

## Evaluación de la actividad fotocatalítica del ZnO en la degradación de metil y propil parabeno

J. I. Garza-Arévalo<sup>a</sup>, J.L. Guzmán-Mar<sup>a</sup>, G. Turnes-Palomino<sup>b</sup>, C. Palomino-Cabello<sup>b</sup>, L. Maya-Treviño<sup>a</sup>, A. Hernández-Ramírez<sup>a</sup> y L. Hinojosa-Reyes<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ciencias Químicas, Cd. Universitaria, C.P. 64570. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

<sup>b</sup>Universidad de Islas Baleares, Departamento de Química, Cra. Valldemossa km 7.5. 07122 Palma de Mallorca, España

\*E-mail: laura.hinojosary@uanl.edu.mx

Recibido 24 de febrero 2015, Aceptado 14 de mayo 2015

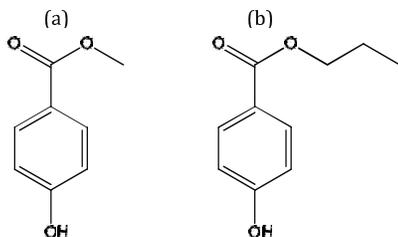
### Resumen

La actividad fotocatalítica del óxido de zinc (ZnO) comercial y sintetizado por los métodos sol-gel y precipitación controlada asistida por microondas se evaluó en la degradación de metil y propil parabeno bajo radiación UV. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa y análisis textural (BET). La degradación de la mezcla de metil y propil parabeno (5 mg L<sup>-1</sup>) a pH 7 bajo radiación UV (367 nm, intensidad 9.928 W m<sup>-2</sup>) con los materiales de ZnO se llevó a cabo empleando tres cantidades de catalizador (1.0, 1.5 y 2.0 g L<sup>-1</sup>). Durante el proceso de degradación se determinó la variación de la concentración de metil y propil parabeno mediante el sistema de cromatografía multijeringa en línea acoplado con el reactor fotocatalítico y el sistema de recirculación. Los resultados de degradación fotocatalítica mostraron que el metil y propil parabeno en mezcla son compuestos resistentes a este proceso; el catalizador ZnO comercial (2.0 g L<sup>-1</sup>) mostró mayor actividad en la degradación de la mezcla de parabenos alcanzando porcentajes de degradación de 53.9 y 58.2% para metil y propil parabeno, respectivamente. El porcentaje de mineralización alcanzado fue del 33%.

**Palabras clave:** parabenos, fotocátalisis heterogénea, ZnO.

### 1. Introducción

El metil y el propil parabeno son conservadores ampliamente utilizados en la industria cosmética, alimentaria y/o farmacéutica. Los parabenos (**Figura 1**), clasificados dentro del grupo de contaminantes emergentes, son compuestos bioacumulables encontrados en agua residual tratada mediante procesos biológicos en concentraciones aproximadas de 0.4 mg L<sup>-1</sup>. Estos compuestos persistentes causan efectos negativos sobre la salud humana como dermatitis, inflamación y cáncer de mama [1].



**Figura 1.** Estructura química de (a) metil parabeno y (b) propil parabeno.

Actualmente, los procesos biológicos no son eficientes en la degradación de estas sustancias ya que se han reportado porcentajes de remoción inferiores al 10% [2], por lo cual, es de interés la evaluación de procesos más eficaces para el tratamiento del agua, entre los que se encuentran la fotocátalisis heterogénea que es un Proceso Avanzado de Oxidación (PAO). La fotocátalisis heterogénea se basa en el uso de un material semiconductor, al cual se le hace incidir radiación de igual

o mayor energía a su banda prohibida (Eg). Entre los materiales semiconductores más ampliamente evaluados en procesos de degradación de contaminantes orgánicos se encuentran el TiO<sub>2</sub> y el ZnO. La luz activa el catalizador y en la superficie de éste se generan pares electrón-hueco, con los huecos se oxida el agua del medio produciendo radicales libres •OH, especies altamente oxidantes (2.80 V). Cuando se genera una concentración suficiente del radical libre hidroxilo, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos pueden llegar hasta mineralización completa del contaminante [3]. Uno de los catalizadores más estudiados para la degradación de parabenos ha sido el TiO<sub>2</sub> Degussa P25 [4-6]. Estos estudios reportan la degradación de butilparabeno [4, 6] y propilparabeno [5] de manera individual empleando cantidades de catalizador altas (hasta 2.5 g L<sup>-1</sup>) obteniendo porcentajes de degradación menores del 88% y de mineralización ≤ 40%.

