del tamaño de la zona urbana. De hecho, los parabenos más comunes se encuentran en la mayoría de los productos domésticos de uso diario.

De acuerdo con un mayor consumo de ciertas especies, el MP y el PP son los parabenos más abundantes en las aguas residuales, con valores de hasta 30.000 ng/L y 20.000 ng/L respectivamente (Blanco y col., 2009; Bratkowska y col., 2011; Canosa y col., 2006a.; González-Mariño y col., 2009; Jonkers y col., 2009; Kasprzyk-Hordernet y col., 2008a; Lee y col., 2005; Pedrouzo y col., 2009). El EP y BP también fueron detectados, pero en rangos de concentraciones menores (Canosa y col., 2006a; González-Mariño y col., 2009; 2011; Jonkers y col., 2009; Kasprzyk-Hordern y col., 2008a; Lee y col., 2005).

Hace 15 años había pocos estudios y evidencias sobre los efectos, perjudiciales o no, de los parabenos en la salud humana y el medio ambiente. Sin embargo, en la actualidad esa tendencia se ha invertido. Cada vez son más los estudios científicos que advierten acerca de sus efectos sobre la salud humana y ambiental, debido a su actividad como disruptores hormonales.

Un disruptor hormonal o endocrino, es una sustancia química o conjunto de sustancias químicas que interfieren en la actividad hormonal normal, produciendo alteraciones en la salud (sistema reproductivo y metabolismo en general).

Entre las enfermedades que se han relacionado con los efectos de los disruptores endocrinos, especialmente por exposición a los mismos durante la gestación, infancia y pubertad, se pueden citar: cáncer de mama y de próstata, infertilidad, diabetes, obesidad, enfermedades autoinmunes, asma, hipertensión, alzheimer y parkinson, entre otras. En los últimos años se está investigado la relación entre el cáncer de mama y la presencia de parabenos en tejidos tumorales (Darbre y Harvey, 2008; Barr y col. 2012; Harvey y Everett, 2012).

La raíz de la mala fama que arrastran los parabenos desde hace unos años, se basa en un estudio del equipo de investigación dirigido por la Dra. Darbre de la Universidad de Reading (Inglaterra). Dicho trabajo estudió las muestras de tejido de 40 mujeres sometidas a mastectomía entre 2005 y 2008 por padecer un cáncer primario de mama. Los resultados alertaban de la relación entre los parabenos y el cáncer de mama. El equipo concluyó que las mujeres que usaban desodorantes presentaban niveles de parabenos medibles en los tejidos, lo que sugería que podía penetrar en los senos.

A partir de entonces, se ha cuestionado la toxicología de los parabenos en el sector de los cosméticos. La Dra. Darbre, afirma que los ésteres de parabenos encontrados en los tumores de mama proceden de su aplicación a través de la piel, por el uso de desodorantes, cremas o sprays en la axila. Cuando los parabenos se ingieren son metabolizados haciéndoles perder su grupo éster, de forma que su actividad xenoestrógena disminuye (Darbre, 2003, 2005).

Por otro lado, el Dr. Barr, del Hospital de la Universidad del Sur de Manchester, en un estudio reciente, informó que se detectaron concentraciones altas de algunos ésteres en la zona adyacente a la axila. Debido a estos niveles altos de ésteres, se sugirió que la exposición tóxica es por vía cutánea

en lugar de por vía oral (Barr y col., 2012). Siete de cada cuarenta mujeres con residuos de parabenos no han utilizado nunca cosméticos en las axilas, por tanto, sugiere otras fuentes de exposición. Se considera menos probable que las exposiciones orales contribuyan a los residuos de parabenos, ya que la norma reglamentaria de la OMS (2007) ha retirado el propilparabeno y el butilparabeno de la ingesta diaria con base a su probable toxicidad (Harvey y Everett, 2012).

El estudio de Barr y col. (2012), relativo a la causa de cáncer de mama, es un análisis bien diseñado, ejecutado y detallado de la presencia de residuos químicos en el pecho, lo que confirma que los parabenos se absorben en el cuerpo. Esto es una de las principales contribuciones a la literatura en la detección de parabenos en los tejidos humanos a partir de las exposiciones ambientales (Harvey y Everett, 2012). Estos compuestos también se han detectado en la orina humana (Ye y col., 2006a; 2006b; Janjua y col., 2008; Calafat y col., 2010; Meeker y col., 2011; Casas y col., 2011; Frederiksen y col., 2011), en la leche materna humana (Schlumpf y col., 2010), en suero humano (Janjua y col., 2007; 2008, Sprague y col., 2011; Frederiksen y col., 2011; Sandanger y col., 2011) y en el líquido seminal humano (Frederiksen y col., 2011). Se ha planteado también la preocupación por las exposiciones en los niños ya que el margen de seguridad del propilparabeno es muy bajo comparado con su nivel de exposición (Boberg y col., 2010).

Aunque estas sustancias se incluyen en las listas de GRAS (Generalmente reconocido como seguro) el gran número de cosméticos, alimentos, y otros productos de la vida moderna que necesitan estos productos químicos con el fin de garantizar su calidad y, en consecuencia, su lugar en el mercado, es lo suficientemente alto para considerar los parabenos contaminantes emergentes (Soni y col., 2002). Desde que se publicó el primer estudio de la Dra. Darbre, hasta ahora, la Unión Europea se ha limitado a poner bajo vigilancia los parabenos, incluyéndolos en la lista de posibles disruptores endocrinos.

Algunos países ya han prohibido su uso, al menos el de algunos de ellos sobre los que se ha comprobado un mayor riesgo potencial; por ejemplo, Dinamarca prohibió en marzo de 2011 el uso de propil y butilparabeno en productos destinados a niños menores de 3 años; La Unión Europea, aunque no los prohíbe en cosméticos, sin embargo sí regula su uso y determina las cantidades permitidas en alimentación.

Aún con estas evidencias, los intereses que la industria química y farmacéutica tienen en estos productos químicos hace que desde ciertos sectores se induzca a las controversias, se minusvaloren los efectos en la salud. Por otra parte, la búsqueda del sustituto ideal continúa entre la disminución de la concentración de los mismos y los conservantes naturales. Los productos biológicos que utilizan alcohol o aceites esenciales de gran poder alergénico, no parecen ser la mejor solución. Mientras no se encuentre otra alternativa, existen gestos sencillos para disminuir los riesgos de su toxicidad. Por el momento, aunque los diferentes tipos de parabenos no están bien considerados, ningún estudio ha confirmado todas estas inquietudes y, en ocasiones, lo que se impone es el marketing.

Si los parabenos son liberados en el agua, su adsorción sobre sólidos o sedimentos en suspensión depende en gran medida de la hidrofobicidad de los mismos (Log K_{ow}), lo que sugiere que las interacciones hidrofóbicas predominan en comparación con otros tipos de reacción (DEPA, 2013; Liao y col., 2013b; Yamamoto y col., 2007).

Los parabenos pueden estar presentes en otros tipos de aguas, como en el agua potable, en agua de piscina o en agua marina. Hay muy pocos datos sobre la presencia de dichos compuestos en agua potable. En un estudio realizado en Estados Unidos (Loraine y Pettigrove, 2006), sobre la calidad de agua potable de cuatro fuentes y de agua potable tratada, no se detectó el metilparabeno. En España, se cuantificaron 17- 40 ng/L de metilparabeno en el agua del grifo (Blanco y col., 2009; Casas Ferreira y col., 2011). Sin embargo, para el etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno no se observaron estos estudios. Otro estudio más reciente realizado en España, (Carmona y col., 2014) demostró la presencia de metilparabeno (12 ng/L), propilparabeno (9 ng/L), butilparabeno (28 ng/L), y de etilparabeno (<0,3 ng / L).

Referentes a resultados sobre la presencia de parabenos en el agua potable: Casas Ferreira y col., (2011) informaron sobre la presencia de metilparabeno en agua corriente con concentraciones de alrededor de 15 ng/L, mientras Loraine y Pettigrove (2006) no detectaron metilparabeno en el agua tratada en estaciones de tratamiento de agua potable.

Dada la reactividad del cloro y del ozono con los parabenos (Andersen y col., 2007; Canosa y col., 2006b; Terasaki y col., 2012) las concentraciones de parabenos serán probablemente muy bajas o incluso nulas en el agua del grifo cuando se emplea cualquiera de estos dos tratamientos (Tay y col.,

2010). Sin embargo, hay pocos estudios publicados y son necesarias otras investigaciones para confirmar la ausencia de parabenos, particularmente subproductos del parabeno en el agua del grifo.

En otro estudio reciente (Carmona y col., 2014), detectaron los cuatro parabenos en agua embotellada.

Por otro lado, dado que los parabenos son ampliamente utilizados en productos de cuidado personal y son muy reactivos con cloro, algunos estudios se han centrado en la presencia de estos compuestos en el agua de piscina. En España, sólo el propilparabeno y el butilparabeno fueron detectados en agua de piscina. En Japón (Terasaki y Makino, 2008), el análisis de aguas de ocho piscinas diferentes no reveló parabenos en los límites de detección de 10-15 ng/L.

Por último, en un estudio de un estuario de poca profundidad, en el noroeste de Portugal, Jonkers y col. en 2010 encontraron que la concentración de metilparabeno oscilaba entre 2,1 y 51 ng/L. Por otro lado, la detección y las concentraciones medidas de etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno fueron relativamente bajas en comparación a la de metilparabeno.

Las aguas superficiales, debido a, entre otros, su ubicación en los puntos más bajos del paisaje, a menudo son más susceptibles a la contaminación. Los parabenos pueden ser liberados en el medio acuoso principalmente a través de las descargas de aguas residuales, también como una escorrentía de fuentes difusas y la deposición de partículas de la atmósfera. Los escasos datos accesibles relativos a la presencia de parabenos en aguas superficiales, nos informan que la mayor frecuencia de valores de detección y de concentración se registraron para los dos tipos de parabenos más comúnmente utilizados en los cosméticos: metilparabeno y propilparabeno.

Las concentraciones de metilparabeno y propilparabeno en los ríos de China, alcanzaron los valores de 1062 ng/L y 3142 ng/L, respectivamente (Peng y col., 2008). Las concentraciones máximas detectadas en los ríos europeos fueron más bajas, de hasta 400 ng/L para el metilparabeno (Kasprzyk-Hordern y col., 2008b) y 69 ng/L para el propilparabeno (González-Mariño y col., 2009). La presencia de etilparabeno y butilparabeno en muestras de aguas fue detectada con menos frecuencia.

Hay pocos estudios sobre la presencia de butilparabeno en las aguas superficiales, y rara vez se ha detectado en las muestras de agua butilparabeno con concentraciones elevadas, siendo el alcance máximo 4,4 ng/L (Jonkers y col., 2009).

La solubilidad de los compuestos y los valores del parámetro log Kow (Tabla 2.1), determinan la afinidad de los parabenos a la materia orgánica e indican que la posibilidad de acumulación de dicho compuestos aumenta en los sedimentos. Algunos resultados indican que tanto los parabenos, como sus derivados clorados participan preferentemente en la fase sólida en suspensión en agua de río. Por tanto, las concentraciones de parabenos y sus derivados clorados son varias veces más alta en la fase sólida suspendida que en la fase disuelta.

A pesar de la eficiencia de los tratamientos de aguas residuales convencionales, los parabenos se han detectado a bajas concentraciones en muestras de aguas de ríos, debido a su continua liberación en aguas residuales domésticas, urbanas e industriales (descarga directa de aguas residuales no tratadas), también pueden ser de gran preocupación las fugas en la red de aguas residuales municipales y lixiviados de vertederos municipales.

En un estudio de Peng y col., 2014, nunca se detectaron los cuatro parabenos investigados. La presencia de parabenos en aguas continentales puede ser atribuido en su mayor parte a las descargas de las EDAR y fábricas. Los análisis realizados en varias áreas de los mismos ríos, han demostrado una alta variación en las concentraciones de parabenos. Estas concentraciones se han relacionado con la descarga de efluentes o actividades industriales.

A modo de resumen, los resultados indican la presencia de parabenos en todas partes del medio ambiente. Las principales fuentes de contaminación son las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR's). Algunos de los parabenos han sido detectados en aguas superficiales, suelos y sedimentos, así como en el aire interior y el polvo. Sin embargo, las principales fuentes de exposición humana a los parabenos son productos de cuidado personal y productos farmacéuticos.

El destino de los parabenos en el medio ambiente, así como fuentes y vías de exposición humana se recogen en la Figura 2.2.

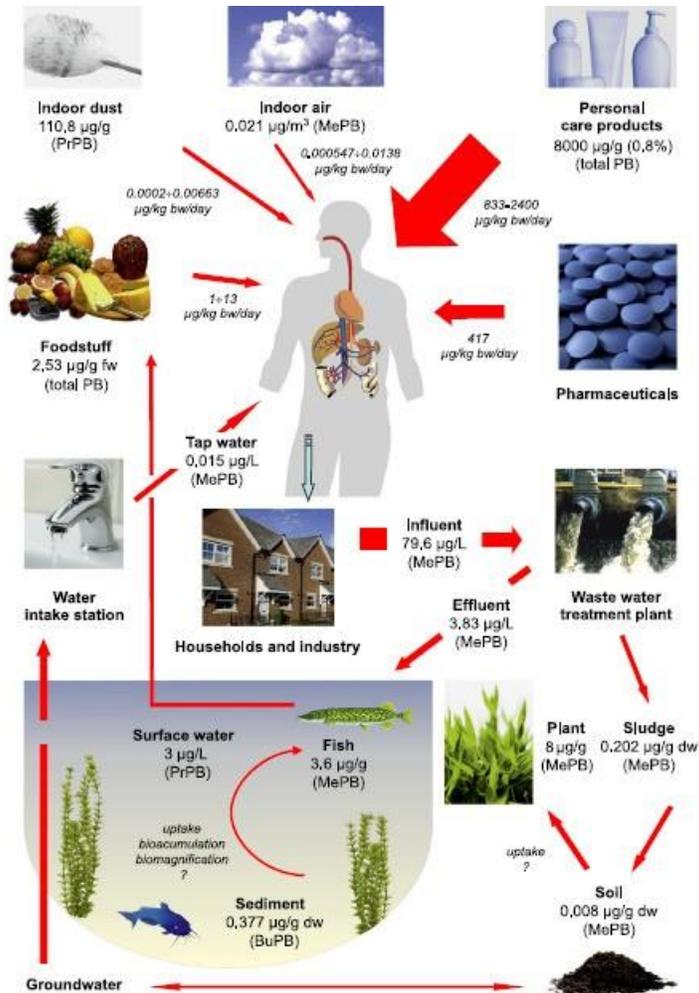


Figura 2.2. Fuentes principales y vías de exposición de los parabenos.

2.3.3 El metilparabeno

El p-hidroxibenzoato de metilo (denominado también metilparabeno: MP) es un parabeno de fórmula química $C_8H_8O_3$. Es el metil éster del ácido p-hidroxibenzoico. Por sus propiedades antibacterianas y antifúngicas se suele emplear en la industria alimentaria como un aditivo conservante denominado E218. Se obtiene de manera industrial mediante la esterificación de metanol del ácido p-hidroxibenzoico, mientras el ácido sulfúrico está presente. El metilparabeno es destilado después de la esterificación (el proceso químico para la producción de ésteres). Se emplea para prevenir el crecimiento de las levaduras, bacterias y algunos tipos de hongos. En este aditivo,

la concentración es mucho más elevada que la que contienen algunos vegetales de forma natural como el clavo de olor, la rama de canela, las ciruelas, los arándanos y otros tipos de frutos rojos.

Es empleado en una gran variedad de productos cosméticos y alimentos, como refrescos, gaseosas, tónicas, sodas, bebidas energéticas, zumos, jugos, cervezas sin alcohol, licores, vinos, mayonesas, ketchup, salsas picantes, margarinas, mermeladas, membrillos, polos de helado, gelatinas, frutas en almíbar, bollería industrial, comidas precocinadas, tortilla de patatas, gazpachos, hummus, aceitunas, altramuces, latas de conserva de marisco, pescado y caviar. También se puede encontrar en algunas marcas de ibuprofeno, pasta de dientes, enjuagues bucales y jarabes para la tos. Suele emplearse también en el tratamiento de algunos alimentos con el objeto de detener la fase larvaria de *drosophila*.

Cuando se emplea en la industria alimentaria se considera que su concentración debe estar por debajo del 0,1%. En lo referente a la industria cosmética, La función del metilparabeno en la estética es conservar el producto, prolongando su vida útil lo más posible. Es un conservante muy utilizado por sus capacidades bactericidas y fungicidas, así como por su bajo precio.

Se suele comercializar como polvo cristalino de color blanco, estable a temperatura ambiente. El polvo tiene un olor característico (dependiendo de la pureza puede ser inodoro) y posee un sabor ligeramente ardiente. En 1924 el biólogo Sabalitschka descubrió las propiedades bacteriostáticas ante las bacterias gram-positivas. El metilparabeno es el más eficaz contra mohos, mientras que el propilparabeno lo es contra las levaduras.

El metilparabeno, al igual que otros parabenos, puede producirse de forma natural en algunas frutas. A continuación en la Figura 2.2 se muestra la estructura molecular del metilparabeno.

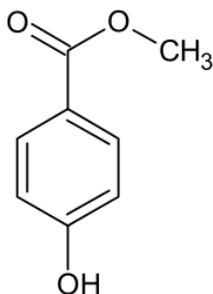


Figura 2.3. Estructura molecular del metilparabeno.

En dosis bajas puede producir asma, urticaria y reacciones alérgicas. En personas con alergia al ácido salicílico puede provocar intolerancia. En grandes dosis mezclado con ácido ascórbico (E300), puede formar benceno, hidrocarburo aromático cancerígeno. Si se mezcla con sulfitos o con algunos colorantes artificiales se puede provocar hiperactividad y otros problemas neurológicos. Su acumulación en el organismo podría favorecer la aparición de tumores a largo plazo.

Durante los últimos años y después de conocer estos efectos, las marcas más venidas de refrescos que contenían altas cantidades de MP se han visto obligadas a reformular sus bebidas para entrar dentro de los límites establecidos como seguros para la salud o han sustituido este conservante por otros menos dañinos, como por ejemplo el ácido ascórbico. También se ha prohibido el uso del MP en comida para animales, porque incluso en dosis mínimas es letal para perros y gatos. En estudios con animales de laboratorio, provocó ataques epilépticos.

Se consideran en la industria como relativamente poca incidencia tóxica en el organismo, por lo menos posee menos toxicidad que el ácido benzoico. Su cadena permite que se absorba rápidamente en el intestino delgado durante la digestión, eliminándose rápidamente mediante la orina, sin permitir que se acumule en el organismo (Taylor y col., 2002). Puede absorberse igualmente a través de la piel. No obstante se ha reducido la concentración en cremas y alimentos a concentraciones inferiores a 0.1% en volumen.

Existen estudios mediante los cuales se ha podido ver que la exposición del metilparabeno a la piel tras exposiciones simultáneas de rayos ultravioletas puede causar irritación y daño del ADN (Yoshikawa y col., 2006; Okamoto y col., 2008).

3. METODOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS

3. MÉTODOS GENERALES DE TRATAMIENTO DE AGUAS

3.1 Introducción

Con el fin de adecuar las aguas tanto para su consumo (potabilización) como para su vertido (depuración), los efluentes se someten a procesos de tratamiento que eliminan contaminantes y elevan su calidad. Los avances en investigaciones acerca de ciertos agentes tóxicos y normas ambientales han permitido la actualización de técnicas de tratamiento más elaboradas y más eficaces encaminadas a eliminar contaminantes persistentes.

Los productos de cuidado personal presentes en el agua pueden eliminarse mediante procesos químicos, físicos y/o biológicos. Estas operaciones y procesos se utilizan conjuntamente en los sistemas de tratamiento, ya que actualmente no existe un tratamiento individual que, bajo condiciones de efectividad y economía, proporcione una barrera absoluta para dichos contaminantes.

Las operaciones físicas son métodos de tratamiento en los que predomina la acción de fuerzas físicas y se conocen como operaciones físicas unitarias. Fueron las primeras en ser aplicadas al tratamiento de aguas. Generalmente presentan bajo coste y conllevan poco impacto medioambiental. Estas tecnologías no destruyen el contaminante, sino que lo separan mediante técnicas como la extracción líquido- líquido, los procesos de membrana y la adsorción mediante resinas o carbón activado.

En los procesos químicos, hay que destacar la oxidación química para la eliminación o conversión de los contaminantes, que se consigue mediante la adición de productos químicos que actúan como oxidantes o catalizadores de la degradación gracias al desarrollo de ciertas reacciones químicas. La limitación más importante en la oxidación química, es la cinética del proceso, ya que resulta ser demasiado lenta en muchas ocasiones. Así, el desarrollo de las tecnologías de oxidación química para degradar contaminantes orgánicos en medio acuoso se basa en la introducción de uno o varios

activadores de la reacción que actúan generando radicales intermedios muy reactivos, tales como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Dichos tratamientos combinados constituyen los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POA's).

Los Procesos de Oxidación Avanzada, fueron definidos por Glaze y col. (1987) como aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio. Se trata de una familia de métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo, y que se diferencian entre sí en la forma en la que generan dicho radical. Estos procesos, se basan principalmente en la generación in situ del radical hidroxilo que reacciona rápidamente con la mayoría de los compuestos orgánicos, a excepción de los alcanos clorados (Haag y col., 1992).

Los principales procesos de generación de radicales hidroxilo que se han empleado en la presente investigación son: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (reactivo de Fenton), foto-Fenton, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$, O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/Fenton , $\text{O}_3/\text{foto-Fenton}$ y $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$.

Entre los POA's, los procesos de oxidación avanzada electroquímicos (POAE's), en particular la oxidación anódica empleada en la presente investigación, ha demostrado ser una técnica muy eficaz a escala de laboratorio, en la reducción de la contaminación de aguas.

Los procesos de tratamiento en los que la eliminación de los contaminantes se lleva a cabo gracias a la actividad biológica se conocen como **procesos biológicos**. Pueden ser divididos en aerobios o anaerobios, ambos son relativamente baratos y se emplean de forma frecuente en las plantas de tratamiento de aguas residuales para degradar compuestos orgánicos en general. La principal aplicación de los procesos biológicos es la eliminación de las sustancias orgánicas biodegradables presentes en el agua residual. Básicamente estas sustancias se convierten en gases, que se liberan a la atmósfera, y en tejido celular biológico, eliminable por sedimentación.

No siempre se consigue eliminar en su totalidad los contaminantes mediante estos procesos, sino que se obtienen productos de transformación modificados estructuralmente. Es por ello, que resulta interesante aplicar un pre-tratamiento al agua mediante procesos de oxidación química con el fin de generar intermedios de reacción más biodegradables que los compuestos de partida (Scott y col., 1995). Mediante un adecuado control del medio, el agua residual se puede tratar biológicamente en la mayoría de los casos.

De manera tradicional, las aguas potables y residuales se han sometido a tratamientos distintos, en función de su naturaleza y del destino que se le vaya a dar. Así pues, las aguas potables suelen ingresar en las plantas de tratamiento ETAP (Estación de Tratamiento de Aguas Potables) y pasar por las siguientes etapas:

- **Pretratamientos o tratamientos previos:** retirada de sólidos gruesos y de gran tamaño, así como aceites, grasas, arena y gravilla, que pueden ser separados del agua bruta con poco esfuerzo técnico mediante desbaste o tamizado.
- **Tratamientos primarios:** todas las operaciones que se efectúan dentro de la planta de potabilización y que se basan en la separación física, encaminadas principalmente a la disminución considerable de toda la materia que no ha sido retirada por los pretratamientos. Se llevan a cabo para eliminar sólidos orgánicos en suspensión y especies coloidales, lo cual es necesario para el buen funcionamiento y mantenimiento de las unidades de tratamiento posteriores. Los tratamientos primarios son: coagulación-floculación, decantación, precipitación y flotación.
- **Tratamientos terciarios:** aquellos que contemplan el acondicionamiento del agua mediante corrección química, es decir, con reactivos que posibilitan el cumplimiento de las normativas higiénico-sanitarias vigentes. Algunos de ellos son: neutralización, remineralización, reducción de oxígeno, inhibición de la corrosión y desinfección.
- **Tratamientos especiales y/o avanzados:** vienen motivados por un deseo expreso de alta calidad en el agua de salida o bien porque el agua provenga de una fuente particularmente cargada de especies problemáticas, como metales pesados, pesticidas o agentes farmacéuticos. También pueden llevarse a cabo para incluir alguna propiedad deseable en el agua de consumo, como puede

ser la fluoración para prevenir la caries. Entre estos tratamientos se encuentran todos los procesos de membrana, la adsorción, los procesos de intercambio iónico y los procesos de oxidación avanzada.

En el caso de las aguas residuales, cuya carga contaminante es muy superior, la línea de tratamiento de aguas se ve completada con una etapa intermedia denominada tratamiento secundario, compuesta por todas aquellas operaciones que implican el uso de reactores biológicos y organismos vivos en la depuración de las aguas. Las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR's) incluyen normalmente dispositivos que propician la degradación de los compuestos más contaminantes por microorganismos aerobios o anaerobios, en distintas disposiciones tecnológicas (biodiscos, lodos activados, reactores de contacto, etc.) seguidas de una etapa de decantación y sedimentación o filtración fina y microtamizado (Sánchez-Martín, 2011).

Teniendo en cuenta que las operaciones que se realizan en las estaciones depuradoras de aguas resultan insuficientes e ineficaces para la eliminación de los contaminantes seleccionados en esta investigación, y los posibles efectos adversos que provocan dichos contaminantes originales y sus metabolitos en los organismos vivos, se requieren tecnologías más potentes y eficientes para su tratamiento.

Tras esta panorámica general de los diferentes tratamientos a que pueden ser sometidas las aguas (tanto naturales como residuales), en los siguientes apartados se describen, de forma más detallada, los fundamentos y características de los tratamientos de adsorción, oxidación química y oxidación electroquímica más relevantes.

3.2 Procesos de adsorción en aguas

En los últimos años, casi un millar de trabajos investigan la adsorción para el tratamiento de aguas residuales, tanto de origen industrial como urbano.

El proceso de adsorción se define como un fenómeno superficial mediante el cual las moléculas de una sustancia en fase fluida, conocida como adsorbato, se fijan sobre la superficie de otra sustancia, en fase sólida, denominada adsorbente, en función de distintas fuerzas atractivas. Así, cuando una

molécula se aproxima a la superficie, se origina un aumento de la energía cinética y una disminución de la energía potencial, por lo que la molécula resulta atraída por dicha superficie (Parfitt y Rochester, 1983).

El proceso de adsorción suele ser espontáneo y, por tanto, tiene lugar con una disminución en la energía libre de adsorción. Las energías que contribuyen a la energía libre de adsorción se pueden agrupar en no electrostáticas y electrostáticas. Este último término se refiere a las interacciones coulombicas, y el resto de las interacciones, cualquiera que sea su origen, se agrupan en las no electrostáticas. Las interacciones electrostáticas aparecen, fundamentalmente, cuando el adsorbato es un electrolito que está disociado o protonado en disolución acuosa. Las interacciones no electrostáticas son siempre atractivas e incluyen las fuerzas de Van der Waals y las interacciones hidrófobas.

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que actúen sobre el proceso de adsorción, este puede ser de dos tipos: adsorción física o fisorción y adsorción química o quimisorción.

La fisorción se debe a las fuerzas electrostáticas de Van der Waals, por lo que debido a la debilidad de estas fuerzas, las moléculas se pueden desorber con facilidad. Además, la adsorción física es un proceso exotérmico y reversible, de modo que al producirse el proceso inverso, desorción, las moléculas de adsorbato continúan manteniendo su identidad. Otra característica que define la fisorción es la velocidad del proceso, ya que es considerablemente mayor que en la quimisorción al no requerir energía de activación.

La quimisorción es debida a la formación de un enlace químico entre el adsorbente y el adsorbato. Se trata pues de una verdadera reacción química, y de ello se derivan sus características: proceso exotérmico e irreversible, puesto que las moléculas quimisorbidas son nuevas especies químicas; el calor de adsorción suele ser elevado, por lo que la desorción requiere un consumo de energía considerable; y la velocidad de adsorción es menor que en la fisorción y, generalmente, pequeña debido a la existencia de una energía de activación

Un parámetro de especial importancia en el diseño de sistemas de eliminación de contaminantes mediante adsorción es la capacidad del adsorbente, la cual depende de muchos factores. En primer

lugar, se encuentran las propiedades del adsorbato, tales como su geometría, tamaño molecular, polaridad, hidrofobicidad, grupos funcionales que contiene y su solubilidad en agua.

En segundo lugar, se pueden citar las condiciones de la disolución, tales como su pH, temperatura, concentración del contaminante, fuerza iónica y solutos competitivos. Por último, se han de considerar las características del adsorbente, que incluyen el área superficial, la distribución de tamaños de poro o la distribución de grupos funcionales en la superficie. Los efectos habituales de algunos de estos factores son los siguientes (Sánchez Martín, 2011).

- **Temperatura:** en general, con el aumento de la temperatura se producen fenómenos que influyen en la adsorción. En algunos casos, este incremento de la movilidad molecular afecta positivamente al proceso, mientras que en otros sucede al contrario. No obstante, suele haber una correlación entre el incremento de temperatura y la variación en la capacidad del adsorbente.
- **Naturaleza del soluto:** las sustancias no polares y de baja solubilidad en el agua suelen ser las que mejor se adsorben.
- **pH:** el efecto de la concentración de hidrogeniones de la disolución es, muchas veces, crucial para favorecer la adsorción de unas u otras especies. Las ácidas suelen adsorberse mejor a pH bajo, mientras que las básicas actúan al contrario.

La medida de la capacidad de los adsorbentes se suele medir según el parámetro q o q_e , y da una idea de cómo de eficaz es la adsorción. Se define según la ecuación [3.1]:

$$q = \frac{(C_0 - C_i(C_e)) \cdot V}{W} \quad [3.1]$$

siendo C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) la concentración inicial de contaminante en disolución, $C_i(C_e)$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) la concentración del contaminante a un tiempo dado (en el equilibrio), V (L) el volumen de la disolución, W (g) la masa de adsorbente y $q(q_e)$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) la concentración de contaminante en fase sólida a un tiempo dado (en el equilibrio).

Cuanto mayor es el valor de q , más eficiente es el adsorbente.

El proceso de adsorción presenta algunas ventajas con respecto a otras técnicas de separación, por ejemplo, la facilidad de automatización del proceso, la capacidad para trabajar a bajas concentraciones de adsorbato y unas necesidades de espacio asequibles. La principal desventaja de esta técnica es el elevado coste de operación, restringiéndose mucho el empleo de la misma.

3.2.1 Fundamentos de la adsorción en fase líquida

a) **Etapas cinéticas del proceso de adsorción:** El mecanismo general del proceso de adsorción de un soluto sobre la superficie de un sólido se desarrolla según la sucesión de las siguientes etapas cinéticas:

- Transferencia del soluto a través del fluido hacia la superficie del adsorbente.
- Difusión interna del soluto en el sólido.
- Adsorción propiamente dicha.

Existen diferentes modelos para el estudio de la cinética de adsorción, entre los que cabe citar los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden y el modelo de Elovich, los cuáles se describen a continuación con más detalle.

b) **Equilibrio de adsorción:** Mientras que el proceso de adsorción tiene lugar, el soluto adsorbido tiende a desorberse y volver a la disolución. Una vez que las velocidades de adsorción y desorción se igualan, se dice que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. La herramienta empleada para el estudio del mismo son las isothermas de adsorción. Aunque pueden citarse numerosos modelos, que tratan de describir las isothermas de adsorción, los más empleados, para procesos en fase acuosa, son los de Langmuir y Freundlich.

c) **Principales factores que afectan al equilibrio de adsorción:** Los factores que influyen sobre el proceso de adsorción son (Cooney, 1998) :

- Características del adsorbente tales como el contenido en materia mineral, grado de saturación, química superficial, superficie externa o interna y textura porosa.
- Características del adsorbato como son estructura, peso y tamaño molecular, naturaleza de los sustituyentes en caso de ser una molécula aromática, pKa (en caso de ser un electrolito), polaridad y solubilidad.
- Química de la disolución como es la fortaleza iónica de la misma (presencia de electrolitos), pH y presencia de adsorbatos que puedan competir por los centros activos del adsorbente.
- Temperatura.

3.2.2 Aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales

En la adsorción como método de tratamiento de aguas se destaca la capacidad para trabajar eficazmente a concentraciones bajas de contaminante, su flexibilidad frente a las variaciones de caudal y concentración, sus moderadas necesidades de espacio, la facilidad de automatización, la posibilidad de regenerar el adsorbente, así como la de recuperar sustancias retenidas cuando ello resulte de interés económico.

La adsorción se puede llevar a cabo a escala industrial empleando dos procedimientos básicos:

- **Contacto en tanque agitado:** el adsorbente en estado de polvo se añade al agua a tratar y la mezcla se mantiene agitada el tiempo necesario para alcanzar la concentración final deseada en la fase líquida, o en último término, la concentración de equilibrio
- **Contacto en columna:** el agua a tratar se hace pasar a través de un lecho de material adsorbente en estado granular, a la velocidad adecuada para asegurar el tiempo de contacto necesario. Se requiere el empleo de una o más columnas de funcionamiento intermitente para que el sistema opere en continuo.

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales tienen pequeñas superficies, mientras que los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1000 y 1500 m²/g.

La superficie desempeña un papel predominante. Puede ser externa o interna, siendo la primera la que constituye el límite físico del sólido. Cuando se desea que la superficie externa desempeñe un papel importante en la adsorción, hay que emplear el sólido en forma de polvo. La superficie interna es la que corresponde a los poros que tiene el material, que pueden ser de tres clases dependiendo del tamaño de los mismos: microporos, mesoporos y macroporos.

La fortaleza de la adsorción depende del tamaño y geometría de los poros en relación al tamaño de la molécula a adsorber. Las áreas suelen expresarse como área específica, que es el área que presenta un gramo de sólido y suele medirse habitualmente en m²/g. Así, dado que la adsorción es un fenómeno de superficie, los buenos adsorbentes son aquellos que presentan grandes superficies por unidad de masa y tienen grandes fuerzas atractivas.

Otras características importantes que debe reunir un buen adsorbente son:

- Alta capacidad de adsorción.
- Propiedades físicas y tamaños de partícula adecuados para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible.
- Coste bajo, tanto de la materia prima como del proceso de producción.
- Fácil regeneración.

Las sustancias con carácter adsorbente que se emplean en los tratamientos terciarios de aguas residuales son: alúmina activada, arcillas, carbón activo, gel de sílice, polímeros adsorbentes sintéticos, etc.

3.3 Generalidades sobre el proceso de oxidación

Una gran cantidad de estudios recientes sobre el tratamiento de aguas residuales, se centran en la oxidación de los contaminantes orgánicos persistentes disueltos en el agua, compuestos refractarios a su detoxificación, mediante procesos biológicos convencionales. Los métodos basados en la oxidación química o fotoquímica de dichos contaminantes constituyen un grupo de nuevas tecnologías denominadas genéricamente **Procesos de Oxidación Avanzada**.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's o en inglés AOP's "*Advanced Oxidation Processes*") son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes.

Glaze y colaboradores, definieron los Procesos de Oxidación Avanzada como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH•, especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2'80 V), sólo superado por el flúor. Se debe indicar, sin embargo, que no en todos los POA's se generan radicales hidroxilo y que en algunos casos no son la única especie oxidante implicada en el proceso.

Sin embargo, en la gran mayoría de procesos de oxidación avanzada, a partir de diferentes combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiaciones UV y dióxido de titanio, o mediante el reactivo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), se producen radicales OH•.

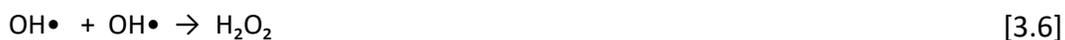
Los radicales OH• generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (RH en [3.2]) por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (ver [3.2]), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (ver [3.3]) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica.



Los radicales hidroxilo pueden actuar frente a los compuestos orgánicos (R en [3.14]) mediante otros mecanismos de reacción, como la adición electrofílica (ver [3.14]) o la transferencia de electrones (ver [3.14]).



De igual forma se pueden producir recombinaciones entre radicales hidroxilo para formar peróxido de hidrógeno (ver [3.6]), o se pueden formar radicales perhidroxilo en presencia de exceso de peróxido de hidrógeno (ver [3.7]). El radical perhidroxilo parece no contribuir a las degradaciones oxidativas, por su menor reactividad.



Los POA's se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la Tabla 3.1 se indican algunos de los más utilizados actualmente:

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización. • Ozonización con H₂O₂/O₃. • Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados. • Oxidación electroquímica. • Radiólisis y tratamiento con haces de electrones. • Plasma no térmico. • Descarga electrohidráulica y ultrasonidos. • Oxidación en agua sub y supercrítica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ultravioleta de vacío. • UV/H₂O₂. • UV/O₃. • Foto-Fenton y relacionadas. • Fotocatálisis heterogénea: <ul style="list-style-type: none"> - Con semiconductores. - Con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición.

Tabla 3.1 Procesos de oxidación avanzada más utilizados

Algunas de las ventajas de estas nuevas tecnologías frente a los métodos convencionales, para el tratamiento de aguas residuales industriales son las siguientes:

- Los contaminantes se destruyen, no se concentran ni cambian de fase.
- Puede alcanzarse la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
- Usualmente no generan barros que requieren tratamiento y/o eliminación.
- Los reactivos utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.
- Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico. Mejoran la biodegradabilidad del agua residual, permitiendo acoplar un tratamiento biológico posterior.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- Generalmente mejoran las características organolépticas de las aguas tratadas.

Los Procesos de Oxidación Avanzada son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico frente a contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para mejorar las características de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

La eficiencia de estas técnicas se debe en gran medida, como se ha indicado anteriormente, a la participación del radical hidroxilo, que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de oxidación superiores, que empleando otros métodos de oxidación. El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono.

En la Tabla 3.2 se indican los potenciales de oxidación de distintas especies, mostrando que después del flúor, el $\bullet\text{OH}$ es el oxidante más energético.

Especie	E^0 (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Tabla 3.2 Potenciales de oxidación de distintas especies

En la tabla 3.3 se comparan las velocidades de reacción del radical hidroxilo y el ozono con distintos compuestos orgánicos.

