



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA

PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS
AMBIENTALES

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

**OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA AVANZADA PARA LA
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES DERIVADOS DE
BENZOTIAZOL OBTENIDOS A PARTIR DE FOTÓLISIS A
CONDICIONES AMBIENTALES CONTROLADAS**

PRESENTA:

IRIS ALESSANDRA ALANIS LEAL

DIRECTOR DE TESIS:

ISRAEL RODRÍGUEZ TORRES

ASESORES:

ROGELIO FLORES RAMÍREZ

RAÚL OCAMPO PÉREZ

14 de agosto de 2019

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

PROYECTO REALIZADO EN:

El Laboratorio de Salud Total del Centro de Investigación Aplicada en Ambiente y Salud (CIAAS) de la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT); así como en el laboratorio de Hidrometalurgia-Electrometalurgia del Instituto de Metalurgia.

SE AGRADECE A:

La Dr. Nubia V. Arteaga Larios y a Flor Y. Tovar Vázquez por su apoyo en el manejo de equipos y por el tiempo brindado en el laboratorio de Hidrometalurgia-Electrometalurgia; así como a Lorena Díaz de León, Areli Zuki Orozco y Maribel Rodríguez Aguilar por su apoyo y seguimiento en el uso de equipo cromatográfico; además del Dr. Raúl Ocampo por su apoyo en el análisis de muestras.

AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-TESIS

Becario No. 626164

**LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO ATRAVÉS DEL
PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE CALIDAD (PNPC)**

Agradecimientos

Hace cuatro años concluí una de las etapas más importantes de mi vida, la licenciatura, la cual me dejó grandes enseñanzas y la meta de ser investigadora algún día. Hace dos años decidí retomar la investigación e iniciar una maestría. Hoy me doy cuenta de que fue una de las mejores decisiones que pude haber tomado; ya que cambió mucho mi perspectiva y me ayudó a saber que hay un camino para mí como en el ámbito científico y qué, a pesar de sufrirle en ocasiones, esto es algo que me apasiona. Una vez dicho esto quiero destacar que esta experiencia no habría resultado beneficiosa si no hubiera encontrado en mi camino a muchas personas que me apoyaron y estuvieron conmigo.

Gracias Dr. Israel Rodríguez por su gran apoyo, por todos los conocimientos brindados, por facilitarme enormemente el trabajo en el laboratorio y dedicar tantas horas a este proyecto. Tuve mucha suerte al elegirlo como mi asesor ya que me permitió crecer profesionalmente, trabajar de manera independiente y tomar decisiones sobre este proyecto; todo esto me permitió adquirir habilidades para la investigación y concluir este proyecto a tiempo.

Gracias Dr. Nubia Arteaga por su disponibilidad y apoyo en el laboratorio, extrañaré esos días cuando tratábamos de interpretar normas e implementar análisis en el laboratorio. Agradezco su confianza, para trabajar y capacitar a sus estudiantes, y toda la ayuda que me brindó.

Gracias a mis compañeros del laboratorio de Hidrometalurgia, en especial a Yuliana, Graciela, Alex, Magali, Paulino, Saúl e Ivonne, por todo su apoyo y paciencia, sé que en ocasiones me concentré demasiado en mi trabajo y no compartí mucho tiempo con ustedes, pero sé que son grandes personas, muy trabajadores y de cada uno me llevo recuerdos importantes. Gracias a Maribel, María, Lorena y Areli por su apoyo en el CIAAS, aprendí muchas cosas de ustedes y me llevo gratas experiencias.

Gracias Norma por tu amistad, por esas desveladas de trabajo, las películas, los viajes, tus palabras y apoyo durante estos dos años. Mil gracias a mi potosina y colombiana favoritas, Vane y Erika, por las pláticas interminables, las cenas, tardes de estudio, por su apoyo y ayuda.

Gracias a mi familia por apoyarme a cumplir mis metas y siempre estar ahí para mí a pesar de la distancia. Gracias Pedro por ser mi equilibrio, por escucharme y ayudarme, por siempre estar ahí y por todo tu amor.

Contenido

Resumen	1
Abstract.....	3
I. Introducción	5
II. Marco teórico.....	9
1. Contaminantes emergentes	9
2. Propiedades de los benzotiazoles	10
3. Usos y aplicaciones industriales de benzotiazoles	17
4. Estándares de descarga de efluentes de la industria del papel y pulpa.....	19
5. Estándares de descarga de efluentes de la industria del caucho	23
6. Benzotiazoles en sistemas acuáticos.....	26
III. Justificación del proyecto y objetivos	30
1. Hipótesis	31
2. Objetivo general	31
3. Objetivos específicos.....	31
IV. Procedimiento experimental.....	33
1. Estandarización y validación de un método para el análisis de 2-MBT, BT y HOBT por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)	33
2. Fotólisis a condiciones controladas del 2-MBT	34
3. Cuantificación de iones cloruro (Cl^-).....	36
4. Cuantificación de iones sulfato (SO_4^{2-}).....	37
5. Oxidación electroquímica de la solución resultante de fotólisis	38
6. Evaluación de la degradación y mineralización de los compuestos orgánicos	41
V. Resultados y discusión	43

1.	Estandarización y validación de un método para el análisis de 2-MBT, BT y HOBT por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)	43
2.	Fotólisis directa del 2-MBT.....	46
3.	Oxidación electroquímica avanzada a la solución resultante de fotólisis	61
VI.	Conclusiones.....	72
VII.	Perspectivas	74
VIII.	Anexos	77
1.	Validación del método cromatográfico para la determinación de benzotiazoles (2-MBT, BT y HOBT)	77
2.	Estandarización y validación de un método de análisis de 2-MBT mediante la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible.....	78
3.	Cálculos cinéticos de la fotólisis del 2-MBT.....	87
4.	Norma Mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001- Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.....	92
5.	Norma Mexicana NMX-AA-074-SCFI-2014 Medición de ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.....	95
6.	Determinación de potencial de lámpara UV, del reactor usado para fotólisis, por medio de actinometría.....	97
7.	Cálculo de carbono orgánico teórico y estimaciones a partir de la determinación de benzotiazoles por HPLC	101
IX.	Referencias	104

Índice de figuras

Figura 1. Estructura general y principales grupos R de los derivados de benzotiazol.	11
Figura 2. Equilibrios ácido-base del 2-MBT. El equilibrio A presenta a un valor de pKa de 1.26 y el equilibrio B de 7.46. Elaboración propia con información de ChemAxon Ltd. (2018).	13
Figura 3 Diagrama de especiación del 2-MBT. Elaboración propia.	13
Figura 4. Diagrama de capacidad amortiguadora para el 2-MBT. Elaboración propia.....	14
Figura 5. Equilibrio ácido-base del BT. El equilibrio presenta a un valor de pKa de 2.28. Elaboración propia con información de ChemAxon Ltd. (2018).	14
Figura 6. Diagrama de especiación del BT. Elaboración propia.	15
Figura 7. Equilibrio ácido-base del HOBT. El equilibrio 7.A presenta a un valor de pKa de 0.03 y el equilibrio 7.B un valor de 4.44. Elaboración propia con información de ChemAxon Ltd. (2018).	15
Figura 8 Diagrama de especiación del HOBT. Elaboración propia.	16
Figura 9. Tratamientos de aguas residuales aplicados para parámetros de interés en la industria del papel. Elaboración propia con información de (Pokhrel & Viraraghavan, 2004).	20
Figura 10. Mecanismo de fotólisis del 2-MBT en presencia de luz UV. Adaptado de Counts (1971).	26
Figura 11. Mecanismo de fotólisis del 2-mercaptobenzotiazol en presencia de luz UV. Adaptado de Abderrahmane, et al. (2004).	27
Figura 12. Reactor utilizado para los experimentos de fotólisis del 2-MBT.....	34
Figura 13. Montaje del sistema para los experimentos de fotólisis. 1) Reactor UV; 2) Potenciómetro; 3) Parrilla de agitación magnética; 4) Bomba peristáltica; 5) Regulador de velocidad para la bomba peristáltica; 6) Espectrofotómetro UV-Vis; 7) Reservorio.....	35
Figura 14. Conformación del mini reactor electroquímico. A) Ánodo dimensionalmente estable de Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ con separador de teflón; B) Cátodo de acero inoxidable 316; C) Promotor de turbulencia; D) Separador de etilvinilacetato (foamy).	39
Figura 15. Diseño de reactor utilizado para oxidación anódica.	39
Figura 16. Sistema de oxidación electroquímica. 1) Electrodo de referencia; 2) Regulador de velocidad; 3) Mini-reactor electroquímico 4) Cronómetro; 5) Bomba peristáltica; 6)	