El objetivo de este estudio fue evaluar la actividad fotocatalítica de ZnO comercial, y sintetizado por los métodos sol-gel y precipitación controlada asistida por microondas como semiconductores alternos al TiO<sub>2</sub> en la degradación de la mezcla de metil y propil parabeno en solución acuosa bajo radiación UV. Para llevar a cabo la monitorización en tiempo real de la concentración de metil y propil parabeno durante el proceso de degradación fotocatalítica se empleó un sistema de inyección en flujo multijeringa (MSFIA) acoplado a un sistema de separación cromatográfica con detección UV; el sistema cuenta además con un reactor con sistema de recirculación en línea.

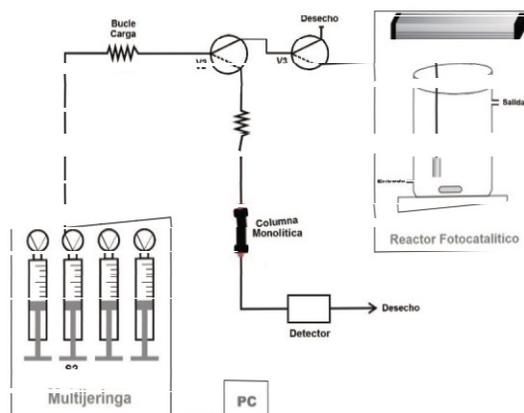
## 2. Parte experimental

**2.1. Materiales y reactivos.** Los reactivos metil parabeno  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})$  y propil parabeno  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})$  fueron Sigma-Aldrich. Las disoluciones stock de los diferentes compuestos fueron preparadas a una concentración de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Los estándares requeridos de trabajo se prepararon a partir de la disolución stock empleando agua grado milliQ ( $18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). El metanol fue grado HPLC J. T. Baker y el ZnO comercial (99.6% pureza) fue de J. T. Baker.

Los materiales fueron preparados por los métodos sol-gel y precipitación controlada asistida por microondas. Para la síntesis de ZnO por el método sol-gel se utilizó como precursor acetato de zinc dihidratado, la síntesis se llevó a cabo a pH 8.5 [7]. Una vez ajustado el pH, el sistema se mantuvo en agitación durante 1 h hasta la formación del gel el cual se dejó envejecer por 24 h. El gel obtenido se filtró y se secó en estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para la síntesis de ZnO por el método de precipitación controlada, 4.46 g de nitrato de zinc se disolvieron en 30 mL de agua destilada. A continuación, se añadieron 3.6 g de urea y se dejó agitando hasta la completa disolución del agente precipitante. La disolución obtenida se transfirió a un vaso de teflón para horno de microondas y se calentó a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se mantuvo durante 30 min. Una vez transcurrido ese tiempo, el sólido blanco obtenido se filtró y se lavó con agua destilada y metanol. A continuación el sólido se secó en estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  posteriormente se calcinó a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por DRX en un difractómetro Siemens D500 en un intervalo de  $5^\circ$  a  $90^\circ$   $2\theta$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$ , por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa haciendo uso de un espectrómetro Thermo Fisher Scientific, Evolution 300, y por SEM-EDAX que se llevó a cabo en un microscopio JEOL JSM6510-LV. El análisis textural se realizó a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno registrada en un equipo Quantachrome, Autosorb-1, modelo AS-1C2. Se utilizó el método BET para calcular el área superficial y BJH para el análisis de la porosidad.