Compuesto	OH•	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ – 10 ¹¹	10 ⁻¹ – 10 ³
Fenoles	10 ⁹ – 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ – 10 ¹⁰	1 – 10 ²
Cetonas	10 ⁹ – 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ – 10 ⁹	10 ⁻² – 1
Alcanos	10 ⁶ – 10 ⁹	10 ⁻²

Tabla 3.3 Constantes de velocidad (k en Lmol⁻¹s⁻¹) del radical hidroxilo y el ozono

El principal inconveniente de los POA's es el elevado coste de los reactivos utilizados (H₂O₂) y/o el elevado consumo eléctrico para la generación de ozono y/o para las lámparas de UV. No obstante, las técnicas de ozonización y las de irradiación con UV, están total o parcialmente comercializadas.

Por otra parte, las técnicas de fotocátalisis solar, consistentes en utilizar la energía solar para la degradación de los contaminantes son, por su economía en recursos energéticos, y dada la ubicación geográfica en la que nos encontramos, con altos índices de radiación durante todo el año, procesos potencialmente interesantes que se encuentran en una fase incipiente de comercialización.

3.4 Procesos avanzados de oxidación electroquímica

La eliminación de los parabenos de las aguas ha recibido una gran atención por parte de la comunidad científica en los últimos años (Albero y col., 2012). Diferentes tipos de procesos se han utilizado para la reducción de este tipo de contaminantes, incluyendo filtración por membrana (Bin y col., 2000), oxidación electroquímica, ozonización y adsorción sobre carbón activo (Hernández-

Leal y col., 2011), oxidación electroquímica (Michalkiewicz, 2013) y foto-degradación (Atheba y col., 2013). Los procesos avanzados de oxidación (POA's) son métodos viables para la reducción de contaminantes emergentes.

Entre estos procesos, los procesos de oxidación avanzada electroquímicos (POAE's) constituyen una alternativa atractiva para ser utilizados en la descontaminación de las aguas residuales, los cuales se han estudiado ampliamente durante la última década a escala de laboratorio. Algunos de estos estudios ya han sido publicados con perspectiva de aplicarlos, en un futuro próximo, en plantas piloto (Hammami y col., 2008; Dirany y col., 2010; Panizza y Gerisola, 2009; Panizza y col., 2008).

Los primeros años de vida de la Ingeniería Electroquímica han coincidido con la aparición de una mayor sensibilización social hacia la conservación del medio ambiente. Las legislaciones de los distintos países comenzaron a poner límites al vertido de residuos, lo que conllevó la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento de vertidos más eficaces, en cuanto a resultado y a costes (Coeuret, 1995). En este entorno comenzaron a estudiarse las primeras aplicaciones medio ambientales de la Ingeniería Electroquímica, en la que se utilizaban estas tecnologías para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos y de suelos. Estas aplicaciones en algunas ocasiones se han convertido en tecnologías de referencias. Sin embargo, en otras ocasiones no han pasado del estudio de laboratorio, aun cuando han demostrado grandes ventajas de uso (Trinidad y Walsh, 1995).

El uso de la electricidad para el tratamiento de aguas apareció por primera vez en 1889 (Guohua, 2004). Desde entonces, varias tecnologías electroquímicas se han aplicado con éxito en el tratamiento de aguas (Robinson y col., 2001; Martínez y Ferro, 2006; Rajkumar y Palanivelu, 2004). Entre ellas, podemos destacar la oxidación anódica (Oturán y col., 2008), ya que es la técnica más efectiva en el grupo de EAOP.

La electrolisis es una tecnología electroquímica mediante la que se provoca un cambio químico en un líquido por intervención de la energía eléctrica. La energía eléctrica se introduce mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos elementos conductores (electrodos) insertos en el líquido. El líquido en el que se provoca la reacción química debe ser conductor y contener sustancias capaces de oxidarse y/o reducirse. La diferencia de potencial genera un paso neto de corriente eléctrica (electrones) entre los electrodos, con la consiguiente oxidación de algunas

especies en la superficie de uno de los electrodos (ánodo) y la reducción de otras en el otro (cátodo).

El tratamiento electrolítico de aguas residuales comenzó a ser estudiado en la década de los 70 (Rajeshwar e Ibáñez, 1997; Papouchado y col., 1975), aplicándose fundamentalmente a la destrucción oxidativa de compuesto orgánico contenidos en aguas residuales. Los resultados alcanzados fueron desalentadores ya que, en muchos casos no se conseguía la mineralización de la materia orgánica, sino la formación de polímeros resistentes al ataque electroquímico, y además los rendimientos en la utilización de energía eléctrica eran bajos, lo que encarecía esta aplicación. Por este motivo el uso de esta tecnología se desestimó hasta la década de los 90, en la que con el uso de nuevos materiales electródicos se ha conseguido superar ambos problemas. No obstante, el tratamiento electrolítico no ha conseguido superar todavía las retenciones ocasionadas en el mundo industrial, y todavía no ha salido del laboratorio, aun cuando estudios económicos demuestran que su coste es inferior en algunos casos al de tecnologías de referencia en el tratamiento de algunos tipos de efluentes residuales (Cañizares y col., 2009).

En cuanto a la bibliografía, la mayoría de los estudios realizados que aplican POA's electroquímicos se centran en la mineralización de un contaminante orgánico específico en agua ultra-pura, y muy pocos prestan atención a la eliminación de un contaminante específico en matrices de aguas más complejas, como las aguas residuales.

La electro-oxidación se puede definir como la técnica cuyo objetivo es la reducción del contenido en materia orgánica y compuestos de difícil eliminación mediante electrodos específicos. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del proceso de electro-oxidación.

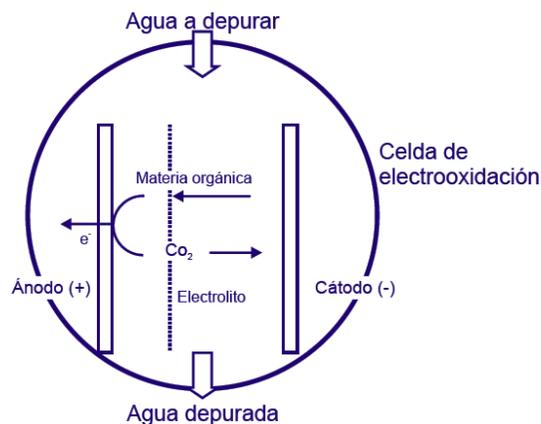


Figura 3.1 Detalle del fundamento teórico del proceso de electro-oxidación.

La técnica electroquímica más comúnmente utilizada para el tratamiento de las aguas residuales es la oxidación electroquímica, llamada también oxidación anódica cuando se tratan disoluciones que no contienen cloruros. Este procedimiento implica la oxidación de los contaminantes en una celda electrolítica a través de las siguientes vías:

- a) Transferencia directa de electrones hacia el ánodo.
- b) Oxidación indirecta o mediada con especies oxidantes formadas a partir de la electrólisis del agua en el ánodo, por radicales $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos o por el "oxígeno activo" quimisorbido.

La existencia de estas especies permitió que se propusieran dos enfoques diferentes (Panizza y Gerisola, 2009):

- 1) **Conversión electroquímica**, donde los compuestos orgánicos refractarios son transformados selectivamente en compuestos biodegradables, como ácidos carboxílicos, por el "oxígeno activo" quimisorbido.
- 2) **Electroquímica de combustión**, donde los compuestos orgánicos se mineralizan por los radicales $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos.

La oxidación anódica es capaz de alcanzar la oxidación de los contaminantes del agua, ya sea por contacto directo o por procesos oxidativos que se originan en la superficie del ánodo de la celda electroquímica, por lo que el proceso de oxidación no tiene que producirse necesariamente en el ánodo, pero sí es iniciado en su superficie. Como consecuencia de ello, este tratamiento combina dos tipos principales de procesos (Panizza y Gerisola, 2009):

- **Oxidación heterogénea de los contaminantes sobre la superficie del ánodo.** Este es un proceso complejo que consta de una serie de etapas simples: el transporte de los contaminantes a la superficie del electrodo, la adsorción del contaminante sobre la superficie, reacción electroquímica directa por transferencia de electrones, desorción de los productos y transporte de estos al seno de la disolución.
- **Oxidación homogénea de los contaminantes por oxidantes producidos en la superficie del ánodo.** Estos oxidantes pueden ser producidos por la oxidación anódica heterogénea del agua o a partir de iones contenidos en el agua actuando en el seno de la disolución de la celda electrolítica. El oxidante más importante es el radical hidroxilo, que puede

generarse por la oxidación del agua (ecuación [3.8]) o por la oxidación del ión hidroxilo (ecuación [3.9]):



La generación de este radical permitió considerar la oxidación anódica como un POA. Debido a la capacidad de oxidación tan alta que tienen los radicales hidroxilo, estos promueven la formación de otras muchas especies oxidantes (persulfatos, peroxofosfatos, ferratos, etc.) a partir de diferentes especies contenidas en las aguas (Cañizares y col., 2009). Se ha demostrado que la presencia de estas especies tiene un efecto significativo en el aumento de la eficiencia de eliminación (Rodrigo y col., 2010).

Los efectos sinérgicos de todos estos mecanismos pueden explicar las altas eficiencias obtenidas en la eliminación de contaminantes y la alta mineralización alcanzada con esta tecnología en comparación con otros POA's (Cañizares y col., 2007; Cañizares y col., 2008).

La Figura 3.2 muestra un breve esquema de los principales procesos que deben considerarse en el proceso de oxidación anódica.

Dos aspectos son de principal importancia en el proceso de oxidación anódica, el material del electrodo y el diseño de la celda electrolítica.

El material del electrodo es importante puesto que puede influir significativamente en la oxidación directa de un contaminante orgánico dado y en la generación de oxidantes. En estos procesos es fundamental contar con materiales electródicos que tengan una elevada eficiencia en la eliminación-transformación de los compuestos orgánicos, así como una buena estabilidad en condiciones de polarización anódica, y si es posible un bajo coste de producción.

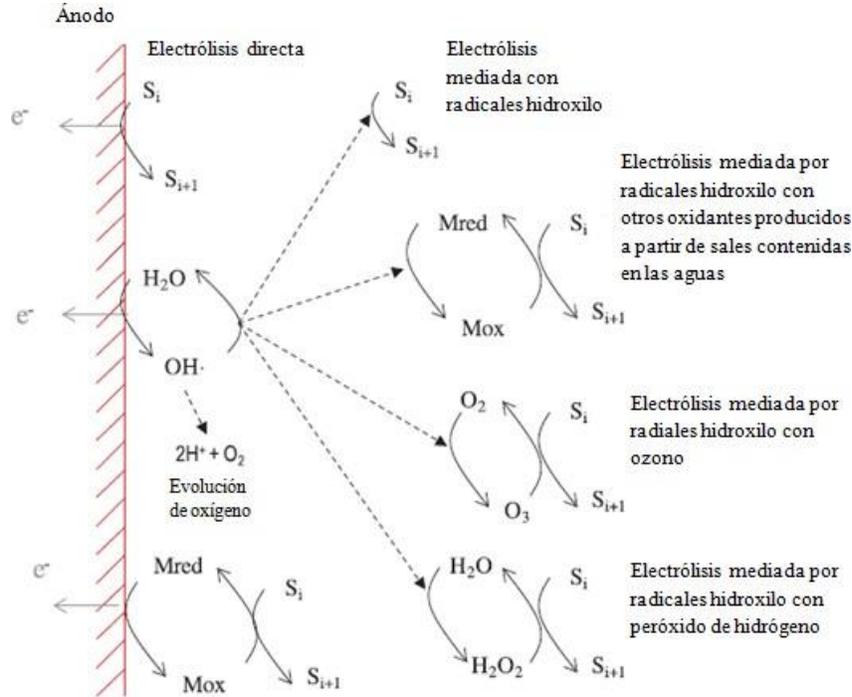


Figura 3.2 Descripción simple del mecanismo que ocurre durante la oxidación anódica de un contaminante (Adaptada de la referencia Feng y col., 2013).

El diseño de la celda es también de especial interés, particularmente en el tratamiento de bajas concentraciones de contaminante, debido a que la cinética de estos procesos está controlada por la transferencia de materia. Un buen diseño mecánico, que promueva la turbulencia y que modifique factores que limiten la velocidad de oxidación, puede aumentar la eficiencia del proceso. Sin embargo, los estudios realizados de eliminación de compuestos emergentes en aguas, sólo se han aplicado a nivel de laboratorio, y por lo general la optimización del diseño de la celda se requerirá cuando se trabaje a mayor escala, entonces es cuando se tendrá que mejorar el diseño del reactor (Cañizares y col., 2005).

En la actualidad, la mayoría de las celdas electroquímicas empleadas están formadas por un sólo compartimento y solamente se evalúa la influencia del material electrodo. Sin duda, estos estudios a mayor escala serán de gran interés ya que ha sido completamente demostrada la aplicabilidad de esta tecnología a escala de laboratorio.

Con respecto al ánodo, su material es un punto clave de esta tecnología. En la bibliografía, según el

material electródico, se describen dos comportamientos muy diferentes en la oxidación de contaminantes orgánicos (Foti y col., 1999). Algunos materiales conducen a una potente oxidación del contaminante, formando CO₂ como producto final mayoritario y una pequeña cantidad de intermedios, mientras que otros materiales producen una menor oxidación y generan gran cantidad de subproductos de oxidación.

Aunque aún no están completamente claros los mecanismos que ocurren, la interacción de los radicales hidroxilo formados durante el proceso electroquímico en la superficie del electrodo, podría marcar las grandes diferencias que existen en los dos tipos de comportamientos.

En el caso de tratamientos en los que se empleen materiales anódicos de alta eficiencia, los radicales hidroxilo no interactúan fuertemente con la superficie del electrodo y promueven la oxidación mediada de los compuestos orgánicos y la producción de otros oxidantes más estables. Comninellis (1994) explica este comportamiento diferente por un modelo que asume la existencia de ánodos "no activos" y "activos". En ambos tipos de ánodos, denotados como M, el agua se oxida dando lugar a la formación de radicales hidroxilo fisisorbidos (M (•OH)) (ecuación [3.10]). En el caso de ánodos "activos", este radical interactúa fuertemente con la superficie transformándose en "oxígeno activo" quimisorbido o superóxido MO (ecuación [3.11]):



El par MO/M es un mediador en la conversión electroquímica de compuestos orgánicos (R), ecuación [3.12]. Por el contrario, la superficie de los ánodos "no activos" interactúa débilmente con las especies •OH, por lo que estos radicales reaccionan directamente con los productos orgánicos hasta que se consigue la mineralización total. Estos radicales se encuentran fisisorbidos en sitios electroactivos del electrodo y estos no sufren modificación durante la reacción de transferencia de electrones.

Los electrodos de grafito, con carbono sp^2 , metálicos (Pt, Ti/Pt), electrodos de óxidos metálicos (IrO_2 , RuO_2) y los de óxidos metálicos mixtos, se consideran como ánodos “activos” y se comportan como electrodos de baja eficiencia para la oxidación de compuestos orgánicos, generando una gran cantidad de compuestos intermedios. La mayoría de los compuestos aromáticos tratados con estos ánodos se degradan lentamente debido a la generación de ácidos carboxílicos que son difícilmente oxidables (Waterston y col., 2006). Se obtiene una pequeña mineralización y en algunos casos se generan polímeros, por lo que presentan pocas perspectivas de aplicación (Foti y col., 1999).

Algunos óxidos metálicos y óxidos metálicos mixtos (aquellos que contienen PbO_2 y/o SnO_2) y electrodos de diamante conductor, en particular, el **Diamante Dopado con Boro** (DDB), se consideran ánodos “no activos” y se comportan como electrodos de alta eficiencia para la oxidación de compuestos orgánicos. Estos promueven la mineralización de los contaminantes, cuyo proceso está limitado sólo por el transporte de materia, y por lo general se consigue una mineralización prácticamente total del contaminante. El material de la superficie de los electrodos BDD representa una prometedora tecnología para el electroanálisis de diferentes compuestos activos biológicamente importantes (Pereira y col., 2013; Lima y col., 2013; Zou y col., 2013; Yosypchuk y col., 2012; Sun y col., 2013).

Debido a ello, la oxidación anódica se puede realizar a costes asequibles con tales electrodos, dependiendo principalmente de la potencia requerida para accionar el proceso electroquímico. Además, no presenta los inconvenientes de los POA's comunes (formación de subproductos), considerándose por tanto una técnica muy útil (Waterston y col., 2006; Foti y col., 1999; Andrade y col., 2009). Entre estos electrodos, los óxidos metálicos no son estables durante la inversión de la polaridad e incluso pueden degradarse durante el proceso.

Por esta razón, sólo los electrodos de “diamante conductor” se están utilizando en esta técnica. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el diamante conductor no es un material único, existen muchos tipos que presentan diferencias significativas y por tanto diferente comportamiento (Song y col., 2010) dependiendo del sustrato, del compuesto dopante, del cociente sp^3/sp^2 , etc.

El ánodo de diamante dopado con boro es el electrodo conocido "no activo" más potente (Panizza y Gerisola, 2009), considerándose el ánodo más adecuado para el tratamiento de compuestos orgánicos por oxidación anódica. Además, los electrodos de BDD tienen alta estabilidad anódica y un rango de potencial de trabajo ancho (Sun y col., 2011; Migliorini y col., 2011). En la Figura 3.3 se muestra una imagen de la superficie del DDB.

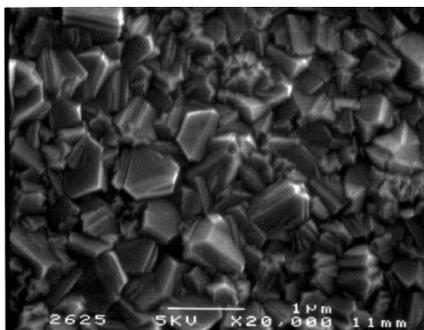


Figura 3.3 Microscopía electrónica de diamante dopado con boro.

Algunas de las características principales del diamante, como su elevada densidad atómica, dureza o inercia química lo convierten en un material de gran interés. El diamante natural es un aislante eléctrico, sin embargo, la introducción de algún átomo dopante en su estructura le confiere propiedades de conductor electrónico. Dependiendo de la cantidad de dopante, puede comportarse como un semiconductor o como un semimetal. Debido a sus excepcionales cualidades, el diamante conductor se convierte en un material muy prometedor para su uso en aplicaciones electroquímicas.

El dopante más utilizado es el boro que le confiere una semiconductividad tipo p a la capa de diamante. Los depósitos de diamante se suelen realizar sobre un soporte, el cual tiene que cumplir simultáneamente tres importantes características: buena conductividad eléctrica, resistencia mecánica y que sea electroquímicamente inerte.

Desde un punto de vista electroquímico, estos electrodos se caracterizan por tener un amplio rango de potencial donde el electrodo se comporta como idealmente polarizable. Los electrodos de

diamante son muy resistentes a la corrosión electroquímica en condiciones extremas de polarización, tanto anódica como catódica. Debido a estas enormes ventajas que tiene con respecto a los demás materiales (Panizza y col., 2008), el diamante dopado con boro es el más utilizado en la oxidación anódica, y el único que se utiliza en este trabajo de investigación. La mayoría de los trabajos publicados se han centrado en este material o en la comparación del rendimiento del diamante con otros electrodos.

Por otro lado, también se ha sugerido la generación de diferentes oxidantes durante el proceso, como $\bullet\text{OH}$ heterogéneo (ecuación [3.10]), H_2O_2 , procedente de su dimerización (según ecuación [3.13]) y O_3 , por descomposición del agua en la superficie del ánodo (ecuación [3.14]). Sin embargo, el $\bullet\text{OH}$ fisisorbido es el oxidante más potente de todos.



En otras investigaciones, se ha observado que cuando el agua contiene iones cloruro, se generan especies activas de cloro, Cl_2 , HClO y/o ClO^- y ClO_2^- , que pueden atacar a los compuestos orgánicos compitiendo con los otros oxidantes que se producen en el proceso de oxidación anódica (Panizza y Gerisola, 2009). Este procedimiento se llama *electro-oxidación con cloro activo* y se basa en la oxidación directa de los iones cloruros (Cl^-) en el ánodo para producir cloro soluble (según la ecuación [3.15]), el cual se hidroliza rápidamente generando ácido hipocloroso e iones cloruro según la ecuación [3.16]:



El anión hipoclorito está en equilibrio con el ácido hipocloroso ($\text{pK}_a = 7,55$), según la ecuación [3.17]:



El hipoclorito no es el producto final en la electro-oxidación de cloruro, sino que se trata de una especie intermedia en la electro-oxidación. A partir de los equilibrios anteriores, se concluye que la especie predominante hasta pH cercano a 3 es el Cl_2 , en el rango de pH 3-8 predomina HClO , y el ión ClO^- a pH superior a 8 (Rodrigo y col., 2010).

También se pueden generar especies de cloro en mayor estado de oxidación, tales como clorito ClO_2^- , clorato ClO_3^- y perclorato ClO_4^- (Brillas y col., 2010; Sánchez-Carretero y col., 2011; Ciriaco y col., 2009). El clorito se considera una especie intermedia algo inestable en la generación de compuestos de cloro con un elevado estado de oxidación (Bergamann y Rollin, 2007).

Por otro lado, el clorato y perclorato, son especies estables con elevado poder oxidante. La generación de clorato puede darse por distintos mecanismos, como la dismutación del hipoclorito (ecuación [3.18] y [3.19]) o la electro-oxidación de este a clorato (ecuación [3.20] y [3.21]). Además durante el proceso de electrólisis puede tener lugar la descomposición oxidativa del H_2O sobre la superficie del ánodo (ecuación [3.2]), generando radicales hidroxilo en el medio. Esta especie posee un elevado poder oxidante capaz de oxidar el hipoclorito a clorato (Vacca y col., 2013) (ecuación [3.22] y [3.23]).



Respecto a la formación de perclorato, ésta puede tener lugar a partir de la dismutación del clorato (ecuación [2.24]) o bien por la reacción entre el radical hidroxilo y el clorato (ecuación [3.25]). El primer mecanismo (dismutación) es termodinámicamente apropiado, sin embargo, la reacción no está favorecida cinéticamente y se produce lentamente en disolución (Schumacher, 1960). Por tanto, el mecanismo más favorable para la generación de perclorato es el ataque del radical

hidroxilo al clorato (Sánchez-Carretero y col., 2011).



La formación y la acumulación de cloroderivados tóxicos, trihalometanos, y cloraminas, supone un posible inconveniente de la electro-oxidación en presencia de cloro activo (Pérez y col., 2010). Otro aspecto importante de esta tecnología es el electrolito soporte que se emplee, el cual se ha demostrado que presenta una fuerte influencia en el proceso puesto que participa en los mecanismos de oxidación mediada.

El punto débil encontrado en las diferentes investigaciones realizadas hasta el momento es la alta concentración de contaminante empleada, ya que se sitúa lejos del nivel de concentración real en un agua residual. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos estudios se centran en una evaluación preliminar de la tecnología.

Otro aspecto de especial interés es el coste de operación de esta tecnología para futuras aplicaciones. Existe un estudio en el que se evalúan y comparan los costes de operación de tres procesos: Fenton, ozonización y oxidación anódica, en varios tipos de aguas residuales (Boxall y Kesall, 1992). Los resultados revelaron que la oxidación anódica supera claramente en eficacia a la ozonización y al reactivo de Fenton. Sin embargo, la oxidación por el reactivo de Fenton es el proceso más barato y la ozonización el más caro de los tres. Esto pone de manifiesto que la oxidación anódica podría competir en muchas aplicaciones a mayor escala con otras tecnologías más usuales.

En el tratamiento de efluentes mediante esta técnica, la tasa de degradación y la eficiencia de estos procesos dependen de parámetros experimentales tales como el pH, la temperatura, la agitación, la concentración del sustrato, la naturaleza del electrolito soporte y la densidad de corriente, y sus efectos deben ser estudiados para conseguir las mejores condiciones operativas del método.

os tratamientos electroquímicos son sin duda procesos que requieren una elevada energía y su eficiencia se evalúa por lo general en términos de energía específica consumida, ESC (Cañizares y col., 2009c). En este caso, podría ser definido como los gramos de metilparabeno eliminados por kW·h de energía consumida, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$ESC = \frac{3600 \cdot V \cdot (C_0 - C_t)}{E_{cell} \cdot I \cdot t} \quad [3.26]$$

donde V es el volumen de la solución tratada (dm³) y C₀ y C_t son el valor de concentración de contaminante antes y después del tratamiento (g·m⁻³), E_{cell} es el potencial promedio de la pila (V), I es la corriente (A) y t es el tiempo de electrólisis (s) (Chunyong y col., 2012).

Aunque se han realizado bastantes estudios de degradación oxidativa de contaminantes emergentes por POA's, pocos se han llevado a cabo en matrices acuosas reales (Cañizares y col., 2009). Uno de ellos, es un trabajo que estudia la eliminación de 10 contaminantes emergentes en agua de EDAR (Bergmann, 2009) aplicando oxidación anódica BDD con ósmosis inversa. Así, después de 2 horas de este tratamiento, estos contaminantes fueron eliminados en gran extensión con porcentajes de eliminación superiores al 92% en todos los casos.

Aunque muchos de estos estudios aplican la electro-oxidación anódica BDD para la eliminación de contaminantes emergentes en los efluentes secundarios, la mayoría de estos procesos sólo se han aplicado para la estabilización y acondicionamiento de lodos (Drogui y col., 2013).

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados en el trabajo de Švorc y col. (2014), se podrían encontrar aplicaciones futuras en la electro-oxidación anódica usando un electrodo de BDD, como un sensor electroquímico adecuado y eficaz en el análisis de drogas.

También, García-Segura y col. (2015), evaluaron la viabilidad de la electro-oxidación con ánodo de diamante dopado con boro en un tratamiento terciario para eliminar de las aguas residuales, procedentes de un efluente secundario municipal, 29 contaminantes orgánicos persistentes. La mayoría de los contaminantes desaparecieron después de sólo dos horas de electrólisis a 196 A/m² y pH=3.

Por otro lado, en un estudio de Barrios y col. (2015) se llevó a cabo la oxidación de 4,4'-(propano-2,2-diilo) difenol, nonilfenol, y 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol, presentes en los lodos de aguas residuales, mediante la aplicación de electro-oxidación usando electrodos de BDD y se lograron degradaciones de 73-89%.

Recientemente, Eversloh y col. (2015) demostraron que esta técnica fue una herramienta adecuada para eliminar tramadol, en baja salinidad en concentrados de ósmosis inversa. Por último, Steter y col. (2014), estudiaron la degradación electroquímica de metilparabeno usando un ánodo de diamante dopado con boro.

De toda la información obtenida en los trabajos encontrados en bibliografía, se puede concluir que la oxidación anódica es una tecnología muy prometedora para la eliminación de compuestos parabenos presentes en agua, particularmente cuando se utilizan electrodos de BDD.

3.5 Tratamientos de Oxidación Química de parabenos en aguas

El rápido aumento de la población mundial, la urbanización, la calidad y la disponibilidad de los recursos hídricos causa la escasez de agua previsto en un futuro próximo. La ocurrencia y la eliminación de PPCP's a nivel de trazas en los sistemas de aguas residuales ha sido objeto de creciente preocupación. Debido a su entrada continua en el medio ambiente y los efectos en gran parte desconocidos, muchos científicos y reguladores sugieren la adopción de tecnologías de tratamiento estrictas para minimizar la exposición de los seres humanos y los ecosistemas acuáticos a estos compuestos.

En estudios realizados (González-Mariño y col., 2011; Jonkers y col., 2009), los parabenos se detectaron en todas las muestras ensayadas de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), en concentraciones que alcanzaban los 79600 ng/L. La eficiencia media de la eliminación de los parabenos en EDAR's fue alto, sin embargo, todavía se detectaron concentraciones altas de parabenos en la mayor parte de los efluentes, aproximadamente 4000 ng/L. Por tanto, las EDAR

generalmente no llegan a la eliminación completa de muchos de los contaminantes emergentes, y por lo tanto se comportan como una importante fuente de liberación de productos contaminantes en el medio ambiente. Las implementaciones de tecnologías sostenibles se imponen como posibles soluciones para la recuperación de alta calidad del efluente tratado.

Dado que se detectaron parabenos en los efluentes de EDAR, agua fluvial e incluso en el agua potable, parece aconsejable la implementación de sistemas de degradación más eficientes. Debido a la eficiencia de costes, simplicidad y sin problemas de postratamiento, los procesos de oxidación química parecen proporcionar una solución satisfactoria. Recientemente, existen varios estudios sobre la evaluación de la eficiencia y de las condiciones óptimas para la eliminación de parabenos.

Los Procesos Químicos de Oxidación Avanzada, son particularmente útiles para la eliminación de moléculas biológicamente tóxicas o no degradables, tales como compuestos aromáticos, colorantes, pesticidas y compuestos orgánicos volátiles presentes en aguas residuales. Son procesos muy adecuados y eficaces para el tratamiento de compuestos emergentes en aguas, aunque su aplicación a gran escala se limita y depende del coste de operación de los mismos.

La reacción de destrucción implica diferentes agentes oxidantes que se generan *in situ* en el medio de reacción, como los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y otras especies oxidantes fuertes ($\bullet\text{O}_2$, $\text{HO}_2\bullet$ y $\text{ROO}\bullet$). El radical hidroxilo, tiene un fuerte potencial de reducción estándar ($E_{\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = +2,8 \text{ V/SHE}$), resultando ser el segundo agente oxidante más fuerte después del flúor siendo capaz de eliminar compuestos recalcitrantes. Los POA's son capaces de destruir las moléculas orgánicas a través de hidroxilación o deshidrogenación y pueden mineralizar los compuestos orgánicos hasta CO_2 y H_2O .

Entre los oxidantes más utilizados en estos Procesos de Oxidación Química, destacan la radiación UV, O_3 y H_2O_2 , aunque también se pueden encontrar aplicaciones de H_2O_2 sólo o en combinación con una sal de hierro, dando lugar a lo que se conoce como reactivo de Fenton. Una desventaja considerable de la mayoría de los agentes oxidantes y sus combinaciones es la necesidad de añadir un agente externo al medio de reacción.

En estas situaciones, la eficacia de los procesos depende de la transferencia de materia gas-líquido o sólido-líquido, que en ocasiones puede ser la etapa controlante del proceso. Para evitar este problema, en los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas de generación de radicales hidroxilo *in situ*, como son los métodos de tratamientos electroquímicos ya comentados anteriormente.

La versatilidad de los POA's se ve reforzada por el hecho de que existen diferentes formas de producir radicales hidroxilo. La ventaja más importante de los procesos de oxidación avanzada es que son respetuosos con el medio ambiente.

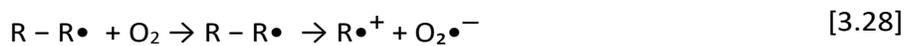
3.5.1 Oxidación mediante radiación ultravioleta

El proceso de degradación de contaminantes mediante radiación ultravioleta consiste en la utilización de la parte más energética del espectro solar como es la correspondiente al UV cercano ($\lambda=200-400\text{nm}$) para producir una reacción de oxidación. Las longitudes de ondas de estas radiaciones dentro del espectro electromagnético corresponden a unas energías que varían de 30 a 140 kcal/mol, valores del orden de las energías de activación de numerosas reacciones químicas convencionales.

La irradiación directa conduce a la promoción de una molécula en el estado fundamental a un estado excitado singlete. Tales estados excitados pueden sufrir, entre otros procesos, homólisis, heterólisis o fotoionización. En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales:



Estos radicales inician reacción en cadenas y producen productos finales de más bajo peso molecular. En presencia de oxígeno, son posibles reacciones adicionales de generación de radical superóxido:



Aunque su poder oxidante no es muy alto, el radical superóxido puede degradar compuestos aromáticos sustituidos con alta absorción en el rango UV.

La característica fundamental de la mayoría de las fuentes de radiación es que producen menos del 25 % de la misma en la banda estrecha de radiación donde la molécula absorbe energía. Además no todo fotón adsorbido causa la reacción deseada. Para su utilidad en reacciones fotoquímicas, una fuente debe tener las siguientes características: alta intensidad en la longitud de onda deseada, larga vida, dimensiones geométricas adecuadas para el proceso considerado, mínimo coste del equipo auxiliar necesario y facilidad de operación. Las fuentes actuales de radiación más importantes que cumplen tales condiciones, y por tanto las más utilizadas son las lámparas de vapor de mercurio y la luz solar. Especialmente la primera, por lo que se describen brevemente en este apartado.

De forma general, al hacer pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un gas o vapor, se genera radiación. La intensidad y distribución de longitudes de onda de esta radiación dependerá de la naturaleza y presión de gas o vapor. Generalmente, esta suele ser vapor de mercurio a diferentes presiones, ya que dicho vapor posee un espectro amplio en la zona ultravioleta, tiene relativa inercia y además no reacciona con los electrodos ni ataca al vidrio. A su vez, las lámparas de mercurio se subdividen en arcos de baja, media y alta presión. Las lámparas de mercurio de baja presión operan a temperatura ambiente con una presión de vapor de 10^{-3} atm, emitiendo dos líneas principales de radiación a 253,6 y 184,9 nm, líneas que son interesantes para llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas.

Suelen refrigerarse por aire y su vida media es relativamente grande, de 9.500 a 12.000 horas. Las lámparas de mercurio de media presión operan alrededor de 1 atm. Tiene diversas líneas principales de radiación (254, 313, 365, 405, 436, 546 y 571 nm) y su vida media es de 1.000 horas. Finalmente, las lámparas de mercurio de alta presión son quizás las más importantes desde el punto de vista industrial, debido a su mayor potencia lumínica. Operan a presiones de entre 2 y 110 atm, por lo que generalmente constan de un tubo de cuarzo de pequeño diámetro y pared gruesa rodeada de otro tubo de vidrio que hace las funciones de filtro de radiación, aislante de calor y protector en caso de rotura del tubo de cuarzo. Su espectro es más completo, ocupando bastante zona de la región visible.

Según sea la presión de la lámpara, la refrigeración será por aire o por agua, siendo su duración bastante más corta (100-200 horas).

Para algunas síntesis, el sol puede ser usado como fuente de radiación. La radiación solar que recibe en la superficie de la tierra se extiende desde 300 nm hasta el infrarrojo lejano, hallándose sólo un 4% de la energía total por debajo de la zona de 400 nm (zona ultravioleta). No obstante, esta distribución de energía solar en la superficie de la tierra varía mucho con la latitud, elevación, claridad de la atmósfera, hora del día, estación del año, etc. Es evidente que las lámparas comerciales pueden dar más intensidad por unidad de área que la luz solar no condensada.

3.5.2 Oxidación mediante el POA constituido por radiación UV y H₂O₂

La radiación ultravioleta se ha utilizado ampliamente para el tratamiento de aguas y aguas residuales en todo el mundo y cada vez tiene más aplicaciones en este campo. Numerosos estudios demuestran que este tratamiento es eficaz para la eliminación de compuestos farmacéuticos encontrados en diferentes tipos de aguas superficiales (Adams y col., 2002; Ryan y col., 2011; Yuan y col., 2011). Sin embargo, esta tecnología sólo es aplicable a las aguas que contienen compuestos fotosensibles y con bajas concentraciones de DQO (por ejemplo, río y agua potable) (Homem y Santo, 2011). Por otra parte, los efluentes de estaciones depuradoras de aguas residuales tienen compuestos orgánicos, los cuales pueden inhibir o mejorar el proceso. En general, la fotólisis directa ha demostrado ser menos eficaz en la degradación de los compuestos farmacéuticos de aguas residuales y además requiere más energía que (Katsoyianmis y col., 2011), por ejemplo, la ozonización.

Por otro lado, numerosos autores han estudiado la fotólisis conjunta con peróxido de hidrógeno. El éxito de este proceso radica en la formación estequiométrica de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) a partir de la descomposición fotocatalítica de H₂O₂ (ecuación [3.39]). La fotólisis de un compuesto orgánico en disolución acuosa catalizada por la presencia de peróxido de hidrógeno es un proceso muy complejo que, de forma resumida, se esquematiza en la Figura 3.4 (Roldán, 2011), que muestra el mecanismo de reacciones más comúnmente aceptado para la misma (Legrini y col., 1993).

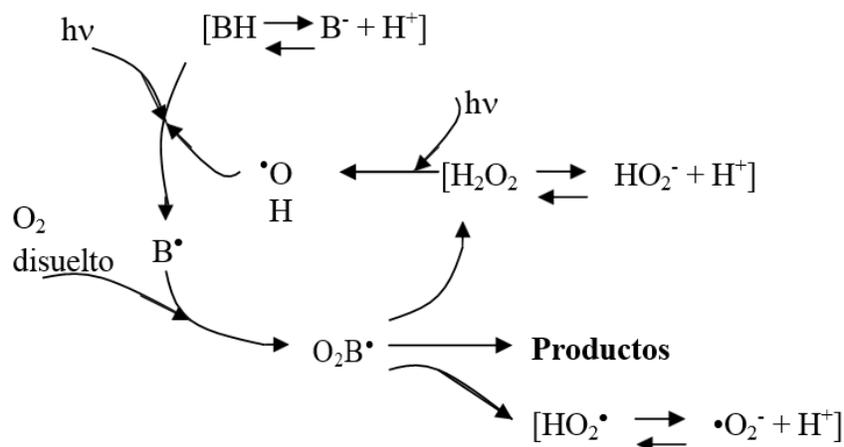
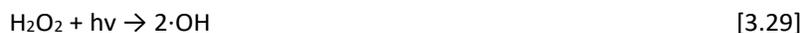


Figura 3.4 Mecanismo de reacción de la combinación UV/H₂O₂ sobre la materia orgánica.

Este mecanismo considera que en la primera etapa tiene lugar la degradación fotolítica de peróxido de hidrógeno que, mediante la escisión de una molécula del mismo, produce dos radicales libres hidroxilo por molécula descompuesta (Baxendale y Wilson, 1957):



El rendimiento cuántico de este proceso es muy elevado, formándose como máximo dos radicales hidroxilo por cuanto absorbido, e invariable con la longitud de onda aplicada (Gómez y col., 2000).