Reservorio; 7) Parrilla de agitación magnética; 8) Potenciómetro ; 9) Conductímetro; 10) Multímetro digital; 11) Potenciostato/galvanostato.	41
Figura 17. Cromatograma para una concentración de benzotiazoles de 4 mg L ⁻¹ . Señales asignadas: (1) 2-MBT, (2) HOBT, (3) BT.	43
Figura 18. Curva de calibración para la determinación cromatográfica del 2-MBT. Intervalo de concentración de trabajo: 1-10 mg L ⁻¹ . Detección: $\lambda= 325$ nm.	44
Figura 19. Curva de calibración para la determinación cromatográfica del HOBT. Intervalo de concentración de trabajo: 1–10 mg L ⁻¹ . Detección: $\lambda= 254$ nm.	45
Figura 20. Curva de calibración para la determinación cromatográfica del BT. Intervalo de concentración de trabajo: 1–10 mg L ⁻¹ . Detección: $\lambda= 254$ nm.	45
Figura 21. Fotólisis de 50 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 4.0, $Q= 7$ mL min ⁻¹ , $T= 25$ °C, $t_{\text{fotólisis}}= 280$ min.	47
Figura 22. Fotólisis de 50 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 4.0, $Q= 30$ mL min ⁻¹ , $T= 25$ °C, $t_{\text{fotólisis}}= 280$ min.	47
Figura 23. Fotólisis de 50 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 4.0, $Q= 56$ mL min ⁻¹ , $T= 25$ °C, $t_{\text{fotólisis}}= 280$ min.	48
Figura 24. Fotólisis de 50 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 5.5, $Q= 56$ mL min ⁻¹ y $T= 25$ °C, $t_{\text{fotólisis}}= 150$ min.	49
Figura 25. Fotólisis de 50 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56$ mL min ⁻¹ y $T= 25$ °C, $t_{\text{fotólisis}}= 150$ min.	50
Figura 26. Gráfico de $C_{\text{MBT}}/C_{\text{MBT0}}$ con respecto al tiempo para los experimentos de fotólisis a distinta Q	51
Figura 27. Gráfico de $C_{\text{MBT}}/C_{\text{MBT0}}$ con respecto al tiempo para los experimentos de fotólisis a distinto pH.	51
Figura 28. Fotólisis de 50 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56$ mL min ⁻¹ y $T= 10$ °C.	52
Figura 29. Fotólisis de 50 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56$ mL min ⁻¹ y $T= 40$ °C.	53
Figura 30. Fotólisis de 25 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56$ mL min ⁻¹ y $T= 25$ °C.	53
Figura 31. Fotólisis de 100 mg L ⁻¹ de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56$ mL min ⁻¹ y $T= 25$ °C.	54
Figura 32 Gráfico de $C_{\text{MBT}}/C_{\text{MBT0}}$ con respecto al tiempo para los experimentos de fotólisis a distinta temperatura.	55

Figura 33 Gráfico de C_{MBT}/C_{MBT0} con respecto al tiempo para los experimentos de fotólisis a distinta concentración inicial de 2-MBT.	56
Figura 34. Cromatogramas de las fotólisis a condiciones finales de trabajo, señal obtenida a 254 nm. Dónde: (C1, C2) Compuestos desconocidos.....	60
Figura 35. Cromatograma de una muestra de acetona en agua, señal obtenida a 254 nm. Dónde: (A) acetona.....	61
Figura 36 Voltamperograma de barrido lineal, para la solución posterior a fotólisis, a distintas velocidades de flujo. Dónde: (●) Potencial donde ocurre la evolución de oxígeno, (▲) Potencial límite antes del proceso anódico de evolución de oxígeno.....	62
Figura 37 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA3. Condiciones iniciales: pH= 4.14, T= 24.7°C, $\kappa= 8.0 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 1.89 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.73 \text{ V/ESS}$, $Q= 5.8 \text{ mL min}^{-1}$	64
Figura 38 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA7. Condiciones iniciales: pH= 4.27, T= 23.4°C, $\kappa= 7.44 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 1.98 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.73 \text{ V/ESS}$, $Q= 4 \text{ mL min}^{-1}$	64
Figura 39 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA2. Condiciones iniciales: pH= 4.14, T= 24.8°C, $\kappa= 7.93 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 2.35 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q= 5.8 \text{ mL min}^{-1}$	65
Figura 40 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA4. Condiciones iniciales: pH= 4.1, T= 20.8°C, $\kappa= 7.8 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 2.14 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q= 13.68 \text{ mL min}^{-1}$	66
Figura 41 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA5. Condiciones iniciales: pH= 4.22, T= 22.1°C, $\kappa= 7.7 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 2.16 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q= 17.4 \text{ mL min}^{-1}$	67
Figura 42 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA6. Condiciones iniciales: pH= 4.14, T= 24.7 °C, $\kappa= 7.7 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 1.89 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q= 4.0 \text{ mL min}^{-1}$	67
Figura 43 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA8. Condiciones iniciales: pH= 4.52, T= 24.0 °C, $\kappa= 9.4 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 2.39 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q= 5.8 \text{ mL min}^{-1}$	68

Figura 44 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA9. Condiciones iniciales: pH= 4.22, T= 25.0 °C, κ = 9.3 mS cm ⁻¹ , E _{celda} = 2.39 V, t= 150 min, E _{aplicado} = 0.86 V/ESS, Q= 13.68 mL min ⁻¹	69
Figura 45 Espectro de absorbancia del 2-mercaptobenzotiazol (pH 4.0 y 7.0) , 2-hidroxibenzotiazol (pH 4.0) y benzotiazol (pH 4.0).....	81
Figura 46 Curva de calibración para el intervalo lineal del 2-MBT.....	82
Figura 47 Curva de calibración de estándares de baja concentración de 2-MBT.	83
Figura 48 Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del 2-MBT a pH 4.0. Intervalo de trabajo: 1-20 mg L ⁻¹ , λ = 320 nm.	84
Figura 49 Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del 2-MBT a pH 7.0. Intervalo de trabajo: 1-20 mg L ⁻¹ , λ = 314 nm.	85
Figura 50 Cinética de ajuste para una reacción de cero orden.	88
Figura 51 Cinética de ajuste para una reacción de primer orden.....	89
Figura 52 Cinética de ajuste para una reacción de segundo orden.....	90
Figura 53 Gráfico de Arrhenius para la fotólisis del 2-MBT (50 mg L ⁻¹) a pH 7.0 y Q= 56 mL min ⁻¹	91
Figura 54 Curva de calibración para la determinación de sulfatos en muestras de agua.	96
Figura 55 Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del complejo [Fe(fen) ₃] ²⁺ . Intervalo de trabajo: 1×10 ⁻⁵ –1×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , λ = 510 nm.	99

Índice de tablas

Tabla 1. Concentraciones promedio reportadas para derivados de benzotiazol en distintas matrices. Elaboración propia (ND: No detectado, NA: No analizado).	7
Tabla 2 Contaminantes emergentes: clasificación, ejemplos y concentraciones encontradas en efluentes de agua. Elaboración propia con información de Barceló & Petrovic (2008). 10	
Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del 2-MBT y sus derivados. Elaboración propia. Dónde: NA=No aplica.	12
Tabla 4. Biocidas utilizados en la industria del papel. Adaptado de Ginebreda, et al. (2011).	17
Tabla 5. Aceleradores empleados en la vulcanización del caucho. Elaboración propia con información de Ebewele (2000).	18
Tabla 6. Contaminantes orgánicos y sus límites permisibles para la industria del papel y la pulpa. Adaptado de Federal Government of the United States (2018).....	21
Tabla 7. Límites máximos permisibles para descargas de aguas residuales provenientes de la industrial de celulosa y papel. Adaptado de Varios (1993).	21
Tabla 8. Contaminantes orgánicos y sus límites permisibles para la industria del caucho. Adaptado de (Federal Government of the United States, 2018).....	24
Tabla 9. Límites máximos permisibles para descargas de aguas residuales provenientes de la industrial del hule. Adaptado de (Varios, 1993).	24
Tabla 10. Parámetros evaluados para la determinación del método cromatográfico.	33
Tabla 11. Parámetros y niveles evaluados durante la fotólisis.	36
Tabla 12. Parámetros y resultados obtenidos de los experimentos de fotólisis.....	46
Tabla 13. Parámetros y resultados obtenidos de los experimentos de fotólisis variando temperatura y concentración.....	54
Tabla 14. Cálculos cinéticos de los experimentos de fotólisis.	57
Tabla 15 Cálculos cinéticos de los experimentos de fotólisis de 2-MBT con ajuste a un modelo cinético de orden cero.....	58
Tabla 16 Análisis de iones cloruro y sulfato en muestras posterior al experimento de fotólisis.	59
Tabla 17 Pruebas de oxidación electroquímica.	63
Tabla 18 Porcentajes de degradación de los experimentos de oxidación anódica.	66