**2.2. Condiciones experimentales.** El sistema de cromatografía multijeringa (**Figura 2**) para la separación y monitorización de la degradación fotocatalítica consistió en un módulo multijeringa (MSFIA, Multi-Burette 4S, CRISON), en donde se utilizó una jeringa: S2 (5000  $\mu\text{L}$  #1005 GASTIGHT, Hamilton, Suiza), que contenía la fase móvil (acetnitrilo/ácido acético 2.0% (15:85, v/v, ACN/HOAc), tres válvulas solenoides de tres vías (V1, V2 y V3) (MTV-3-1/4UKHG, Takasago Electronic, Inc.). Para la separación cromatográfica se utilizó una columna C18 (Onyx™ Monolithic, 5 x 4.6 mm i.d). La operación del sistema MSFIA consistió en la toma de la muestra (S2, V2 y V3) y almacenamiento en el bucle de carga, posteriormente la muestra fue transportada por la fase móvil hacia la columna cromatográfica (monolítica C18) donde los analitos fueron separados y llevados a la celda de flujo (QS 1.000) para su detección a una longitud de onda de 255 nm utilizando una fuente de luz UV (Modelo DT 1000 CE, Analytical Instrumen Systems, Inc.) y un espectrofotómetro CCD (Charge Coupled Device, Modelo

USB 2000, Ocean Optics). El sistema cromatografía multijeringa se acopló con un reactor fotocatalítico con un filtro (acero inoxidable para HPLC, 1-5  $\mu\text{m}$ ) a través de la válvula solenoide V2 (**Figura 2**) para la toma directa de muestra en el interior del reactor. El reactor fotocatalítico consistió en un reactor de vidrio pyrex con capacidad de 200 mL, en el cual se colocó la disolución de la mezcla de parabenos (preparada en agua grado milliQ) con el catalizador. La disolución se mantuvo en agitación durante la degradación empleando una bomba peristáltica (323S/D Peristaltic Pump, Watson Marlow). Se utilizó una lámpara fluorescente Delta OHM que tiene una intensidad de  $9.928 \text{ W m}^{-2}$  y una longitud de onda ( $\lambda$ ) de emisión de 367 nm, como fuente de radiación UV. Los catalizadores evaluados fueron ZnO comercial y sintetizados por sol-gel y precipitación controlada asistida por microondas. El control del sistema se realizó con el software Autoanalysis Station v5.0 (Sciware Inc., España).



**Figura 2.** Esquema del sistema de cromatografía multijeringa acoplado con el reactor fotocatalítico.

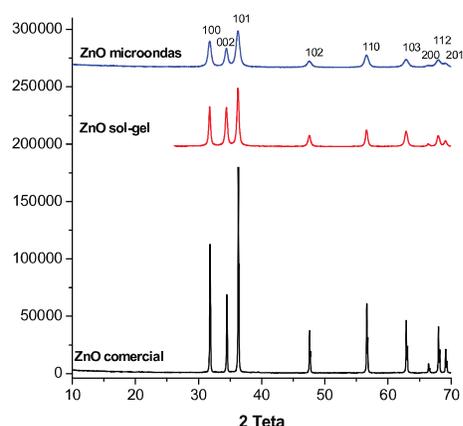
**2.3. Experimentos de fotocatalisis.** El catalizador se añadió a un reactor de vidrio que contenía una disolución acuosa a pH 7 de la mezcla de metil y propil parabeno  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . El pH de la disolución se ajustó al valor deseado utilizando  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se realizó un diseño de experimentos tipo factorial  $3^2$  para conocer el efecto de la cantidad de catalizador ( $1.0$  (-1),  $1.5$  (0) y  $2.0 \text{ g L}^{-1}$  (+1)) empleando como catalizador ZnO comercial (0), y ZnO sintetizados por los métodos sol-gel (-1) y precipitación controlada asistida por microondas (+1). El número total de experimentos fue 11 y el punto central ( $1.5 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador empleando ZnO comercial) se realizó por triplicado para evaluar la reproducibilidad de los experimentos. La mezcla se mantuvo en oscuridad bajo agitación durante 30 min para establecer el equilibrio de adsorción-desorción del catalizador, posteriormente se irradió la disolución (lámpara UV, 367 nm). El proceso de degradación se siguió en línea mediante un sistema del tipo cromatografía multijeringa con detector UV acoplado con un reactor fotocatalítico con sistema de recirculación.