Una vez formados estos radicales altamente reactivos, reaccionan a continuación con el compuesto orgánico mediante diferentes mecanismos: abstracción de un átomo de hidrógeno, adición a dobles enlaces C=C o transferencia de electrones, dependiendo de la naturaleza y grupos funcionales del compuesto orgánico. La vía de reacción más general es la abstracción de un átomo de hidrógeno y producción del consiguiente radical orgánico B•, que a su vez reacciona rápidamente con O₂ disuelto para formar el radical orgánico peróxido O₂B• (Legrini y col., 1993). Estos radicales orgánicos descomponen mediante reacciones bimoleculares dando lugar a los diferentes productos de degradación del compuesto de partida junto con otros subproductos tales como peróxido de hidrógeno, radicales hidroperoxido, formaldehído, etc.

Finalmente, las reacciones de dimerización de los propios radicales hidroxilo (Farhataziz y Ross, 1977) y de los radicales hidroperóxido (Bielski y col., 1985), conducen a la regeneración de peróxido de hidrógeno, el cual a su vez puede secuestrar radicales hidroxilo (Christensen y col., 1982) y volver a formar radicales hidroperóxido:



Al mismo tiempo, hay que considerar los equilibrios de disociación del propio compuesto orgánico y de los diferentes intermedios formados, tales como peróxido de hidrógeno, radicales hidroperóxido, etc, que se muestran a continuación:



En resumen, existe un ciclo de descomposición y formación simultánea de peróxido de hidrógeno cuyo resultado global dependerá de diversas variables, como la intensidad de la radiación ultravioleta, la temperatura, el pH y la naturaleza de los compuestos orgánicos.

Este tratamiento es considerado como uno de los procesos de oxidación avanzada más viable. Es preferible con respecto a la ozonización porque es menos sensible a la naturaleza y concentración de las especies contaminantes.

3.5.3 Oxidación mediante el POA constituido por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$: Reactivo de Fenton

El proceso de Fenton para la eliminación de contaminantes orgánicos de agua residuales es una alternativa viable y aplicada en algunos sectores industriales. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes derivados del empleo de sales de hierro como catalizador para la descomposición del peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo oxidantes.

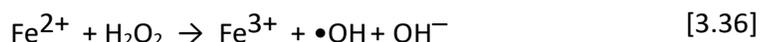
Por un lado, es necesaria una enorme cantidad de estas sales de hierro disueltas, lo que encarece el proceso. Por otro lado, las directivas de la Unión Europea en materia de calidad del agua permiten una concentración de hierro disuelto en los efluentes muy reducida, lo que obliga a introducir tratamiento de eliminación de las sales de hierro después del proceso Fenton. Estos procesos adicionales, normalmente procesos físico-químicos de coagulación-floculación, producen grandes cantidades de fangos metálicos como residuo, que también hay que gestionar adecuadamente. Estos inconvenientes del proceso Fenton convencional han promovido el desarrollo de nuevos sistemas, que permitan minimizar la presencia de especies de hierro disueltas en el medio, sin afectar de forma crítica a la eficacia del proceso.

Pueden distinguirse tres grandes conjuntos de alternativas para conseguir este objetivo (Navalon y col., 2010). Por un lado, se plantean alternativas tecnológicas que aceleren la regeneración de especies de hierro (II), principal responsable de la descomposición del peróxido de hidrógeno y de la generación de radicales hidroxilo, a partir de hierro (III). Esto reduciría la cantidad de hierro (II) necesaria en el medio de reacción. En el caso de la combinación del proceso Fenton con radiación ultravioleta cercana-visible es lo que se conoce como proceso foto-Fenton. Por otro lado, se ha investigado en el desarrollo de catalizadores sólidos para procesos Fenton, de elevada actividad y estabilidad que minimizaría la presencia de sales de hierro disueltas en el medio, además de facilitar la recuperación y reutilización del catalizador.

La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo, resultando ser uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácido (pH 3-5). El reactivo de Fenton posee una gran capacidad oxidante hacia una amplia gama de sustancias orgánicas, tanto compuestos aromáticos (fenoles, polifenoles, etc.) como alifáticos (alcoholes, aldehídos, etc.). La especie oxidante principal es

nuevamente el radical hidroxilo, que se genera en la reacción inicial entre el peróxido de hidrógeno y las sales de Fe^{2+} (Walling, 1975).

Aunque el mecanismo exacto de la oxidación de un compuesto orgánico por dicho reactivo es complejo y no conocido de forma absoluta, diversos autores coinciden en las principales etapas del mismo. Así, puede suponerse que el proceso global transcurre a través de las siguientes etapas individuales:



donde B representa al compuesto orgánico, P_1 y P_2 son intermedios formados y productos finales de la oxidación. La primera reacción del mecanismo es la responsable de la formación de los radicales hidroxilo (Walling, 1975) que posteriormente atacarán al compuesto orgánico B en la reacción [3.38], principal vía de degradación en el reactivo de Fenton.

Por su parte, las ecuaciones [3.39] y [3.40] representan el efecto secuestrante de tales radicales ejercido por el propio Fe^{2+} o el H_2O_2 (Buxton y col., 1988):



Finalmente, las ecuaciones [3.41], [3.42] y [3.43] indican las posibles vías de reacción del Fe (III) formado con H_2O_2 y con los radicales hidropéroxido $\text{HO}_2\bullet/\text{O}_2\bullet^-$, en las cuales se regenera el Fe (II), por lo que el proceso Fenton puede considerarse catalítico con respecto al hierro. Por lo tanto, la reacción de generación de radicales hidroxilo puede seguir teniendo lugar mientras haya peróxido de hidrógeno en el medio.





Para que el procedimiento sea efectivo son necesarios los siguientes requisitos:

- a) El pH del agua a tratar debe estar en el rango 3-5. Esto es debido a que a valores más elevados el hierro precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ inactivando por tanto el sistema. Además, si el pH es alto el peróxido de hidrógeno descompone hasta oxígeno.
- b) Adición de la sal de Fe^{2+} , normalmente como FeSO_4 , aunque se pueden añadir otras fuentes de Fe^{2+} o Fe^{3+} . En el caso de ser Fe^{3+} , el cual también es efectivo, se observa un pequeño retardo inicial de la reacción.
- c) La adición de H_2O_2 debe ser muy lenta con objeto de evitar fenómenos de descomposición.

La velocidad de reacción utilizando este sistema está generalmente limitada por la velocidad de generación de radicales $\cdot\text{OH}$, es decir, por la concentración de catalizador ferroso. Las proporciones $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ típicas son 1:5-10 en peso, aunque los niveles de $\text{Fe}^{2+} < 25\text{-}50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pueden requerir un tiempo muy elevado de reacción (10-48 horas).

En ausencia de sal ferrosa o férrica no existen evidencias de formación de radicales hidroxilo. Al aumentar la concentración de hierro, la velocidad de oxidación de compuestos orgánicos aumenta hasta un punto en el cual un aumento adicional de dicha concentración de sal es ineficaz. Para la mayoría de las aplicaciones, no importa si se usa Fe^{2+} o Fe^{3+} , el ciclo catalizador comienza rápidamente si el peróxido de hidrógeno y el material orgánico están en concentración suficiente.

Cuando la dosis de H_2O_2 se aumenta, se obtiene una clara reducción de la materia orgánica, aunque puede producirse un cambio pequeño o inapreciable en la toxicidad. Una vez alcanzado un umbral mínimo, pequeños aumentos en la dosis de H_2O_2 ofrecen disminuciones claras en la toxicidad del efluente.

La velocidad de reacción con el reactivo de Fenton aumenta con la temperatura, siendo el efecto más pronunciado a temperaturas menores de 20°C. Sin embargo, cuando las temperaturas aumentan de 40-50 °C, la eficacia del reactivo disminuye. Esto es debido a la descomposición acelerada de H₂O₂ en oxígeno y agua. Desde el punto de vista práctico, la mayor parte de las aplicaciones comerciales de este reactivo ocurren a temperaturas entre 20-40 °C.

Como se ha dicho, el pH óptimo de operación está comprendido entre 3 y 5. La ineficacia de un pH básico se atribuye a la transformación de las especies de hierro hidratadas hasta especies férricas coloidales. En esta última forma, el hierro descompone catalíticamente el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, sin formar radicales hidroxilo. Las ventajas que presenta este proceso de oxidación son:

- El Fe²⁺ es abundante y no tóxico.
- El peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno.
- No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes.
- No existen limitaciones de transferencia de materia por tratarse de un sistema homogéneo.
- El diseño de reactores para esta tecnología es bastante sencillo.

Una ventaja adicional del proceso Fenton es la formación de complejos que promueven la coagulación de sólidos en suspensión después de las reacciones de oxidación (Kulik y col., 2008).

Este proceso puede aplicarse a aguas residuales, lodos o suelos contaminados produciendo los siguientes efectos: oxidación de contaminantes orgánicos, reducción de la toxicidad, reducción de la DQO, reducción de la DBO₅, y eliminación del olor y color.

3.5.4 Oxidación mediante el POA constituido por radiación UV y Reactivo de Fenton (Sistema foto-Fenton)

Numerosos trabajos ponen de manifiesto cómo la radiación UV acelera las reacciones de Fenton, favoreciéndose así el grado de degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos, y presentando una mayor efectividad a pH ácido. El presente sistema, por tanto, incluye radiación ultravioleta, peróxido de hidrógeno y sales de hierro, constituyendo el llamado sistema Foto-Fenton. Dicho sistema está considerado como una de las formas más prometedoras de depuración de aguas residuales altamente contaminadas (Sedlak y Andren, 1991; Pignatello, 1992).

Las principales ventajas que posee el presente sistema sobre el reactivo de Fenton expuesto en el apartado anterior son las siguientes:

- Fotólisis del peróxido de hidrógeno, producida según la ecuación [3.39] (Baxendale y Wilson, 1957).
- Reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} mediante la radiación ultravioleta, mostrado en la ecuación [3.44], produciéndose al mismo tiempo radicales hidroxilo. Dicha reacción facilita la formación de Fe (II), que reacciona rápidamente con el peróxido de hidrógeno mediante la reacción de Fenton expuesta en la ecuación [3.36]. Por lo tanto, la radiación UV acelera el ciclo Fe (III) - Fe (II), facilitando así la producción de radicales hidroxilo en ambas reacciones ([3.39] y [3.44]).



Además de las ventajas anteriores, Bossman y col. (1998) han propuesto que el Fe (III) en presencia de radiación ultravioleta se encuentra en un estado excitado de Fe que reacciona con mayor velocidad con el peróxido de hidrógeno (para formar Fe (II), ecuación [3.41]), o incluso con compuestos orgánicos, que en su estado elemental.

Toda esta serie de ventajas hacen que el sistema foto-Fenton tenga una gran aplicación futura en el tratamiento de depuración de aguas, al tratarse de un sistema donde los radicales hidroxilo se

generan y no se originan productos de oxidación secundarios clorados, como en el caso de la oxidación mediante cloro o dióxido de cloro.

3.5.5 Oxidación mediante el POA constituido por radiación UV y dióxido de titanio (TiO₂)

El proceso de oxidación fotocatalítica, es decir, la aplicación simultánea de aire u oxígeno, radiación y un semiconductor, principalmente TiO₂ es otro proceso largamente conocido y aplicado en la eliminación de numerosos compuestos pero que aún no se ha desarrollado a gran escala principalmente por dos razones: la necesidad de separar el fotocatalizador, que tiene elevada efectividad si se utiliza en polvo (tamaño de decenas de nm) y en los largos tiempos de reacción necesarios para eliminar el COT de forma significativa, pues se requieren horas para ello. En este proceso de fotocátalisis se requiere que la radiación incidente sobre la superficie del fotocatalizador tenga un mínimo de energía, la necesaria para que los electrones de capa de valencia del semiconductor pasen a la banda de conducción.

El dióxido de titanio absorbe radiación en el ultravioleta cercano ($\lambda < 380$ nm) generando pares de electrón hueco, tal como se indica en la ecuación [3.45] y se representa en la Figura 3.5.



En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, se producen simultáneamente reacciones de oxidación y reducción en su superficie. Los huecos fotogenerados dan lugar a reacciones de fotooxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de fotorreducción, como se presenta a continuación.

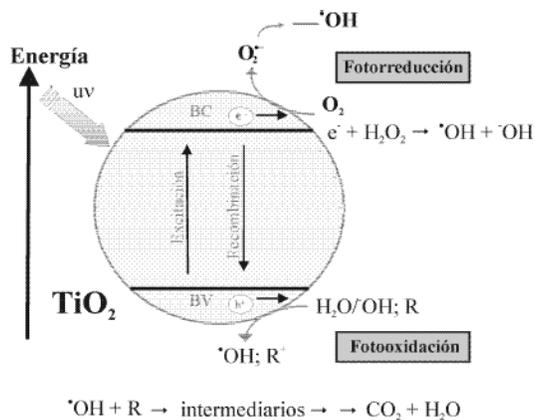
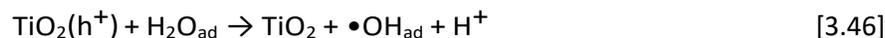


Figura 3.5 Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductor de TiO_2 .

Los huecos después de emigrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua (ecuación [3.56]) o con iones OH^- (ecuación [3.57]) generando radicales $\bullet\text{OH}$.



En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en condiciones aeróbicas, con lo cual el oxígeno adsorbido es la especie que actúa como receptora de electrones (ecuación [3.48]):



3.5.6 Oxidación mediante el POA constituido por radiación UV, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y dióxido de titanio (TiO_2)

La adición de peróxido de hidrógeno a la radiación UV produce un aumento considerable en la velocidad de fotodegradación, este efecto se puede deber a la generación de radicales hidroxilo extra.



Además, los radicales hidroxilo pueden formarse de la fotólisis de peróxido de hidrógeno (ver [3.18]).

3.5.7 Oxidación mediante los procesos en los que interviene el ozono

Entre los POA's, los que conllevan el uso de ozono forman un grupo bien definido y están caracterizados por la elevada reactividad del ozono y su capacidad de combinarse con diferentes agentes para aumentar el rendimiento del proceso de oxidación. El ozono, cuya aplicación en tratamientos de aguas data de finales del siglo XIX cuando se utilizaba exclusivamente como desinfectante, es ya un oxidante clásico en el tratamiento de aguas, a pesar de su principal desventaja: tener que generar in situ lo que requiere una cierta inversión en la adquisición de equipos de generación, reactores, etc, y ser un proceso dependiente de la energía eléctrica necesaria para su generación a partir de cualquier gas rico en oxígeno, especialmente aire u oxígeno líquido. La descomposición de ozono y la formación de compuestos biodegradables con la materia orgánica presentes en las aguas limitan su utilización como único desinfectante, por lo que se suele utilizar en etapas intermedias del proceso de desinfección, como paso previo a los procesos de filtración con arena o carbón activo.

La ozonación simple, es decir, la aplicación de ozono sin la combinación ningún otro agente químico o físico, es ya de por sí un proceso de oxidación avanzada, dependiendo de la condiciones de pH del agua y de la naturaleza y concentración de los contaminantes en ella presente.

La ozonización de un agua es un proceso químico que tiene como objetivo principal oxidar la materia orgánica presente en la misma, así como reducir su contenido de microorganismos.

En la bibliografía se encuentra abundante información sobre reacciones químicas individuales entre ozono y compuestos orgánicos diversos, bien en fase homogénea, por mezcla de disoluciones de ozono y compuestos orgánicos para evitar la influencia de la transferencia de materia, o bien en fase heterogénea, en cuyo caso ha de tenerse en cuenta la etapa de transferencia de materia. El conjunto de estos estudios de ozonación de sustancias orgánicas individuales en medio acuoso ha

puesto de manifiesto los mecanismos y vías de acción del ozono sobre la materia orgánica, que de forma resumida pueden describirse por el esquema mostrado en la Figura 3.6 (Staehelin y Hoigné, 1985).

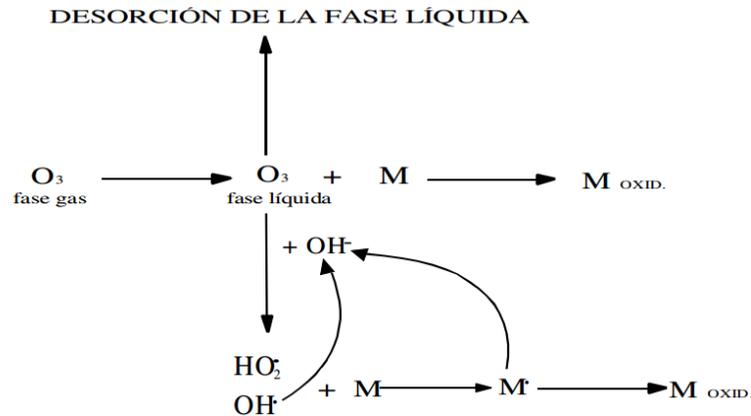


Figura 3.6 Mecanismo de acción del ozono sobre la materia orgánica (Adaptado de (Staehelin y Hoigné, 1985)).

De acuerdo con dicho esquema, durante la ozonación, parte del ozono disuelto reacciona directamente con la materia orgánica en disolución, siendo frecuentemente tales reacciones directas bastante lentas. Esto las hace altamente selectivas y en general son las reacciones más importantes a tener en cuenta en la ozonación de contaminantes de agua.

Por otra parte y de forma simultánea, una fracción importante del ozono se descompone antes de reaccionar con los solutos y antes de desorberse. Esta descomposición está catalizada por los iones OH^- y por tanto tiene lugar más rápidamente y en mayor extensión con el incremento de pH, conduciendo a la formación de varias especies muy reactivas y con marcado carácter oxidante, entre las que destacan los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) e hidropéroxido ($\text{HO}_2\bullet$). Además esta descomposición puede asimismo ser adicionalmente acelerada por una reacción en cadena típicamente radicalaria en la cual los radicales producidos $\bullet\text{OH}$ y $\text{HO}_2\bullet$ actúan como propagadores de la cadena. Adicionalmente, los radicales libres formados pueden reaccionar con la materia orgánica para dar otros radicales libres secundarios $\text{M}\bullet$ que, o bien también actúan como catalizadores de la descomposición de O_3 , o bien conducen a la formación de compuestos finales oxidados.

De todas esas especies intermedias formadas, los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) juegan un papel primordial, ya que se encuentran entre los oxidantes más reactivos en agua puesto que pueden oxidar fácilmente todos los tipos de compuestos orgánicos y muchos solutos inorgánicos mediante reacciones de tipo radicalario. En segundo lugar en actividad oxidante se encuentran los radicales hidroperóxido ($\text{HO}_2\bullet$), los cuales pueden disociarse a iones superóxidos y su presencia en la descomposición de ozono está también demostrada.

Generalmente estas especies $\text{HO}_2\bullet$ son de más baja reactividad en la iniciación de oxidaciones que los radicales $\bullet\text{OH}$. Finalmente, existen otros radicales de menor actividad que pueden encontrarse asimismo en estas reacciones pero que por su menor importancia se omiten. En general, todos estos agentes formados durante la ozonación pueden considerarse oxidantes potenciales secundarios o terciarios, que contribuyen a los procesos de oxidación iniciados por ozono en agua.

En resumen, puede concluirse que en las sustancias homogéneas la oxidación de la materia orgánica mediante ozono transcurre por dos vías fundamentales: unas reacciones directas por ozono y otras reacciones de tipo radicalario, principalmente por radicales $\bullet\text{OH}$ (Staehelin y Hoigné, 1985). En los sistemas heterogéneos, ha de considerarse además la resistencia a la transferencia de materia, la cual origina una velocidad global del proceso lógicamente menor que la velocidad correspondiente a las reacciones homogéneas. Pero una vez que el ozono está disuelto en la fase líquida, las dos vías de acción del mismo sobre la materia orgánica en la forma anteriormente expuesta para las reacciones homogéneas son igualmente aplicables en estas reacciones heterogéneas.

Por tanto, el estudio cinético de estos sistemas heterogéneos no se puede realizar mediante las ecuaciones cinéticas convencionales, sino que resulta necesario la aplicación de diversas teorías que tengan en cuenta ambos aspectos: la transferencia de materia y la reacción química propiamente dicha.

Existen diferentes tipos de generación de ozono: por descarga eléctrica, fotoquímica y electroquímica, siendo la más empleada la descarga eléctrica de alto voltaje de aire u oxígeno.

La aplicación de ozono presenta una serie de ventajas:

- Elimina de forma eficaz y controla los problemas de olor, sabor y color.
- Es un poderoso oxidante y desinfectante, más efectivo que el dióxido de cloro y las cloraminas.
- No forma subproductos halogenados, a no ser que haya presencia de bromuros.
- Requiere una concentración y tiempo de contacto menor para su labor de desinfección.
- Su efectividad no está influida por el pH.
- La ventaja más notable es que aumenta la biodegradabilidad de los compuestos farmacéuticamente activos en agua cuando se aplica como un tratamiento previo (Coelho y col., 2009).

Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes a tener en cuenta:

- Puede producir subproductos, como bromatos, aldehídos y ácidos.
- Requiere gran cantidad de energía para su generación, así como equipos más costosos.
- Es muy corrosivo y tóxico (puede formar óxido nítrico y ácido nítrico que causan la corrosión de los equipos).
- Presenta baja solubilidad y es relativamente inestable en disolución acuosa. Desaparece con rapidez del agua, especialmente a altos valores de pH y temperatura.
- Tiene que ser generado *in situ*.
- Es altamente perjudicial para la salud humana, si el tiempo de exposición es elevado.
- No es eficaz para la reducción de la toxicidad y la mineralización, excepto con la presencia de H₂O₂, lo que puede aumentar ligeramente la eliminación de carbono orgánico total (COT), pero no de toxicidad (Andreozzi y col., 2003).

Entre los compuestos que provocan la estabilización o descomposición del ozono en agua pueden distinguirse:

- Iniciadores: inducen la formación del radical hidroxilo a partir de la molécula de ozono. Cabe destacar los cationes metálicos, radiación UV, OH^\cdot , HO_2^\cdot , etc.
- Promotores: aceleran las reacciones en cadena para la descomposición de ozono mediante la producción de radicales superóxido. Destacan los alcoholes primarios, el ión fosfato, el ácido fórmico, etc.
- Inhibidores: reaccionan con los radicales hidroxilo formando compuestos finales. Entre otros se pueden citar los carbonatos y bicarbonatos, el grupo alquilo y alcoholes terciarios como el terc-butanol.

En base a que el ozono es un oxidante muy potente, se utiliza cada vez más en el tratamiento de aguas. Se ha empleado en la purificación de aguas en la fase de pre- tratamiento, para la oxidación intermedia y en la desinfección final. También se ha empleado en el tratamiento de aguas residuales (en la oxidación previa al tratamiento biológico y en el tratamiento de los lodos generados en los reactores biológicos), en el tratamiento de aguas de circuitos de refrigeración, desodorización de ambientes, etc. Ha sido empleado tradicionalmente en el tratamiento de agua potable (Litter, 2005).

En otros trabajos (Hollender y col., 2009; Huber y col., 2005) se observó que una dosis de ozono de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ era capaz de eliminar más del 80% de algunos fármacos, procedentes de un efluente del tratamiento secundario en una depuradora de aguas residuales. Durante la ozonación de aguas residuales, algunos fármacos, reaccionan predominantemente por vía directa con ozono, otros, son oxidados y transformados en gran medida por los radicales hidroxilo (Dodd y col., 2006; Dodd y Kohler, 2009).

Con el ozono y/o radicales hidroxilo se alcanzan eficacias elevadas de eliminación para compuestos con anillos aromáticos ricos en electrones (con grupos hidroxilo, amino, acilamino, alcoxi, etc.) y compuestos aromáticos de alquilo, así como compuestos con grupos aminos y con grupos alquenos no aromáticos (Dikenson y col., 2009).

Uno de los procesos de oxidación avanzada que está siendo actualmente objeto de investigación es la combinación entre ozono y catalizadores lo que suele denominarse ozonación catalítica, por un lado, y su rama fotolítica también llamada ozonación fotocatalítica para tratar contaminantes del agua.

Entre los POA's, los que conllevan el uso de ozono forman un grupo bien definido y están caracterizados por la elevada reactividad del ozono y su capacidad de combinarse con diferentes agentes para aumentar el rendimiento del proceso de oxidación. Los POA's de ozono, que implican la combinación del mismo con otros agentes permiten elevar la concentración de radicales. Actualmente, con relación a los POA's en los que interviene el ozono, una de las tecnologías que está recibiendo mayor atención es la ozonación catalítica e incluso más recientemente, la ozonación fotocatalítica, es decir, la aplicación de ozono y catalizadores sin y con radiación simultáneas respectivamente.

Los POA's de ozono combinados con otros agentes que se emplean en la actualidad son: O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/Fenton$, $O_3/foto-Fenton$, $O_3/UV/H_2O_2$, $O_3/UV/TiO_2$ y $O_3/UV/H_2O_2/TiO_2$. A continuación, se detallan cada uno de estos procesos.

I. POA constituido por ozono y peróxido de hidrógeno (O_3/UV)

El efecto de H_2O_2 se ha investigado en numerosos estudios y se informó que la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos aumenta en presencia de este. El mecanismo de reacción es similar al descrito anteriormente en el apartado anterior: una vía directa de ataque del ozono a la materia orgánica y una vía radicalaria mediante la cual el ozono se descompone formando radicales hidroxilo que actuarían como oxidantes secundarios. La vía radicalaria se encuentra favorecida hacia la formación de radicales hidroxilo en el presente sistema de oxidación al compararlo con el proceso de ozonización simple del ozono.

Por lo tanto, la principal diferencia entre los procesos de ozonización simple y la combinación O_3/H_2O_2 es la reacción de iniciación de la descomposición del ozono, esto es, iones hidroxilo en ozonización simple y el anión peróxido en el proceso combinado (Staehelin y Hoigné, 1985).

La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, más refractarios al reactivo. La adición de agua oxigenada logra una mejoría de eliminación de dichos contaminantes (Glaze y col., 1992). El H_2O_2 es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable que dismuta con una velocidad máxima al pH de su pKa:



El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas de oxidantes, es difícil prever el rendimiento, el cual debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es, sin duda, la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales hidroxilo con los compuestos orgánicos.

El H_2O_2 puede iniciar la descomposición de O_3 por transferencia de electrones (Glaze y col., 1987). La reacción genera radicales hidroxilo consumiendo H_2O_2 y O_3 , ecuación [3.53], a través de un mecanismo en cadena mostrado en las ecuaciones [3.54] a [3.61]:





El proceso es caro pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (del orden de ppb), a pH entre 7 y 8. La relación molar óptima $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ es 2:1. El proceso se acelera a pH alcalino, como se deduce de los pre-equilibrios [3.54] y [3.55] (Glaze y col., 1987).

II. POA constituido por ozono y radiación UV ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

En este proceso, la irradiación de ozono en agua produce peróxido de hidrógeno de forma cuantitativa:



El H_2O_2 así generado se fotoliza a su vez, según la ecuación [3.29] generando radicales $\cdot\text{OH}$, que reacciona con el exceso de ozono, de acuerdo con la ecuación [3.63].



La ventaja es que el ozono posee un coeficiente de extinción molar de $3300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, muy superior al del peróxido de hidrógeno ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). El proceso de oxidación en presencia de ozono y radiación ultravioleta se inicia a partir de la fotólisis de ozono y el papel que desempeña el peróxido de hidrógeno es generar radicales hidroxilo.

III. POA constituido por ozono, radiación UV y peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)

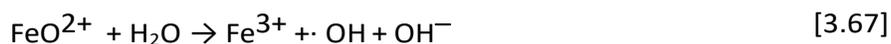
La adición de luz al proceso $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ produce un aumento en la velocidad de las reacciones fotoquímicas, debido a que son compuestos que absorben radiación ultravioleta y se descomponen originando radicales. Tanto la fotólisis del ozono como del peróxido de hidrógeno originan radicales hidroxilo.

El proceso, sin embargo, resulta eficiente sólo cuando el propio compuesto que se desea degradar absorbe también radiación ultravioleta. La eficiencia del uso combinado de peróxido de hidrógeno y ozono con radiación ultravioleta, supone un incremento en la velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos refractarios.

IV. POA constituido por ozono y reactivo Fenton (O_3/Fenton)

El proceso de oxidación avanzada O_3/Fenton tiene una alta capacidad oxidante. Bober y col., (2008) degradaron microcistina en disolución acuosa mediante este proceso y detectaron que la presencia de reactivo de Fenton mejoraba la ozonización de dicha sustancia tóxica. Un estudio realizado por Beltrán Heredia y col. (2001a) informó que la tasa de degradación de p-hidroxibenzoico mediante el proceso O_3/Fenton era mayor que con el proceso O_3 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

En el proceso de O_3/Fenton , tanto el ión Fe^{2+} como el H_2O_2 podrían promover la descomposición del ozono para producir más radicales hidroxilo, el cual tiene un mayor potencial de oxidación y reactividad (2,80 V). El principal mecanismo de oxidación del proceso de O_3/Fenton se muestra por las ecuaciones [3.64] a [3.72] (Zeng y col., 2013):



Además, los iones de hierro reaccionan con el H_2O_2 , para dar lugar a la formación de radicales hidroxilo (ver [3.36]).

Como ya se indicó anteriormente, el ozono al reaccionar con H_2O_2 genera radicales hidroxilo (ver [3.63]). El H_2O_2 también se disuelve en agua y se disocia en el ion hidroperóxido (HO_2^-) (ecuación [3.68]) que reacciona rápidamente con el ozono para iniciar un mecanismo en cadena que genera radicales hidroxilo (Staehelin y Hoigne, 1985 y Glaze y col., 1987), como se muestra en las ecuaciones [3.69] a [3.72].

La cantidad en exceso de H_2O_2 , genera radicales hidroxilo que aumenta aún más la destrucción de ozono. Esta condición disminuye la eficiencia de eliminación de los compuestos. Hay que tener en cuenta la relación molar de concentración de $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}]$, pH y tiempo de reacción, para determinar la cantidad óptima de H_2O_2 , la cual no inhiba la reacción del ozono en este tratamiento.

V.POA constituido por ozono, radiación UV y reactivo Fenton (O_3 /foto-Fenton)

Este sistema está constituido por la combinación de ozono, radiación UV y reactivo de Fenton. Como ya se comentó en el proceso foto-Fenton, el efecto positivo de la presencia de peróxido de hidrógeno y de ión ferroso en la velocidad de reacción es debido a que la radiación UV acelera las reacciones entre H_2O_2 y Fe^{2+} (ecuaciones [3.29] y [3.44]). De este modo se forman los complejos de Fe^{3+} (ecuación [3.36]).

Debido a la fotólisis adicional de los complejos de Fe^{3+} , se obtienen adicionalmente radicales hidroxilo (ecuación [3.44]).

Para cuantificar el nivel de oxidación adicional por la formación de radicales hidroxilo en el sistema UV/Fenton/ O_3 , se puede suponer que el mecanismo de la reacción se divide en las siguientes etapas individuales:

- Fotólisis o reacción directa del contaminante con la radiación UV emitida por la lámpara ultravioleta.
- Reacción directa o molecular del contaminante con el ozono.
- Oxidación de los compuestos por los radicales libres generados por la fotólisis o autodescomposición de ozono, así como por la fotólisis y homólisis del peróxido de hidrógeno.

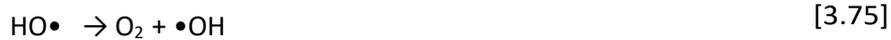
VI.POA constituido por ozono, radiación UV y dióxido de Titanio (O_3 /UV/ TiO_2)

La combinación de ozono y radiación UV con dióxido de titanio no obedece a una simple reacción química o un proceso físico, pero es el resultado de una serie de diferentes reacciones.

Al añadir el dióxido de titanio, el ozono se adsorbe sobre la superficie del dióxido de titanio, esta adsorción superficial puede ser debida a:

- Adsorción física.
- Formación de enlaces de hidrógeno débiles con la superficie de los grupos hidroxilo.
- Adsorción disociativa en sitios ácidos de Lewis.

Cuando el ozono entra en contacto con la superficie del dióxido de titanio, un electrón de dicho compuesto genera el radical anión ozónido (ecuación [3.73]), el cual genera el radical hidroxilo en las siguientes etapas (ecuaciones [3.74] y [3.75]).



Además, si el oxígeno molecular acepta el electrón, se forma el anión superóxido que puede reaccionar con el ozono (ecuación [3.76]) que puede reacción con el ozono para generar el radical anión ozónido (ecuación [3.77]) para dar lugar a los radicales hidroxilo en las etapas consecutivas (ecuaciones [3.74] y [3.75]) (Černigo y col., 2010).



El ozono también puede reaccionar con el H_2O_2 (o con la base conjugada del H_2O_2) según la expresión [3.78].



VII. POA constituido por ozono, radiación UV, dióxido de Titanio y peróxido de hidrógeno
(O₃/UV/H₂O₂/TiO₂)

El efecto de H₂O₂ en os POA's se ha investigado en numerosos estudios y de ellos se deduce que la velocidad de degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos aumenta con su adición (Harir y col., 2008). El aumento de degradación con la adición de H₂O₂ puede ser por varias razones. En primer lugar, se conoce que el H₂O₂ forma un complejo de superficie en TiO₂ (Chen y col., 2007), por lo que aumenta la velocidad mediante la eliminación de los electrones atrapados en la superficie, por lo tanto, mediante la reducción de recombinación electrón-hueco y el aumento de la utilización de los agujeros para reacciones tales como la ecuación [3.79].

En segundo lugar, el H₂O₂ se disocia fotocatalíticamente para producir directamente radicales hidroxilo (ver [3.35]). Como se ha probado (Rao y Venkateswarlu, 2008), el H₂O₂ parece ser un eficiente aceptor de electrones en los sistemas fotocatalíticos con TiO₂.



Al adicionar H₂O₂ a la solución aumenta la velocidad de degradación fotocatalítica hasta alcanzar un máximo, ya que la adición en exceso de H₂O₂ hace que el nivel de la eficiencia disminuya (Kim y col., 2004); esto puede atribuirse tanto al bloqueo de los sitios de la superficie de TiO₂, como a la eliminación de radicales hidroxilo por H₂O₂ (ver [3.45]).

***4. APLICACION DE
LOS PROCESOS
AVANZADOS DE
OXIDACION A LA
ELIMINACION DEL
METILPARABENO***

4- APLICACIÓN DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN A LA ELIMINACIÓN DEL METILPARABENO

4.1. Materiales y reactivos

Para la realización de todos los experimentos llevados a cabo durante este proyecto se necesitaron los siguientes materiales:

- Micropipeta de 1 ml con sus respectivas puntas desechables.



Ilustración 4.1. Micropipeta y puntas desechables.

- Matraces aforados de 25, 50, 100 y 1000 ml.
- Vasos de precipitados de 250 ml y 2 L.
- Balanza analítica con una precisión de 0.0001 g.
- Espátula de laboratorio.
- Lámpara de luz ultravioleta.

La lámpara fue prestada por *Institute of High current electronics SB Russian Academy of Science*, by the Laboratory of Optical Radiation.

Se trata de una KrCl-excílamp. La lámpara de KrCl, emite una radiación UV máxima de 222 nm. Tienen una geometría cilíndrica cubierta por una caja de metal con una ventana de salida de UV con una superficie de 75 m². La ventana está orientada verticalmente al tubo de cuarzo (2.2 cm) con una longitud operativa de 22 cm y un diámetro externo de 2.6 cm.

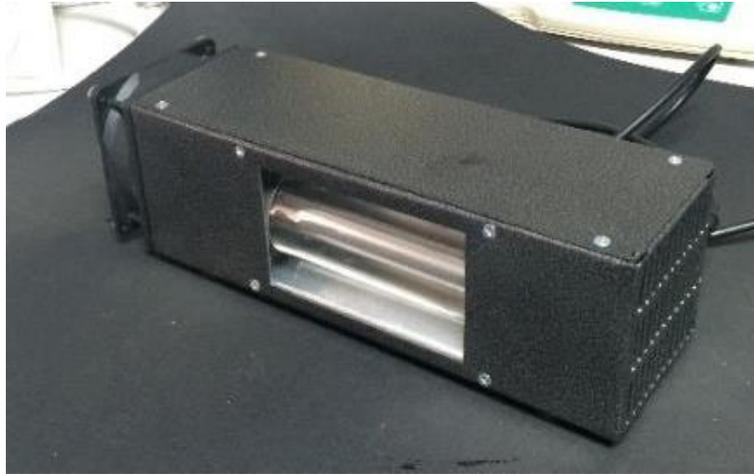


Ilustración 4.2. Lámpara UV vista de abajo.



Ilustración 4.3. Detalle de botón de encendido y toma de fuente de alimentación de la lámpara UV.

- Cartulina negra.

- Vitrina y campana extractora.
- Caja de cartón con estrechas aberturas en ambos lados.

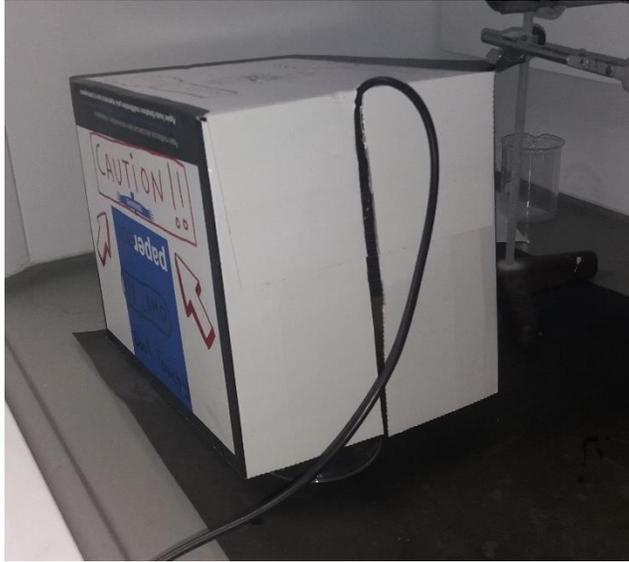


Ilustración 4.4. Detalle 1 de la caja de cartón protectora.