Tabla 19 Porcentajes finales de degradación y mineralización.....	69
Tabla 20 Concentración inicial y final de iones cloruro y sulfato durante los experimentos de oxidación anódica.	71
Tabla 21 Preparación de estándares y disoluciones utilizados en la determinación de BTs.	77
Tabla 22 Cálculos para la precisión: repetibilidad y reproducibilidad.....	78
Tabla 23 Preparación soluciones amortiguadoras.	79
Tabla 24 Parámetros y procedimiento de validación	79
Tabla 25 Cálculos para la precisión: repetibilidad y reproducibilidad.....	84
Tabla 26 Cálculos para la precisión: repetibilidad y reproducibilidad.....	86
Tabla 27 Resultados obtenidos a partir de la ecuación de Arrhenius para la fotólisis del 2-MBT.	91
Tabla 28 Resultados de la validación del método de cloruros.	93
Tabla 29 Resultados de la validación del método de sulfatos.	96
Tabla 30 Cálculos para la precisión: repetibilidad y reproducibilidad.....	99
Tabla 31 Resultados obtenidos para el valor de intensidad de radiación del reactor UV, en einstein s^{-1} , utilizado en las pruebas de fotólisis.	100
Tabla 32 Estimación de la concentración de acetona a partir de las áreas de pico obtenidas por HPLC.....	101
Tabla 33 Concentraciones iniciales y finales de 2-MBT, BT, HOBT y estimación de la acetona durante la oxidación electroquímica.....	102
Tabla 34 Cálculo del carbono orgánico teórico para las muestras iniciales de oxidación anódica y su comparación con el carbono orgánico real de las muestras.....	102
Tabla 35 Cálculo del carbono orgánico teórico para las muestras finales de oxidación anódica y su comparación con el carbono orgánico real de las muestras.....	103

Lista de abreviaturas

<i>TCMTB:</i> 2-(tiocianometiltio) benzotiazol	<i>CMIT:</i> 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona
<i>2-MBT:</i> 2-mercaptobenzotiazol	<i>MIT:</i> 2-metil-4-isotiazolin-3-ona
<i>BT:</i> benzotiazol	<i>MTBT:</i> 2-(metiltio)benzotiazol
<i>TSCA:</i> Ley de Control de Sustancias Tóxicas (por sus siglas en inglés)	<i>HOBT:</i> 2-hidroxibenzotiazol
<i>EPA:</i> Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de América (por sus siglas en inglés)	<i>DBO:</i> demanda biológica de oxígeno
<i>LD50:</i> Dosis letal aguda (por sus siglas en inglés)	<i>DQO:</i> demanda química de oxígeno
<i>PNEC:</i> Concentración prevista sin efecto	<i>COD:</i> carbono orgánico disuelto
<i>COFEPRIS:</i> Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios	<i>PAOE:</i> procesos avanzados de oxidación electroquímica
<i>QAC:</i> compuestos de amonio cuaternario	<i>BDD:</i> electrodo de diamante dopado con boro (por sus siglas en inglés)
<i>DBNPA:</i> 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida	<i>SHE:</i> electrodo estándar de hidrógeno
	<i>COT:</i> carbono orgánico total
	<i>HPLC:</i> Cromatografía de líquidos de alta resolución (por sus siglas en inglés)

Resumen

Actualmente, los tratamientos convencionales de agua no permiten eliminar un porcentaje elevado de contaminantes conocidos como emergentes, por lo que éstos son descargados total o parcialmente en aguas superficiales o subterráneas. Este tipo de contaminantes deben eliminarse antes de la descarga de un efluente para así prevenir la contaminación de los sistemas acuáticos, por lo que se requiere el desarrollo de procesos y tecnologías eficientes de tratamiento para este tipo de compuestos.

En el presente proyecto se evaluó un sistema de oxidación electroquímica avanzada con el fin de eliminar contaminantes emergentes derivados de benzotiazol, los cuales son utilizados en la industria del papel, y vulcanización del caucho. Primeramente, se realizó una fotólisis a condiciones ambientales controladas de una solución acuosa de 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT) conteniendo iones cloruro (Cl^-) y sulfato (SO_4^{2-}), donde se estudió el efecto del pH, la velocidad de flujo, la temperatura y la concentración sobre la fotólisis del 2-MBT, esto con el fin de obtener una disolución sintética que emule un efluente que haya estado en contacto con luz solar. Con el efluente de fotólisis se evaluó la oxidación electroquímica de los subproductos (HOBT y BT) y 2-MBT sin fotolizar, usando un ánodo dimensionalmente estable (DSA) de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ donde se observó el efecto de la velocidad de flujo y el potencial aplicado en la degradación y mineralización de los compuestos.

Los resultados de la fotólisis mostraron que además de la formación de HOBT y BT, se produce un compuesto insoluble, posiblemente el 2,2'-ditiobis(benzotiazol). El cambio en la velocidad de flujo mostró que conforme aumenta, el porcentaje de fotólisis se incrementa. Con respecto al pH, la señal de los experimentos a pH 4.0 y 5.5 difiere de la prueba a pH 7.0, siendo ésta última la de mejor conversión en menor tiempo lo que puede estar relacionado con la especie acuosa predominante de 2-MBT a pH neutro. Cuando se aumenta la temperatura, se presenta una disminución mayor de la señal del 2-MBT. La variación de la concentración inicial de 2-MBT mostró que la constante de velocidad no varía, manteniéndose en el mismo orden de magnitud, cuando se incrementa la concentración inicial. Al término de las fotólisis, las concentraciones tanto de SO_4^{2-} como de Cl^- disminuyen. Con base a los cálculos cinéticos se concluyó que la fotólisis del 2-MBT responde a un modelo cinético de orden cero. En general, logró fotolizar cerca de 96.9

% de 2-MBT logrando obtener una solución cuyas concentraciones promedio finales de benzotiazoles fueron de 1.57 mg L⁻¹ de 2-MBT, 2.69 mg L⁻¹ de HOBT y 11.93 mg L⁻¹ de BT.

La oxidación electroquímica fue estudiada a dos valores de potencial de electrodo (0.73 y 0.86 V/ESS), y distintas velocidades de flujo a 150 min de tratamiento. Para 0.73 V/ESS se encontró que para 5.8 mL min⁻¹ de velocidad de flujo, se logra la mejor eficiencia de tratamiento comparado con una velocidad de flujo de 4.0 mL min⁻¹. Durante las pruebas a 0.86 V/ESS se observó que al aumentar el potencial se incrementa el porcentaje de oxidación de los compuestos. Asimismo, cuando se incrementa la velocidad de flujo a 13.7 mL min⁻¹, la oxidación aumenta hasta llegar a un límite (17.4 mL min⁻¹) donde existe una limitante por transporte de masa lo que hace que el porcentaje de degradación disminuya nuevamente. Finalmente, al incrementar el tiempo de tratamiento a 210 min, pruebas a 0.86 V/ESS, se observó que la prueba a 13.7 mL min⁻¹ presentó un mayor porcentaje de degradación HOBT (20.7%) y BT (37.3%), mientras que la prueba a 5.8 mL min⁻¹ presentó el mayor porcentaje de mineralización (50.2%). Además, las pruebas de oxidación electroquímica mostraron una disminución en la concentración de iones cloruro y un aumento de la concentración de iones sulfato.

En conclusión, la fotólisis del 2-MBT en presencia de iones cloruro y sulfato conlleva la formación del HOBT, BT y un compuesto insoluble en agua. Estos subproductos pueden ser degradados mediante oxidación electroquímica avanzada logrando un porcentaje de degradación a 210 min de tratamiento de HOBT y BT de 20.6 y 37.3%, respectivamente, así como un porcentaje máximo de mineralización de 50.2 %. Lo anterior indica que los derivados de benzotiazol son compuestos cuya degradación requiere ser evaluada empleando otro tipo de electrodos, o combinando otras técnicas electroquímicas como electro-Fenton o foto electro-Fenton, las cuales mejoran la producción de radicales [•]OH *in situ* y posiblemente favorezcan la oxidación completa de los compuestos estudiados.