La separación cromatográfica de la mezcla de metil y propil parabenos se llevó a cabo en una columna C18 empleando como fase móvil ACN:HOAc 2.0% (15:85 v/v), a un caudal de 1 mL min<sup>-1</sup> y un volumen de inyección de 0.5 mL; y la detección fue a  $\lambda = 255$  nm. La curva de calibración se construyó en el rango de 0.2 a 10 mg L<sup>-1</sup> y el límite de detección (LOD), calculado como 3 veces la desviación estándar de los blancos reactivos sobre la pendiente de la curva de calibración fue de 0.060 y 0.063 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

En las condiciones establecidas del proceso se realizaron pruebas control de fotólisis (luz UV) y adsorción (catalizador). Además en las mejores condiciones de degradación se determinó el contenido de Carbón Orgánico Total (COT) antes y después del proceso (TOC analyser TOC-V CSH, Shimadzu).

### 3. Resultados y discusión

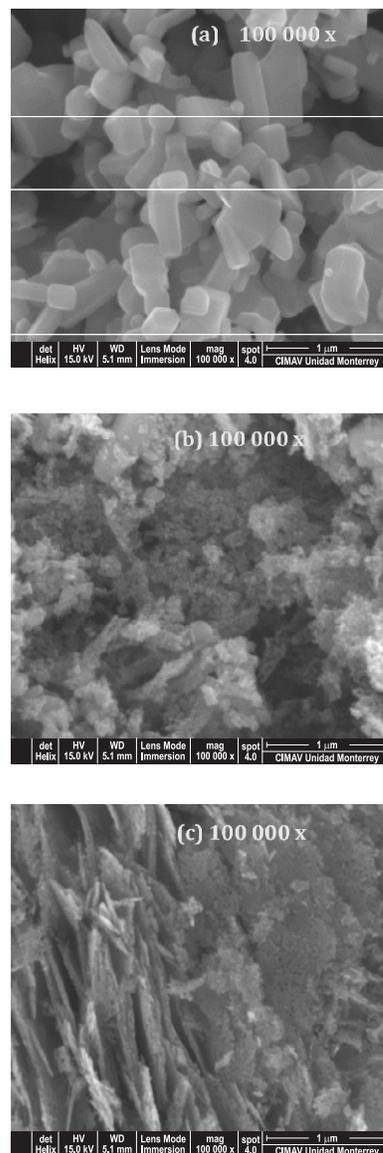
**3.1. Caracterización de los catalizadores.** Los resultados del análisis por DRX (**Figura 3**) indican que el material comercial y las muestras sintetizadas tratadas térmicamente a 350 °C presentan el patrón de difracción característico de la fase cristalina hexagonal cíntrica (JCPDS, No. 36-1451). Se pueden observar las reflexiones correspondientes a los planos paralelos en las direcciones (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201). Los tamaños de cristal obtenidos para estos materiales fueron 14.7, 27.7 y 67.3 nm para los materiales de ZnO por precipitación controlada, sol-gel y comercial, respectivamente. Estos materiales presentan estructura nanométrica mostrando un menor tamaño de cristal el ZnO preparado por precipitación controlada.



**Figura 3.** Difractogramas del ZnO comercial, y sintetizado por los métodos sol-gel y precipitación controlada asistida por microondas.

La **Figura 4** muestra las micrografías SEM del (a) ZnO comercial, y sintetizado por el (b) método sol-gel y por (c) precipitación controlada asistida con microondas. Para el catalizador de ZnO comercial (**Figura 4 (a)**) se observan estructuras en forma de barras hexagonales típicas de la cíntrica que forman aglomerados irregulares de aproximadamente 0.25  $\mu$ m, mientras que en la **Figura 4 (b)** se puede observar la superficie porosa del ZnO

sintetizado por el método sol-gel con estructura en forma de barras hexagonales y tamaño aproximado 30–40 nm. En cuanto al ZnO preparado por precipitación controlada asistido por microondas se presentaron aglomerados con morfología laminar (**Figura 4 (c)**).

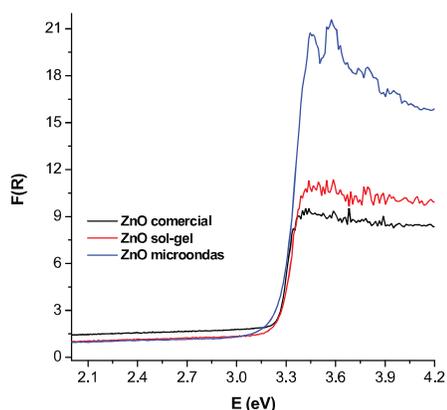


**Figura 4.** Imágenes SEM del (a) ZnO comercial, (b) sintetizado por el método sol-gel y por (c) precipitación controlada asistida por microondas a las ampliificaciones que se indican en las micrografías.