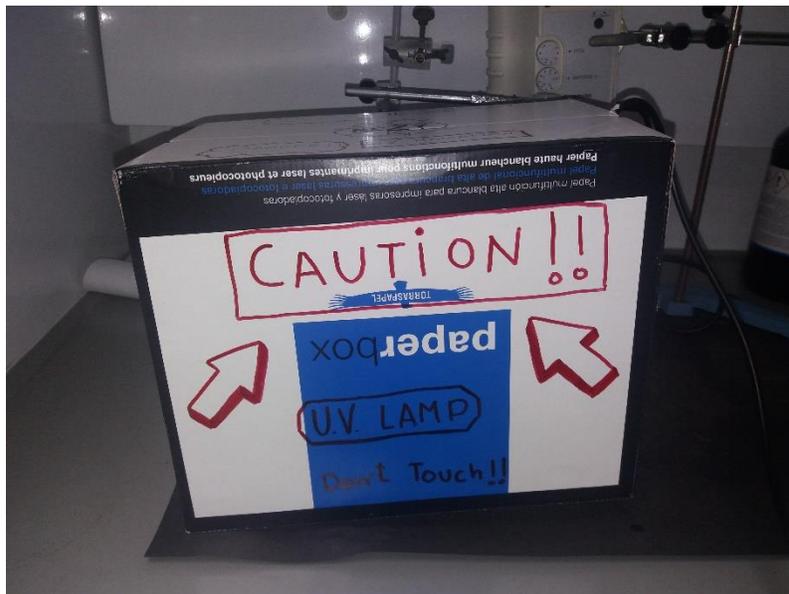


Ilustración 4.5. Detalle 2 de la caja de cartón protectora.

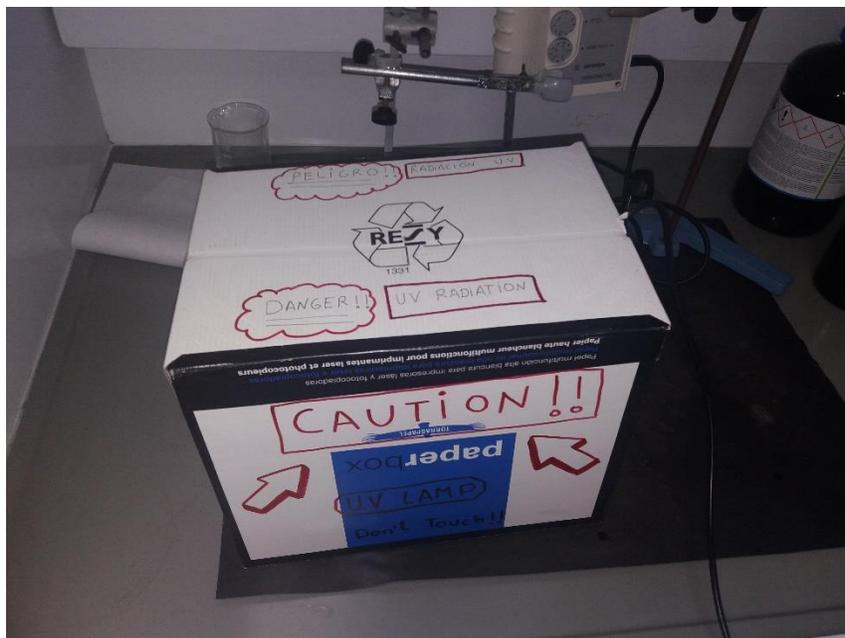


Ilustración 4.6. Detalle 3 de la caja de cartón protectora.

- Frascos de cristal de aproximadamente 30 ml.



Ilustración 4.7. Montaje de la lámpara con los frascos de cristal con Metilparabeno.

- Espectrofotómetro.



Ilustración 4.8. Espectrofotómetro.

- Tubos de ensayo y gradillas.
- Cronómetro.
- Embudo.
- Garrafa de plástico de 5 L para los residuos.
- Agua destilada.
- Agitador de tubos de ensayo.



Ilustración 4.9. Agitador de tubos de ensayo.

- Agitador magnético.
- Cubetas de cuarzo.

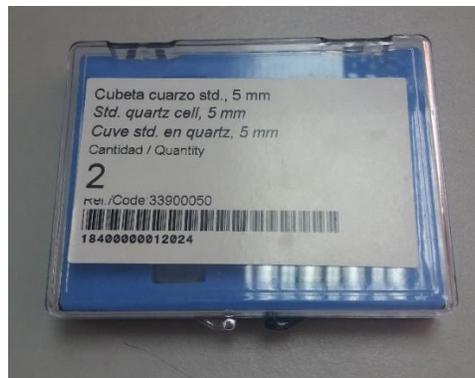


Ilustración 4.10. Caja de las cubetas de cuarzo.



Ilustración 4.11. Cubetas de cuarzo.



Ilustración 4.13. Metilparabeno.

Además, para llevar a cabo cualquier experimento dentro del laboratorio se utilizaron los equipos de protección individuales (EPI) oportunos: bata de laboratorio, guantes y gafas de seguridad.

4.2. Metodología y procedimiento

4.2.1. Determinación del contaminante y de sus principales características

El contaminante emergente usado en este trabajo ha sido el Metilparabeno. En el apartado anterior 4.1 se ha mencionado la empresa suministradora del mismo.

Una vez conocido el contaminante, el siguiente paso era decidir el medio de trabajo: ácido, básico o neutro. Para ello, se realizó un barrido de longitudes de onda del contaminante para cada medio en el espectrofotómetro. La concentración de contaminante usada para estos ensayos fue de 100 mg/l, mientras que las concentraciones usadas de NaOH y de HCl fueron inicialmente de 1 M ambas, pero la concentración fue reducida a 0.1 M, y posteriormente a 0.05, ya que hidrolizaba de manera muy rápida el compuesto.

En primer lugar, se estableció un blanco para calibrar el espectrofotómetro. Para establecer el blanco, primero debíamos activar la lámpara de deuterio, que es con la que hemos trabajado en todo el experimento al ser espectro ultravioleta. Esto se hace accediendo al menú de opciones principal de la lámpara y seleccionar el apartado 8 "Utilities". Posteriormente, accedemos al apartado 3 "Light Source" y seleccionamos "D2 Lamp", tal y como se indica en la Ilustración 4.14.

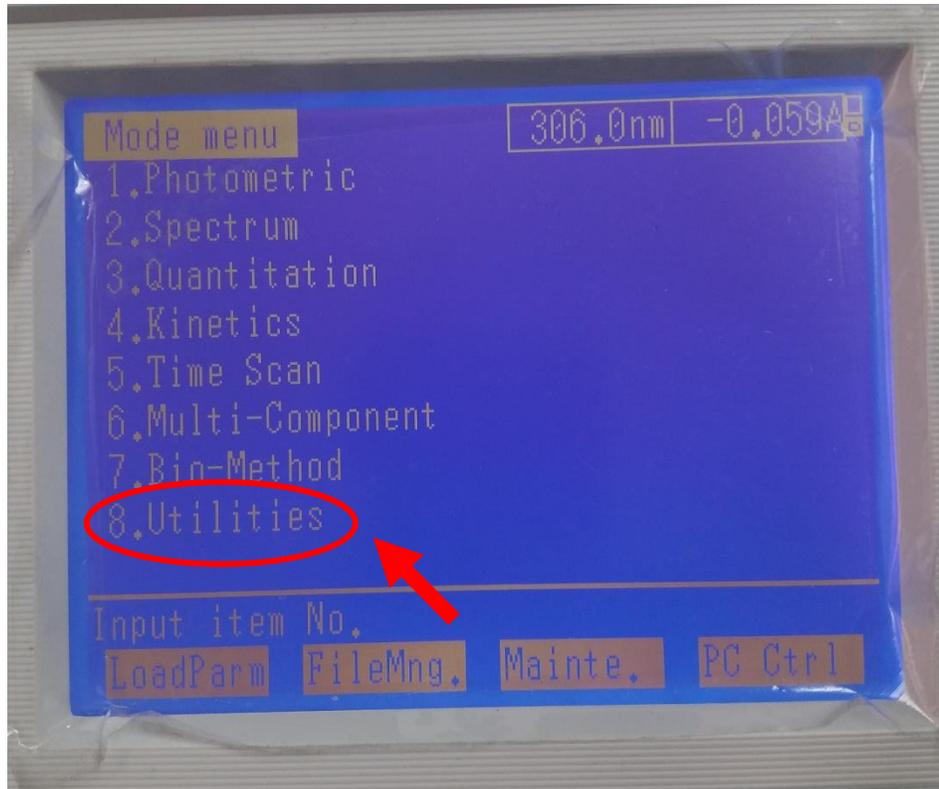


Ilustración 4.14. Detalle 1 del menú de opciones del espectrofotómetro.

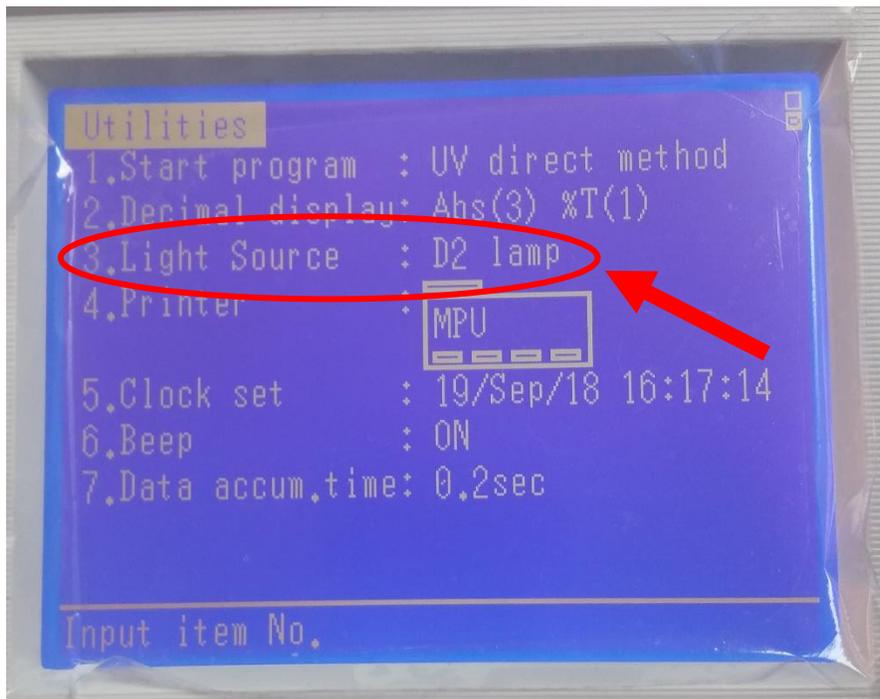


Ilustración 4.15. Detalle del apartado 8 para la selección de la lámpara de deuterio.

Una vez activada la lámpara, basta con pulsar el botón de Auto-zero para calibrarlo.

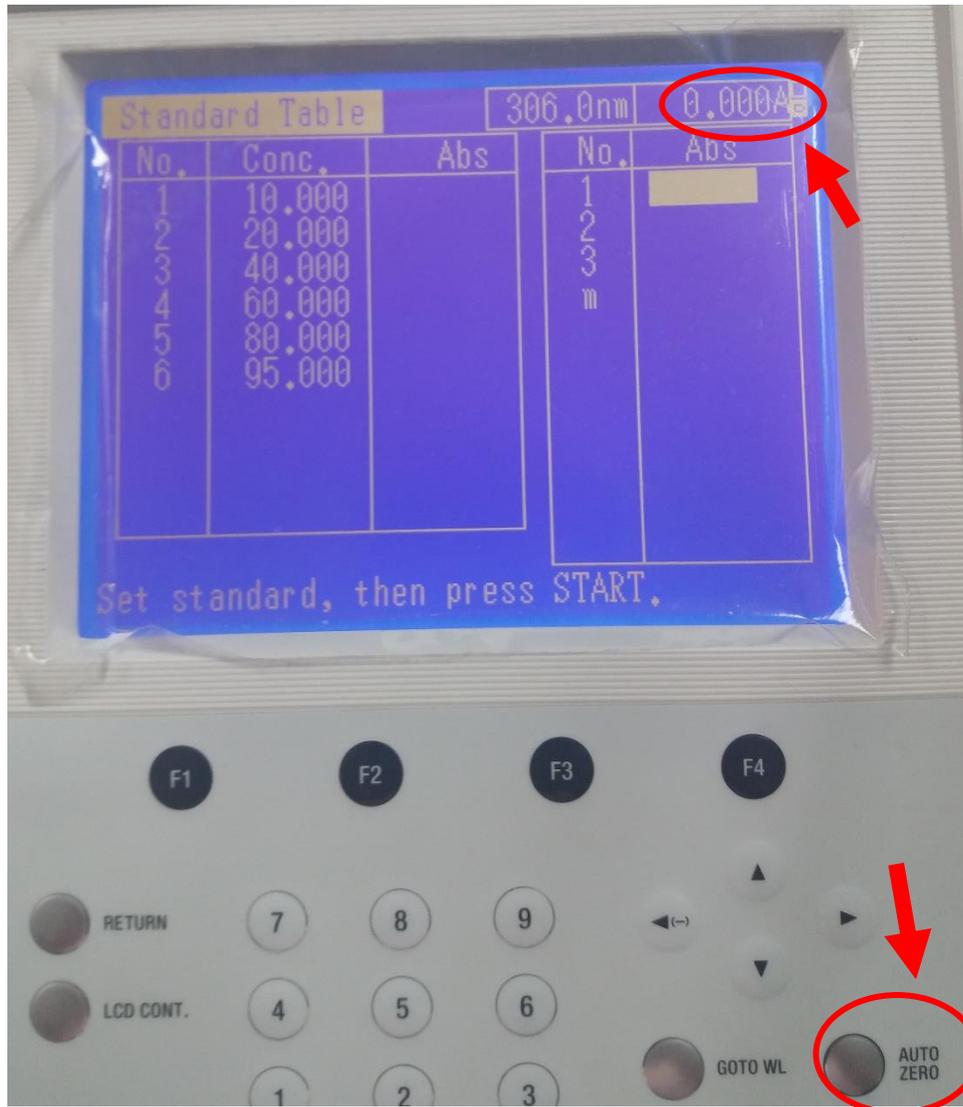


Ilustración 4.16. Botón de Auto-Zero del espectrofotómetro.

Las proporciones para establecer cada blanco en cada barrido han sido las siguientes:

- **Blanco en medio básico:** 1 ml H₂O + 2 ml NaOH.
- **Blanco en medio neutro:** 3 ml H₂O
- **Blanco en medio ácido:** 1 ml H₂O + 2 ml HCl.

Una vez calibrado el espectrofotómetro, la muestra para hacer el barrido se preparaba con las siguientes proporciones:

- **Muestra medio básico:** 1 ml de disolución de contaminante + 2 ml NaOH.
- **Muestra medio ácido:** 1 ml de disolución de contaminante + 2 ml HCl.
- **Muestra medio neutro:** 1 ml de disolución de contaminante + 2 ml H₂O

Las mezclas se realizan en tubos de ensayos, se agitan y, después, se transfieren a las cubetas de cuarzo. Para obtener los picos de absorbancia, lo único que hay que hacer es programar un barrido pulsando en el menú la opción 2 que pone "Spectrum" y en el apartado 2 "Scan Range" establecemos el barrido que deseemos.

Nosotros establecimos un barrido de 250 a 800 nm de longitud de onda, pese a que en la Ilustración 4.18 aparezca otra amplitud de barrido ya que la imagen fue tomada previamente. Elegimos un barrido de 250-800 nm ya que son valores muy amplios y el margen de error que cometemos de no seleccionar la longitud de onda óptima es muy bajo.

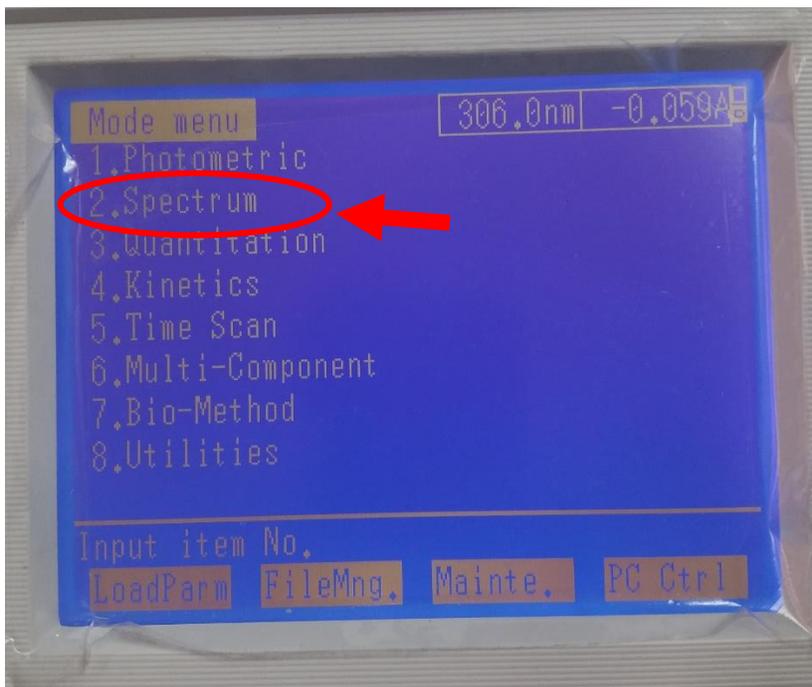


Ilustración 4.17. Detalle 2 del menú de opciones del espectrofotómetro.

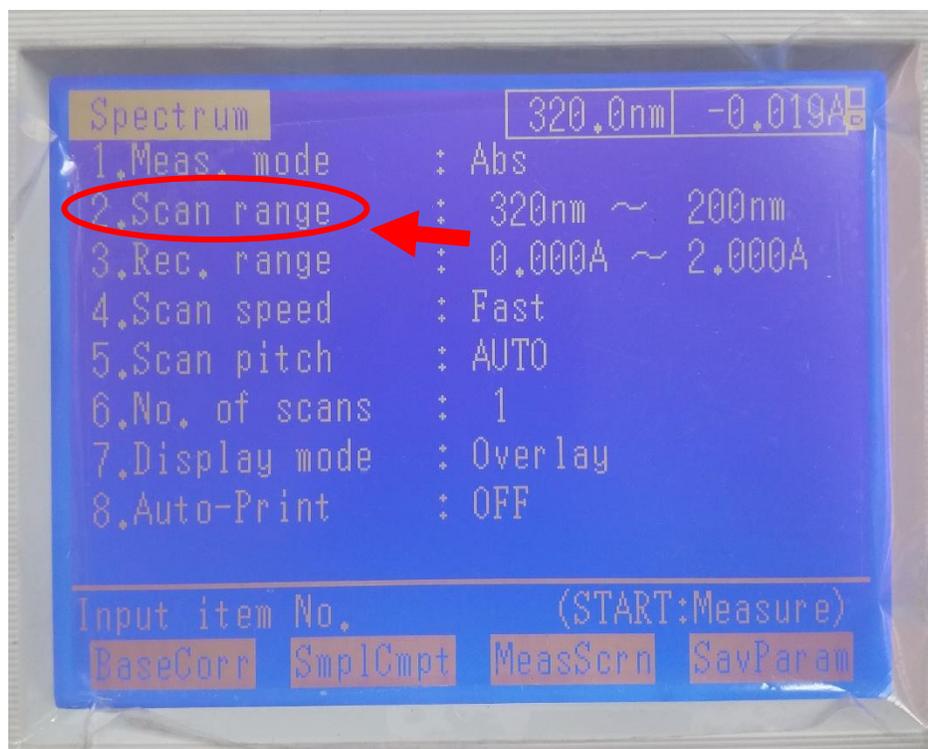


Ilustración 4.18. Detalle del menú 2 “Spectrum” para la selección de la amplitud del barrido de longitudes de onda.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en cada barrido según el medio:

Medio	Longitud de onda máxima (nm)	Absorbancia máxima
Ácido	306.5	0.355
Básico	306	2.325
Neutro	308	1.281

Tabla 4.1. Datos de longitudes de onda y absorbancias en función del medio.

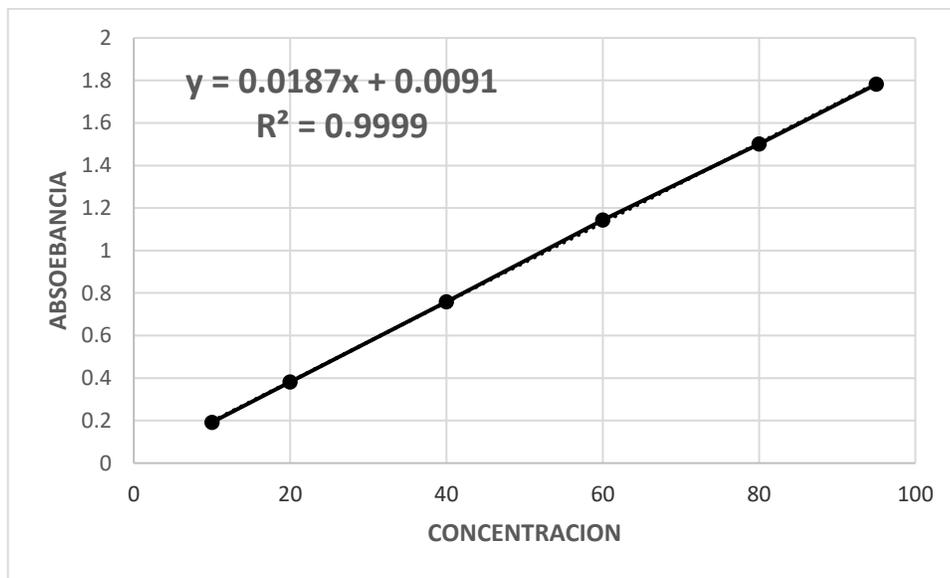
Tras analizar éstos, la decisión fue trabajar en **medio básico**. Esto se debió al hecho de que el pico generado en el barrido en medio básico, era un pico con pendiente moderada, lo cual nos permitiría conseguir variaciones de absorbancia muy pequeñas en caso de que, por cualquier motivo, la longitud de onda variase un cierto margen. Además el valor pico de absorbancia (2.325) da un margen bastante grande para poder trabajar en nuestras condiciones

Una vez escogido el medio en el que íbamos a realizar los ensayos, el siguiente paso consistía en preparar las rectas de calibrado de ambos colorantes según la ley de Lambert-Beer.

Para preparar la recta de calibrado se prepararon disoluciones de las siguientes concentraciones: 10, 20, 40, 60, 80, 95 y 100 mg/l. El objetivo era medir sus absorbancias a la longitud de onda de 306 nm, que es donde más absorbe. La disolución de 100 mg/l se utilizó para preparar las demás disoluciones.

Se observó que, haciendo barridos para cada concentración, no se producían fluctuaciones en la absorbancia, con lo cual el rango de valores seleccionado era adecuado.

Representando la absorbancia en coordenadas frente a la concentración en abscisas, se puede disponer de un ajuste lineal (recta de calibrado).



Gráfica 4.1. Recta de calibrado del Metilparabeno.

Como se puede observar, obtenemos un valor de R^2 casi perfecto (0,9999), donde la ecuación que relaciona absorbancia y concentración es:

$$Absorbancia = 0,0187 * Concentración \left(\frac{mg}{l} \right) + 0.0091 \quad [4.1]$$

4.2.2. Método analítico

El objetivo del análisis de las muestras es determinar la cantidad de producto que queda en disolución después de un tiempo de tratamiento. En el proceso de oxidación avanzada estudiado en este proyecto, se ha trabajado con una disolución del compuesto estudiado.

Dado que la reflexión de la luz es de un interés mínimo en espectrofotometría, se tiene que lo relevante es la absorbancia y transmitancia de la luz. El color que vemos en una muestra de solución se debe a la absorción selectiva de ciertas longitudes de onda de luz visible y transmitancia del resto longitudes de onda. Si una muestra absorbe todas las longitudes de onda en la región visible del espectro, aparecerá negro; si no absorbe ninguno de ellos, aparecerá blanco o incoloro. Vemos los distintos colores cuando las longitudes de onda radiante de la energía golpean nuestros ojos.

Definimos **transmitancia** (T) como la relación de la cantidad de luz transmitida a la cantidad de luz que cayó inicialmente en la superficie.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad [4.2]$$

Para determinar las concentraciones de las sucesivas muestras que hemos ido tomando, se ha utilizado un espectrofotómetro ultravioleta para determinar la absorbancia.

La **absorbancia** se define como el logaritmo negativo de la transmitancia, y se observa que la absorbancia y la transmitancia tienen una relación inversa. Es un parámetro que refleja cómo se atenúa la radiación cuando atraviesa un elemento.

$$A_\lambda = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad [4.3]$$

Para relacionar la absorbancia con la concentración de las muestras, nos haremos valer de la Ley de Beer-Lambert, que relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad

saliente después de que en dicho medio se produzca absorción. La relación entre ambas intensidades puede expresarse a través de las siguientes relaciones:

Para líquidos:

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\epsilon l c} = 10^{-A} \quad [4.4]$$

Para gases:

$$\frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha' l} = 10^{-\sigma l N} = 10^{-A'} \quad [4.5]$$

donde:

- I_1 es la intensidad saliente
- I_0 es la intensidad entrante
- $A = \alpha * l = \epsilon * l * c$ es la absorbancia, que puede calcularse según la anterior ecuación
- l es la longitud atravesada por la luz en el medio
- c es la concentración del absorbente en el medio
- α es el coeficiente de absorción, que puede expresarse del siguiente modo

$$\alpha = \frac{4\pi * k_\lambda}{\lambda} \quad [4.6]$$

- λ es la longitud de onda de la luz absorbida
- k_λ es el coeficiente másico de extinción, parámetro que define cuan fuertemente una sustancia absorbe la luz a una dada longitud de onda, por unidad de masa o por concentración molar, respectivamente.

La ley explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Si conocemos I y α , la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida.

Las unidades de c y α dependen del modo en que se exprese la concentración de la sustancia absorbente. Si la sustancia es líquida, se suele expresar como una fracción molar. Las unidades de α son la inversa de la longitud (m^{-1}). En el caso de los gases, c puede ser expresada como densidad (la longitud al cubo, m^{-3}), en cuyo caso α es una *sección representativa de la absorción* y tiene las unidades en longitud al cuadrado (m^2). Si la concentración de c está expresada en moles por volumen, α es la absorbancia molar normalmente dada en $mol\ cm^{-2}$.

El valor del coeficiente de absorción α varía según los materiales absorbentes y con la longitud de onda para cada material en particular. Se suele determinar experimentalmente. La ley tiende a no ser válida para concentraciones muy elevadas, especialmente si el material dispersa mucho la luz. La relación de la ley entre concentración y absorción de luz está basada en el uso de espectroscopia para identificar sustancias.

El coeficiente de extinción (ϵ) es una constante para una sustancia dada, siempre que la temperatura y la longitud de onda son constantes. En la práctica, el coeficiente de extinción medido también depende de las características del instrumento utilizado. Por esta razón, normalmente no se utilizan valores predeterminados del coeficiente de extinción para análisis cuantitativo. Para transiciones electrónicas, la diferencia de energía entre el estado fundamental y excitado, es relativamente grande.

Por tanto, a temperatura ambiente, es muy probable que todas las moléculas estén en estado electrónico fundamental. La absorción y vuelta al estado fundamental, son procesos rápidos por lo que el equilibrio se alcanza muy rápidamente.

Es importante notar que ϵ es una función de la longitud de onda y por lo tanto la Ley de Beer-Lambert es verdadera sólo para la luz de una sola longitud de onda o luz monocromática. La medida cuantitativa de la absorción de la luz en función de la longitud de onda puede establecer tanto la identidad como la concentración de una sustancia en solución.

4.2.3. Diseño experimental de los ensayos de oxidación fotoquímica con peróxido de hidrógeno y luz UV

Los ensayos experimentales se realizaron mediante el siguiente procedimiento:

1. Preparación de las disoluciones de peróxido de hidrógeno a la concentración correspondiente según el experimento.

Las disoluciones preparadas fueron de 0.05M, 0.5M y 2M. En los Anexos se adjuntan los cálculos correspondientes, donde se pipeteó una cierta cantidad (en la tabla calculada) y se enrasó en un matraz de 25 ml.

2. Preparación de las disoluciones de Metilparabeno. Para prepararlas, se partió de una disolución inicial de 100 mg/l y se fue diluyendo el volumen correspondiente para conseguir disoluciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 95 mg/l.

Todas las disoluciones iniciales y posteriores se almacenaron en botellas de color topacio de 500 y 120 ml como se puede apreciar en las imágenes.



Ilustración 4.19. Botella de color ámbar para guardar las disoluciones.

3. En los matraces aforados de 100 ml se prepararon las disoluciones de MP junto con el H_2O_2 con la concentración de este último indicada en cada experimento.

En concreto, para este experimento se han usado 3 concentraciones distintas de H_2O_2 : 10, 100 y 300 mg/l.

4. Ajuste del espectrofotómetro mediante la preparación de un blanco, donde se establece la máxima longitud de onda en su espectro de absorción.

5. Medir las absorbancias iniciales de las disoluciones preparadas para tener el valor inicial.

6. En cada experimento se podían poner como máximo 3 frascos de cristal bajo la lámpara, tal y como se muestra en la Ilustración 4.20, cada uno con una concentración distinta de MP.

7. En la vitrina se coloca una cartulina negra, dos vasos de precipitado hacia debajo de manera que puedan sostener con suficiente fiabilidad la lámpara UV. La lámpara se coloca de manera horizontal y con la bombilla apuntando hacia los frascos, tal y como se indica en la Ilustración 4.20.



Ilustración 4.20. Montaje del experimento con los frascos con MP y la lámpara UV.

8. Se introducen los tres botes seleccionados y colocamos la caja de cartón protectora.

9. Sincronizamos el cronómetro con el tiempo de ensayo a realizar. Los tiempos de exposición a la luz UV fueron de 5, 10, 20, 30, 45 y 60 minutos. La secuencia de trabajo más óptima, tras haber realizado muchos experimentos, ha sido la de empezar en orden decreciente de tiempo, es decir, empezar por 60 minutos, después 45 minutos y así sucesivamente. Esto es debido a que mientras

un experimento ocurría, podíamos tener tiempo para preparar los siguientes experimentos y cualquier cosa necesaria en el transcurso del ensayo.

10. Una vez transcurrido el tiempo de ensayo, tomamos 1 ml de cada frasco y lo ponemos en un tubo de ensayo, añadimos 2 ml de NaOH y lo agitamos en el agitador de tubos de ensayo. Sin que pase mucho tiempo entre la finalización del experimento y la toma de datos, medimos la absorbancia de la muestra en el espectrofotómetro y anotamos el valor.

11. Una vez medidas las absorbancias, se calculan las concentraciones correspondientes a través de la recta de calibrado para ver la eficiencia de eliminación del MP en función del tiempo.

Cabe mencionar en este apartado el número de experimentos realizados en este proyecto. En cada ensayo se ha repetido un total de 5 veces, representando los valores medios de cada experimento. En total se han realizado 6 ensayos, donde se hacía un total de 2 experimentos por ensayo, ya que el total de disoluciones a medir eran 6 (10, 20, 40, 60, 80 y 95 mg/l) y en el montaje que se representa en la Ilustración 4.20, solo caben 3 frascos.

Si hacemos cálculos, se han realizado un total de 60 experimentos en este proyecto.

5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

5- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1. Introducción.

En el capítulo anterior se han descrito los materiales necesarios y el procedimiento que se ha seguido durante los experimentos de degradación del contaminante emergente.

En este capítulo se van a exponer los resultados obtenidos de cada uno de los ensayos, aportando tablas y gráficas. A partir de ellos, estudiaremos la influencia de la concentración inicial de contaminante, la concentración de peróxido de hidrógeno y el tiempo transcurrido de exposición a la luz UV.

Una vez mostrados los resultados, se irá evaluando la evolución y la eficiencia de cada ensayo de manera particular y, además, se incluirá un resumen final para definir la tendencia obtenida.

Por otra parte, se va a hacer un estudio cinético en todos los ensayos realizados, así como un estudio termoquímico al final. Estos estudios también se realizan a través de tablas y gráficas, ajustados a ecuaciones mediante regresiones y analizando si son apropiadas o no para nuestros datos, proponiéndose finalmente una reacción de velocidad del orden obtenido en los ajustes.

La evolución del contaminante a lo largo del tiempo se puede ver de muchas maneras: con las absorbancias, las concentraciones, las relaciones entre concentraciones iniciales y finales, las eficiencias, etc.

En este caso en concreto, el parámetro más representativo es la eficiencia, que se calcula de la siguiente manera:

$$Eficiencia (\%) = \frac{1 - \text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} * 100 \quad [5.1]$$

Hemos analizado la eficiencia desde dos puntos de vista:

- Fijando una concentración de peróxido de hidrógeno y variando la concentración de MP.
- Fijando la concentración de MP y variando la de peróxido de hidrógeno.

En los siguientes apartados, se han representado tablas y gráficas para ver si el método de la oxidación fotoquímica con peróxido de hidrógeno es capaz de alcanzar nuestro objetivo, que es degradar el contaminante de la solución acuosa, así como determinar los parámetros cinéticos de la reacción.

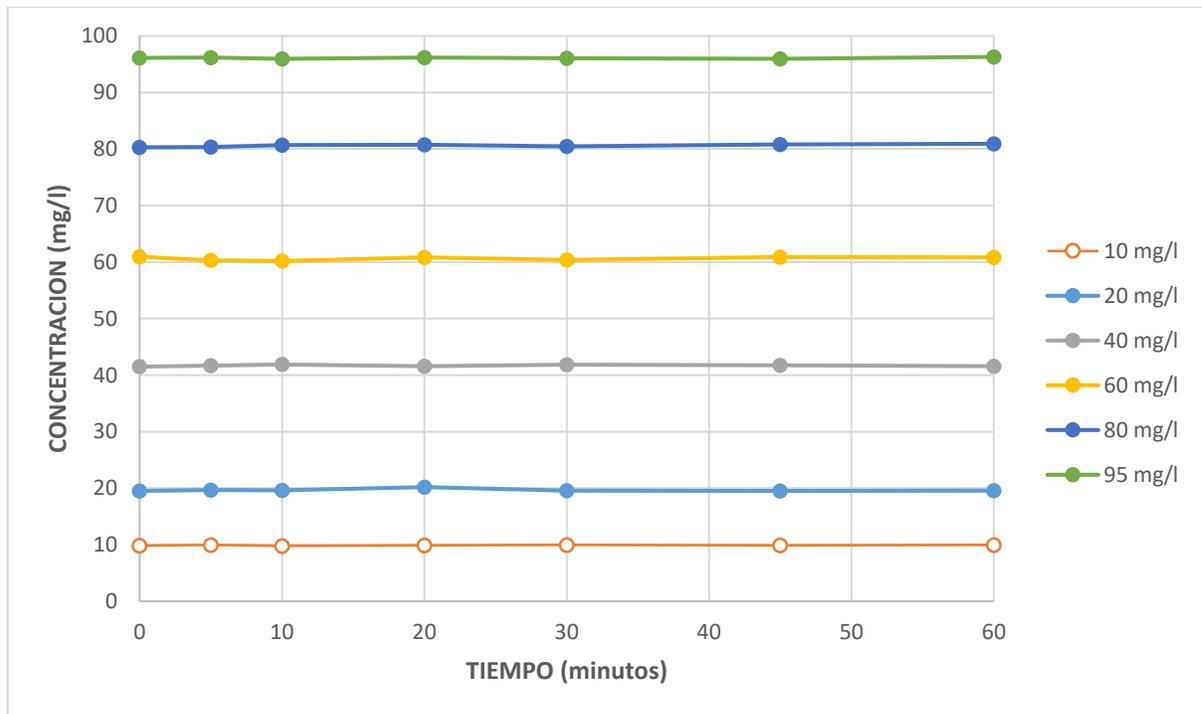
Debido a varias fuentes bibliográficas donde se hace referencia a la eficiencia y a la eficacia de eliminación, tras leer detenidamente, hemos llegado a entender que hablan de un mismo parámetro al representar con este una manera de medir la cantidad relativa de contaminante eliminada.

5.2. Variación de la eficacia de eliminación del contaminante en función de la cantidad de contaminante para una concentración determinada de H₂O₂

Para analizar la variación en la eliminación del contaminante, contamos con las tablas, que nos indicarán la eficiencia de eliminación con una determinada proporción de contaminante-peróxido de hidrógeno, y las gráficas, en las que representamos la evolución de la concentración de MP respecto al tiempo para ver su evolución.

Ensayo 1: Concentración de H₂O₂ = 0 mg/l

En primer lugar, se realiza un ensayo sin adición de peróxido de hidrógeno para comprobar el efecto que tiene la luz ultravioleta sobre el metilparabeno sin ningún agente oxidante que propicie la reacción de degradación.



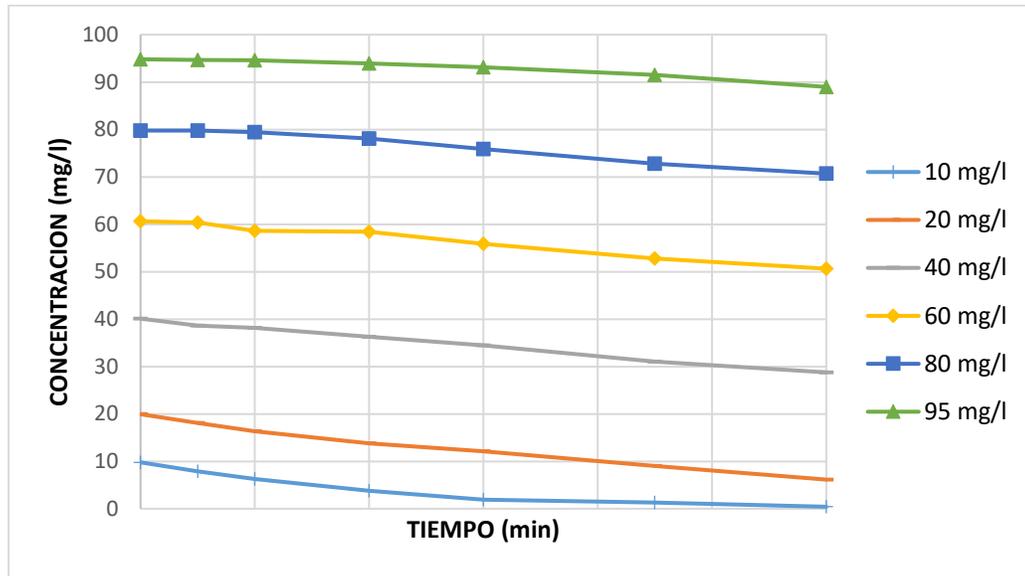
Gráfica 5.1. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 1.

Como se puede apreciar en la gráfica, ninguna disolución se ve afectada por la luz ultravioleta.