Palabras clave: Benzotiazoles, fotólisis, oxidación electroquímica avanzada, DSA, HPLC

Abstract

Nowadays, conventional water treatments do not allow a high removal percentage of emerging pollutants, so these are totally or partially discharged to the environment. These types of pollutants must be eliminated before that the effluent is discharged to prevent pollution of aquatic systems, so the development of efficient treatment technologies is required for these types of compounds.

In this project, an electrochemical advanced oxidation system was evaluated to eliminate benzothiazole derived emerging pollutants, which are used in both paper and rubber vulcanization industry. Firstly, the photolysis of an aqueous solution of 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) containing chloride ions (Cl^-) and sulfate ions (SO_4^{2-}) was carried out at controlled environmental conditions; the effect of pH, flow rate, temperature and concentration over the photolysis of 2-MBT was studied to get a synthetic solution that emulates an effluent that has been in contact with sunlight. The electrochemical oxidation of the byproducts from photolyzed solution [hydroxibenzothiazole (HOBT) and benzothiazole (BT), and residual 2-MBT] was performed using a dimensionally stable anode (DSA) of $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Effect of flow rate and applied potential in the degradation and mineralization of the compounds was studied.

Photolysis results showed that besides the formation of HOBT and BT, an insoluble compound was formed, perhaps 2,2'-dithiobis(benzothiazole). Modification in flow rate showed that as it increases, photolysis percentage rises. Regarding the pH, the signal a pH 4.0 and pH 5.5 differ from the test a pH 7.0, being the latter the best conversion in less time, which may be related to the predominant aqueous species of 2-MBT at neutral pH. When the temperature increases, a greater decrease in 2-MBT signal occurs. The variation in the initial concentration of 2-MBT showed that the rate constant does not change, remaining in the same order of magnitude when the initial concentration increases. At the end of photolysis, both Cl^- and SO_4^{2-} concentrations decreases. According to kinetic calculations, the photolysis of 2-MBT responds to a zero-order kinetic model. In general, a 96.9% of photolysis was achieved with final concentrations of benzothiazoles of 1.57 mg L^{-1} for 2-MBT, 2.69 mg L^{-1} for HOBT and 11.93 mg L^{-1} for BT.

Electrochemical oxidation was studied at two electrode potential values (0.73 y 0.86 V/SSE) with different flow rates at 150 min of treatment. For 0.73 V/SSE test the flow rate of 5.8 mL min⁻¹ achieves better treatment efficiency compared to the test at 4.0 mL min⁻¹. For 0.86 V/ESS oxidation percentage of the compounds increases showing dependence of applied potential. Likewise, when flow rate increases to 13.7 mL min⁻¹ the oxidation increases until it reaches an oxidation limit (17.4 mL min⁻¹) where there is a mass-transport limitation which causes a diminution of the degradation percentage. Finally, by increasing treatment time to 210 min, at 0.86 V/SSE, it was observed that the test at flow rate of 13.7 mL min⁻¹ achieved a higher degradation percentage of HOBT (20.7%) and BT (37.3%), whereas the test at 5.8 mL min⁻¹ presented the higher mineralization percentage (50.2%). Also, the electrochemical oxidation tests showed a decrease in Cl⁻ and an increase in SO₄²⁻ concentration.

As a conclusion, the photolysis of 2-MBT in presence of chloride and sulfate ions leads to the formation of HOBT, BT, and a water-insoluble compound. These byproducts can be degraded by advanced electrochemical oxidation achieving a degradation percentage, at 210 min, for HOBT and BT of 20.6% and 37.3%, respectively, as well as a maximum mineralization percentage of 50.2%. The above indicates that benzothiazole derivates are compounds whose degradation requires to be evaluated using other types of electrodes, or combining other electrochemical techniques like electro-Fenton or photo electro-Fenton, which improve the *in situ* production of [•]OH radicals and possibly favor complete oxidation the compounds studied.

Keywords: Benzothiazoles, photolysis, advanced electrochemical oxidation, DSA, HPLC.

I. Introducción

De acuerdo con la Agencia para la Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) (United States Environmental Protection Agency, 2018), en el inventario de la Ley de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA por sus siglas en inglés) están registradas 67951 sustancias químicas, de las cuales 30972 se comercializan actualmente. La existencia de una gran variedad de sustancias químicas en el mercado, así como las limitaciones en su regulación, hacen que las empresas que las manufacturan se enfoquen generalmente solo en el cumplimiento de ciertos requisitos, como el proveer información sobre las propiedades fisicoquímicas, o proporcionar datos limitados sobre los efectos a la salud y al ambiente (United States Environmental Protection Agency, 2015). Al someter un compuesto químico nuevo a revisión por parte de la EPA, comúnmente no se suministra información completa sobre su toxicidad o comportamiento ambiental de la sustancia, por lo que la EPA hace estudios para estimar el riesgo potencial de las sustancias, además de aplicar criterios de bioacumulación y persistencia. Una vez que el compuesto es aprobado no se requiere que otras empresas de manufactura que quieran comercializar la misma sustancia, actualicen la información o aporten datos nuevos sobre su toxicidad o efectos ambientales aislados o combinados, por lo que la información con la que cuenta la EPA puede ser insuficiente o desactualizada (Bergeson, et al., 2012).

Se conoce como “contaminantes emergentes” a las sustancias químicas que actualmente no están reguladas, pero que debido a sus propiedades químicas pueden impactar al medio ambiente y a la salud humana (Bell, et al., 2011). El grupo de contaminantes emergentes incluye un rango amplio de sustancias, tales como drogas lícitas, productos farmacéuticos y de cuidado personal, hormonas, esteroides, benzotiazoles, benzotriazoles, naftalenos policlorados, compuestos de amonio cuaternario, bisfenol A, triclosán, entre otros (Thomaidis, et al., 2012).

Dentro de este grupo están los derivados de benzotiazol tales como el 2-(tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB), el 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT), el benzotiazol (BT) y el 2-hidroxibenzotiazol (HOBT). Los benzotiazoles son usados como antifúngicos para el tratamiento de semillas, pulpa y celulosa (Hanssen, et al., 1991), como agentes resistentes al moho y hongos en la madera [(Hanssen, et al., 1991), (Ginebreda, et al., 2011)], como alternativa al uso de clorofenoles en la conservación del papel (Ginebreda, et al., 2011), como aceleradores en el proceso

de vulcanización del caucho, así como herbicidas e inhibidores de corrosión [(Thomaidis, et al., 2012), (Richardson & Ternes, 2018)]. El TCMTB fue comercializado por primera vez por Buckman Laboratories Inc. en Tennessee, y es el ingrediente activo de diversas formulaciones de biocidas, tales como Busan 1030, Busan 30WB, entre otras (Hanssen, et al., 1991); pero es considerado por la Unión Europea como peligroso para la salud con clasificación H330 (fatal si se inhala) (UTZ, 2015). Por otra parte, el 2-MBT es una de las materias primas e impurezas finales en la producción del TCMTB; además, cuando el TCMTB se degrada, es uno de los subproductos principales junto con el BT y HOBT (Hanssen & Henderson, 1991).

Los benzotiazoles son producidos en volúmenes grandes; tan solo en los años ochenta la EPA estimó que más de 500 toneladas de 2-MBT provenientes de productos de caucho fueron descargadas al ambiente. La presencia de 2-MBT, BT y HOBT en agua puede ser también consecuencia de la degradación natural del TCMTB (Hanssen, et al., 1991) en ambientes acuáticos, o por actividad industrial (Hong-Gang, et al., 2008). La problemática industrial radica en que durante el proceso de manufactura del caucho y el uso del caucho mismo, se emiten partículas que después favorecen la formación de lixiviados los cuales son fuentes para que estos tres contaminantes se integren al agua de ríos y lagos (Wagner, et al., 2018).

De acuerdo con un estudio de Reddy & Quinn (1997), BT y HOBT son lixiviados principales del caucho, el asfalto y los anticongelantes usados. Los autores analizaron muestras de miga de caucho (caucho reciclado) y sus lixiviados acuosos, anticongelante, escorrentía urbana, agua de carretera, sedimentos, polvo vial y partículas urbanas. Los resultados revelaron la presencia de hasta 171 mg L^{-1} de BT y 80.9 mg L^{-1} de HOBT en miga de caucho, y entre $0.09\text{--}29.6 \text{ mg L}^{-1}$ de BT y $0.117\text{--}20.1 \text{ mg L}^{-1}$ de HOBT en anticongelantes usados; mientras que en las muestras de escorrentía urbana, agua de carretera, sedimentos, polvo vial y partículas urbanas, las concentraciones fueron del orden de ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) y ppt (ng L^{-1}).