En la **Figura 5** se muestran los espectros de reflectancia UV-Vis obtenidos de cada una de las muestras. El valor de  $E_g$  fue calculado con la función de Kubelka–Munk (ecuación 1) [8]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

Donde  $R$  es reflectancia, y  $F(R)$  es proporcional al coeficiente de extinción ( $\alpha$ ). La función de Kubelka-Munk modificada puede ser obtenida al multiplicar la  $F(R)$  por  $h\nu$  usando el coeficiente correspondiente ( $n$ ) asociado con la transición electrónica como sigue:  $(F(R) \cdot h\nu)^n$ . Para ZnO,  $n = 1/2$  por que se presenta una transición directa. Posteriormente se extrapoló a una línea recta hacia el eje de las abscisas, en la región más pronunciada del espectro. El punto de intersección de la línea recta con el eje de las abscisas corresponde al valor de la  $E_g$  del semiconductor.



**Figura 5.** Espectro UV-Vis del ZnO comercial, y sintetizado por el método sol-gel y precipitación controlada asistida por microondas.

En la **Tabla 1** se indica el valor de la energía de banda prohibida y la longitud de onda correspondiente a dicha energía.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas del ZnO comercial, y sintetizado por el método sol-gel y por precipitación controlada asistida por microondas.

ZnO	Tamaño cristalito (nm)	$E_g$ (eV)	Longitud de onda (nm)	Área superficial ( $m^2 g^{-1}$ )
Comercial	67.3	3.25	382	3.2
Sol-gel	27.7	3.25	382	5.3
Precipitación controlada	14.7	3.22	385	30.6

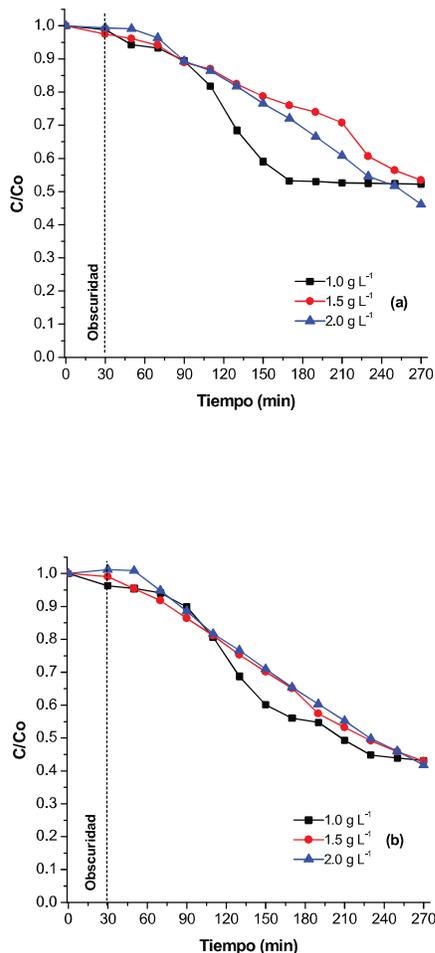
No se observa diferencia en la banda de energía prohibida de los catalizadores por lo que estos materiales presentan la capacidad de activarse con radiación UV.

En cuanto a las características texturales de los óxidos preparados, en la **Tabla 1** se muestran los valores de área superficial determinados para cada uno de ellos. Como se puede observar, el área superficial del ZnO microondas es casi 10 veces mayor que la del ZnO comercial y 5 veces mayor que la del ZnO sintetizado por el método sol-gel, lo que podría suponer una mayor actividad del ZnO microondas para degradar compuestos orgánicos, ya que

generalmente, a mayor área superficial, mayor capacidad de adsorción de contaminantes. Sin embargo, hay que tener en cuenta que las propiedades fotocatalíticas de un material dependen también de otros factores tales como: estructura electrónica, distribución de tamaño de partícula, forma de las partículas, porosidad interna, entre otros.