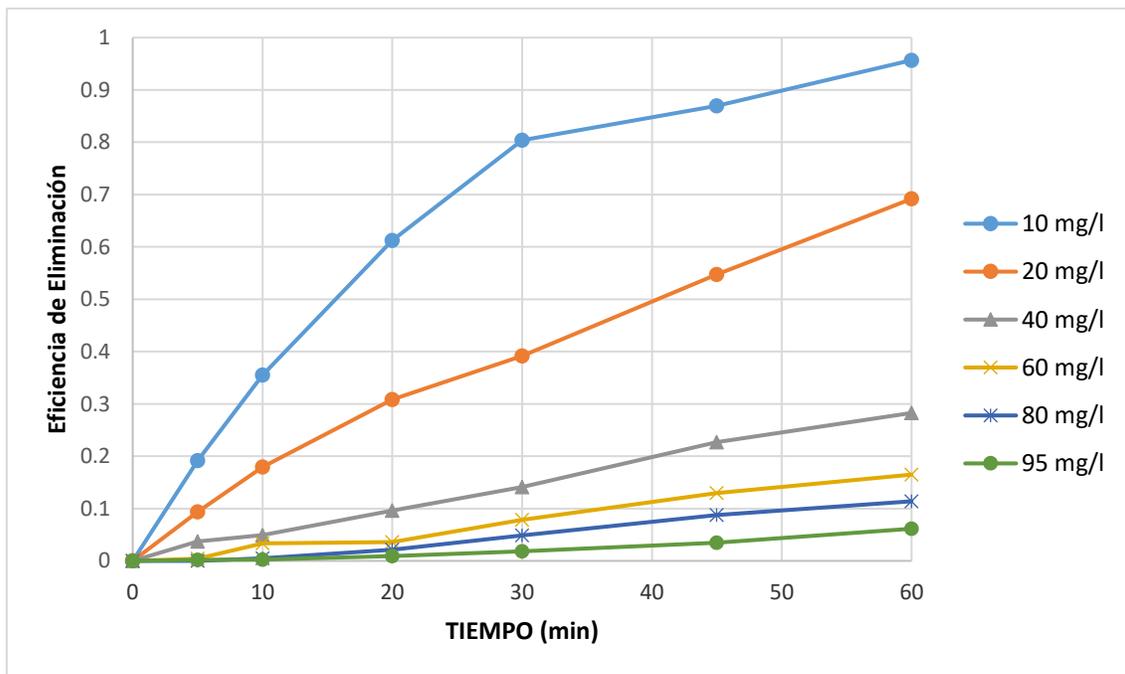
Ensayo 2: Concentración de H₂O₂ = 10 mg/l

A partir del ensayo en blanco, se va añadiendo peróxido de hidrogeno a la disolución de metilparabeno. En la Tabla se registran las condiciones de concentración del experimento y la eficiencia obtenida.

Las unidades de las concentraciones utilizadas son en mg/l. Los datos de cada ensayo están especificados en el Anexo.



Gráfica 5.2. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 2.



Gráfica 5.3. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 2.

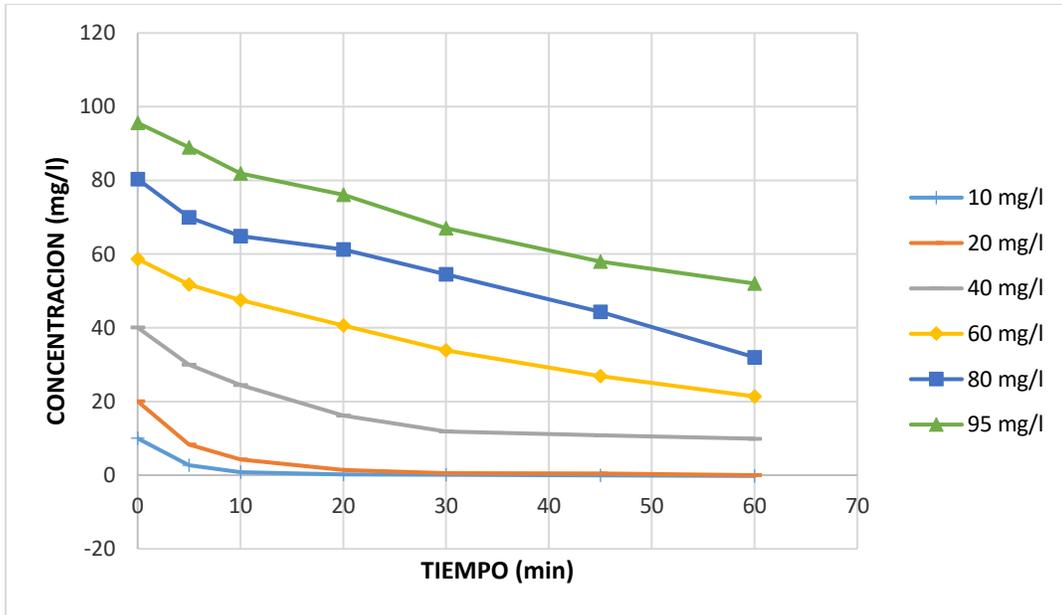
Analizando el aspecto de la eficiencia, se observa una clara mejora respecto al ensayo previo sin peróxido. La tendencia está bastante definida, y es que a mayor concentración, menor eficacia de eliminación se consigue. Esto es debido a que se generan los mismos radicales hidroxilo en cada experimento ya que la concentración de peróxido es la misma, y para una misma cantidad de radicales OH, se degrada una menor proporción de contaminante al aumentar la concentración de este.

En comparación con el Ensayo 1, vemos que todas las eficiencias aumentan al aumentar la concentración de peróxido, y además se puede apreciar con claridad que la eficiencia es mayor cuanto menor es la concentración del contaminante, como hemos explicado en el párrafo anterior.

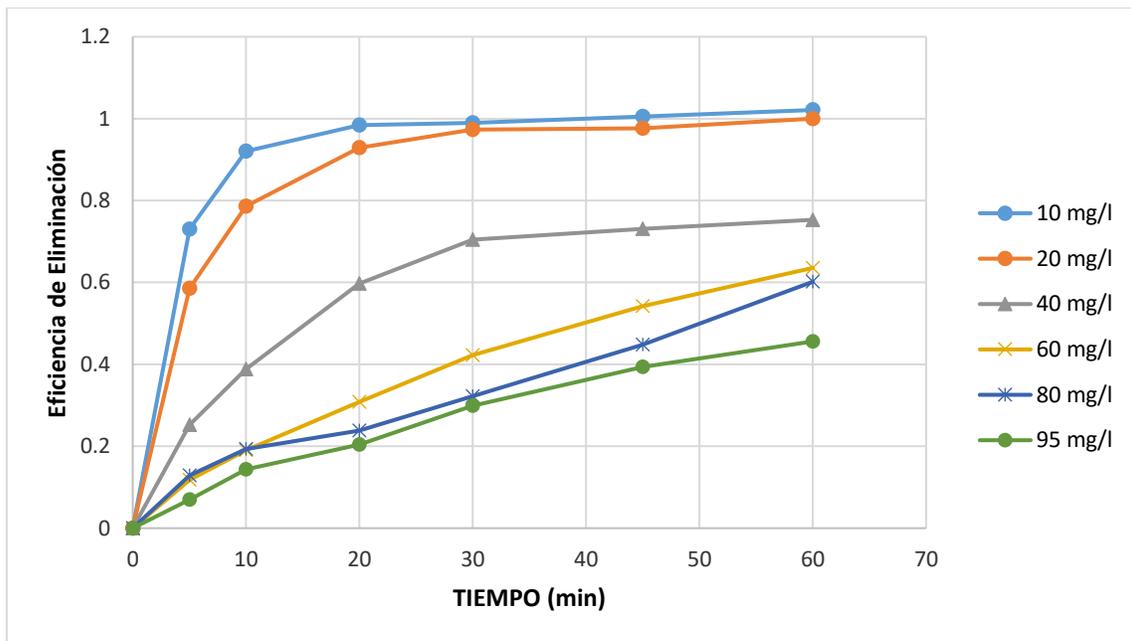
Afirmamos pues que la eficiencia de eliminación es directamente proporcional a la concentración del peróxido, e inversamente proporcional a la concentración del contaminante.

Ensayo 3: Concentración de $H_2O_2 = 100 \text{ mg/l}$

En el siguiente ensayo, hemos incrementado la concentración de peróxido 10 veces para las mismas cantidades de contaminante. Los resultados obtenidos pueden verse reflejados en la siguiente tabla:



Gráfica 5.4. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 3.

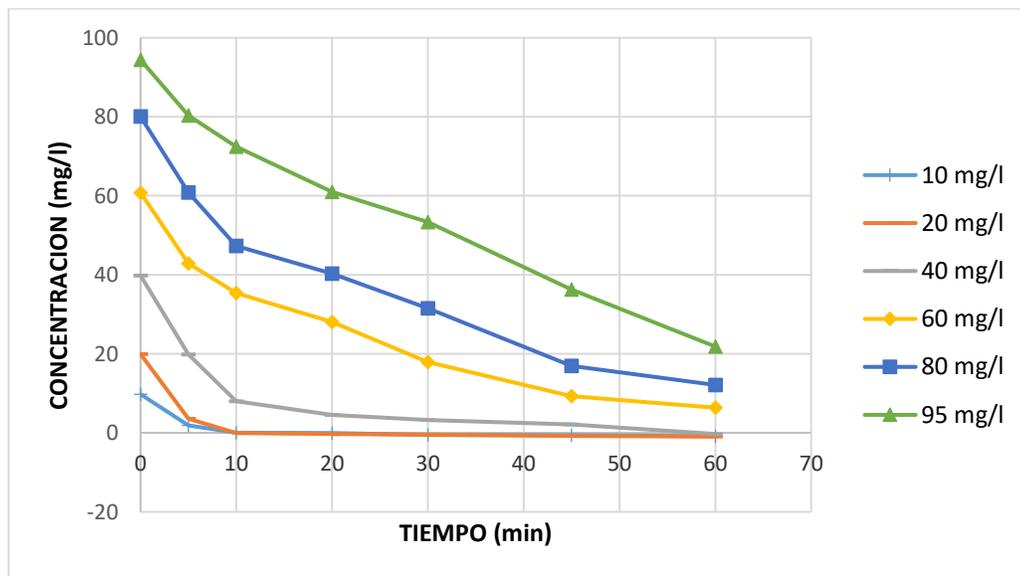


Gráfica 5.5. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 3.

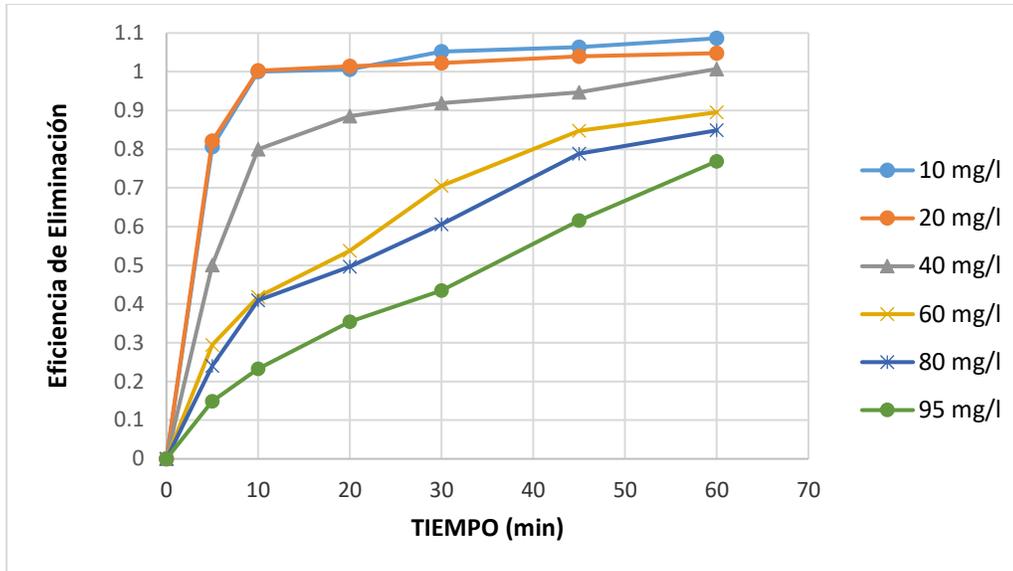
En este ensayo observamos que con 10 veces más de H_2O_2 , conseguimos una eficacia de eliminación mayor que en el anterior experimento. La tendencia sigue estando clara, ya que a mayor concentración de contaminante, menor será la eficiencia de eliminación. En este ensayo en particular, el mayor aumento de eficacia se observa en la disolución de 10 mg/l, debido a que en el Ensayo 2 obteníamos una eficiencia de eliminación cercana al 100% al cabo de casi una hora, y ahora conseguimos el 100% de la eliminación en la mitad de tiempo (30 minutos). El aumento más moderado es en la de 95 mg/l.

Ensayo 4: Concentración de H_2O_2 = 300 mg/l

En este experimento se observa una mejora más que significativa en la eliminación del MP, ya que hemos triplicado la cantidad de peróxido de hidrógeno, obteniendo los siguientes resultados:



Gráfica 5.6. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 4.



Gráfica 5.7. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 4.

Como podemos ver, la eliminación aumenta considerablemente. Las disoluciones más bajas como la de 10 y 20 mg/l, alcanzan una eliminación total en menos de 10 minutos.

Resumen

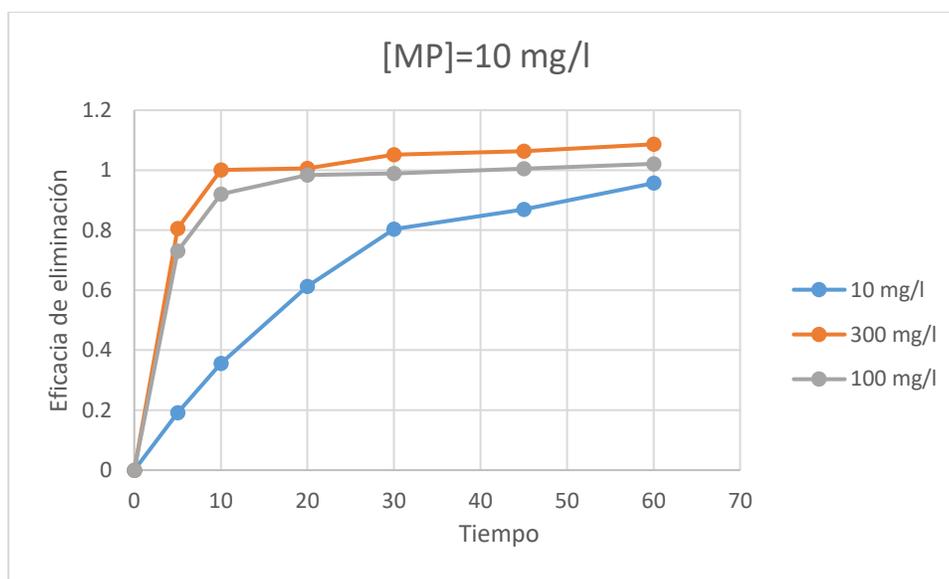
Como hemos podido apreciar a lo largo de este apartado, se han realizado varios ensayos a las concentraciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 95 mg/l exponiendo en cada uno de ellos los resultados de la eficiencia de eliminación de MP conseguida. Ya se ha comentado antes que la eficiencia de eliminación del metilparabeno es directamente proporcional a la cantidad de peróxido de hidrogeno que introducimos e inversamente proporcional a la cantidad de metilparabeno presente en la disolución.

Esto es debido a que cuanto más peróxido echemos en la disolución, mayor número de radicales hidroxilo se formarán, y por ende, la reacción ocurrirá de una manera más rápida. De la misma manera, al aumentar la concentración de metilparabeno de la disolución, aumentará la cantidad de contaminante a degradar y por tanto, la reacción será más lenta.

5.3. Variación de la eficacia de eliminación del contaminante en función de la cantidad H₂O₂ para una concentración determinada de contaminante

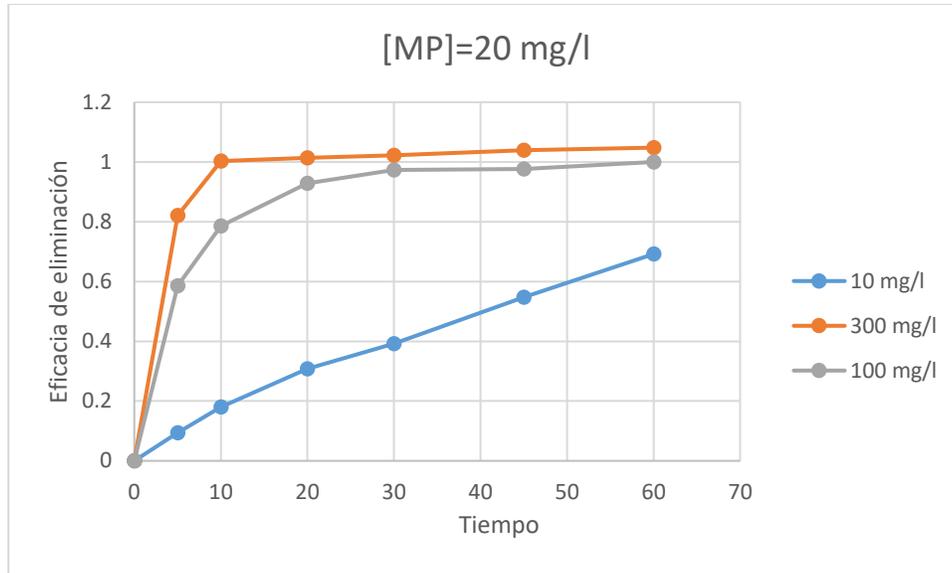
En el apartado anterior, hemos analizado los ensayos según las proporciones de peróxido de hidrógeno utilizadas. En este caso, vamos a analizar cada disolución individualmente, viendo el efecto surgido por cada concentración de peróxido.

Los datos de las eficiencias no se van a añadir en este apartado, ya que todos los datos numéricos se adjuntarán en el Anexo final; por lo que, solo vamos a comentar las gráficas.



Gráfica 5.8. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H₂O₂ para 10 mg/l de Metilparabeno.

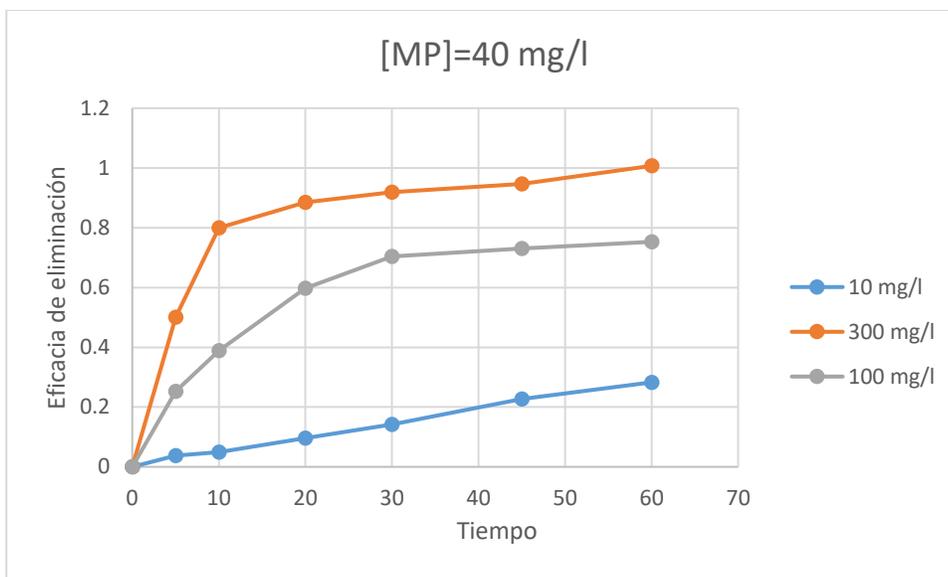
En la concentración de 10 mg/l observamos que la diferencia entre las concentraciones de 100 y 300 mg/l de peróxido no hay una diferencia muy significativa. Es evidente que la de 300 resulta ser más rápida que la de 100, pero al tratarse de concentraciones muy altas en comparación con la concentración de Metilparabeno, no vemos una mejora muy clara.



Gráfica 5.9. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H_2O_2 para 20 mg/l de Metilparabeno.

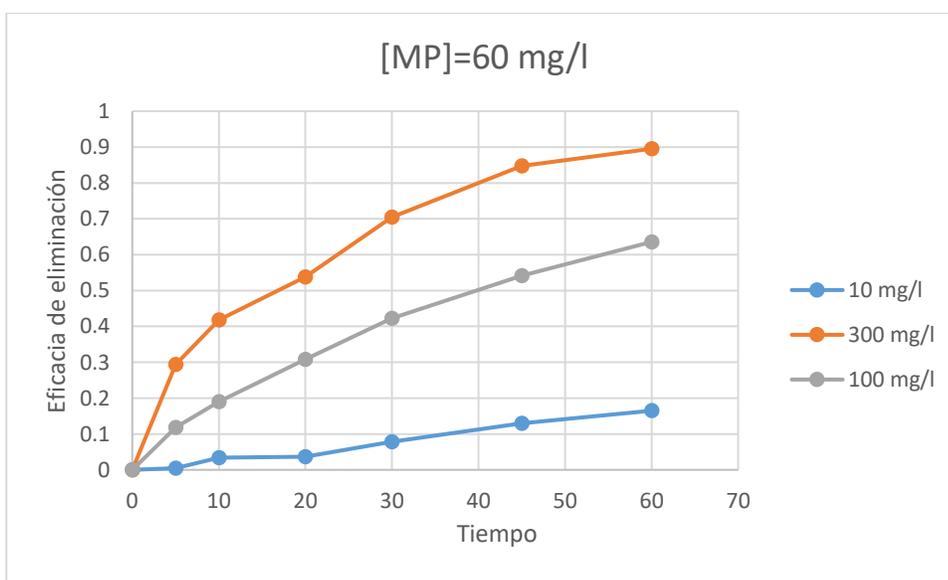
Si hablamos de la concentración de 20 mg/l, la diferencia entre la concentración de 10 mg/l de peróxido y las otras 2, es bastante grande. Además en este caso, al ser una concentración algo más grande que el anterior caso, se ve una diferencia más clara en cuanto a la rapidez de la eliminación de Metilparabeno, siendo el Ensayo con una concentración de peróxido de 300 mg/l bastante más rápida.

En ambos casos, para una concentración de contaminante de 10 y 20 mg/l, podemos ver que se estabilizan los valores de eficiencia de eliminación en torno a valores mayores que 1. Esto supondría que la eficiencia de eliminación es mayor del 100%, cosa que realmente es imposible. Esto es debido al ajuste lineal de la recta de calibrado, ya que idealmente a una concentración de 0 mg/l le correspondería un valor de absorbancia 0 (esto es el blanco que hemos establecido), pero al tener una ordenada en el origen mayor que 0, en cuanto el valor de la absorbancia en el espectrofotómetro pase por debajo de ese valor, nos darán valores de concentración negativos y por ende, valores de eficiencia de eliminación mayores que la unidad.

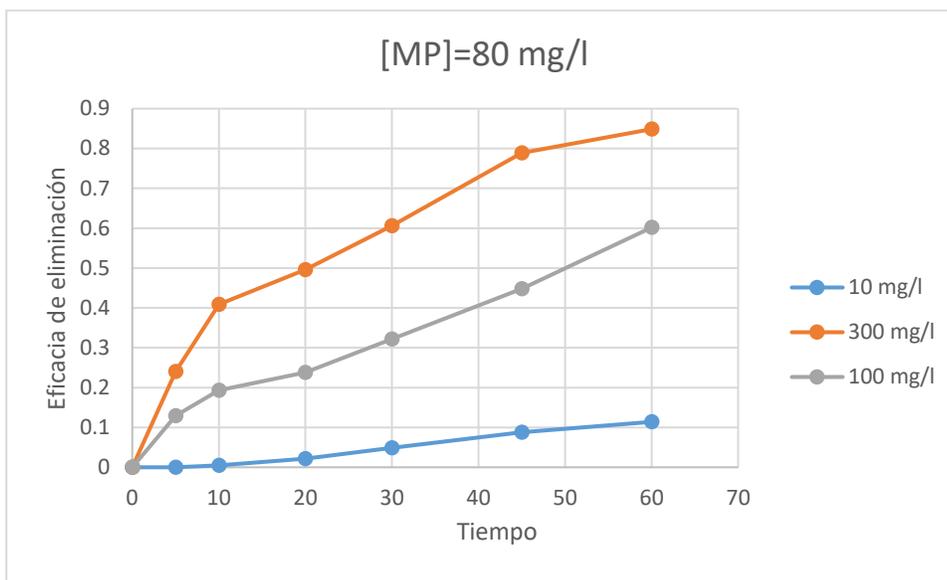


Gráfica 5.10. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H₂O₂ para 40 mg/l de Metilparabeno.

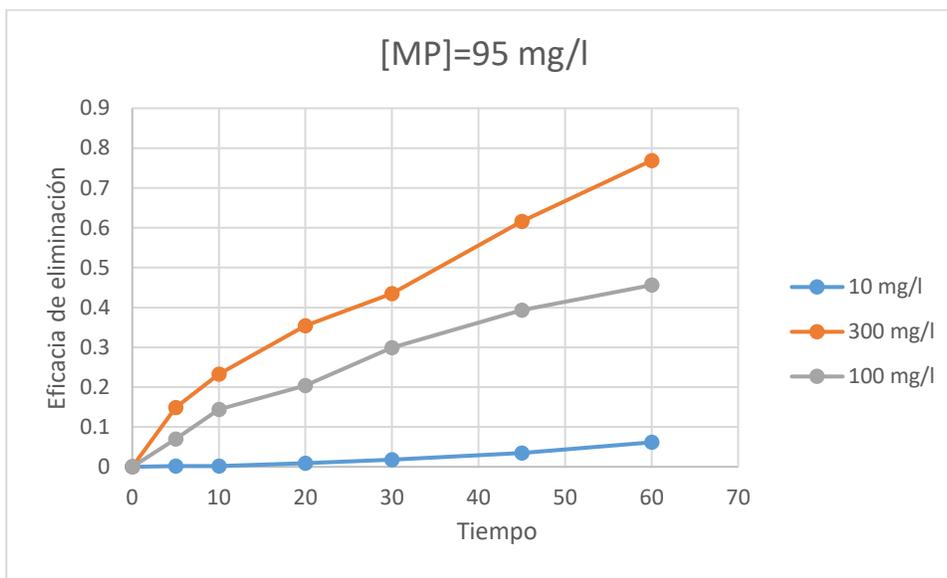
En los ensayos realizados para la concentración de 40 mg/l, vemos una clara diferenciación entre eficiencias de cada experimento. Mientras que en el Ensayo 2 obtenemos una eficiencia final a los 60 minutos del 28% aproximadamente, en el Ensayo 3 tenemos una eficiencia de eliminación final del 75%, y en el Ensayo 2 ya alcanzamos una eficiencia del 100% al cabo de una hora de experimento.



Gráfica 5.11. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H₂O₂ para 60 mg/l de Metilparabeno.



Gráfica 5.12. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H₂O₂ para 80 mg/l de Metilparabeno.



Gráfica 5.13. Eficiencia de eliminación de Metilparabeno en función de la cantidad de H₂O₂ para 95 mg/l de Metilparabeno.

Como se puede observar en las gráficas que indican la evolución de la conversión frente al tiempo de 60, 80 y 95 mg/l de Metilparabeno, no se alcanza una eficiencia de eliminación del 100%, debido a que las concentraciones de contaminante son más grandes.

5.4. Determinación de las ecuaciones cinéticas.

En los apartados anteriores, se ha representado gráficamente la evolución de la degradación del anaranjado de metilo y se han recogido los datos de las eficiencias según el ensayo llevado a cabo.

En este apartado, se va a determinar las ecuaciones cinéticas de cada reacción química, es decir, la ecuación de la velocidad de reacción de cada colorante en cada ensayo.

La reacción llevada a cabo durante los ensayos, la suponemos de este tipo:



Donde la velocidad será:

$$v_{\text{reacción}} = -\frac{1}{a} * \frac{d[\text{Metilparabeno}]}{dt} = -\frac{1}{b} * \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{Productos}]}{dt} \quad [5.3]$$

$$v_{\text{reacción}} = k * [\text{Metilparabeno}]^\alpha * [\text{H}_2\text{O}_2]^\beta \quad [5.4]$$

Para obtener las ecuaciones cinéticas y poder representar las gráficas, debido a que solo disponemos de datos de la evolución de la concentración de contaminante a lo largo del tiempo, la ecuación de la velocidad de la reacción se puede escribir de la siguiente manera:

$$v_{reacción} = k_{aparente} * [Metilparabeno]^{\alpha} \quad [5.5]$$

Donde:

$$k_{aparente} = k * [H_2O_2]^{\beta} \quad [5.6]$$

Esta aproximación supone que durante la eliminación del contaminante, la concentración del peróxido de hidrogeno se mantiene prácticamente constante.

Como no disponemos de datos ni evidencias para saber el orden parcial α , lo calcularemos junto con la $k_{aparente}$ mediante el ajuste de las ecuaciones de orden 1 y de orden 2, y observando la tendencia general de las ecuaciones.

Para el ajuste lineal de la ecuación de orden 1, tomaremos la siguiente expresión:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap} * C \quad [5.7]$$

Resolviendo la ecuación diferencial de variables separadas, y tomando los límites de integración entre el tiempo inicial y para un instante determinado "t", tenemos:

$$\int_C^{C_0} \frac{dC}{C} = - \int_0^t k_{ap} * dt \quad [5.8]$$

y la ecuación final es:

$$\ln C = \ln C_0 - k_{ap} * t \quad [5.9]$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Metilparabeno, medida en mg/l; C es la concentración de Metilparabeno en un instante “ t ”, medida en mg/l; k_{ap} es la constante aparente con unidades de min^{-1} y t es el tiempo de experimento transcurrido, medido en minutos

Para el ajuste lineal de la ecuación de orden 2, tomaremos la siguiente expresión:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap} * C^2 \quad [5.10]$$

Resolviendo la ecuación diferencial de variables separadas, y tomando los límites de integración entre el tiempo inicial y para un instante determinado “ t ”, tenemos:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = \int_0^t k_{ap} * dt \quad [5.11]$$

y la ecuación final es:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_{ap} * t \quad [5.12]$$

Donde C_0 es la concentración inicial de Metilparabeno, medida en mg/l; C es la concentración de Metilparabeno en un instante “ t ”, medida en mg/l; k_{ap} es la constante aparente con unidades $\text{l} * \text{mg}^{-1} * \text{min}^{-1}$ y t es el tiempo de experimento transcurrido, medido en minutos.

Una vez explicadas las ecuaciones a usar, procedemos a la obtención de los parámetros cinéticos para cada concentración de peróxido utilizada.

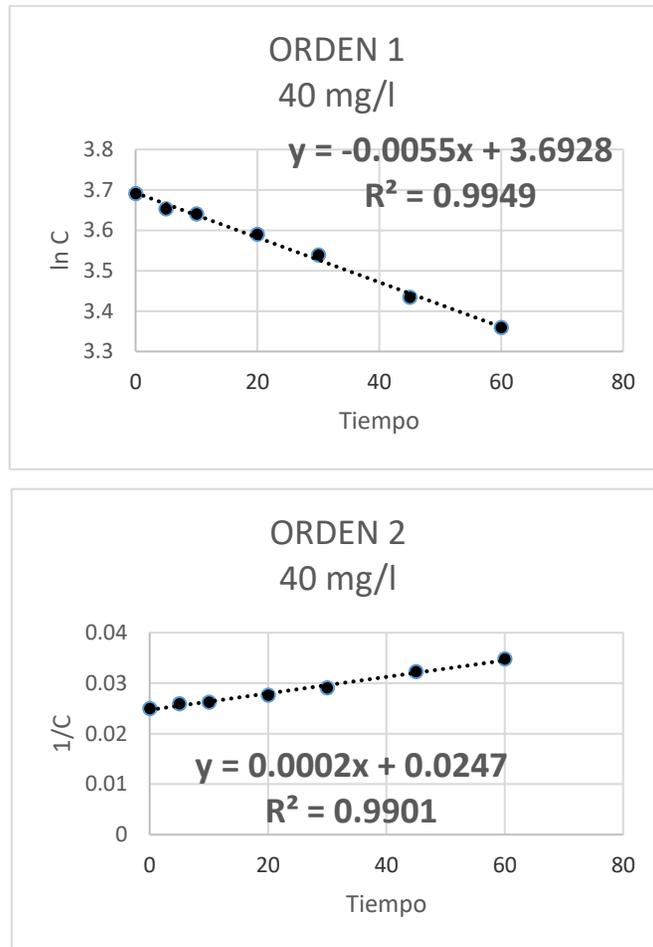
Ensayo 2: Concentración de $H_2O_2 = 10 \text{ mg/l}$

Las concentraciones de Metilparabeno utilizadas en este cálculo han sido 40, 60, 80 y 95 mg/l. Las concentraciones de 10 y 20 han sido descartadas por el siguiente motivo, y es que al trabajar después con concentraciones mucho más altas de peróxido de hidrógeno, la eficiencia de eliminación es del 100%, por lo cual, para ajustar las ecuaciones mediante modelos linealizados resulta imposible, al tener muchos puntos que se saldrían de rango o que directamente no existan.

Esto nos ocurre por ejemplo en las disoluciones de 10 y 20 mg/l de metilparabeno para una concentración de peróxido de hidrógeno de 300 mg/l, y es que conseguimos la totalidad de degradación de contaminante en escasos 10 minutos. Si tuviéramos estos valores en cuenta para el cálculo de los parámetros cinéticos y termoquímicos, nos saldrían ajustes de mala calidad y poco concluyentes.

Todos los datos numéricos y los cálculos de las disoluciones de 40, 60, 80, y 95 mg/l, se pondrán adjuntas en el anexo.

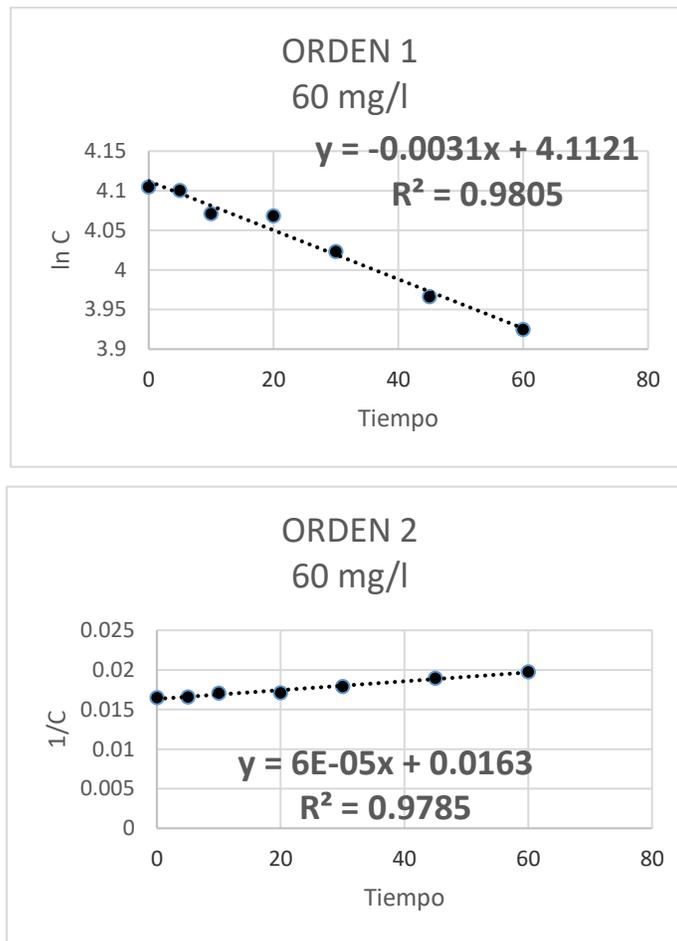
Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 40 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.14. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 40 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0055$.

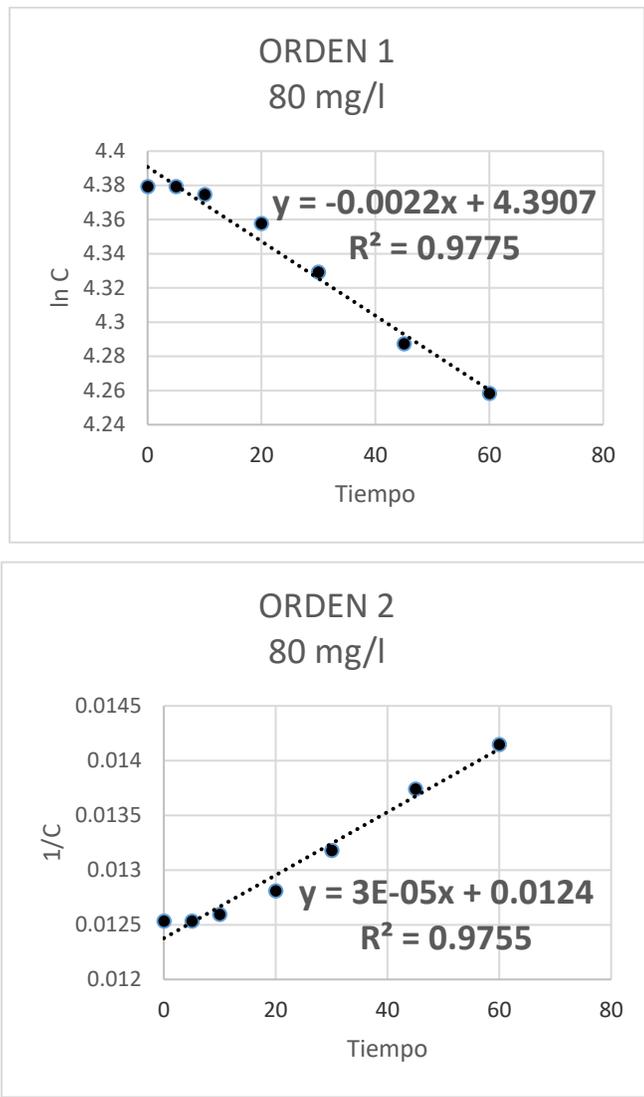
Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 60 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.15. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 60 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap} = 0,0031$.