En cuanto a agua de suministro, en un estudio realizado por Puig, et al. (1996) se reportó la presencia de 2-MBT, la cual fue atribuida a los efluentes generados en una planta de producción de aditivos para caucho, cuyos análisis de agua exhibieron 11 contaminantes dentro de los que se encontraban el 2-MBT (1.1 mg L^{-1}) y el BT (20 mg L^{-1}). Por otra parte, Zeng, et al. (2001) analizaron muestras de agua de río y efluentes de plantas de tratamiento. Los autores detectaron la

presencia de hasta 567 y 96 ng L⁻¹ de BT en aguas pluviales y aguas tratadas, respectivamente. Asimismo, Hong-Gang, et al. (2008) realizaron un estudio para determinar la presencia y distribución de benzotiazoles en el delta del río de las Perlas, China. Ellos encontraron que el benzotiazol principal era el BT con concentraciones de 158–473 ng L⁻¹ en matrices acuosas.

La Tabla 1 muestra otros reportes para matrices distintas, donde se ha encontrado la presencia de derivados de benzotiazol en agua no tratada, en las líneas de los procesos de tratamientos y en efluentes de descarga. Si bien el seguimiento de estos compuestos ha sido principalmente en la Unión Europea, existe un interés a nivel global debido a su toxicidad potencial, a su baja remoción utilizando procesos tradicionales de tratamiento, así como a la falta de normativas para su manejo y control.

Tabla 1. Concentraciones promedio reportadas para derivados de benzotiazol en distintas matrices. Elaboración propia (ND: No detectado, NA: No analizado).

Matriz	Región	MBT (µg L ⁻¹)	HOBT (µg L ⁻¹)	BT (µg L ⁻¹)	Referencia
Agua de curtido sin tratar	Berlín, Alemania	655	NA	10.5	(Fiehn, et al., 1994)
Agua de curtido después de tratamiento anaerobio	Berlín, Alemania	687	NA	99	(Fiehn, et al., 1994)
Agua de curtido después de tratamiento aerobio	Berlín, Alemania	36	NA	5.5	(Fiehn, et al., 1994)
Agua residual de manufactura de aceleradores para caucho	Río Ebro, España	1,100	NA	20,000	(Puig, et al., 1996)
Afluente de planta de tratamiento municipal	Berlín, Alemania	0.19	0.50	0.85	(Kloepfer, et al., 2005)
Efluente de planta de tratamiento municipal	Berlín, Alemania	0.02	0.14	0.55	(Kloepfer, et al., 2005)
Efluente de planta de tratamiento municipal	Beijing, China	0.04	1.54	2.26	(Kloepfer, et al., 2005)
Afluente de planta de tratamiento municipal (fase disuelta)	Atenas, Grecia	NA	0.561	1.14	(Asimakopoulos, et al., 2013)
Lodos primarios de planta de tratamiento municipal (fase disuelta)	Atenas, Grecia	NA	20.88	12.28	(Asimakopoulos, et al., 2013)
Afluente de biorreactor (fase disuelta)	Atenas, Grecia	NA	0.155	0.172	(Asimakopoulos, et al., 2013)
Lodos secundarios de planta de tratamiento municipal (fase disuelta)	Atenas, Grecia	NA	0.196	0.288	(Asimakopoulos, et al., 2013)
Efluente de planta de tratamiento municipal (fase disuelta)	Atenas, Grecia	NA	0.162	ND	(Asimakopoulos, et al., 2013)

En lo que respecta a México, 183 plaguicidas se encuentran autorizados los cuales están clasificados por la EPA como altamente peligrosos, entre los que se encuentra el TCMTB, y que para la gran mayoría no existe regulación por parte de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) (Red de Acción sobre Plaguicidas en México, 2017). Asimismo, los derivados 2-MBT y BT están registrados como sustancias químicas de uso comercial en México en el Sistema de Inventario Nacional de Sustancias Químicas, pero tampoco existe una regulación de su empleo en México. Con respecto al HOBT actualmente no existe un registro como sustancia química usada.

Dada la importancia del uso de estos compuestos, considerando además de que no existe una regulación en México para evitar la presencia de derivados de benzotiazol en cuerpos de agua, así como su presencia probable en efluentes industriales; es importante desarrollar estudios que permitan controlar la presencia de estos compuestos en cuerpos de agua.

II. Marco teórico

1. Contaminantes emergentes

Actualmente, solo una pequeña parte de las sustancias químicas existentes se encuentran reguladas por agencias ambientales, esto debido a que se desconoce su toxicología y alcances ambientales. Dentro de este gran grupo de sustancias se encuentran los “contaminantes emergentes”. De acuerdo con la Farré et al. (2008), los contaminantes emergentes son “los compuestos que actualmente no están cubiertos por las regulaciones de calidad del agua existentes, no se han estudiado antes, y se cree que son amenazas potenciales para los ecosistemas ambientales y salud y seguridad humana”. Dentro de los contaminantes emergentes existen diversos grupos entre los que destacan:

- Productos farmacéuticos y de cuidado personal
- Esteroides y hormonas
- Surfactantes
- Compuestos perfluorados
- Sustancias químicas de interés industrial, tales como los benzotiazoles y benzotriazoles

De acuerdo con la

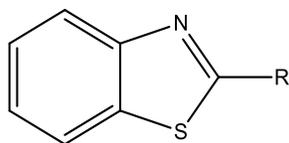
Tabla 2, existe una cantidad amplia de compuestos químicos pertenecientes al grupo de contaminantes emergentes que son utilizados en la vida diaria. Estos productos son comercializados por los beneficios que brindan, aunque se desconozca su impacto ambiental. Es preocupante como tantos productos pueden encontrarse en efluentes de agua y que muchos de ellos no logran ser eliminados en los sistemas de tratamiento existentes, por lo que están presentes en el ambiente. Con respecto a los benzotiazoles, el intervalo de concentraciones depende del tipo de industria (papel, tenería, caucho; etc.) cercana al punto de muestreo, o a la función que tengan (fungicidas).

Tabla 2 Contaminantes emergentes: clasificación, ejemplos y concentraciones encontradas en efluentes de agua. Elaboración propia con información de Barceló & Petrovic (2008).

Tipo de contaminantes	Compuesto	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Productos farmacéuticos y de cuidado personal	Ibuprofeno	150.73
	Naproxeno	8.6
	Diclofenaco	2.94
	Aspirina	5.49
	Carbamazepina	1.85
	Ciprofloxacina	3.8
	Ranitidina	0.188
	Atenolol	0.395
Esteroides y hormonas	Estradiol	0.025
	Estrona	0.052
	Etinilestradiol	0.003
Surfactantes alquilfenoletoxilados	Nonilfenol	17–251
	Nonilfenol etoxilado	27–880
Compuestos perfluorados	Perfluorooctano Sulfonato	4.5–20
	Ácidos perfluorocarboxílicos	10–21
Sustancias industriales	Benzotiazoles (BT, MTBT, MBT, OHBT)	3.4
	1H-benzotriazol	10

2. Propiedades de los benzotiazoles

El grupo de benzotiazoles comprende compuestos heterocíclicos aromáticos con un anillo del tipo 1,3-tiazol adherido a un anillo de benceno. Como se presenta en la Figura 1, entre los principales compuestos de este grupo se encuentra benzotiazol (BT), 2-hidroxibenzotiazol (HOBT), 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT), 2-tiocianometiltio-benzotiazol (TCMTB) y 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MTBS) (Liao, et al., 2018).



R=H (Benzotiazol)
 R=SH (2-mercaptobenzotiazol)
 R=OH (2-hidroxibenzotiazol)
 R=C₇H₄NS₃ (2,2'-ditiobis(benzotiazol))
 R=SCH₂SCN(2-tiocianometiltio-benzotiazol)

Figura 1. Estructura general y principales grupos R de los derivados de benzotiazol.

En la actualidad existen metodologías para estimar el riesgo ambiental de las sustancias a partir de su estructura química. Para ello se requiere conocer sus propiedades fisicoquímicas como punto de fusión, punto de ebullición, peso molecular, presión de vapor, solubilidad, entre otras. Con esta información se pueden estimar otras propiedades que, en conjunto con las ya reportadas, pueden servir para evaluar el comportamiento ambiental de las sustancias químicas. En la Tabla 3 se presentan las propiedades fisicoquímicas de los derivados de benzotiazol.