**3.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica del ZnO.** La degradación fotocatalítica de la mezcla de metil y propil parabeno bajo radiación UV se llevó a cabo para los tres catalizadores de ZnO a pH 7 evaluando tres cantidades de catalizador ( $1.0, 1.5$  y  $2.0 g L^{-1}$ ), de acuerdo al diseño de experimentos factorial  $3^2$ . Previo a iniciar el proceso de fotocatalisis, se dejó el ZnO en contacto con la disolución durante 30 min en obscuridad para establecer el equilibrio de adsorción-desorción del contaminante en la superficie del catalizador. El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a eliminar. Hay que tener en cuenta que dependiendo de la especie que se tenga en disolución acuosa, la fotorreacción se verá más favorecida a ciertos valores de pH. El ZnO tiene un punto isoeléctrico de  $9.0 \pm 0.3$  [9], de forma que cuando éste se encuentra en suspensión a  $pH \leq 9$  la superficie del catalizador está cargada positivamente por lo que se ve más favorecida la adsorción de especies aniónicas que se encuentren en la disolución a pH 7. Sin embargo, en el caso de metil y propil parabeno los valores de  $pK_a$  reportados son 8.2 y 8.3, respectivamente, por lo cual a pH 7 se encuentran sin carga. De acuerdo con lo anterior, teniendo en cuenta las propiedades superficiales del catalizador y las formas de los compuestos de estudio en disolución, a  $pH = 7$ , se esperaría una baja adsorción de los parabenos sobre la superficie del ZnO.

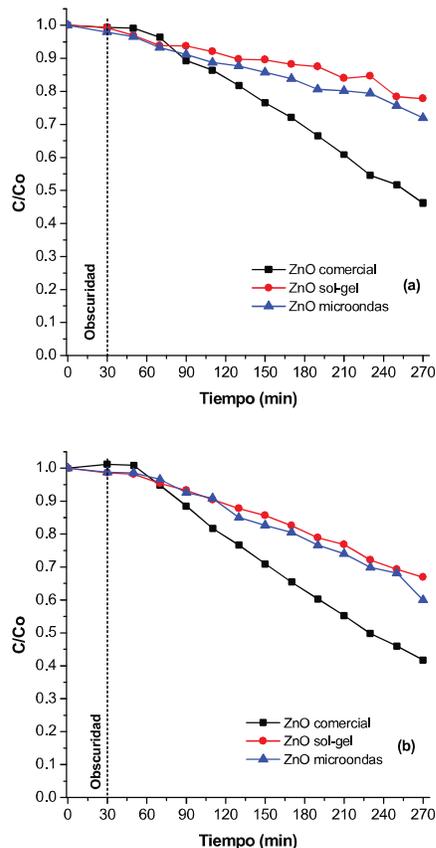
En la **Figura 6** se muestra el efecto de la cantidad de catalizador a pH 7 de la mezcla de metil y propil parabeno bajo radiación UV, empleando como catalizador el ZnO comercial.



**Figura 6.** Efecto de la cantidad de catalizador en la degradación fotocatalítica de la mezcla de (a) metil y (b) propil parabeno con ZnO comercial a pH 7.

Se puede observar, que ambos compuestos son resistentes al proceso fotocatalítico; el porcentaje de degradación para ambos contaminantes fue ligeramente mayor empleando  $2 \text{ g L}^{-1}$  del catalizador. Independientemente de la cantidad de catalizador, el porcentaje de degradación del propil parabeno (58.2%) resultó ser siempre mayor que el del metil parabeno (54.0%). Esta diferencia puede deberse a la estructura química del metil y propil parabeno, que facilita el ataque de los radicales hidroxilos en el caso del metil parabeno.

En la **Figura 7** se muestra la comparación de la actividad fotocatalítica de los distintos catalizadores de ZnO en la degradación de la mezcla de parabenos. El orden de actividad fotocatalítica en la degradación de metil y propil parabeno fue ZnO comercial > ZnO microondas  $\approx$  ZnO sol-gel.



**Figura 7.** Efecto del tipo de catalizador en la degradación de la mezcla de (a) metil y (b) propil parabeno a pH 7 empleando  $2 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador.