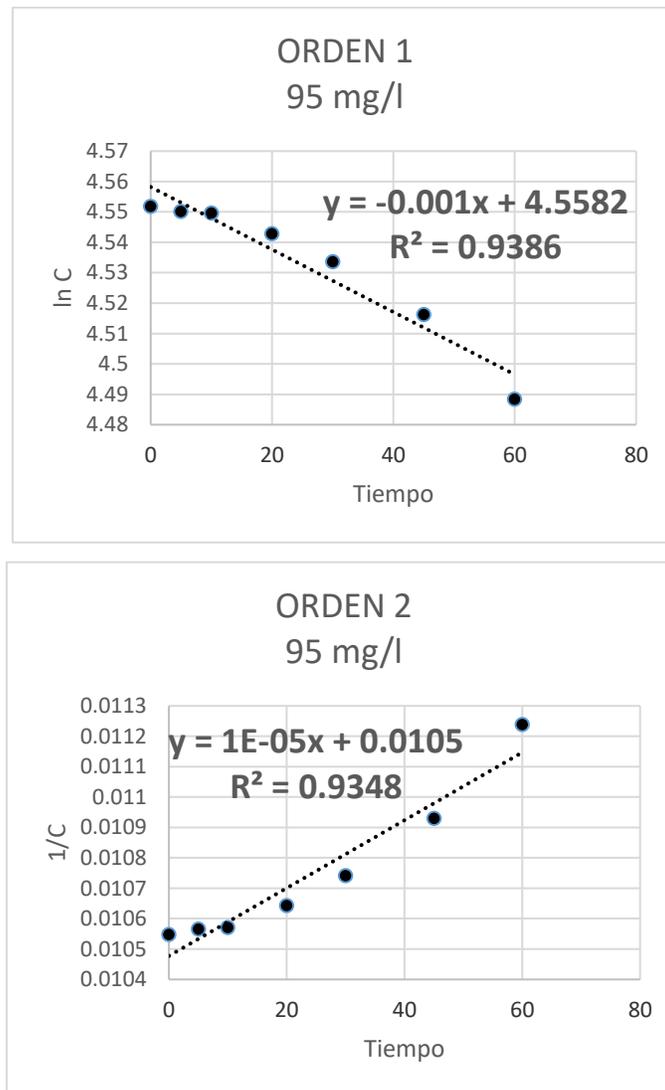
Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 80 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.16. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 80 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0022$.

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 95 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



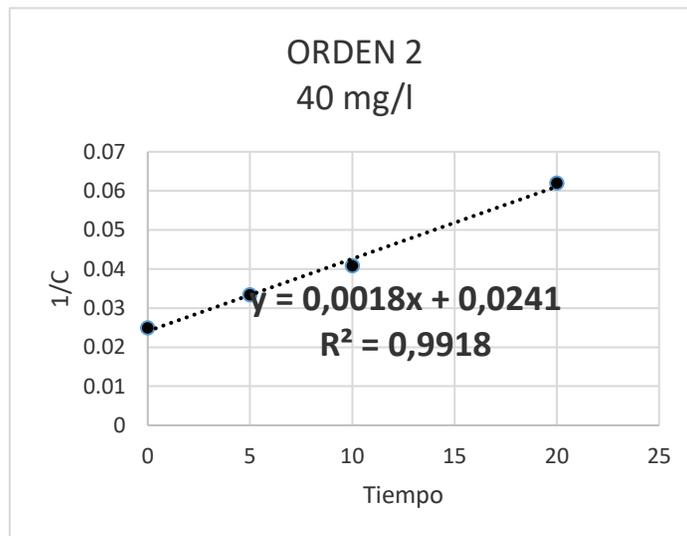
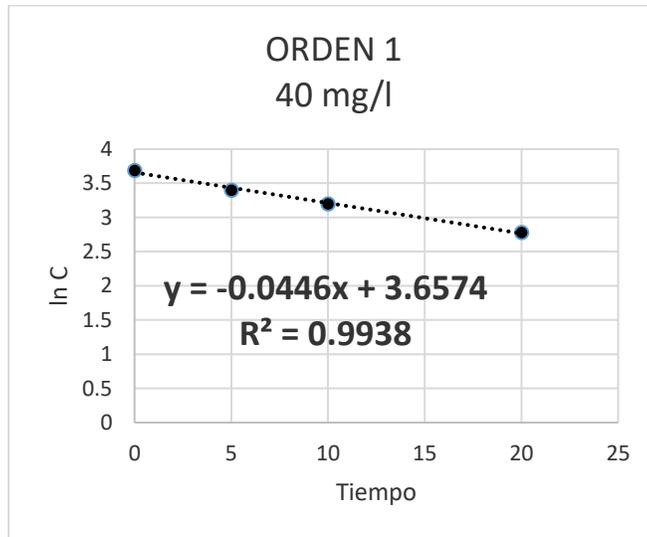
Gráfica 5.17. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 95 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,001$.

Ensayo 3: Concentración de H₂O₂ = 100 mg/l

Las concentraciones de Metilparabeno utilizadas en este cálculo han sido 40, 60, 80 y 95 mg/l.

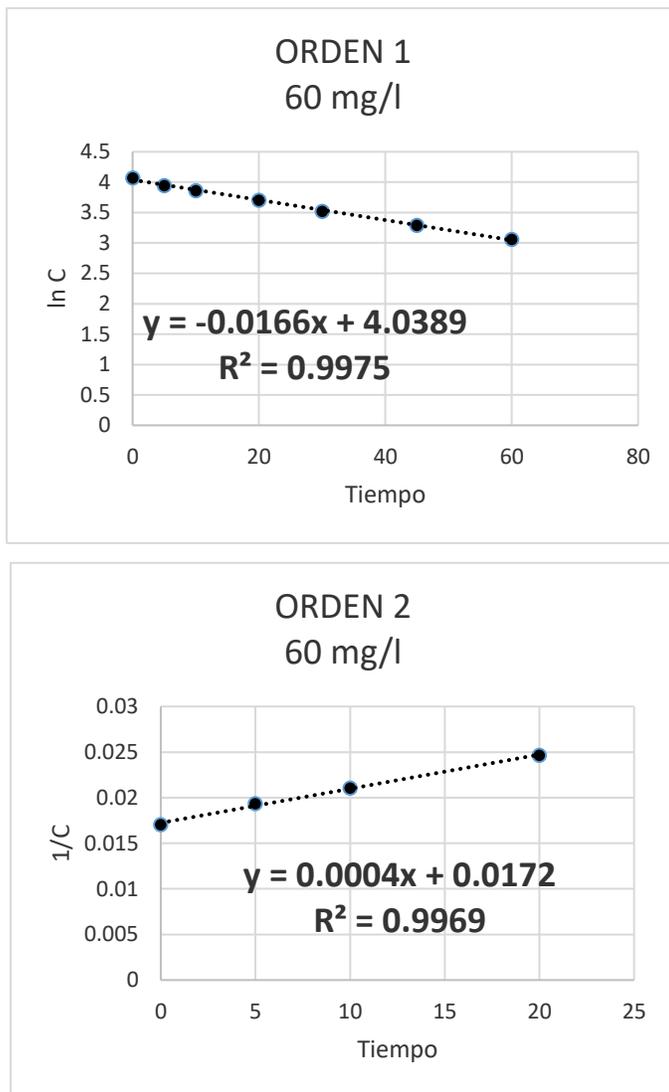
Si representamos ln C frente al tiempo y 1/C frente al tiempo tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 40 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.18. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 40 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R², sacamos que α=1 y de la pendiente de la recta obtenemos que k_{ap}=0,0446.

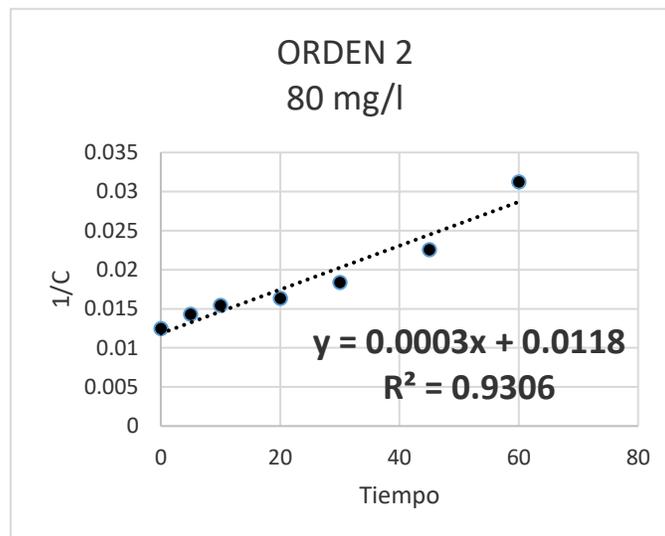
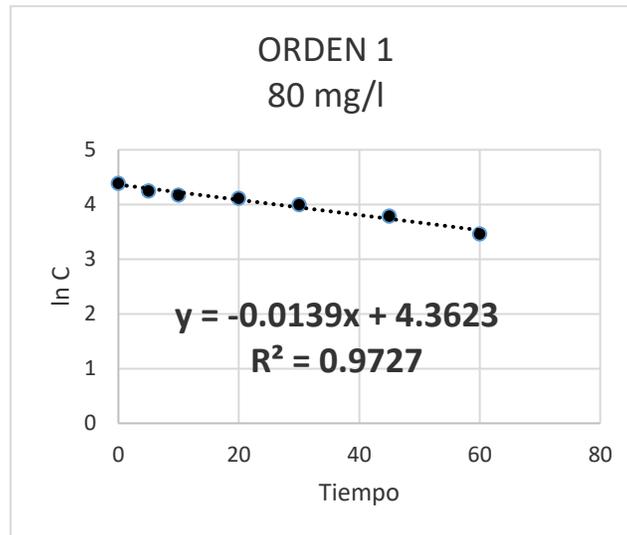
Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 60 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.19. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 60 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0166$.

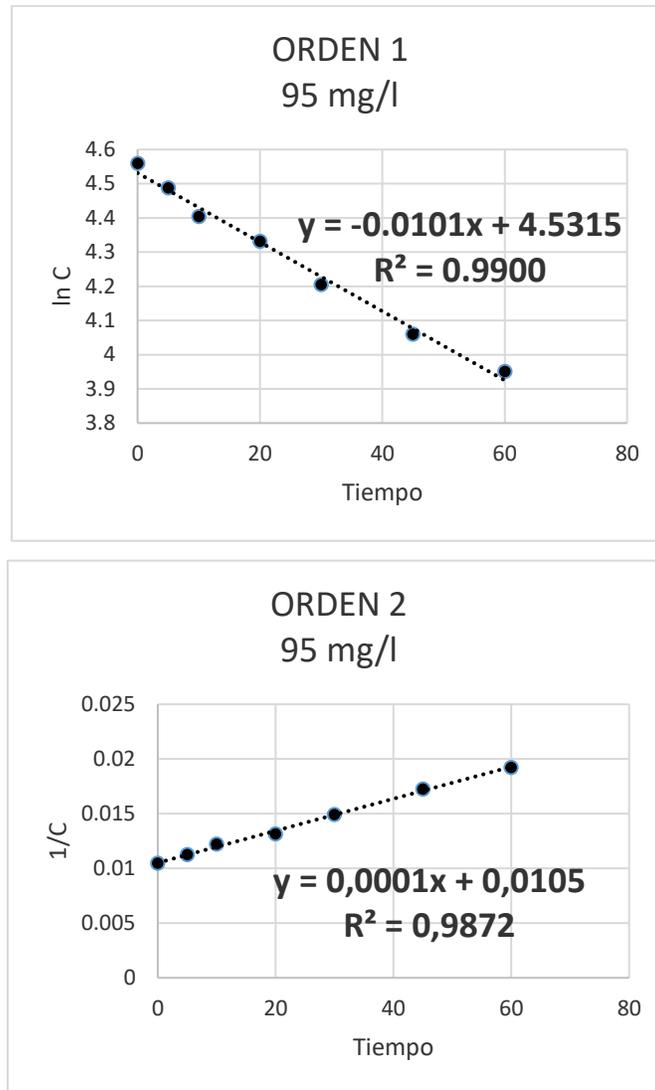
Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 80 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.20. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 80 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0139$.

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 95 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.21. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 95 mg/l.

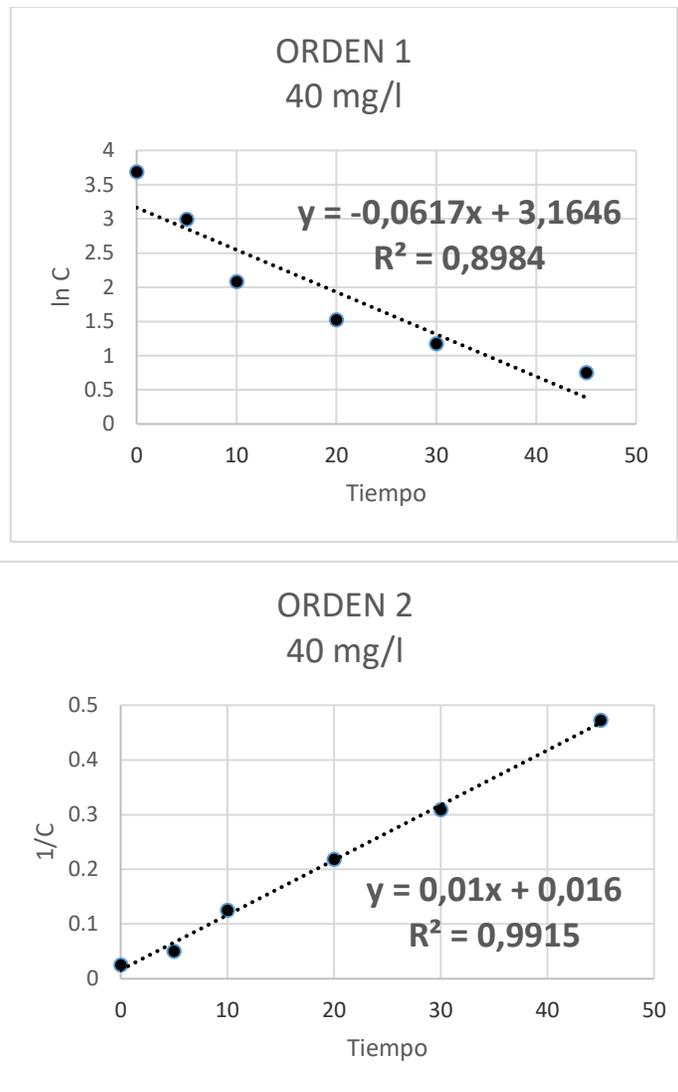
Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0101$.

Ensayo 4: Concentración de H₂O₂ = 300 mg/l

Las concentraciones de Metilparabeno utilizadas en este cálculo han sido 40, 60, 80 y 95 mg/l.

Debido a que a los 60 minutos ya se había conseguido una eliminación del 100% de Metilparabeno en la concentración de 40 mg/l de MP, hemos tenido en cuenta los datos de las concentraciones con la excepción del último.

Si representamos ln C frente al tiempo y 1/C frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 40 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.

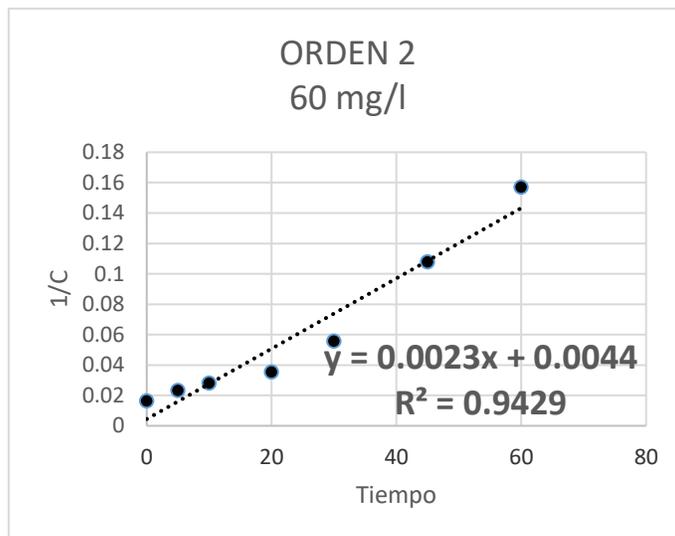
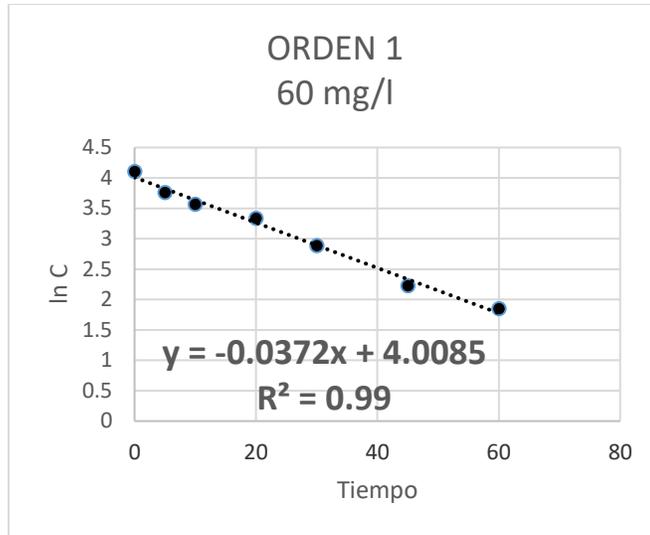


Gráfica 5.22. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 40 mg/l.

En este caso, la ecuación linealizada de orden 2 tiene mejor R^2 que la de orden 1, pero observando que la tendencia en todo los experimentos realizados ha sido que el orden parcial con respecto al contaminante era de orden 1, tomaremos en este caso que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0617$, para seguir una misma homogeneidad con los datos de las constantes.

Otro factor por el cual la ecuación linealizada de orden 1 tenga en este caso particular peor valor de R^2 es por la alta velocidad de eliminación del Metilparabeno.

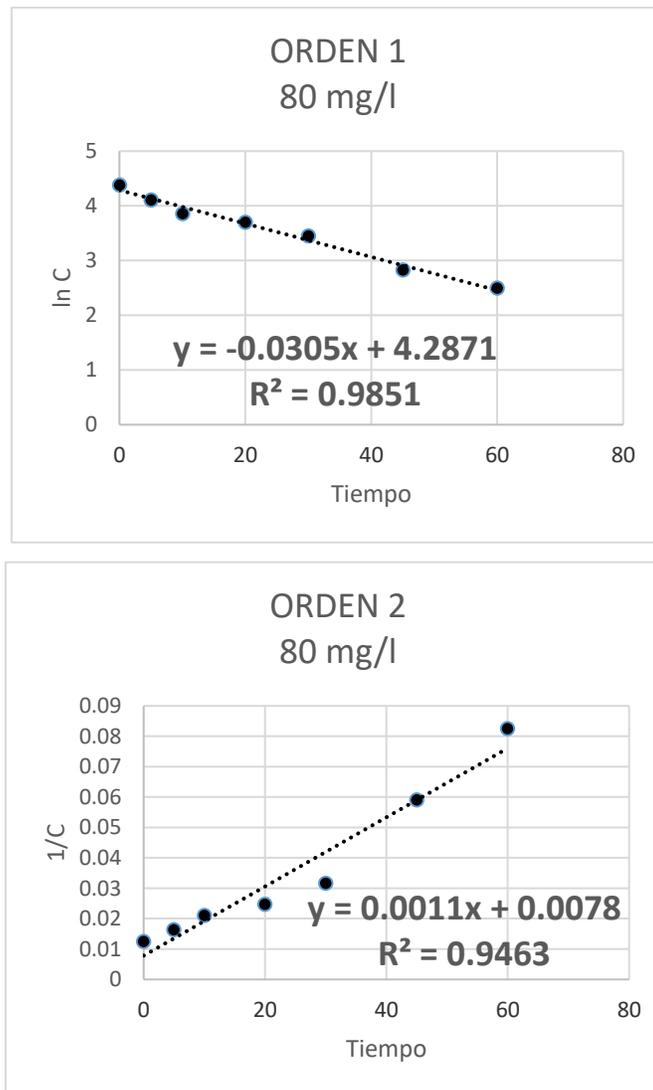
Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 60 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.23. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 60 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0372$.

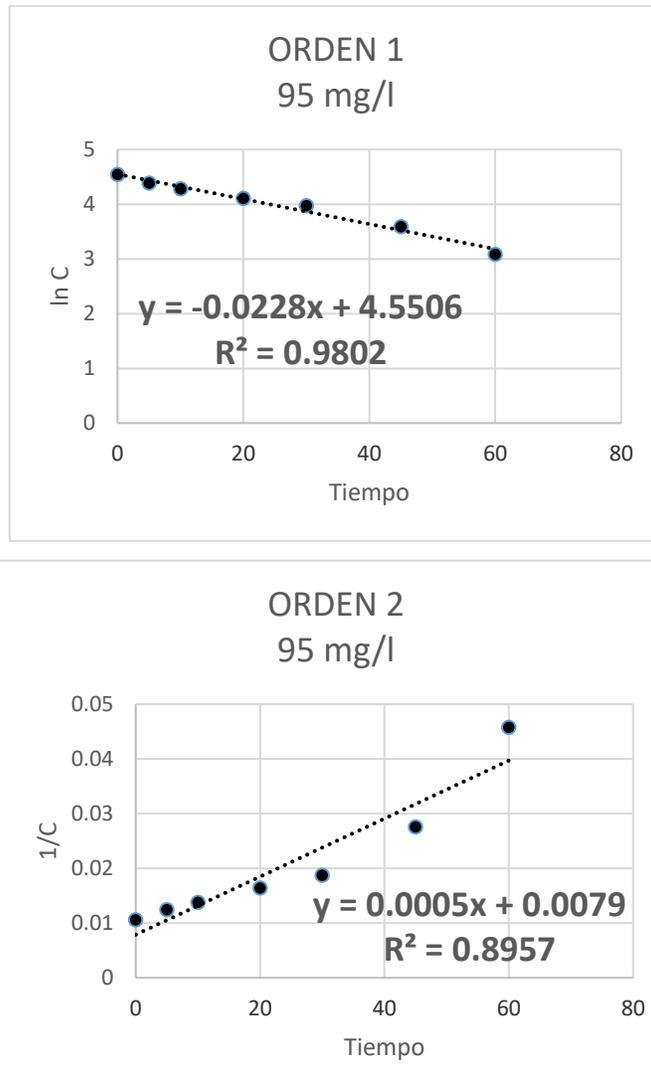
Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 80 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.24. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 80 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0305$.

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo y $1/C$ frente al tiempo de los datos obtenidos en el experimento de 95 mg/l, obtendremos las siguientes ecuaciones.



Gráfica 5.25. Regresiones lineales de Orden 1 y Orden 2 para 95 mg/l.

Dado que la ecuación linealizada de orden 1 tiene mejor R^2 , sacamos que $\alpha=1$ y de la pendiente de la recta obtenemos que $k_{ap}=0,0228$.

Resumen

Las constantes aparentes obtenidas en cada ensayo han sido estas:

		[H₂O₂] (mg/l)		
		10	100	300
[MP] (mg/l)	40	0.0055	0.0446	0.0617
	60	0.0031	0.0166	0.0372
	80	0.0022	0.0139	0.0305
	95	0.001	0.0101	0.0228

Tabla 5.20. Resumen de las constantes aparentes obtenidas en los 3 Ensayos.

Lo que hemos hecho ha sido sacar una constante aparente media para cada ensayo, ya que la concentración de peróxido se ha considerado constante, de manera que tenemos esto:

	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4
k ap media	0.0014	0.0213	0.03805

Tabla 5.21. Constantes aparentes medias obtenidas en los 3 Ensayos.

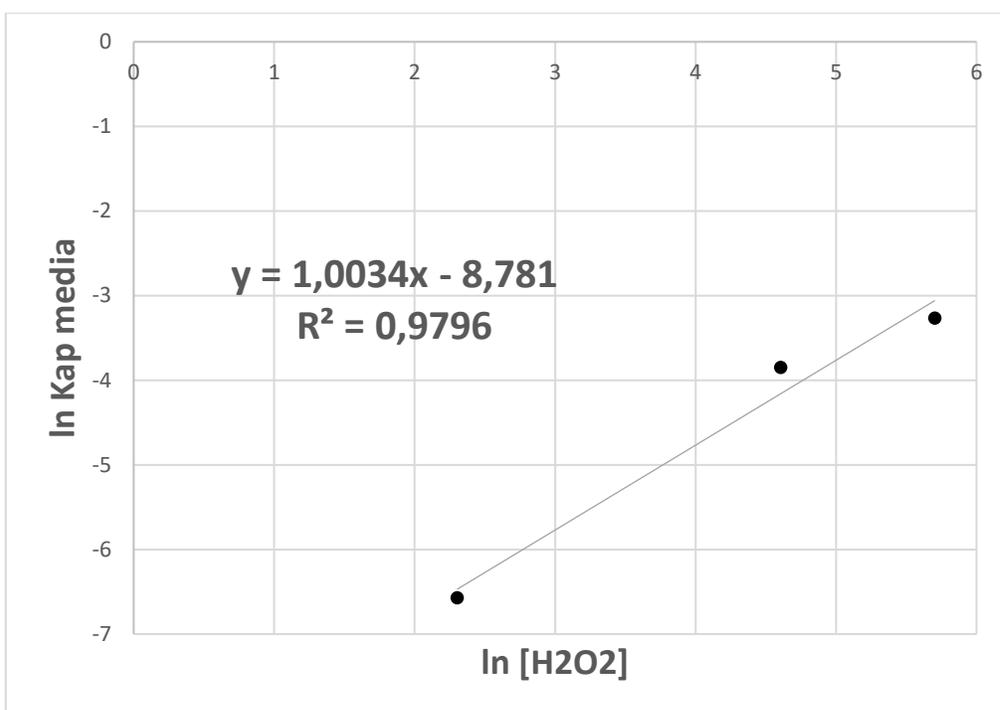
Sabiendo que

$$k_{aparente} = k * [H_2O_2]^\beta \quad [5.13]$$

Si linealizamos la ecuación nos quedaría algo como:

$$\ln k_{aparente} = \ln k + \beta * \ln[H_2O_2] \quad [5.14]$$

Donde si representamos ahora el $\ln(k_{ap})$ frente al $\ln[H_2O_2]$, de la ordenada en el origen podremos sacar la constante de la reacción y de la pendiente el orden parcial de la reacción con respecto al peróxido de hidrógeno.



Gráfica 5.26. Cálculo de la constante y de β .

Podemos apreciar que la ordenada en el origen es -8.781, con lo cual la constante de la reacción “k” puede calcularse como:

$$k = e^n \quad [5.15]$$

Donde n es la ordenada en el origen de la recta.

También podemos sacar el orden parcial β directamente, ya que es la misma pendiente de la recta. En este caso, podemos deducir que los ajustes y aproximaciones han sido bastante buenos, ya que, al margen de dar un valor de R^2 bastante aceptable (0.9796), el valor de β es 1.0034, que prácticamente es 1.

En resumen, tras los ensayos realizados, podemos afirmar que los órdenes parciales respecto al contaminante y al peróxido de hidrógeno son en ambos casos 1, y que la constante de la reacción a 25°C tiene un valor de $1.53624 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

α	1
β	1
k	0.000153624 l/(mg*min)

Tabla 5.23. Resumen con los órdenes parciales de la reacción y la constante.

La ecuación de velocidad de reacción quedaría finalmente así:

$$v_{reacción} = 1,5364 \cdot 10^{-4} * [Metilparabeno] * [H_2O_2] \quad [5.16]$$

5.5. Determinación de los parámetros termoquímicos.

En este apartado, haremos un estudio termoquímico de la reacción para poder calcular los parámetros fundamentales: la Energía de activación y el factor de frecuencia.

Nos basaremos fundamentalmente en la ecuación de Arrhenius, expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esa reacción. La ecuación fue propuesta primeramente por el químico holandés J. H. van 't Hoff en 1884, aunque cinco años después en 1889 el químico sueco Svante Arrhenius dio una justificación física y una interpretación para la ecuación. Puede ser usada para modelar la variación de temperatura de coeficientes de difusión, población de vacantes cristalinas, velocidad de fluencia, y muchas otras reacciones o procesos inducidos térmicamente.

La ecuación de Arrhenius tiene la siguiente expresión:

$$k(T) = A * e^{-\frac{Ea}{R*T}} \quad [5.17]$$

Donde $k(T)$ es la constante cinética en función de la temperatura; A es el factor de frecuencia o factor preexponencial, que indica la frecuencia de las colisiones; Ea es la energía de activación, expresada en J/mol; R es la constante universal de los gases ideales, cuyo valor es $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; y por último, T es la temperatura absoluta medida en grados Kelvin.

Para poder calcular estos dos parámetros, utilizaremos la ecuación de Arrhenius como modelo de regresión lineal entre las variables k y T . Si tomamos logaritmos en la ecuación y haciendo uso de las propiedades de los logaritmos, obtendremos la siguiente expresión:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} * \left(\frac{1}{T}\right) \quad [5.18]$$

Un gráfico de Arrhenius muestra el logaritmo de las constantes cinéticas en el eje de las ordenadas en coordenadas cartesianas representado con respecto a la inversa de la temperatura en el eje de las abscisas. Los gráficos de Arrhenius son ocasionalmente utilizados para analizar el efecto de la temperatura en las tasas de rapidez de las reacciones químicas. Para un único proceso térmicamente activado de velocidad limitada, un gráfico de Arrhenius da una línea recta, desde la cual pueden ser determinados tanto la energía de activación como el factor de frecuencia.

En este proyecto, hemos trabajado amén de a temperatura ambiente, a la temperatura de 0°C y 50°C. Para controlar la temperatura a 0°C fue algo relativamente sencillo, ya que bastó con meter los botes donde se realizaba la degradación del MP en agua con hielo. Como la temperatura en un cambio de estado se suele mantener constante, pudimos controlar la temperatura a 0°C.

En el caso del segundo ensayo, la metodología usada fue algo parecida, pero en vez de añadir hielo, se añadía agua caliente. Aquí el control de la temperatura fue bastante más complicado, ya que había que ir controlando de manera visual, comprobándolo en el termómetro, la temperatura a la que se encontraba el agua. Se trató de mantener constante y uniforme en torno a los 50°C.

Para los posteriores ensayos a 0 y 50°C, solo se trabajó con las concentraciones de Metilparabeno de 60, 80 y 95 mg/l, ya que en los anteriores experimentos pudimos comprobar que para una concentración alta de peróxido de hidrógeno, estas concentraciones no tenían ningún problema ya que no se degradaban al 100% y por lo tanto no tenían ningún punto atípico en los cálculos de las constantes.

Ensayo 5: Concentración de H_2O_2 = 100 mg/l y Temperatura de 0°C

En este ensayo hemos mantenido la temperatura constante a 0°C mediante la adición de hielo a un baño donde se encontraban los frascos con el Metilparabeno.



Ilustración 5.1. Montaje del Ensayo 5 con hielo y termómetro.

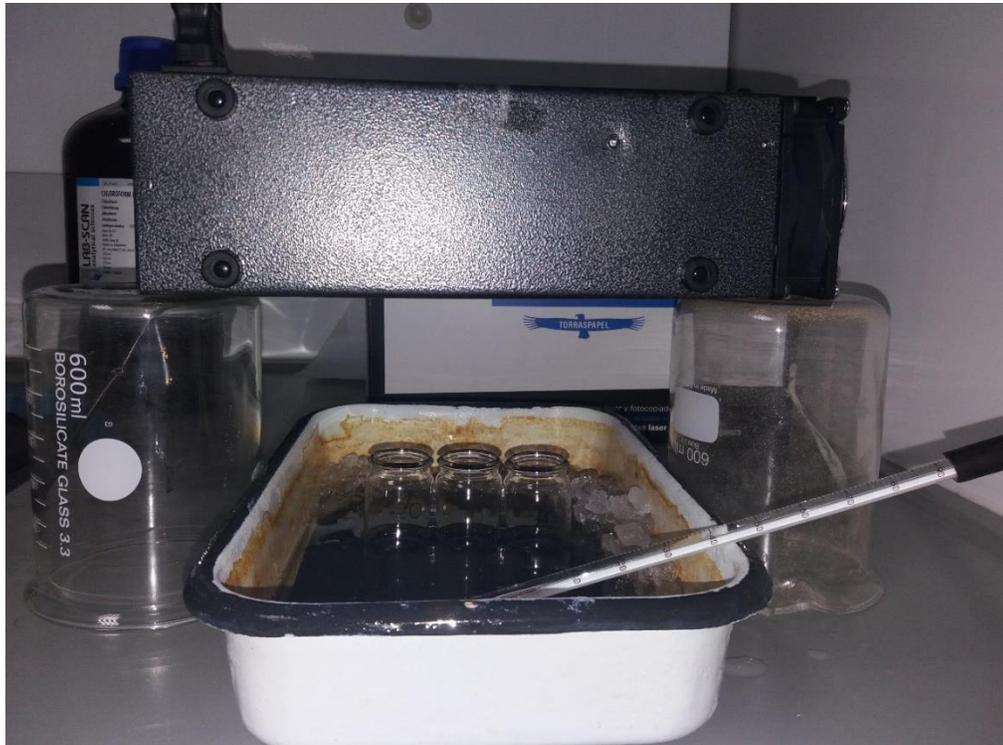
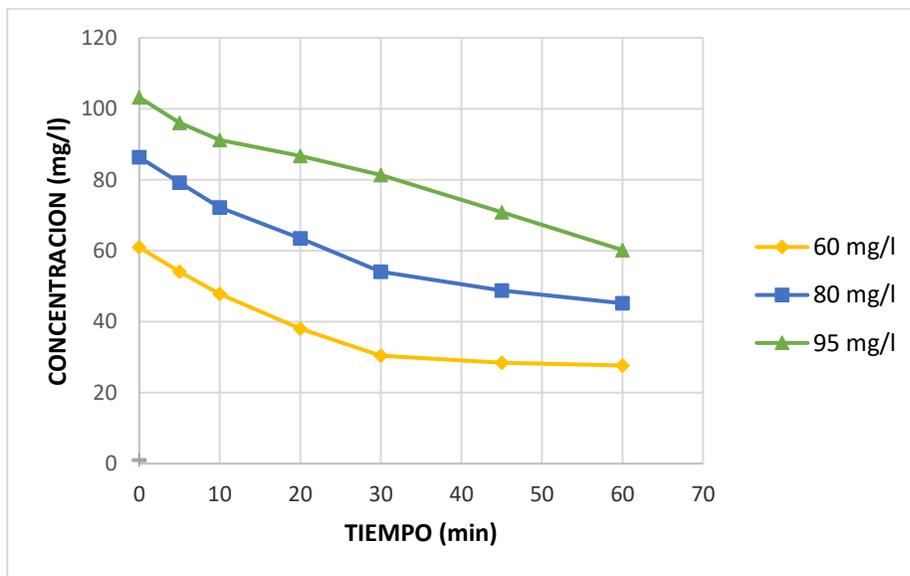


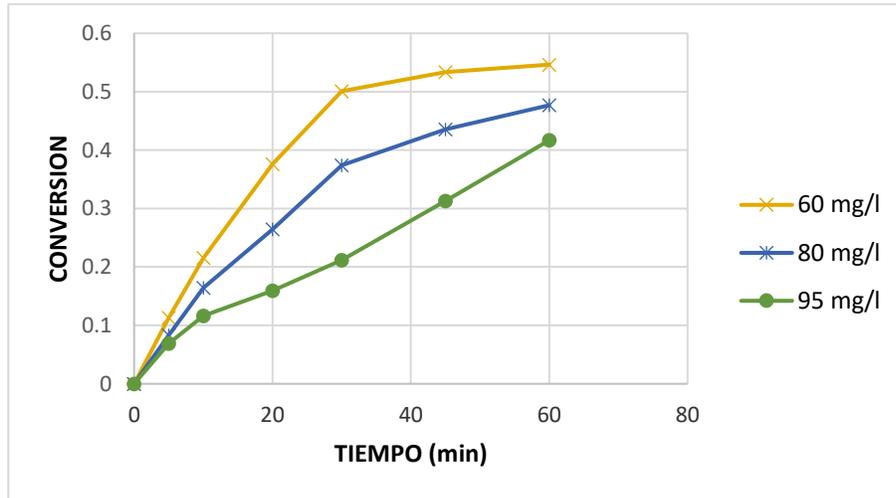
Ilustración 5.2. Montaje del Ensayo 5 con hielo, termómetro y los frascos de MP.

Donde si representamos gráficamente la evolución de la concentración frente al tiempo, podemos observar algo tal que así:



Gráfica 5.27. Evolución de la concentración de MP en el Ensayo 5.

En términos de eficiencia de eliminación, así resulta la evolución de este parámetro con respecto al tiempo:



Gráfica 5.28. Evolución de la eficiencia de eliminación de MP en el Ensayo 5.

Para hacer el cálculo de la k aparente y de la k real de la reacción a 0°C , procedemos de manera análoga a como lo hemos estado haciendo hasta ahora, solo que esta vez vamos a representar la ecuación de orden 1. Hemos descartado la ecuación linealizada de orden 2 debido a que en los experimentos anteriores ha quedado demostrado que los órdenes parciales de la reacción con respecto al contaminante y al peróxido son 1 en ambos casos. Con lo cual, el único sentido que tendría representar la ecuación de orden 2 es volver a comprobar que el orden es 1, pero por optimización y ahorro de tiempo, no lo hemos considerado.

En referente al cálculo de la constante real de la reacción partiendo de la constante aparente, conociendo la concentración de peróxido que hemos usado (100mg/l), y sabiendo el orden parcial con respecto al peróxido ($\beta=1$), podemos calcularlo de la siguiente forma.