De acuerdo con los valores reportados en la Tabla 3 se infiere que el 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT) es un compuesto sólido a temperatura ambiente, moderadamente soluble en agua, ligeramente volátil y presenta bajo potencial de bioacumulación en seres vivos (pK_{ow}), por lo que se encontraría mayormente en el suelo y en cuerpos de agua. Con respecto al 2-hidroxibenzotiazol (HOBT), este es un compuesto sólido a temperatura ambiente, soluble en agua, no volátil y con bajo potencial de bioacumulación por lo que puede establecerse que se encontrará principalmente en cuerpos de agua. Por otro lado, el benzotiazol (BT) es un compuesto líquido a temperatura ambiente, soluble en agua, moderadamente volátil y con bajo potencial de bioacumulación por lo que podría encontrarse tanto en el agua como en el aire.

Con respecto al 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MTBS), este es insoluble en agua (0.1 mg mL^{-1} a 21°C) (National Center for Biotechnology Information, s.f.), por lo que su presencia en cuerpos de agua es poco probable. Por otro lado, el TCMTB está registrado como un compuesto usado en México y presenta valores de dosis letal aguda (LD50, por sus siglas en inglés) en ratas; 750 mg kg^{-1} cuando la ingesta es oral, 1590 mg kg^{-1} para dérmica y 0.0802 mg L^{-1} vía inhalación (Hanssen, et al., 1991); sin embargo, existen estudios sobre este compuesto que indican que es el menos

probable de encontrarse en efluentes de agua por su rápida degradación (Lindholm-Lehto & Knuutinen, 2015).

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas del 2-MBT y sus derivados. Elaboración propia. Dónde: NA=No aplica.

Propiedad	2-MBT (Royal Society of Chemistry, 2015)	HOBT (Royal Society of Chemistry, 2015)	BT (Royal Society of Chemistry, 2015)	MTBS (Royal Society of Chemistry, 2015)
Fórmula molecular	C ₇ H ₅ NS ₂	C ₇ H ₅ NOS	C ₇ H ₅ NS	C ₁₄ H ₈ N ₂ S ₄
Peso molecular (g mol ⁻¹)	167.244	151.19	135.184	332.47
Punto de fusión (°C)	180	139	2	180
Punto de ebullición (°C)	NA	360	227	NA
Presión de vapor (mm Hg) a 25 °C	1.9×10 ⁻⁶	1.1×10 ⁻⁵	0.0143	6.21×10 ⁻¹⁰
Constante de Henry (H; atm m ³ mol ⁻¹)	3.67×10 ⁻⁹	4.57×10 ⁻¹⁰	7.84×10 ⁻⁶	4.22×10 ⁻⁹
Solubilidad a 25 °C (mg L ⁻¹)	Agua: 118 (pH=7) Alcohol: 2×10 ⁴ Éter: 1×10 ⁴ Acetona: 1×10 ⁵	Agua: 2.35×10 ³	Agua: 4.3×10 ³ Soluble en solventes orgánicos como éter y acetona.	Agua: < 10 Acetona y benceno: < 5×10 ³ Alcohol, éter: 2×10 ³
Constante de disociación ácida (pKa)	1.26 y 7.46	11.27	2.28	0.77
Coefficiente de partición octanol/agua (P _{K_{ow}})	2.41	1.76	2.01	4.5
Coefficiente de partición octanol/aire	5.14	6.56	6.83	15.68
Coefficiente de partición carbono orgánico (pK _{oc})	1.33	1.0	2.99	5.88
Factor de bioconcentración (estimado)	5.11	4.52	7.04	771.3
Características físicas	Sólido amarillo	Sólido blanco	Líquido amarillo	Sólido amarillo

Según Enderlein, et al. (s.f.), el rango de pH para que comunidades de peces no sean afectadas es de 6.5–9. A partir de ello se deben analizar los diagramas de especiación para los benzotiazoles dentro de este rango de pH. De acuerdo con información de ChemAxon Ltd. (2018), el 2-MBT presenta dos equilibrios ácido-base. El primero, descrito en la Figura 2.A, tiene un valor de constante de disociación (pKa) de 1.26; el segundo, mostrado en la figura 2.B, presenta un valor de pKa de 7.46. Asimismo, podría definirse que el 2-MBT sufre protonación por medio de una interacción de Lewis (especie 1) a pH menor a 1.26; para un intervalo de pH 1.26–7.46 la especie

predominante es la neutra (especie 2); mientras que a pH mayores a 7.46 el 2-MBT actúa como ácido de Brønsted-Lowry cediendo un protón transformándose así en la especie 3.

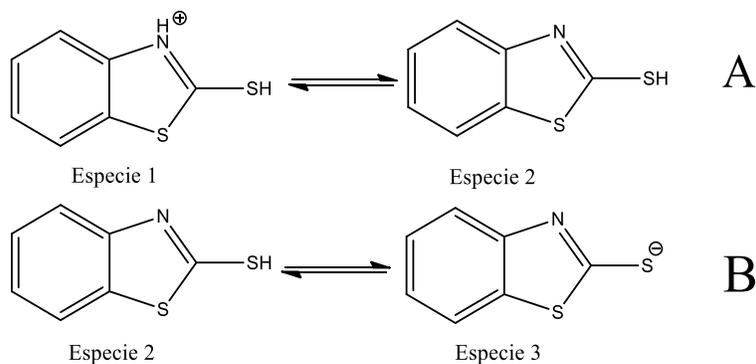


Figura 2. Equilibrios ácido-base del 2-MBT. El equilibrio A presenta a un valor de pKa de 1.26 y el equilibrio B de 7.46. Elaboración propia con información de ChemAxon Ltd. (2018).

Con base en el diagrama de especiación de la Figura 3 puede observarse que: a pH 6.5 90% del compuesto estará como especie neutra, y 10% como especie desprotonada (especie aniónica); a pH 7.5 la especie neutra y desprotonada se distribuirán en porcentajes iguales (50%); y a un pH mayor a 8.5 predominará la especie desprotonada (aniónica) con un 95%.

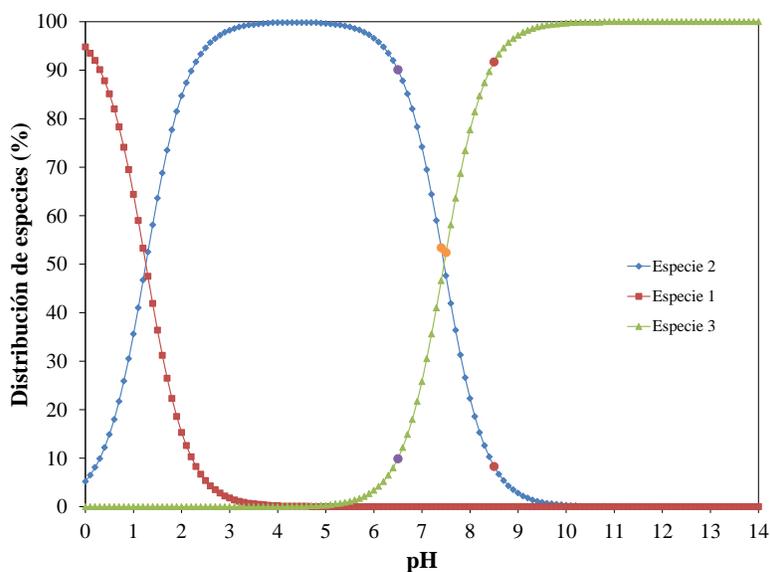


Figura 3 Diagrama de especiación del 2-MBT. Elaboración propia.

De acuerdo con el diagrama de la Figura 4, el 2-MBT presenta un máximo de capacidad amortiguadora en valores de pH menores a 1 y mayores a 13, por lo que puede esperarse que este compuesto esté fuertemente afectado por cambios de pH en sistemas acuáticos ambientales.

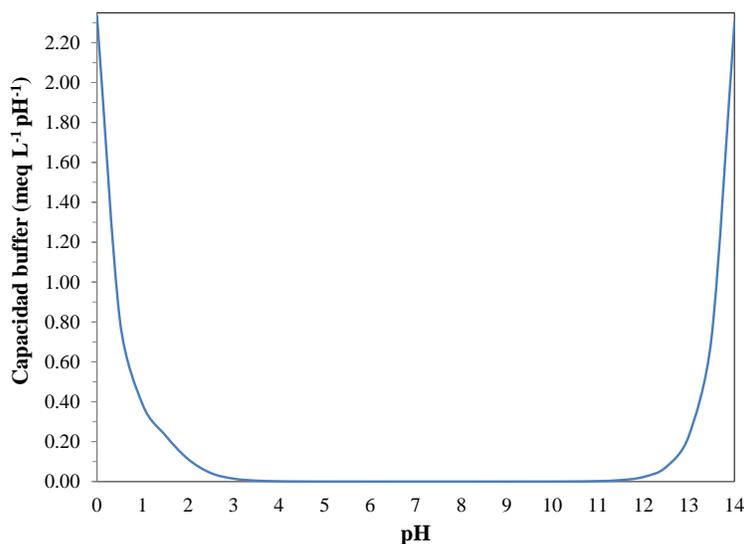


Figura 4. Diagrama de capacidad amortiguadora para el 2-MBT. Elaboración propia.