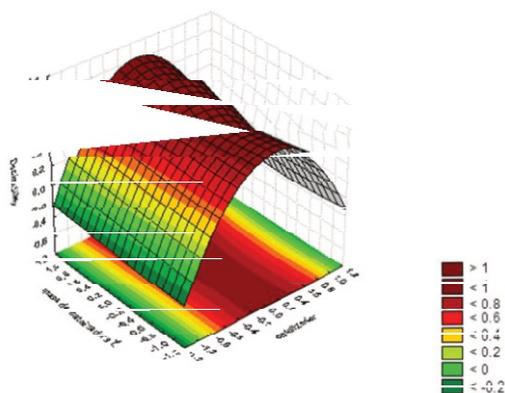
En la **Tabla 2** se muestran los porcentajes de degradación para los 11 experimentos que se realizaron de acuerdo al diseño de experimentos tipo factorial a los 270 min de reacción. Resaltado en negro, están los tres experimentos que se realizaron por triplicado, los cuales correspondieron al punto central (catalizador ZnO comercial y  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  de catalizador). De esta manera se pudo determinar la reproducibilidad en los experimentos fotocatalíticos durante el seguimiento en línea del proceso de degradación, obteniéndose una desviación estándar relativa (RSD) menor al 5% para ambos contaminantes (**Tabla 2**).

Como en el proceso de degradación fotocatalítico se evalúan al metil y propil parabeno en mezcla, se empleó la función de deseabilidad para encontrar las mejores condiciones de degradación compromiso para ambos. El tipo de catalizador ZnO comercial (punto central, 0) favorece la degradación para ambos contaminantes (la deseabilidad global fue mayor). En el caso del factor masa de catalizador, se observa que altas concentraciones favorecen de manera global el porcentaje de degradación de ambos compuestos.

**Tabla 2.** Porcentaje de degradación de metil y propil parabeno para los experimentos planteados en el diseño tipo factorial 3<sup>2</sup>.

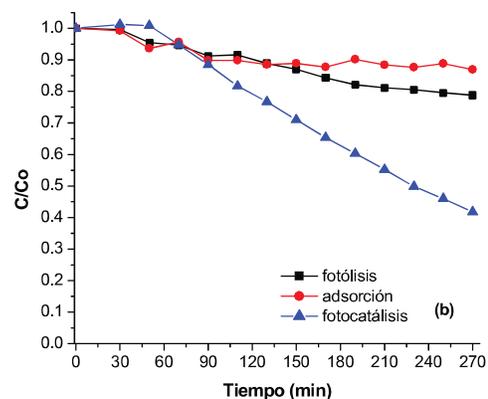
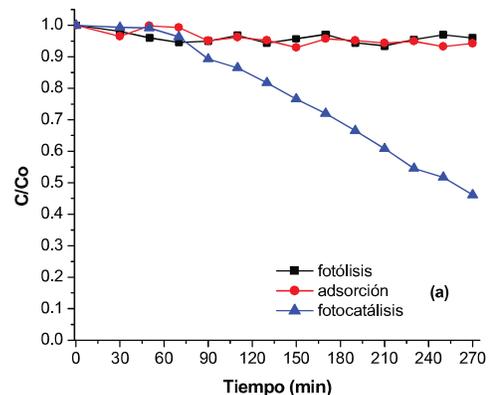
FACTORES		Degradación (%)	
Catalizador	Masa de catalizador (g L <sup>-1</sup> )	Metil parabeno	Propil parabeno
-1	-1	22.48	29.79
-1	0	26.00	31.25
-1	1	22.18	33.06
0	-1	47.78	56.87
0	0	46.59	57.01
0	1	53.85	58.23
1	-1	25.43	39.32
1	0	27.47	34.41
1	1	27.98	40.01
0	0	47.74	58.41
0	0	47.16	57.71

En la **Figura 8** se muestra el gráfico de superficie de respuesta para la función de deseabilidad donde se puede ver que las condiciones que favorecen la degradación de la mezcla de metil y propil parabeno corresponden al uso de ZnO comercial con 2 g L<sup>-1</sup> de catalizador.