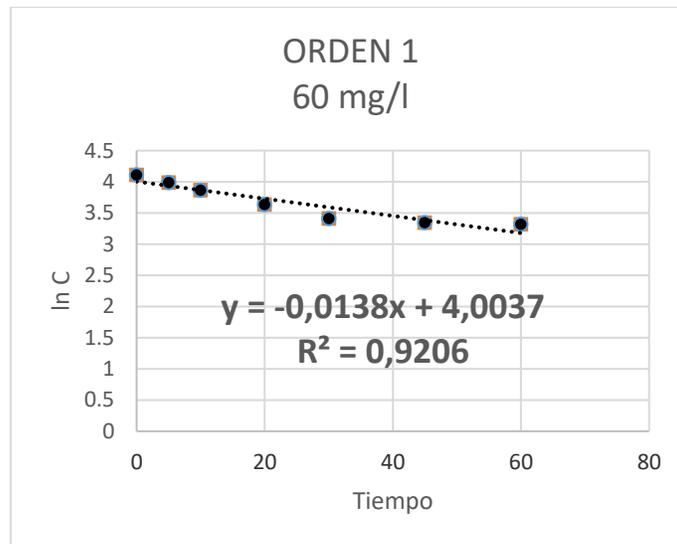
Si antes hemos considerado la k_{aparente} en función de la siguiente expresión:

$$k_{\text{aparente}} = k * [\text{H}_2\text{O}_2]^{\beta} \quad [5.19]$$

Si despejamos la constante, obtendremos la siguiente ecuación:

$$k = \frac{k_{aparente}}{[H_2O_2]^\beta} \quad [5.20]$$

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo para una concentración de 60 mg/l, obtenemos la siguiente ecuación:

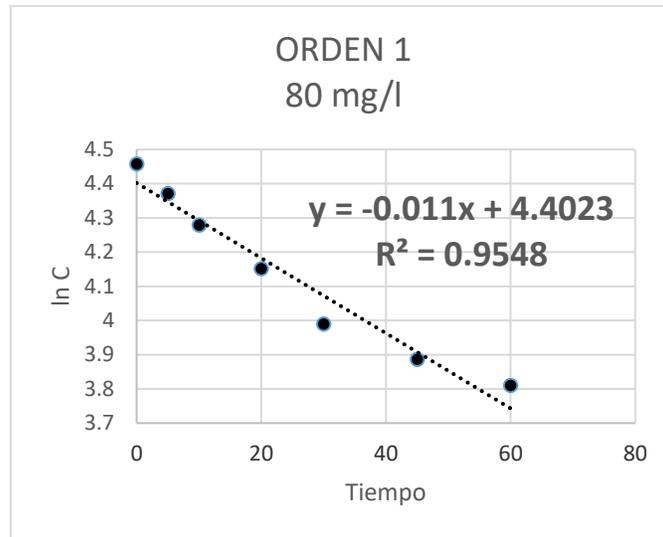


Gráfica 5.29. Regresión lineal de Orden 1 para 60 mg/l.

De donde sacamos que la $k_{aparente} = 0.0138$, y aplicando la ecuación [5.21], obtenemos que la constante de la reacción es:

$$k = \frac{0.0138}{[100]^1} = 0.000138 \frac{l}{mg \cdot min} \quad [5.21]$$

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo para una concentración de 80 mg/l, obtenemos la siguiente ecuación:

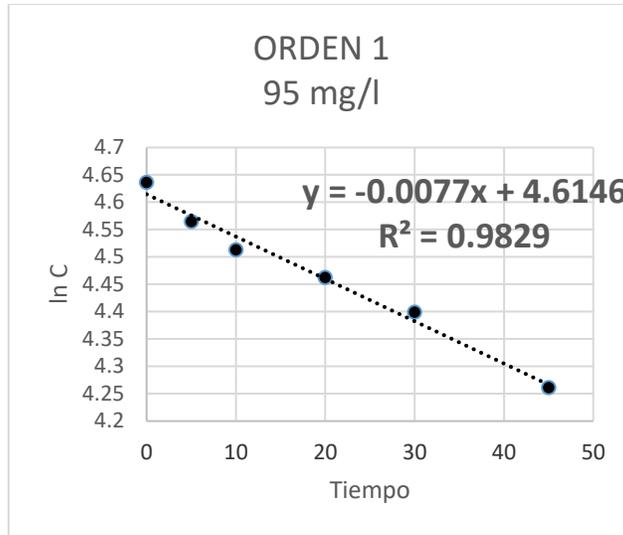


Gráfica 5.30. Regresión lineal de Orden 1 para 80 mg/l.

De donde sacamos que la $k_{\text{aparente}} = 0.011$, y aplicando la ecuación [5.22], obtenemos que la constante de la reacción es:

$$k = \frac{0.011}{[100]^1} = 0.00011 \frac{l}{mg \cdot min} \quad [5.22]$$

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo para una concentración de 95 mg/l, obtenemos la siguiente ecuación:



Gráfica 5.31. Regresión lineal de Orden 1 para 95 mg/l.

De donde sacamos que la $k_{\text{aparente}} = 0.0077$, y aplicando la ecuación [5.23], obtenemos que la constante de la reacción es:

$$k = \frac{0.0138}{[100]^1} = 0.000077 \frac{l}{mg \cdot min} \quad [5.23]$$

Ensayo 6: Concentración de $H_2O_2 = 100 \text{ mg/l}$ y Temperatura de 50°C

En este ensayo hemos mantenido la temperatura constante a 50°C mediante la adición de agua muy caliente a un baño donde se encontraban los frascos con el Metilparabeno.



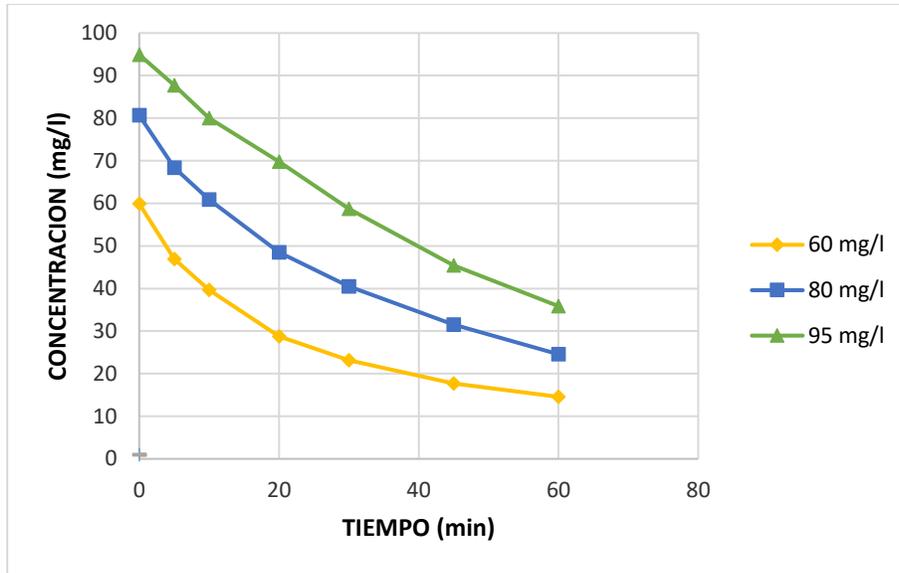
Ilustración 5.3. Montaje del Ensayo 6 con el agua calentándose en vasos de precipitado en placas calefactoras.



Ilustración 5.4. Montaje del Ensayo 6 con los frascos con MP en agua caliente.

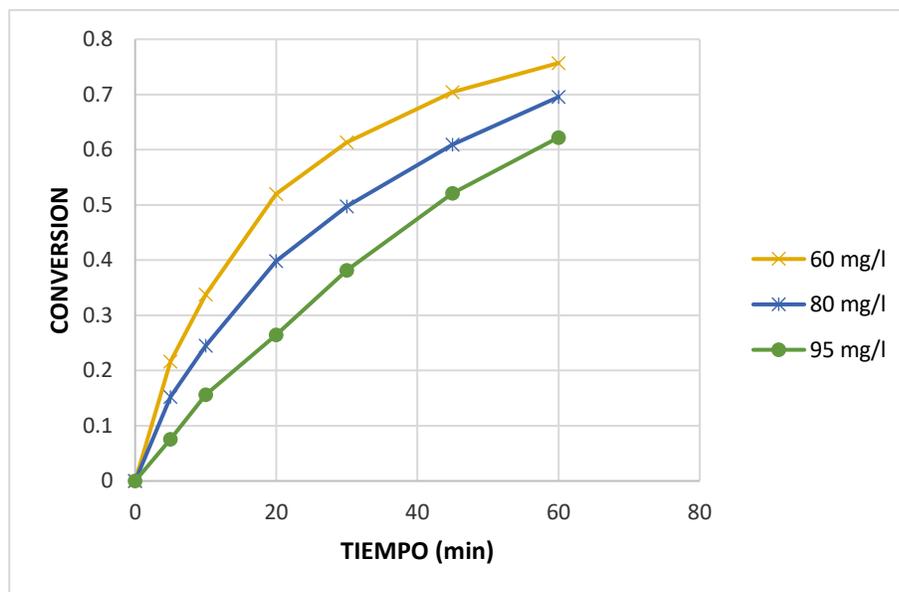
Los datos que hemos obtenido se dejarán adjuntos en el Anexo.

Donde si representamos gráficamente la evolución de la concentración frente al tiempo, podemos observar algo tal que así:



Gráfica 5.32. Evolución de la concentración de MP en el Ensayo 6.

En términos de eficiencia de eliminación, así resulta la evolución de este parámetro con respecto al tiempo:



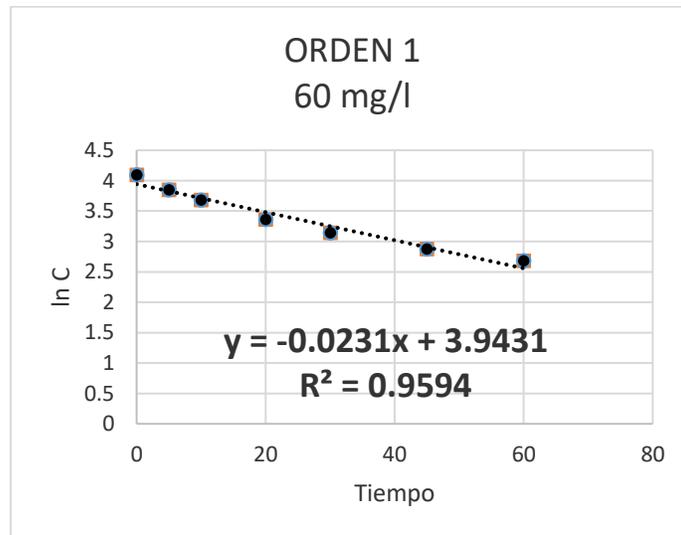
Gráfica 5.33. Evolución de la eficiencia de eliminación para el Ensayo 6.

Para hacer el cálculo de la k aparente y de la k real de la reacción a 50°C, procedemos de la misma manera como lo hemos estado haciendo hasta ahora.

$$k = \frac{k_{aparente}}{[H_2O_2]^\beta} \quad [5.24]$$

Para la concentración de 60 mg/l, tenemos los siguientes valores:

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo, obtenemos la siguiente ecuación:



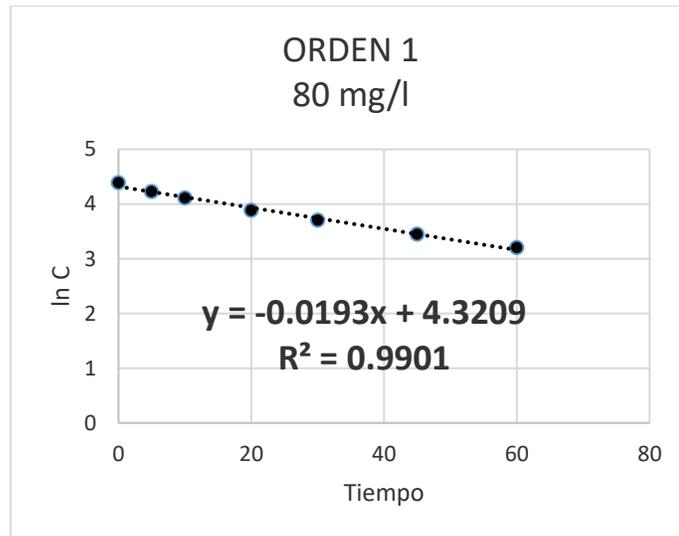
Gráfica 5.34. Regresión lineal de Orden 1 para 60 mg/l.

De donde sacamos que la $k_{aparente} = 0.0231$, y aplicando la ecuación [5.25], obtenemos que la constante de la reacción es:

$$k = \frac{0.0231}{[100]^1} = 0.000231 \frac{l}{mg \cdot min} \quad [5.25]$$

Para la concentración de 80 mg/l, tenemos los siguientes valores:

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo, obtenemos la siguiente ecuación:



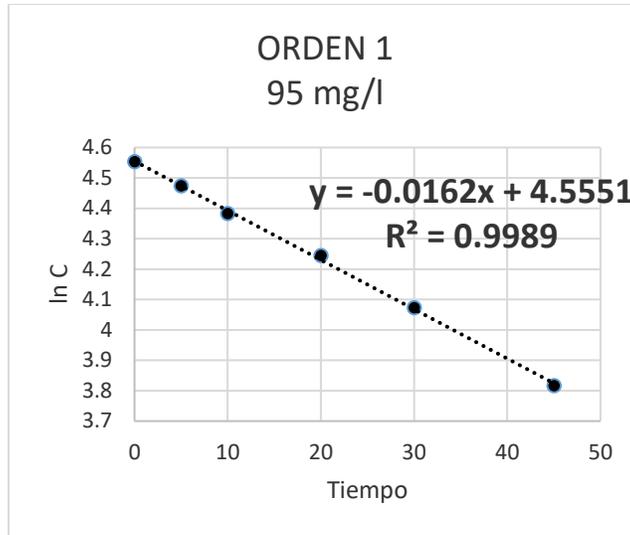
Gráfica 5.35. Regresión lineal de Orden 1 para 80 mg/l.

De donde sacamos que la $k_{\text{aparente}} = 0.011$, y aplicando la ecuación [5.26], obtenemos que la consante de la reacción es:

$$k = \frac{0.0193}{[100]^1} = 0.000193 \frac{l}{mg \cdot min} \quad [5.26]$$

Para la concentración de 95 mg/l, tenemos los siguientes valores:

Si representamos $\ln C$ frente al tiempo, obtenemos la siguiente ecuación:



Gráfica 5.36. Regresión lineal de Orden 1 para 95 mg/l.

De donde sacamos que la $k_{\text{aparente}} = 0.0077$, y aplicando la ecuación [5.27], obtenemos que la constante de la reacción es:

$$k = \frac{0.0162}{[100]^1} = 0.000162 \frac{l}{mg \cdot min} \quad [5.27]$$

Resumen

Las constantes aparentes obtenidas en cada ensayo han sido estas:

		Temperatura (°C)	
		0	50
[MP] (mg/l)	60	0.000138	0.000231
	80	0.00011	0.000193
	95	0.000077	0.000162

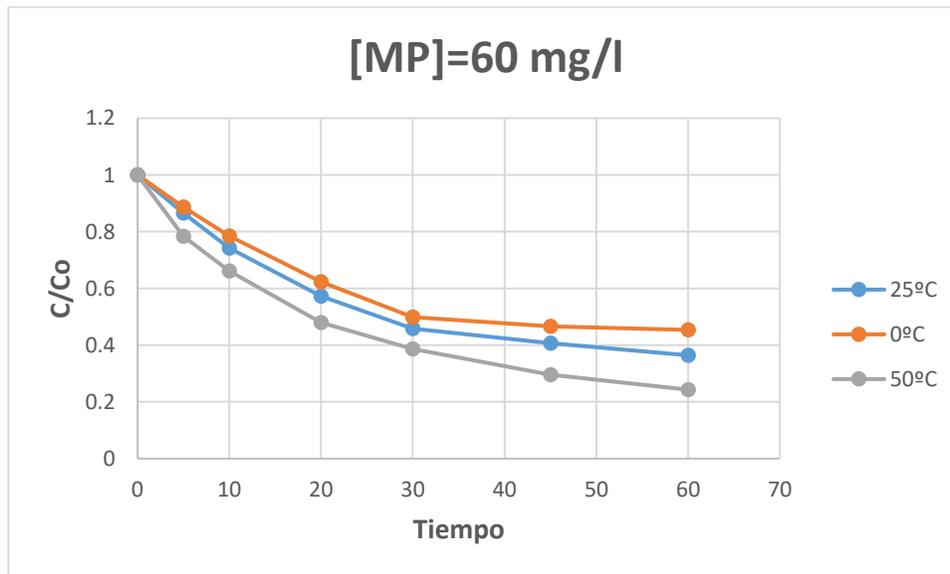
Tabla 5.34. Resumen de las constantes obtenidas en los 2 ensayos.

Si consideramos como antes una constante media en cada ensayo, ya que la concentración de peróxido se ha considerado constante, tenemos:

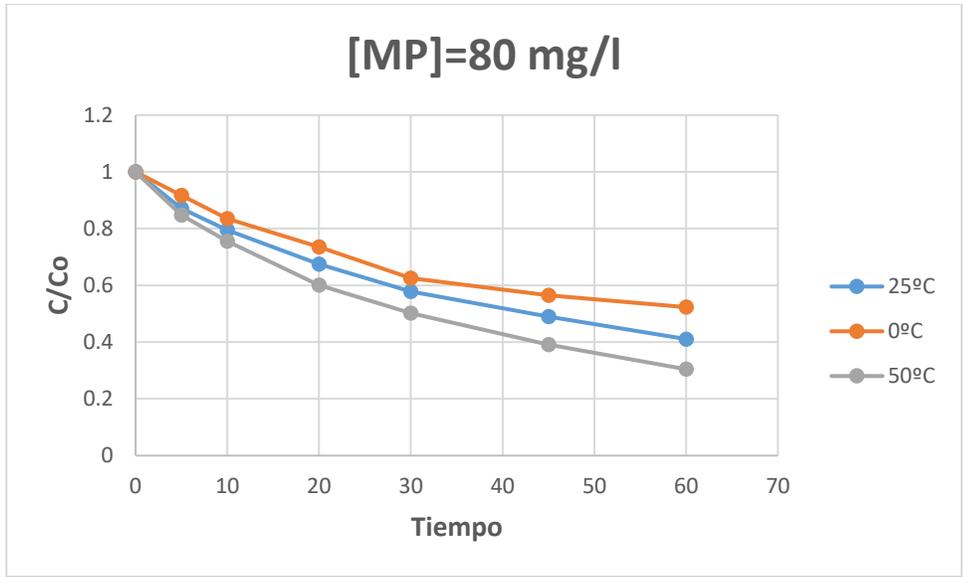
	Ensayo 5	Ensayo 6
k media	0.00108333	0.000195333

Tabla 5.35. Constantes medias obtenidas en los 2 ensayos.

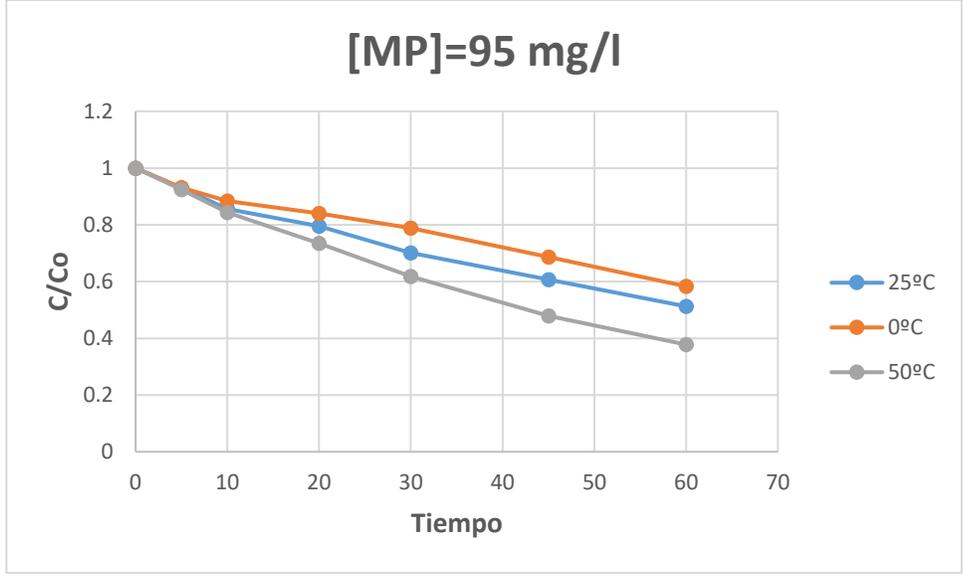
En este caso, vamos a representar C/C_0 , donde C es la concentración real de Metilparabeno en un instante de tiempo determinado y C_0 es la concentración inicial.



Gráfica 5.37. Evolución de C/C_0 de Metilparabeno en función de la Temperatura para 60 mg/l de Metilparabeno.



Gráfica 5.38. Evolución de C/Co de Metilparabeno en función de la Temperatura para 80 mg/l de Metilparabeno.

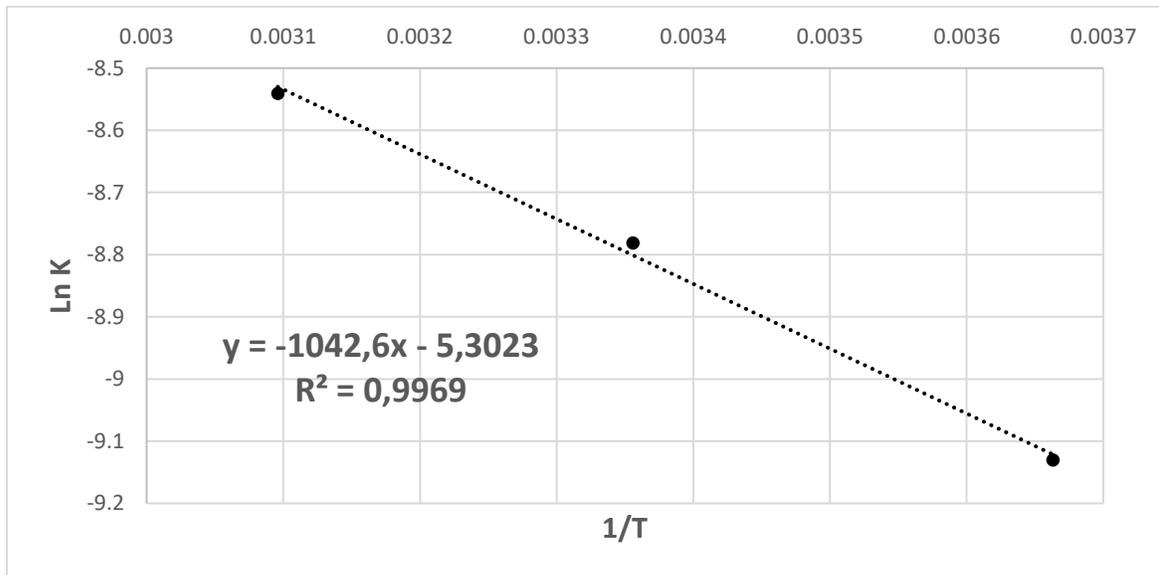


Gráfica 5.39. Evolución de C/Co de Metilparabeno en función de la Temperatura para 80 mg/l de Metilparabeno.

Observando la evolución de las reacciones con el aumento de la temperatura, podemos apreciar que la tendencia general, como bien expresa la Ecuación de Arrhenius, es que cuanto mayor es la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, más rápido se desarrolla, ya que el valor de la constante es más grande.

Para los cálculos de los dos parámetros termoquímicos, vamos a utilizar la ecuación de Arrhenius linealizada, donde se representará el logaritmo neperiano de las constantes frente a la inversa de las temperaturas.

Representando “ln k” frente a “1/T”, tenemos:



Gráfica 5.40. Representación para el cálculo de la Ea y A.

Si tomamos el valor de la pendiente (-1042.6) y el valor de la ordenada en el origen (-5.3023), somos capaces de sacar los valores de Energía de activación y factor de frecuencia de la siguiente forma.

Sabiendo que la ecuación linealizada de Arrhenius tiene la siguiente expresión

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} * \left(\frac{1}{T}\right) \quad [5.28]$$

Tenemos que de la ordenada en el origen se puede obtener el factor de frecuencia con la siguiente formula:

$$A = e^n \quad [5.29]$$

donde "n" es la ordenada en el origen.

Es decir, el factor de frecuencia tiene un valor de

$$A = e^{-5.3023} = 4.980126 * 10^{-3} \quad [5.30]$$

Finalmente, con la pendiente y sabiendo que la constante universal de los gases ideales tiene un valor de 8.314 J/mol*K, podemos deducir el valor de la Energía de activación a través de la siguiente expresión:

$$-\frac{Ea}{R} = m \quad [5.31]$$

Si despejamos en función de R y de la pendiente:

$$Ea = -m * R \quad [5.32]$$

donde "m" es la pendiente.

Sustituyendo valores en la ecuación, la energía de activación tiene un valor de:

$$Ea = -(-1042.6) * 8.314 = 8668.176 \frac{J}{mol} = 8.668 \frac{kJ}{mol} \quad [5.33]$$

6. CONCLUSIONES

6- CONCLUSIONES

En este capítulo se recogen las conclusiones obtenidas durante el desarrollo de la experimentación de este proyecto.

Entre las principales conclusiones podemos destacar las siguientes:

1. Se ha llevado a cabo una amplia revisión bibliográfica al objeto de conceptualizar el término contaminante emergente.
2. Se han identificado los distintos tipos de contaminantes de interés emergente. Sus vías de llegada al medio ambiente y el efecto nocivo de estos compuestos para el medio ambiente y para la salud del ser humano.
3. Se han estudiado las tecnologías que actualmente se usan para la eliminación/disminución de los contaminantes emergentes en disolución acuosa.
4. Se ha profundizado en el conocimiento del empleo de los procesos de oxidación avanzados como método de degradación de contaminantes de interés emergente.
5. Se ha puesto a punto el método de análisis de metilparabeno mediante espectroscopía UV.
6. Se ha estudiado experimentalmente la degradación del metilparabeno mediante radiación ultravioleta en presencia de peróxido de hidrógeno, utilizando la eficiencia de eliminación como parámetro significativo del mismo.
7. Se ha observado que la degradación del metilparabeno no tiene lugar en ausencia de peróxido de hidrógeno, y que aumenta al disminuir la concentración inicial del mismo y al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno y el tiempo sometido a la radiación.

8. Se ha realizado un estudio cinético del proceso de degradación, habiéndose identificado la cinética del proceso de primer orden con respecto tanto al metilparabeno como al peróxido de hidrógeno.

9. Se han determinado los valores de energía de activación y del factor de frecuencia del proceso de oxidación, que son 8.668 kJ/mol y $4.980126 \cdot 10^{-3}$ respectivamente.

10. Se ha comprobado, en definitiva, que el proceso de oxidación avanzado UV/H₂O₂ es un método eficaz para la degradación del metilparabeno en disolución acuosa.

7. ANEXOS

7- ANEXOS

Anexo I: Preparación de las disoluciones de H₂O₂

[H₂O₂]=10 mg/l	Concentración Metilparabeno inicial	100	mg/l
	PM Metilparabeno	152.15	g/mol
	[Metilparabeno]	0.000657246	M
	[H₂O₂] botella	33	% W/v
	[H₂O₂] botella	9.705882353	M
	[H₂O₂] a preparar	0.05	M
	V (H₂O₂) a preparar	25	ml
	V(H₂O₂) a pipetear de la botella	0.128787879	ml
[H₂O₂]=100 mg/l	Concentración Metilparabeno inicial	100	mg/l
	PM Metilparabeno	152.15	g/mol
	[Metilparabeno]	0.000657246	M
	[H₂O₂] botella	33	% W/v
	[H₂O₂] botella	9.705882353	M
	[H₂O₂] a preparar	0.5	M
	V (H₂O₂) a preparar	25	ml
	V(H₂O₂) a pipetear de la botella	1.287878788	ml
[H₂O₂]=300 mg/l	Concentración Metilparabeno inicial	100	mg/l
	PM Metilparabeno	152.15	g/mol
	[Metilparabeno]	0.000657246	M
	[H₂O₂] botella	33	% W/v
	[H₂O₂] botella	9.705882353	M
	[H₂O₂] a preparar	2	M
	V (H₂O₂) a preparar	25	ml
	V(H₂O₂) a pipetear de la botella	5.151515152	ml

Tabla 4.2. Datos de los cálculos de las concentraciones molares de las disoluciones de H₂O₂.

Concentración de H₂O₂ (M)	0.05	0.5	2	5
Concentración a preparar (mg/l)	10	100	300	600
mg en 100ml	1	10	30	60
mmoles H₂O₂ en 100 ml	0.029411765	0.294117647	0.882352941	1.7647059
ml a introducir en el matraz	0.588235294	0.588235294	0.441176471	0.3529412
ml usados en total	3.529411765	3.529411765	2.647058824	2.1176471

Tabla 4.3. Datos de los cálculos de volúmenes a tomar para las disoluciones de H₂O₂.

Anexo II: Preparación de la recta de calibrado

CONCENTRACION (mg/l)	ABSORBANCIA
0	0.192
10	0.382
20	0.759
40	1.143
60	1.501
80	1.782
95	0.192

Tabla 4.4. Datos de absorbancias de disoluciones conocidas para obtener la recta de calibrado.

Anexo III: Evolución de la concentración y eficiencia de eliminación de Metilparabeno con el tiempo.

TIEMPO	Concentración					
	10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	9.853107345	19.51412429	41.49152542	60.92655367	80.30508475	96.12429379
5	9.966101695	19.68361582	41.66101695	60.30508475	80.36158192	96.18079096
10	9.796610169	19.62711864	41.88700565	60.1920904	80.70056497	95.95480226
20	9.90960452	20.1920904	41.5480226	60.81355932	80.75706215	96.18079096
30	9.966101695	19.57062147	41.83050847	60.36158192	80.47457627	96.06779661
45	9.90960452	19.51412429	41.71751412	60.8700565	80.81355932	95.95480226
60	9.966101695	19.57062147	41.5480226	60.81355932	80.92655367	96.29378531

Tabla 5.1. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 1.

Tiempo	Concentración					
	10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	9.780748663	19.94117647	40.10160428	60.63636364	79.78074866	94.80748663
5	7.909090909	18.06951872	38.60427807	60.36898396	79.78074866	94.64705882
10	6.304812834	16.35828877	38.12299465	58.60427807	79.40641711	94.59358289
20	3.79144385	13.79144385	36.2513369	58.44385027	78.06951872	93.95187166
30	1.919786096	12.13368984	34.43315508	55.87700535	75.87700535	93.09625668
45	1.278074866	9.032085561	31.01069519	52.77540107	72.77540107	91.49197861
60	0.422459893	6.144385027	28.76470588	50.63636364	70.68983957	88.97860963

Tabla 5.2. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 2.

Eficiencia de Eliminación						
Tiempo	10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	0	0	0	0	0	0
5	0.1913614	0.093858943	0.037338312	0.00440956	0	0.001692143
10	0.355385457	0.179672835	0.049339912	0.033512655	0.004692003	0.00225619
20	0.612356479	0.308393671	0.096012802	0.036158391	0.021449159	0.009024762
30	0.803717879	0.391525878	0.14135218	0.078490167	0.048930893	0.018049523
45	0.869327501	0.547063556	0.226696893	0.129641062	0.087807494	0.034970952
60	0.956806998	0.691874497	0.282704361	0.164917541	0.113948656	0.061481189

Tabla 5.3. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 2.

Concentración						
TIEMPO	10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	10	20.05291005	40.05291005	58.66137566	80.37037037	95.60846561
5	2.698412698	8.306878307	29.94708995	51.74603175	70	88.94179894
10	0.793650794	4.285714286	24.4973545	47.51322751	64.86772487	81.85185185
20	0.158730159	1.428571429	16.13756614	40.58201058	61.21693122	76.08465608
30	0.105820106	0.529100529	11.85185185	33.86243386	54.4973545	67.03703704
45	-0.052910053	0.476190476	10.79365079	26.87830688	44.33862434	57.98941799
60	-0.211640212	0	9.894179894	21.37566138	32.01058201	52.01058201

Tabla 5.4. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 3.

Eficiencia de Eliminación						
TIEMPO	10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	0	0	0	0	0	0
5	0.73015873	0.585751979	0.252311757	0.117885812	0.129032258	0.069728832
10	0.920634921	0.786279683	0.388375165	0.190042392	0.192890059	0.143884892
20	0.984126984	0.928759894	0.597093791	0.308198791	0.238314681	0.204205866
30	0.989417989	0.973614776	0.704095112	0.422747362	0.321922317	0.298837853
45	1.005291005	0.976253298	0.730515192	0.541805718	0.448321264	0.39346984
60	1.021164021	1	0.752972259	0.635609272	0.601711652	0.456004427

Tabla 5.5. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 3.

Concentración						
TIEMPO	10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	9.770949721	19.93854749	39.82681564	60.77653631	80.05027933	94.40782123
5	1.893854749	3.569832402	19.88268156	42.89944134	60.83240223	80.32960894
10	-0.00558659	-0.06145251	7.983240223	35.3575419	47.31284916	72.45251397
20	-0.06145251	-0.2849162	4.575418994	28.09497207	40.32960894	61
30	-0.50837989	-0.45251397	3.234636872	17.9273743	31.55865922	53.34636872
45	-0.62011173	-0.7877095	2.117318436	9.268156425	16.92178771	36.25139665
60	-0.84357542	-0.95530726	-0.2849162	6.363128492	12.11731844	21.83798883

Tabla 5.6. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 4.

Eficiencia de Eliminación						
TIEMPO	10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	0	0	0	0	0	0
5	0.806174957	0.820958252	0.500771497	0.294144682	0.24007258	0.14912125
10	1.000571755	1.003082096	0.799551129	0.41823697	0.408960849	0.23255814
20	1.006289308	1.014289717	0.885117127	0.537733248	0.496196525	0.353867093
30	1.052029731	1.022695433	0.918782438	0.705028036	0.605764533	0.434936979
45	1.063464837	1.039506865	0.946836864	0.847504366	0.78861051	0.616012782
60	1.086335049	1.047912581	1.007153879	0.895302877	0.848628655	0.768684538

Tabla 5.7. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 4.

40 mg/l			
C	t	lnC	1/C
40.1016043	0	3.69141634	0.02493666
38.6042781	5	3.6533631	0.02590386
38.1229947	10	3.64081763	0.02623089
36.2513369	20	3.59047626	0.02758519
34.4331551	30	3.53901991	0.02904178
31.0106952	45	3.43433215	0.03224694
28.7647059	60	3.35914915	0.03476483

Tabla 5.8. Datos de concentración del Ensayo 2 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 40 mg/l.

60 mg/l			
C	t	lnC	1/C
60.63636364	0	4.10489477	0.01649175
60.36898396	5	4.10047546	0.0165648
58.60427807	10	4.0708077	0.0170636
58.44385027	20	4.06806647	0.01711044
55.87700535	30	4.02315294	0.01789645
52.77540107	45	3.96604519	0.01894822
50.63636364	60	3.92466997	0.01974865

Tabla 5.9. Datos de concentración del Ensayo 2 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.

80 mg/l			
C	t	lnC	1/C
79.7807487	0	4.37928223	0.01253435
79.7807487	5	4.37928223	0.01253435
79.4064171	10	4.37457919	0.01259344
78.0695187	20	4.3575997	0.0128091
75.8770053	30	4.32911368	0.01317922
72.7754011	45	4.287378	0.01374091
70.6898396	60	4.25830185	0.0141463

Tabla 5.10. Datos de concentración del Ensayo 2 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.

95 mg/l			
C	t	lnC	1/C
94.8074866	0	4.55184838	0.01054769
94.6470588	5	4.5501548	0.01056557
94.5935829	10	4.54958964	0.01057154
93.9518717	20	4.54278265	0.01064375
93.0962567	30	4.53363398	0.01074157
91.4919786	45	4.5162513	0.01092992
88.9786096	60	4.488396	0.01123866

Tabla 5.11. Datos de concentración del Ensayo 2 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.

40 mg/l			
C	t	lnC	1/C
40.0529101	0	3.69020133	0.02496697
29.9470899	5	3.39943216	0.03339223
24.4973545	10	3.19856513	0.04082073
16.1375661	20	2.78114985	0.06196721
11.8518519	30	2.47248413	0.084375
10.7936508	45	2.37895807	0.09264706
9.89417989	60	2.29194669	0.10106952

Tabla 5.12. Datos de concentración del Ensayo 3 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 40 mg/l.

60 mg/l			
C	t	lnC	1/C
58.6613757	0	4.07178151	0.01704699
51.7460317	5	3.94634775	0.01932515
47.5132275	10	3.86100815	0.02104677
40.5820106	20	3.70332488	0.02464146
33.8624339	30	3.52230625	0.02953125
26.8783069	45	3.29131953	0.03720472
21.3756614	60	3.06225296	0.04678218

Tabla 5.13. Datos de concentración del Ensayo 3 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.

80 mg/l			
C	t	lnC	1/C
80.3703704	0	4.38664558	0.0124424
70	5	4.24849524	0.01428571
64.8677249	10	4.17235019	0.01541599
61.2169312	20	4.11442381	0.01633535
54.4973545	30	3.99815216	0.01834951
44.3386243	45	3.79185618	0.0225537
32.010582	60	3.46606654	0.03123967

Tabla 5.14. Datos de concentración del Ensayo 3 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.

95 mg/l			
C	t	lnC	1/C
95.6084656	0	4.56026137	0.01045932
88.9417989	5	4.48798221	0.01124331
81.8518519	10	4.40491093	0.01221719
76.0846561	20	4.33184662	0.01314325
67.037037	30	4.20524526	0.01491713
57.989418	45	4.06026055	0.01724453
52.010582	60	3.9514472	0.01922686

Tabla 5.15. Datos de concentración del Ensayo 3 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.

40 mg/l			
C	t	lnC	1/C
39.8268156	0	3.68454045	0.02510871
19.8826816	5	2.98984908	0.05029503
7.98324022	10	2.07734437	0.12526242
4.57541899	20	1.52069828	0.21855922
3.23463687	30	1.17391667	0.30915371
2.11731844	45	0.7501504	0.47229551

Tabla 5.16. Datos de concentración del Ensayo 4 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 40 mg/l.

60 mg/l			
C	t	lnC	1/C
60.7765363	0	4.1072038	0.01645372
42.8994413	5	3.7588588	0.02331033
35.3575419	10	3.56551172	0.02828251
28.0949721	20	3.33559063	0.03559356
17.9273743	30	2.88632884	0.05578062
9.26815642	45	2.22658448	0.10789632
6.36312849	60	1.85052016	0.1571554

Tabla 5.17. Datos de concentración del Ensayo 4 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.

80 mg/l			
C	t	lnC	1/C
80.0502793	0	4.38265493	0.01249215
60.8324022	5	4.10812258	0.01643861
47.3128492	10	3.85678191	0.02113591
40.3296089	20	3.69708591	0.02479568
31.5586592	30	3.45184801	0.03168702
16.9217877	45	2.82860201	0.05909541
12.1173184	60	2.4946357	0.08252651

Tabla 5.18. Datos de concentración del Ensayo 4 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.