Por otro lado, el BT presenta un equilibrio ácido-base el cual se muestra en el diagrama de especiación de la figura 5. Al equilibrio de la Figura 5 le corresponde un valor de pKa de 2.28. De acuerdo con el diagrama de distribución de especies de la Figura 6, el BT se comportará como base de Lewis, donando dos electrones y protonándose a valores de pH menores a 2.28 (especie 1), mientras que a valores de pH superiores predomina la especie neutra (especie 2). En el caso del pH de aguas naturales, el BT se encontraría en su forma neutra.

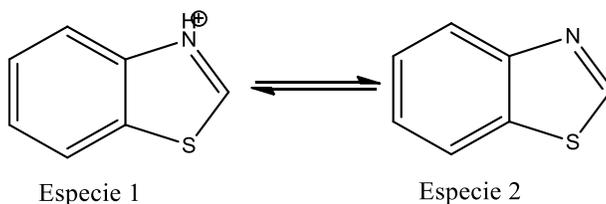


Figura 5. Equilibrio ácido-base del BT. El equilibrio presenta a un valor de pKa de 2.28. Elaboración propia con información de ChemAxon Ltd. (2018).

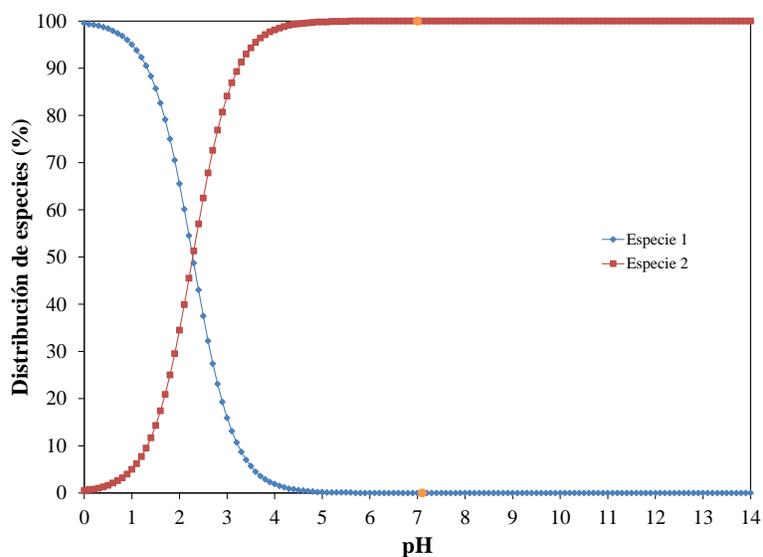


Figura 6. Diagrama de especiación del BT. Elaboración propia.

Analizando el HOBT, este cuenta con dos equilibrios ácido-base, presentados en la Figura 7, cuyos valores de pKa son 0.03 y 4.44. Estos valores indican que el HOBT actúa como base de Lewis a pH ácidos menores a 0.03 predominando la especie protonada; a valores de pH de 0.03–4.44 predomina su forma neutra y a pH superiores a 4.4 predomina su forma desprotonada. Lo anterior puede apreciarse en el diagrama de distribución de especies de la Figura 8.

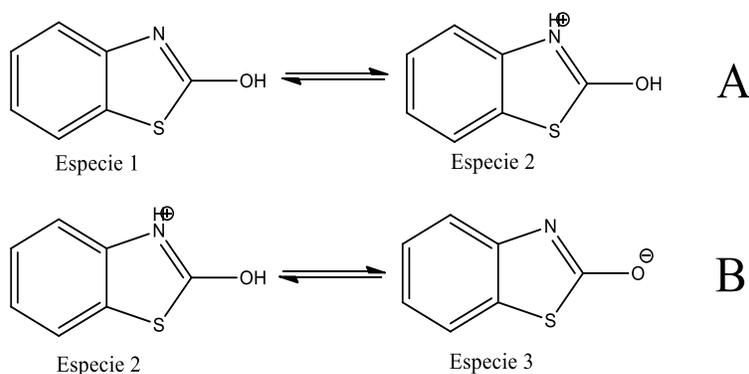


Figura 7. Equilibrio ácido-base del HOBT. El equilibrio 7.A presenta a un valor de pKa de 0.03 y el equilibrio 7.B un valor de 4.44. Elaboración propia con información de ChemAxon Ltd. (2018).

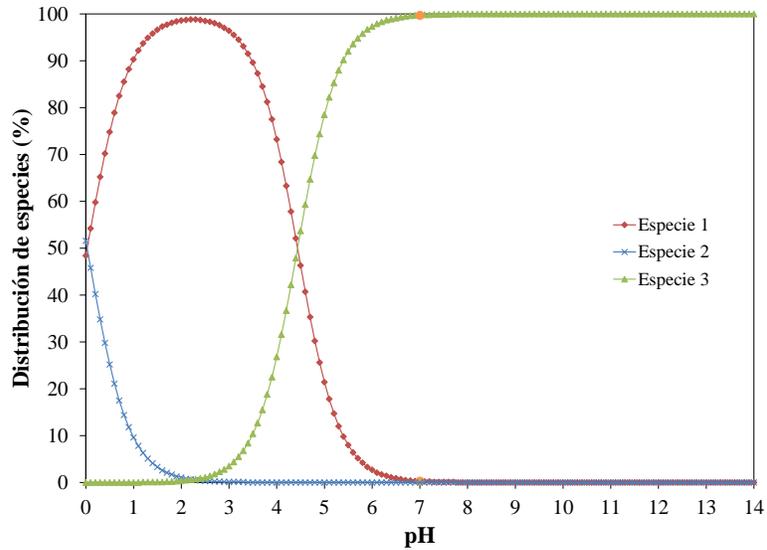


Figura 8 Diagrama de especiación del HOBT. Elaboración propia.

De acuerdo con datos toxicológicos reportados por Liao, et al. (2018), el 2-MBT tiene una concentración fatal de 2 mg L^{-1} en 48 h y un valor de dosis letal (LD50 por sus siglas en inglés) en ratas de $1000\text{--}7500 \text{ mg kg}^{-1}$ (oral), además de una concentración prevista sin efecto (PNEC por sus siglas en inglés) en organismos de *Daphnia magna* de $0.25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ y una concentración efectiva media (EC50 por sus siglas en inglés) de 24.6 mg L^{-1} en organismos de *Ceriodaphnia dubia*. Por otra parte, el BT tiene un LD50 en ratas de $380\text{--}900 \text{ mg kg}^{-1}$ (ingestión oral), $95\text{--}200 \text{ mg kg}^{-1}$ (intraperitoneal, intravenosa y dérmica), además de una PNEC para agua dulce de $19 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en organismos de *Daphnia magna*, y de $8.1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ en peces. Según un estudio de Ladaresta, et al. (2018), el BT penetra y se acumula en muestras de membranas que simulan la piel humana. Además, BT puede ser liberado de materiales textiles para posteriormente adsorberse en la piel y entrar al cuerpo humano. El HOBT presenta una PNEC para agua dulce de $33 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en organismos de *Daphnia magna* y una EC50 de 15.1 mg L^{-1} en organismos de *Ceriodaphnia dubia*.

3. Usos y aplicaciones industriales de benzotiazoles

Proceso de manufactura del papel y la pulpa

La manufactura del papel involucra dos procesos principales: elaboración de la pulpa y la fabricación del papel. Durante la elaboración de la pulpa se utiliza la madera como materia prima, aunque también puede utilizarse papel reciclado junto con fibras de madera. La materia prima pasa por un proceso Kraft/sulfito para ser transformada en pulpa. Posteriormente, para continuar con la manufactura del papel se requiere del blanqueamiento de la pulpa, seguida por un lavado con agentes alcalinos para remover la lignina remanente y los agentes blanqueadores. La pulpa limpia se mezcla con aditivos para obtener las propiedades finales requeridas, dependiendo del tipo y uso final del papel (Ginebreda, et al., 2011).