**Figura 8.** Gráfico de superficie de respuesta para la degradación de metil y propil parabeno.

Por otra parte, se llevaron a cabo las pruebas control de adsorción y fotólisis **Figura 9** empleando las condiciones óptimas en el diseño de experimentos (pH 7, 2.0 g L<sup>-1</sup> de ZnO comercial). La disminución de la concentración de metil y propil parabeno con luz en ausencia de ZnO comercial fue del 0.04 y 0.21%, mientras que en presencia del catalizador ZnO comercial sin radiación (UV) fue de 0.05 y 0.13%, para metil y propil parabeno, respectivamente. En cambio, la radiación (UV) en presencia del ZnO comercial como ya se mencionó produjo 54.0% de degradación para metil parabeno y 58.2% para propil parabeno durante cuatro horas y media de reacción. Este resultado claramente muestra que la energía de la radiación UV es fundamental para llevar a cabo la activación del catalizador y mejorar la eficiencia de la degradación de metil y propil parabeno por oxidación con los radicales hidroxilo generados durante el proceso fotocatalítico. El porcentaje de mineralización alcanzado para la mezcla de parabenos durante el proceso

fotocatalítico (medición del TOC inicial y final del proceso bajo las mejores condiciones de reacción) fue de 33%.

**Figura 9.** Influencia de la fotólisis, adsorción y fotocatalísis en la degradación de (a) metil y (b) propil parabeno. Concentración inicial de parabenos: 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 7 y 1.5 g L<sup>-1</sup> de ZnO para adsorción y fotocatalísis.

#### 4. Conclusiones

La caracterización de los materiales indica que los métodos de síntesis sol-gel y precipitación controlada permitieron obtener materiales nanométricos 20-50 nm con área superficial menor a la del ZnO comercial. Sin embargo, la actividad fotocatalítica depende de otros factores como estructura electrónica, tipo y número de sitios activos del material, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma de las partículas y porosidad interna.

El mayor porcentaje de degradación de metil y propil parabeno bajo radiación UV a pH 7 se obtuvo con el catalizador ZnO comercial empleando 2.0 g L<sup>-1</sup> alcanzando valores de 54.0 y 58.2 %, respectivamente, mientras que el porcentaje de mineralización de la mezcla fue de 33%.

Estos resultados muestran que la fotocatalísis heterogénea empleando ZnO como catalizador resultó una buena

opción para la degradación de metil y propil parabeno, alcanzándose porcentajes de degradación comparables a los reportados en la literatura para parabenos de manera individual empleando TiO<sub>2</sub>. A pesar de que no se obtiene la degradación completa, el porcentaje de mineralización alcanzado fue del 33%, que es superior a los resultados obtenidos por procesos biológicos en un menor tiempo. Hay que tener en cuenta además que los parabenos no se suelen encontrar de forma individual sino mezclados en las aguas residuales ya que suelen usarse combinados para potencializar su efecto como conservadores.

## 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (FEDER) y al Gobierno Español (Proyecto CTQ2013-47461-R), así como a CONACYT (CB 181057 y CB 177990) por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

## 6. Referencias

1. Błędzka D.; Gromadzińska J.; Wąsowicz W. *Environ. Int.* **2014**, 67, 27–42.
2. The parabens and individual wastewater treatment system: What about the role of soil in purifying the treated wastewater? Behzad Nasri; Laboratoire Eau Environment et Systèmes Urbains. [http://leesu.univ-parisest.fr/IMG/pdf/Biblio\\_parabens\\_Cannes.pdf](http://leesu.univ-parisest.fr/IMG/pdf/Biblio_parabens_Cannes.pdf) (accesado el 21 de abril de 2014).
3. Ibadon A. O.; Fitzpatrick P. *Catal.* **2013**, 3, 189-218.
4. Atheba P.; Drogui P.; Seyhi B.; Didier R. *Water Sci. Technol.* **2013**, 10, 2141 – 2147.
5. Fang H.; Gao Y.; Li G.; An J.; Wong P-K.; Fu H.; Yao S., Nie X., An T. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 2704–2712.
6. Chuang L.; Hsiang C.; Chuang M.; Wang M. *Adv. Mat. Res.* **2012**, 488, 159 – 163.
7. Maya-Treviño M.L.; Guzmán-Mar J.L.; Hinojosa-Reyes L.; Ramos-Delgado N.A.; Maldonado ; Hernández-Ramírez A. *Ceram. Int.* **2014**, 40, 8701-8708.
8. López R.; Gómez R. J. *Sol-Gel Sci. Techn.* **2011**, 61, 1-7.
9. Delgado-Balderas R.; Hinojosa-Reyes L.; Guzmán-Mar J.L.; Garza-González M.T.; López-Chuken U.J.; Hernández-Ramírez A. *Environ. Technol.*, **2012**, 33, 2673-2680.