95 mg/l			
C	t	lnC	1/C
94.4078212	0	4.54762392	0.01059234
80.3296089	5	4.38613828	0.01244871
72.452514	10	4.28293137	0.01380214
61	20	4.11087386	0.01639344
53.3463687	30	3.97680591	0.01874542
36.2513966	45	3.59047791	0.02758514
21.8379888	60	3.08365106	0.04579176

Tabla 5.19. Datos de concentración del Ensayo 4 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.

TIEMPO	Concentración		
	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	60.94117647	86.35294118	103.1764706
5	54.05882353	79.17647059	96.05882353
10	47.82352941	72.17647059	91.17647059
20	38	63.52941176	86.70588235
30	30.41176471	54.05882353	81.35294118
45	28.41176471	48.76470588	70.88235294
60	27.64705882	45.17647059	60.17647059

Tabla 5.24. Datos de concentración de Metilparabeno en el Ensayo 5.

Eficiencia de Eliminación			
TIEMPO	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	0	0	0
5	0.112934363	0.083106267	0.068985177
10	0.215250965	0.164168937	0.116305587
20	0.376447876	0.264305177	0.15963512
30	0.500965251	0.373978202	0.211516534
45	0.533783784	0.435286104	0.31299886
60	0.546332046	0.476839237	0.416761688

Tabla 5.25. Datos de eficiencia de eliminación de Metilparabeno en el Ensayo 5.

60 mg/l		
C	t	lnC
60.9411765	0	4.10990908
54.0588235	5	3.99007278
47.8235294	10	3.86751777
38	20	3.63758616
30.4117647	30	3.41482953
28.4117647	45	3.34680331
27.6470588	60	3.31951935

Tabla 5.26. Datos de concentración del Ensayo 5 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.

80 mg/l		
C	t	lnC
86.3529412	0	4.45844287
79.1764706	5	4.37167917
72.1764706	10	4.2791141
63.5294118	20	4.15150298
54.0588235	30	3.99007278
48.7647059	45	3.88700681
45.1764706	60	3.81057639

Tabla 5.27. Datos de concentración del Ensayo 5 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.

95 mg/l		
C	t	lnC
103.176471	0	4.63644083
96.0588235	5	4.56496075
91.1764706	10	4.51279687
86.7058824	20	4.46252173
81.3529412	30	4.39879699
70.8823529	45	4.2610215
60.1764706	60	4.09728142

Tabla 5.28. Datos de concentración del Ensayo 5 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.

TIEMPO	Concentración		
	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	59.91	80.66	94.91
5	46.96	68.36	87.71
10	39.66	60.91	80.06
20	28.76	48.51	69.76
30	23.16	40.51	58.71
45	17.71	31.51	45.46
60	14.56	24.56	35.86

Tabla 5.29. Datos de la evolución de concentración del Ensayo 6.

TIEMPO	Eficiencia de Eliminación		
	60 mg/l	80 mg/l	95 mg/l
0	0	0	0
5	0.21615757	0.152491941	0.075861342
10	0.338007011	0.244854947	0.156464019
20	0.519946587	0.39858666	0.264987883
30	0.61342013	0.497768411	0.381413971
45	0.704389918	0.60934788	0.521019914
60	0.756968787	0.695512026	0.62216837

Tabla 5.30. Datos de la evolución de eficiencia de eliminación del Ensayo 6.

60 mg/l		
C	t	lnC
59.91	0	4.09284344
46.96	5	3.84929618
39.66	10	3.68034312
28.76	20	3.35898553
23.16	30	3.14242665
17.71	45	2.87412945
14.56	60	2.67827804

Tabla 5.31. Datos de concentración del Ensayo 6 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 60 mg/l.

80 mg/l		
C	t	lnC
80.66	0	4.39024279
68.36	5	4.22478786
60.91	10	4.10939736
48.51	20	3.88176996
40.51	30	3.70154886
31.51	45	3.45030496
24.56	60	3.2011191

Tabla 5.32. Datos de concentración del Ensayo 6 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 80 mg/l.

95 mg/l		
C	t	lnC
94.91	0	4.55292907
87.71	5	4.47403592
80.06	10	4.38277635
69.76	20	4.24506078
58.71	30	4.07261007
45.46	45	3.81683282
35.86	60	3.57962247

Tabla 5.33. Datos de concentración del Ensayo 6 para averiguar el orden parcial respecto al MP en el experimento de 95 mg/l.

Anexo IV: Datos para el cálculo de los parámetros cinéticos y termoquímicos

CÁLCULO K Y β				
Kap media		ln(Kap)	[H2O2]	ln[H2O2]
Kap media 1	0.0014	-6.571283042	10	2.302585093
Kap media 2	0.0213	-3.849048206	100	4.605170186
Kap media 3	0.03805	-3.268854195	300	5.703782475

Tabla 5.22. Datos para el cálculo de la constante y orden parcial respecto al peróxido de hidrógeno.

k	ln k	T		1/T
		° C	Kelvin	
0.000108333	-9.1302977	0	273	0.003663
0.000153624	-8.781	25	298	0.0033557
0.000195333	-8.5408031	50	323	0.00309598

Tabla 5.36. Datos para el cálculo de Ea y A.

8. BIBLIOGRAFIA

8- BIBLIOGRAFÍA

- Adams, C.; Asce, M.; Wang, Y.; Loftin, K.; Meyer, M. "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes". *J. Environ. Eng.* 128, 253 (2002).
- Albero, B.; Perez, R.; Sanchez-Brunete, C.; Tadeo, J. "Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid (Spain)". *J. Hazard. Mater.* 239, 48 (2012).
- Andersen, H.R.; Lundsbye, M.; Wedel, H.V.; Eriksson, E.; Ledin, A. "Estrogenic personal care products in a grey water reuse system". *Water Sci. Technol.* 56, 45 (2007).
- Andersen, F.A. "Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, isobutylparaben, and benzylparaben as used in cosmetic products". *Int. J. Toxicol.* 27, 1 (2008).
- Andrade, L.S.; Tasso, T.T.; da Silva, D.L.; Rocha-Filho, R.C.; Bocchi, N.; Biaggio, S.R. "On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye". *Electrochim. Acta.* 54, 2024 (2009).
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Marotta, R.; Vogna, D. "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system". *Water Res.* 37, 993 (2003).
- Atheba, P.; Drogui, P.; Seyhi, B.; Robert, D. "Photo-degradation of butyl parahydroxybenzoate by using TiO₂-supported catalyst". *Water Sci. Technol.* 67, 2141 (2013).
- Barceló, D.L.; López de Alda, M.J. "Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes". Fundación Nueva Cultura del Agua. Panel científico-técnico de

seguimiento de la política de aguas. Convenio Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC (Barcelona). <http://www.fnca.eu/panel-cientifico-de-seguimiento-de-la-politica-del-aguas>.

- Barr, L.; Metaxas, G.; Harbach, A.J.; Savoy, L.A.; Darbre, P.D. "Measurement of paraben concentrations in human breast tissue at serial locations across the breast from axilla to sternum". *J. Appl. Toxicol.* 32, 219 (2012).
- Barrios, J.A.; Becerril, E.; De León, C.; Barrera-Díaz, C.; Jiménez B. "Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants" *Fuel*. 149, 26 (2015).
- Baxendale, J. H.; Wilson, J.A. "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities". *Trans. Faraday Soc.* 53, 344 (1957).
- Bergmann, M.E.H.; Rollin, J.; Iourtchouk, T. "The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes". *Electrochim. Acta.* 54, 2102 (2009).
- Blanco, E.; Casais, M.d.C.; Mejuto, M.d.C.; Cela, R. "Combination of off-line solid-phase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of parabens and p-hydroxybenzoic acid in waters by non-aqueous capillary electrophoresis". *Anal. Chim. Acta.* 647, 104 (2009).
- Błędzka, D.; Gromadzinska, J.; Wąsowicz, W. "Parabens. From environmental studies to human health". *Environ. Int.* 67, 27 (2014).
- Bin, T.; McCrosky, L.; Kulshreshtha, A.; Hem, S. "Adsorption of esters of p- hydroxybenzoic acid by filter membranes: Mechanism and effect of formulation and processing parameters". *Pharma. Dev. Technol.* 5, 95 (2000).

- Bielski, B. H. J.; Cabello, D. E.; Arudi, R. L.; Ross, A. B. "Pulse radiolysis study of the kinetics and mechanism of the reactions between manganese (II) complexes and perhydroxyl/hydroperoxide radicals. The phosphate complex and an overview". *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 14, 1041 (1985).
- Bober, B.; Pudas, K.; Lechowski, Z.; Bialczyk, J. "Degradation of microcystin-LR by ozone in the presence of Fenton reagent". *J. Environ. Sci. Health. Part A.* 43, 186 (2008).
- Boberg, J.; Taxvig, C.; Christiansen, S.; Haas, U. "Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites". *Reprod. Toxicol.* 30, 301 (2010).
- Boehm, E.E.; Maddox, D.N. "Recent applications for preservatives of pharmaceuticals". *Manuf. Chem. Aerosol News.* 43, 21 (1973).
- Bossman, S.H.; Oliveros, E.; Gob, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.P.; Payawan, L.; Straub, M.; Corner, M.; Braun, A.M. "New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions". *J. Phys. Chem.* 102, 5542 (1998).
- Boxall, C.; Kelsall, G.H. "Hypochlorite electrogeneration. II. Thermodynamics and kinetic model of the anode reaction layer". *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 127, 59 (1992).
- Bratkowska, D.; Marce, R.M.; Cormack, P.A.G.; Borrull, F.; Fontanals, N. "Development and application of a polar coating for stir bar sorptive extraction of emerging pollutants from environmental water samples". *Anal. Chim. Acta.* 706, 135 (2011).
- Brillas, E.; García-Segura, S.; Skoumal, M.; Arias, C. "Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes". *Chemosphere.* 79, 605 (2010).

- Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electron, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH·/O·-) in aqueous solutions". *J. Phys. Chem.* 17, 513 (1988).
- Calafat, A.M.; Ye, X.; Wong, L.Y.; Bishop, A.M.; Needham, LL. "Urinary concentrations of four parabens in the U.S. population: NHANES 2005–2006." *Environ. Health Perspect.* 118, 679 (2010).
- Canosa, P.; Rodríguez, I.; Rubí, E.; Bollaín, MH.; Cela, R. "Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level". *J Chromatogr A.* 1124, 3 (2006a).
- Canosa, P.; Rodríguez, I.; Rubí, E.; Negreira, N.; Cela R. "Formation of halogenated by-products of parabens in chlorinated water". *Anal. Chim. Acta.* 575, 106 (2006b).
- Cañizares, P.; Lobato, J.; Paz, R.; Rodrigo, M.A.; Sáez, C. "Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes". *Water Res.* 39, 2687 (2005).
- Cañizares, P.; Paz, R.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A. "Electrochemical oxidation of wastewaters polluted with aromatics and heterocyclic compounds". *J. Electrochem. Soc.* 154, 165 (2007).
- Cañizares, P.; Sáez, C.; Sánchez-Carretero, A.; Rodrigo, M.A. "Influence of the characteristics of p-Si BDD anodes on the efficiency of peroxodiphosphate electrosynthesis process". *Electrochem. Commun.* 10, 602 (2008).
- Cañizares, P.; Paz, R.; Sáez, C.; Rodrigo, M.A. "Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes". *J. Environ. Manage.* 90, 410 (2009a).

- Cañizares, P.; Sáez, C.; Sánchez-Carretero, A.; Rodrigo, M.A. "Synthesis of novel oxidants by electrochemical technology". *J. Appl. Electrochem.* 39, 2143 (2009b).
- Cañizares, A.; Hernandez, M.; Ortega; Rodrigo, M.A.; Barrera, C.E.; Roa-Morales, G.; Saez, C. Hazard, J. "A comparison between conductive-diamond electrochemical oxidation and other advanced oxidation processes for the treatment of synthetic melanoidins". *J. Haz. Mater.* 164, 120 (2009c).
- Carmona, E.; Andreu, V.; Pico, Y. "Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: from waste to drinking water". *Sci. Total Environ.* 484, 53, (2014).
- Casas Ferreira, A.M.; Meoder, M.; Fernandez Laespada, M.E. "GC-MS determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in water by in situ derivatisation and stir-bar sorptive extraction". *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 945 (2011).
- Casas, L.; Fernandez, M.F.; Llop, S.; Guxens, M.; Ballester, F.; Olea, N.; Irurzun, M.B.; LSM; Riano, I.; Tardon, A.; Vrijheid, M.; Calafat, A.M.; Sunyer, J. "Urinary concentrations of phthalates and phenols in a population of Spanish pregnant women and children". *Environ. Int.* 37, 858 (2011).
- Cashman, A.L.; Warshaw, E.M. "Parabens: a review of epidemiology, structure, allergenicity, and hormonal properties". *Dermatitis.* 16, 57 (2005).
- Chen, J.Q.; Wang, D.; Zhu, M.X.; Gao, C.J. "Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO₂ powder". *Desalination.* 207, 87 (2007).
- Chunyong, Z.; Lijiao, Y.; Fei, R.; Degang, F.; Zhongze, G. "Boron-doped diamond anodic oxidation of ethidium bromide: Process optimization by response surface methodology". *Electrochimic. Acta.* 64, 109 (2012).

- Christensen, H.S.; Sehested, H.; Corfitzan, H. "Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures". *J. Phys. Chem.* 86, 15 (1982).
- Ciriaco, L.; Anjo, C.; Correia, J.; Pacheco, M.J.; Lopes, A. "Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes". *Electrochim. Acta.* 54, 1464 (2009).
- CIR "Cosmetic Ingredient Review Expert Panel. Final amended report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben, isopropylparaben, butylparaben, isobutylparaben, and benzylparaben as used in cosmetic products". *Int. J. Toxicol.* 27, 82 (2008).
- Cleuvers, M. "Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects". *Toxicol. Lett.* 142, 185 (2003).
- Coelho, A.D.; Sans, C.; Aguera, A.; Gómez, M.J.; Esplugas, S.; Dezotti, M. "Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment". *Sci. Total Environ.* 407, 3572 (2009).
- Coeuret, F. "La Ingeniería Electroquímica". *Ingeniería Química.* 315, 111 (1995).
- Comninellis, Ch. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta.* 39, 1857 (1994).
- Cooney, D.O. "Adsorption design for wastewater treatment". Lewis Publishers (1998).
- Daniel, J.W. "Metabolic aspects of antioxidants and preservatives". *Xenobiotica.* 16, 1073 (1986).
- Darbre, P.D. "Underarm cosmetics and breast cancer". *J. Appl. Toxicol.* 23, 89 (2003).

- Darbre, P.D. "Recorded quadrant incidence of female breast cancer in Great Britain suggests a disproportionate increase in the upper outer quadrant of the breast". *Anticancer Research*. 25, 2543 (2005).
- Darbre, P.D.; Harvey, P.W. "Parabens esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks". *J. Appl. Toxicol.* 28, 561 (2008).
- Darbre, P.D. "Personal care products and breast cancer". In: Nriagu, J. (ed.) *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, Burlington. 395. (2011).
- DEPA. "Survey of Parabens e Part of the LOUS-review". Danish Environmental Protection Agency, p. 56, (2013).
- Dirany, A.; Sires, I.; Oturan, N.; Oturan, M.A. "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water". *Chemosphere*. 81, 594 (2010).
- Dodd, M.C.; Buffle, M.; von Gunten, U. "Oxidation of antibiotic molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment". *Environ. Sci. Technol.* 40, 1969 (2006).
- Dodd, M.C.; Kohler, H.E.; von Gunten, U. "Oxidation of antibiotic compounds by ozone and hydroxyl radical: elimination of biological activity during aqueous ozonation processes". *Environ. Sci. Technol.* 43, 2498 (2009).
- Drogui, P.; Bureau ,MA.; Mercier , G.; Blais, JF. "Effectiveness of electro- oxidation process for stabilizing and conditioning of urban and industrial wastewater sludge". *Water Environ. Res.* 85, 35 (2013).

- Eriksson, E.; Andersen, H.R.; Ledin, A. "Substance flow analysis of parabens in Denmark complemented with a survey of presence and frequency in various commodities". *J. Hazard. Mater.* 156, 240 (2008).
- Eversloh, C.L.; Schulz, M.; Wagner, M.; Ternes, T.A. "Electrochemical oxidation of tramadol in low-salinity reverse osmosis concentrates using boron-doped diamond anodes". *Water Res.* 72, 293, (2015).
- Farhataziz, T.; Ross, A. B. "Selective specific rates of reactions of transients in water and aqueous solutions. III. Hydroxyl radical and Peroxyhydroxyl radical and their radical ions". *Natl. Stand. Ref. Data Ser.* 59 (1977).
- Feng, L.; van Hullebusch, E.D.; Rodrigo, M.A.; Espósito, G.; Oturan, M.A. "Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review". *Chem. Eng. J.* 228, 944 (2013).
- Farré, M.; Perez, S.; Kantiani, L.; Barceló, D. "Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment". *Trend. Anal. Chem.* 27, 1007 (2008).
- Foti, G.; Gandini, D.; Comninellis, C.; Perret, A.; Haenni, W. "Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes". *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 228 (1999).
- Frederiksen, H.; Jorgensen, N.; Andersson, A.M. "Parabens in urine, serum and seminal plasma from healthy Danish men determined by liquid chromatography– tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)". *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 21, 262 (2011).

- Gagné, F.; Blaise, C.; André, C. "Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes". 64, 339 (2006).
- Glaze, W.H.; Kang, J.W.; Chapin, D.H. "Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation". *Sci. Eng.* 9, 352 (1987).
- Glaze, W.H.; Beltrán, F.J.; Tuhkanen, T.; Kang, J.W. "Chemical models of advanced oxidation processes" *Water Poll. Res. J. Canada.* 27, 23 (1992).
- Golden, R.; Gandy, J.; Vollmer, G. "A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health". *Crit. Rev. Toxicol.* 35, 435 (2005).
- Gómez, L.; Urkiaga, A.; Gutiérrez, M.; de las Fuentes, L. "Fotooxidación de vertidos químicos". *Ing. Química.* 371, 211 (2000).
- González-Mariño, I.; Quintana, J.B.; Rodríguez, I.; Cela, R. "Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry". *Rapid. Commun Mass Spectrom.* 23, 1756 (2009).
- Guo, Y.; Kannan, K. "A survey of phthalates and parabens in personal care products from the United States and its implications for human exposure". *Environ. Sci. Technol.* 47, 14442 (2013).
- Guo, Y.; Wang, L.; Kannan, K. "Phthalates and parabens in personal care products from China: concentrations and human exposure". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 66, 113 (2014).
- Guohua, C. "Electrochemical technologies in wastewater treatment". *Sep. Purif. Technol.* 38, 11 (2004).

- Haag, W. R.; Yao, D. C. C. "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants". *Environ. Sci. Technol.* 26, 1005 (1992).
- Halling-Sorensen, B.; Nors Nielsen, S.; Lanzky, P.F.; Ingerslec, F.; Holten Lützhøft, Jørgensen S.E. "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review". *Chemosphere*, 36, 357 (1998).
- Hammami, S.; Bellakhal, N.; Oturan, N.; Oturan, M.A.; Dachraoui, M. "Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: a mechanistic study". *Chemosphere*. 73, 678 (2008).
- Harir, M.; Gaspar, A.; Kanawati, B.; Fekete, A. ; Frommberger, M.; Martens, D.; Kettrup, A.; Azzouzi, M.; Schmitt-Kopplin. "Photocatalytic reactions of imazamox at TiO_2 , H_2O_2 and $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ in water interfaces: Kinetic and photoproducts study". *Ph. Appl. Catal. B: Environ.* 84, 524 (2008).
- Harvey, P.W.; Everett, D.J. "Parabens detection in different zones of the human breast: consideration of source and implications of findings". *J. Appl. Toxicol.* 32, 305 (2012).
- Hollender, J.; Zimmermann, S.G.; Koepke, S.; Krauss, M.; McArdell, C.S.; Ort, C.; Singer, H.; von Gunten, U.; Siegrist, H. "Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale postozonation followed by sand filtration". *Environ. Sci. Technol.* 43, 7862 (2009).
- Homem, V.; Santos, L. "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: a review". *J. Environ. Manag.* 92, 2304 (2011).
- Huber, M.M.; Gobel, A.; Joss, A.; Hermann, N.; Löffler, D.; McArdell, C.S.; Ried, A.; Siegrist, H.; Ternes, T.A.; von Gunten, U. "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study". *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290 (2005).

- Jakimska, A.; Huerta, B.; Barganska, Z., Kot-Wasik, A., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D. "Development of a liquid chromatography tandem mass spectrometry procedure for determination of endocrine disrupting compounds in fish from Mediterranean rivers". *J. Chromatogr. A.* 1306, 44, (2013).
- Janjua, N.R.; Mortensen, G.K.; Andersson, A.M.; Kongshoj, B.; Skakkebaek, N.E.; Wulf, H.C. "Systemic uptake of diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and butyl paraben following whole-body topical application and reproductive and thyroid hormone levels in humans". *Environ. Sci. Technol.* 41, 5564 (2007).
- Janjua, N.R.; Frederiksen, H.; Skakkebaek, N.E.; Wulff, H.C.; Andersson, A.M. "Urinary excretion of phthalates and paraben after repeated wholebody topical application in humans". *J. Androl.* 31, 118 (2008).
- Jewell, C.; Prusakiewicz, J.J.; Ackermann, C.; Payne, N.A.; Fate, G.; Voorman, R. "Hydrolysis of a series of parabens by skin microsomes and cytosol from human and minipigs and in whole skin in short-term culture". *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 221, 225 (2007).
- Jonkers, N.; Kohler, H.-P.E.; Dammshäuser, A.; Giger, W. "Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions". *Environ. Pollut.* 157, 714 (2009).
- Jonkers, N.; Sousa, A.; Galante-Oliveira, S.; Barroso, C.M.; Kohler, H.-P.E.; Giger, W. "Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal". *Environ. Sci. Pollut. R.* 17, 834 (2010).
- Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. "Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-

phase extraction and ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.* 391, 1293 (2008a).

- Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. "The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South WalesUK". *Water Res.* 42, 3498 (2008b).

- Kim, S.; Park, H.; Choi, W.; Phys. "Comparative study of homogeneous and heterogeneous photocatalytic redox reactions: PW120403-vs TiO₂". *J. Phys. Chem. B.* 108, 6402 (2004).

- Kulik, N.; Trapido, M.; Goi, A.; Veressinina, Y.; Munter, Y. "Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production". *Chemosphere.* 70, 1525 (2008).

- Kusk, K.O., Kruger, T., Long, M., Taxvig, C., Lykkesfeldt, A.E., Frederiksen, H., Andersson, A.M., Andersen, H.R., Hansen, K.M.S., Nellemann, C., Bonefeld- Jørgensen, E.C. "Endocrine potency of wastewater: contents of endocrine disrupting chemicals and effects measured by in vivo and in vitro assays". *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 413 (2011).

- Lee, H.B.; Peart, T.E.; Svoboda, M.L. "Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry". *J. Chromatogr. A.* 1094, 122 (2005).

- Lee, Y.; Von Gunten. "Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of Kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical)". *Water Res.* 44, 566 (2010).

- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. "Photochemical processes for water treatment". *Chem. Rev.* 93, 671 (1993).

- Liao, C.; Chen, L.; Kannan, K. "Occurrence of parabens in foodstuffs from China and its implications for human dietary exposure". *Environ. Int.* 57, 68, (2013a).
- Liao, C.; Lee, S.; Moon, H.-B.; Yamashita, N.; Kannan, K. "Parabens in sediment and sewage sludge from the United States, Japan, and Korea: Spatial distribution and temporal trends". *Environ. Sci. Technol.* 47, 10895 (2013b).
- Liao, C.; Liu, F.; Kannan, K. "Occurrence of and dietary exposure to parabens in foodstuffs from the United States". *Environ. Sci. Technol.* 47, 3918 (2013c).
- Lima, A.B.; Faria, E.O.; Montes, R.H.O.; Cunha, R.R.; Richter, E.M.; Munoz, R.A.A.; dos Santos, W.T.P. "Electrochemical oxidation of ibuprofen and its voltammetric determination at a boron-doped diamond electrode". *Electroanalysis* 25, 1585 (2013).
- Litter, M.I. "Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment". *Hdb. Env. Chem.* 2, 325 (2005).
- Liebert, NA. "Final report on the safety assessment of methylparaben, ethylparaben, propylparaben and butylparaben". *J. Am. Coll. Toxicol.* 3, 209 (1984).
- Loraine, G.A.; Pettigrove, M.E. "Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in Southern California". *Environ. Sci. Technol.* 40, 687, (2006).
- Martínez-Huitle, C.A.; Ferro, S. "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes". *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324 (2006).

- Meeker, J.D.; Yang, T.; Ye, X.; Calafat, A.M.; Hauser, R. "Urinary concentrations of parabens and serum hormone levels, semen quality parameters, and sperm DNA damage". *Environ. Health Perspect.* 119, 252 (2011).
- Michalkiewicz, S. "Anodic oxidation of parabens in acetic acid-acetonitrile solutions". *J. Appl. Electrochem.* 43, 85 (2013).
- Migliorini, F.; Braga, N.; Alves, S.; Lanza, M.; Baldan, M.; Ferreira, N. "Anodic oxidation of wastewater containing the reactive orange 16 dye using heavily boron doped diamond electrodes". *J Hazard. Mater.* 192, 1683 (2011).
- Moos, R.K.; Angerer, J.; Wittsiepe, J.; Wilhelm, M.; Bruning, T.; Koch, H.M. "Rapid determination of nine parabens and seven other environmental phenols in urine samples of German children and adults". *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 217, 845 (2014).
- Navalon, S.; Álvaro, M.; García, H. "Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites". *Applied Catalysis B. Environmental.* 99, 26 (2010).
- ONU. Primer informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. "Agua para todos, agua para la vida". Marzo (2003).
- ONU. Segundo informe sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. "El agua responsabilidad compartida". Marzo (2006).
- ONU. Tercer informe sobre el Desarrollo de Recursos Hídricos del Mundo. "El agua en un mundo en cambio". Marzo (2009).

- Oturan, M.A.; Sires, I.; Oturan, N.; Perocheau, S.; Laborde, J.-L.; Trevin, S. "Sono-electro-Fenton process: a novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water". *J. Electroanal. Chem.* 624, 329 (2008).
- Panizza, M.; Brillas, E.; Comninellis, C. "Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment". *J. Environ. Eng. Manage* 18, 139 (2008a).
- Panizza, M.; Kapalka, A.; Comninellis, C. "Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis". *Electrochim. Acta.* 53, 2289 (2008b).
- Panizza, M.; Cerisola, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". *Chem. Rev.* 109, 6541 (2009).
- Papouchado, L.; Sandford, R.W.; Petrie, G.; Adams, R.N. "Anodic Oxidation Pathways of Phenolic Compounds". *J. Electroanal. Chem.* 65, 284 (1975).
- Parfitt, G.D.; Rochester, C.H. "Adsorption from solution at the solid/liquid interface". Academic Press. New York (1983).
- Pedrouzo, M.; Borrull, F.; Marc_e, R.M.; Pocurull, E. "Ultrahigh-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters". *J. Chromatogr. A.* 1216, 6994, (2009).
- Peng, X.; Yu, Y.; Tang, C.; Tan, J.; Huang, Q.; Wang, Z. "Occurrence of steroid estrogens, endocrine disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China". *Sci. Total Environ.* 397, 158 (2008).

- Peng, X.; Ou, W.; Wang, C.; Wang, Z.; Huang, Q.; Jin, J.; Tan, J. "Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China". *Sci. Total Environ.* 490, 889, (2014).
- Pereira, J.H.O.S.; Reis, A.C.; Queirós, D.; Nunes, O.C.; Borges, M.T.; Vilar, V.J.P.; Boaventura, R.A.R. "Insights into solar TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of two antibiotics employed in aquatic animal production, oxolinic acid and oxytetracycline". *Sci. Total Environ.* 463, 274 (2013).
- Pérez, G.; Fernández-Alba, A.R.; Urtiaga, A.M.; Ortiz, I. "Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment". *Water Res.* 44, 2763 (2010).
- Petrović, M.; González, S.; Barceló, D. "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water". *TRAC-Trends Anal. Chem.* 22, 685 (2003).
- Pignatello, J.J. "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide". *Environ. Sci. Technol.* 26, 944 (1992).
- Pouillot, A.; Polla, B.S.; Polla, A.S. "Conservateurs en cosmétologie mise au point sur les parabènes". *J. Méd. Esthét. Chir. Dermatol.* 33, 187 (2006).
- Radovan, C.; Cinghită, D.; Manea, F.; Mincea, M.; Cofan, C.; Ostafe, V. "Electrochemical sensing and assessment of parabens in hydro-alcoholic solutions and water using a boron-doped diamond electrode". *Sensors.* 8, 4330 (2008).
- Rajeshwar, K.; Ibáñez, J. "Environmental Electrochemistry. Fundamentals and Applications in Pollution Abatement". Ed. Academic Press, London (1997).

- Rajkumar, D.; Palanivelu, K. "Electrochemical treatment of industrial wastewater". *J. Hazard. Mater.* 113, 123 (2004).
- Ramírez, N.; Borrull, F.; Marce, R.M. "Simultaneous determination of parabens and synthetic musks in water by stir-bar sorptive extraction and thermal desorption- gas chromatography-mass spectrometry". *J. Sep. Sci.* 35,580, (2012).
- Rao, R.N.; Venkateswarlu, N. "The photocatalytic degradation of amino and nitro substituted dinitrobenzenesulfonic acids by TiO₂/UV and Fe²⁺/H₂O₂/UV under aqueous conditions". *Dyes Pigments* 77, 590 (2008).
- Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresour. Technol.* 77, 247 (2001).
- Rodrigo, M.A.; Cañizares, P.; Sánchez-Carretero, A.; Sáez, C. "Use of conductive diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment". *Catal. Today.* 151, 173 (2010).
- Roldán, G. "Eliminación de compuestos farmacéuticos en aguas mediante procesos de oxidación avanzada y técnicas de filtración por membranas". Tesis Doctoral (2011).
- Ryan, C.C.; Tan, D.T.; Arnold, W.A. "Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent". *Water Res.* 45, 1280 (2011).
- Sánchez-Carretero, A.; Sáez, C.; Cañizares, P.; Rodrigo, M.A. "Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses". *Chem. Eng. J.* 166, 710 (2011).

- Sánchez-Martín, J. "Aplicación de productos naturales para el tratamiento de aguas. Empleo en países en desarrollo". Tesis Doctoral (2011).
- Sandanger, T.M.; Huber, S.; Moe, M.K.; Braathen, T.; Leknes, H.; Lund, E. "Plasma concentrations of parabens in postmenopausal women and self-reported use of personal care products: the NOWAC postgenome study". *J. Expo. Sci. Env. Epid.* 21, 595 (2011).
- Savage, J.H.; Matsui, E.C.; Wood, R.A.; Keet, C.A. "Urinary levels of triclosan and parabens are associated with aeroallergen and food sensitization". *J. Allergy Clin. Immunol.* 130, 453 (2012).
- Schlumpf, M.; Kypke, K.; Wittassek, M.; Angerer, J.; Mascher, H.; Mascher, D.; Vokt, C.; Birchler, M.; Lichtensteiger, W. "Exposure patterns of UV filters, fragrances, parabens, phthalates, organochlorpesticides, PBDEs and PCBs in human milk: Correlation of UV filters with use of cosmetics". *Chemosphere.* 81, 1171 (2010).
- Schumacher; J.C. "Perchlorates: their properties, manufacture and uses". Edited by J.C. Schumacher. Reinhold Publishing Corp.; Chapman & Hall: New York; London (1960).
- Scott, J.P.; Ollis, D.F. "Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendation". *Environ. Prog.* 14, 88 (1995).
- Sedlak, D.L.; Andren, A.W. "Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent". *Environ. Sci. Technol.* 25, 777 (1991).
- Shirai, S.; Suzuki, Y.; Yoshinaga, J.; Shiraishi, H.; Mizumoto, Y. "Urinary excretion of parabens in pregnant Japanese women". *Reprod. Toxicol.* 35, 96 (2013).

- Song, S.; Fan, J.; He, Z.; Zhan, L.; Liu, Z.; Chen, J.; Xu, X. "Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂- Sb/PbO₂ electrodes". *Electrochim. Acta.* 55, 3606 (2010).
- Soni, M.; Taylor, S.L.; Greenberg, N.A.; Burdock, G.A. "Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature". *Food Chem. Toxicol.* 40, 1335 (2002).
- Soni, M.G.; Carabin, I.G.; Burdock, G.A. "Safety assessment of esters of p- hydroxybenzoic acid (parabens)". *Food Chem. Toxicol.* 43, 985 (2005).
- Sprague, B.; Trentham-Dietz, A.; Hedman, C.; Hemming, J.; Hampton, J.; Buist, D.; Aiello, B.E.; Burnside, E.; Sisney, G. "The Association of Serum Phthalates and Parabens with Mammographic Breast Density". *Cancer Epidem. Biomar.* 20, 718 (2011).
- Staehelin, J.; Hoigné, J. "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions". *Environ. Sci. Technol.* 19, 1206 (1985).
- Steter, J.; Rocha, R.; Dionisio, D.; Lanza, M.; Motheo, A. "Electro-chemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode". *Electrochimica Acta* 117, 127 (2014).
- Sun, J.; Lu, H.; Du, L.; Lin, H.; Li, H. "Anodic oxidation of anthraquinone dye Alizarin Red S at Ti/BDD electrodes". *Appl. Surf. Sci.* 257, 6667 (2011).
- Sun, H.; Dong, L.; Yu, H.; Huo, M. "Direct electrochemical oxidation and detection of hydrazine on a boron doped diamond (BDD) electrode, Russ". *J. Electrochem.* 49, 883 (2013).

- Švorc, L.; Cinkova, K.; Sochr, J.; Vojs, M.; Michniak, P.; Marton, M. "Sensitive electrochemical determination of amlodipine in pharmaceutical tablets and human urine using a boron-doped diamond electrode". *J. Electroanal. Chem.* 728,86 (2014).
- Tay, K.S.; Rahman, N.A.; Bin Abas, M.R. "Ozonation of parabens in aqueous solution: kinetics and mechanism of degradation". *Chemosphere.* 81, 1446 (2010).
- Teerlink, J.; Hering, A.S.; Higgins, C.P.; Drewes, J.E. "Variability of trace organic chemical concentrations in raw wastewater at three distinct sewershed scales". *Water Res.* 46, 3261 (2012).
- Terasaki, M.; Makino, M. "Determination of chlorinated by-products of parabens in swimming pool water". *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 88, 911, (2008).
- Terasaki, M.; Takemura, Y.; Makino, M. "Paraben-chlorinated derivatives in river waters". *Environ. Chem. Lett.* 10, 401, (2012).
- Trenholm, R.A.; Vanderford, B.J.; Drewes, J.E.; Snyder, S.A. "Determination of household chemicals using gaschromatography and liquid chromatography with tandem mass spectrometry". *J. Chromatogr. A* 1190, 253-262, (2008).
- Trinidad P.; Walsh F. "Nuevas oportunidades para la Ingeniería Electroquímica". "Ingeniería Química". 316, 150 (1995).
- Vacca, A.; Mascia, M.; Palmas, S.; Mais, L.; Rizzardini, S. "On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88, 2244 (2013).

- Vaede, D.; Baudouin, C.; Warnet, J.M.; Brignole-Baudouin, F. "Les conservateurs des collyres: vers une prise de conscience de leur toxicité". *J. Français d'Ophtalmologie*. 33, 505 (2010).
- Walling, C. "Fenton's reagent revisited". *Acc. Chem. Res.* 8, 125 (1975).
- Wang, L.; Kannan, K. "Alkyl protocatechuates as novel urinary biomarkers of exposure to p-hydroxybenzoic acid esters (parabens)". *Environ. Int.* 59, 27 (2013).
- Waterston, K.; Wang, J.; Bejan, D.; Bunce, N. "Electrochemical waste water treatment: electrooxidation of acetaminophen". *J. Appl. Electrochem.* 36, 227 (2006).
- Yamamoto, H.; Watanabe, M.; Katsuki, S.; Nakamura, Y.; Moriguchi, S.; Nakamura, Y. "Preliminary ecological risk assessment of butylparaben and benzylparaben-2. Fate and partitioning in aquatic environments". *Environ. Sci.* 14, 97 (2007).
- Yamamoto, H.; Tamura, I.; Hirata, Y.; Kato, J.; Kagota, K.; Katsuki, S.; Yamamoto, A.; Kagami, Y.; Tatarazako, N. "Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: individual and additive approach". *Sci. Environ.* 410,102 (2011).
- Ye, X.; Bishop, A.M.; Needham, L.L.; Calafat, A.M. "Parabens as urinary biomarkers of exposure in humans". *Environ. Health Perspect.* 114, 1843 (2006a).
- Ye, X.; Kuklennyik, Z.; Bishop, A.M.; Needham, L.L.; Calafat, A.M. "Quantification of the urinary concentrations of parabens in humans by online solid phase extraction high performance liquid chromatography–isotope dilution tandem mass spectrometry". *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 844, 53 (2006b).

- Yosypchuk, O.; Barek, J.; Vyskoc̃il, V. "Voltammetric determination of carcinogenic derivatives of pyrene using a boron-doped diamond film electrode". *Anal. Lett.* 45, 449 (2012).
- Yu, Y.; Huang, Q.; Cui, J.; Zhang, K.; Tang, C.; Peng, X. "Determination of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine disrupting personal care products in sewage sludge by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry". *Anal. Bional. Chem.* 339, 891 (2011a).
- Yu, Y.; Huang, Q.; Wang, Z.; Zhang, K.; Tang, C.; Cui, J. "Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China". *J. Environ. Monit.* 13, 871 (2011b).
- Yuan, F.; Hu, C.; Hu, X.; Wie, D.; Chen, Y.; Qu, J. "Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process". *J. Hazard. Mater.* 185, 1256 (2011).
- Zeng, Z.; Zou, H.; Li, X.; Arowo, M.; Sun, B.; Chen, J.; Chu, G.; Shao, L. "Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed". *J. Chem. Eng.* 22, 404 (2013).
- Zou, Y.S.; He, L.L.; Zhang, Y.C.; Shi, X.Q.; Li, Z.X.; Zhou, Y.L.; Tu, C.J.; Gu, L.; Zeng, H.B. "The microstructure and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond film electrodes and their application in nonenzymatic glucose detection". *J. Appl. Electrochem.* 43, 911 (2013).