Unos de los aditivos principales para el papel son los biocidas, estos ayudan a controlar los problemas en la calidad del papel causados por actividad microbiana favorecida por las condiciones de operación del proceso (30–60°C, pH 4.5–9.0). Los biocidas previenen el crecimiento y reproducción de microorganismos, además de ser eficientes y de fácil manejo durante el proceso de manufactura del papel (Ginebreda, et al., 2011). De los biocidas utilizados se conocen dos grupos: los oxidantes y los no oxidantes; algunos ejemplos de los biocidas más usados se muestran en la Tabla 4, donde se observa que benzotiazoles, como el TCMTB, son usados a pesar de considerarse compuestos tóxicos y aportar contaminantes emergentes a cuerpos de agua, ya que cuando el TCMTB se degrada el 2-MBT es uno de los subproductos principales junto con el BT y HOBT (Hanssen & Henderson, 1991).

Tabla 4. Biocidas utilizados en la industria del papel. Adaptado de Ginebreda, et al. (2011).

Biocidas oxidantes	Biocidas no oxidantes
Peróxido de hidrógeno	QAC
Ácido peroxiacético	DBNPA
Hipoclorito de sodio	Bronopol
Cloro gas	Benzotiazoles: CMIT, MIT, TCMTB
Halogenuros de alquilohidantoína	Carbamato

A lo largo del proceso de manufactura se utilizan grandes cantidades de agua y las fuentes de contaminación de mayor contribución serían la preparación de la madera, el lavado de la pulpa y el blanqueamiento (Pokhrel & Viraraghavan, 2004). A pesar de la mejora en los procesos, los requerimientos de agua son de 60 m³ de agua por tonelada de papel producido, lo que implica la generación de volúmenes grandes de agua residual que necesita ser tratada (Lindholm-Lehto & Knuutinen, 2015).

Proceso de manufactura del caucho

El proceso de fabricación de neumáticos inicia con el mezclado del caucho, negro de humo y aditivos para lograr una homogenización del caucho. Posteriormente, la mezcla de caucho obtenida pasa a un laminador donde se obtienen las láminas de caucho de grosor y anchura deseadas; este proceso se conoce como *masticación*. Después de la masticación se pasa al montaje de las láminas para moldear los neumáticos, formando lo que se conoce como *neumático verde*. Una vez montado el neumático verde, éste se rocía con un material soluble en agua para evitar que se pegue al molde de vulcanización. Durante la vulcanización el material flexible se transforma a uno menos flexible y de larga duración (Frederick, 2001).

La vulcanización se logra mediante el calentamiento de los elastómeros que forman el caucho, con azufre; siendo un proceso lento e ineficiente. Para mejorar la eficiencia de la vulcanización, incrementando la velocidad y disminuyendo la cantidad de azufre usado, se utilizan compuestos orgánicos e inorgánicos conocidos como *aceleradores* (Ebewele, 2000). Algunos de los aceleradores utilizados en la industria de vulcanización del caucho se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Aceleradores empleados en la vulcanización del caucho. Elaboración propia con información de Ebewele (2000).

Aceleradores	
2-mercaptobenzotiazol	Tetrametiltiourea disulfuro
Difenilguanidina	Butil xantato de zinc

El uso de aceleradores orgánicos fue propuesto por Oenslager en 1906 (Disnmore, 1951), dentro de los cuales se encuentran el 2-MBT y derivados. El 2-MBT puede usarse en distintas proporciones (0.44–1%), aplicándose en forma pura o con difenilguanidina [(Booth & Beaver, 1940), (Kloepfer, et al., 2005)].

Entonces, las principales fuentes de contaminación del proceso de manufactura del caucho provienen de polvos, vapores y gases los cuales entran en contacto con aire, agua y suelo (Jagadale, et al., 2015). Además, muchos de los contaminantes de la industria del caucho son descargados al ambiente a través del agua residual (Jagadale, et al., 2015). Debido a su importancia en la industria del caucho y su potencial efecto contaminante en el medio ambiente, los benzotiazoles han sido estudiados para detectar su presencia en matrices de agua, aire y suelo.

4. Estándares de descarga de efluentes de la industria del papel y pulpa

Dado que los biocidas como el TCMTB son usados para controlar la actividad bacteriana, la exposición a este compuesto es generalmente por vía dérmica, y una vez que entra en una matriz acuosa, se ha reportado que se transforma a 2-MBT y BT (Hanssen & Henderson, 1991).

De acuerdo con Lindholm-Lehto & Knuutinen (2015), los estándares de descarga de efluentes son determinados por sus características químicas y bioquímicas, lo que incluye análisis de demanda biológica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), presencia de fenoles, azufre, nitrógeno amoniacal, compuestos halogenados, concentración de metales, aniones y oxianiones, conductividad, etc.; esto sin considerar pruebas de toxicidad. Las características finales del agua descargada dependerán del tipo de industria y de los procesos implementados para su tratamiento.

La elección de un tratamiento de agua residual dependerá de la concentración de contaminantes, disponibilidad de equipos, límites permisibles de descarga (cuando existen normas), efectos en el medio ambiente, etc. De acuerdo con Pokhrel & Viraraghavan (2004), entre los tratamientos más comunes en la industria del papel se encuentran:

- Tratamientos fisicoquímicos para la remoción de sólidos suspendidos, partículas coloidales o materia flotante.
- Tratamientos químicos para remover color y degradar compuestos orgánicos
- Tratamientos biológicos, aerobios y anaerobios, para la reducción de DBO y DQO.

La industria del papel genera efluentes conteniendo hasta 250 compuestos orgánicos diferentes, tales como ácidos resínicos, lignina, y biocidas, todos estos considerados como

compuestos dañinos (Lindholm-Lehto & Knuutinen, 2015). De acuerdo con la Figura 9, el tratamiento elegido en la industria del papel dependerá del tipo de compuesto a eliminar; no obstante, de manera general el objetivo de estos tratamientos es remover color, disminuir la demanda química de oxígeno, degradar compuestos fenólicos y halogenados, así como remover carbón orgánico total. De los tratamientos usados, la oxidación fotocatalítica, los reactores aerobios y anaerobios, así como la ozonización, han sido empleados para la eliminación de compuestos orgánicos de tipo fenol y halogenados, los cuales están relacionados a contaminantes emergentes.

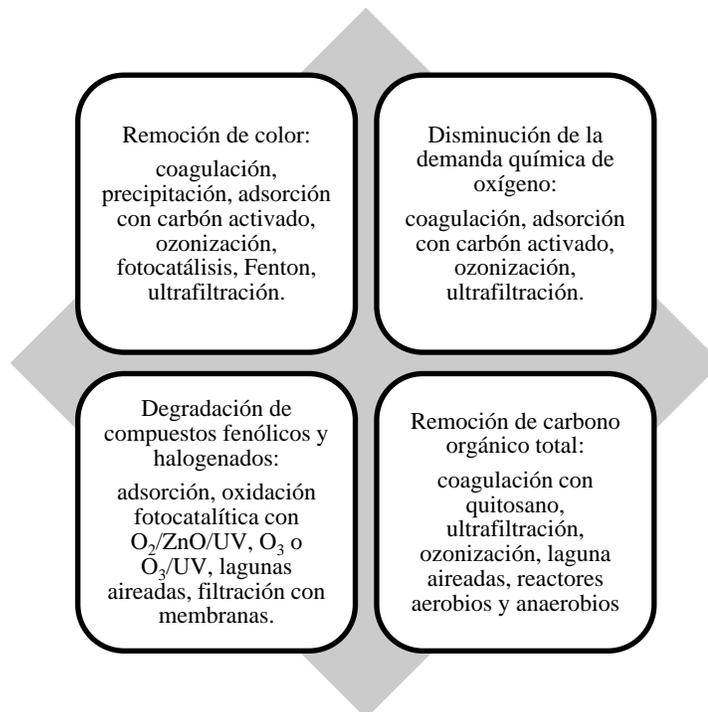


Figura 9. Tratamientos de aguas residuales aplicados para parámetros de interés en la industria del papel. Elaboración propia con información de (Pokhrel & Viraraghavan, 2004).

De acuerdo con la Guía de Efluentes de la EPA para la industria del papel y la pulpa (Federal Government of the United States , 2018), esta industria se divide en 12 subcategorías estableciendo así los límites permisibles de contaminantes, su frecuencia de monitoreo y el método de análisis aplicable. Por ejemplo, para la subcategoría de producción de pulpa en molinos de blanqueado Kraft, donde se utilizan estanques de registro para el control de descargas, se analiza el pH, la DBO

y sólidos suspendidos totales, así como contaminantes prioritarios como clorofenoles, haluros orgánicos, cuyo límites se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Contaminantes orgánicos y sus límites permisibles para la industria del papel y la pulpa. Adaptado de Federal Government of the United States (2018).

Contaminante o propiedad	Nivel máximo/día
Demanda bioquímica de oxígeno (DBO, kg t ⁻¹)	0.45
Sólidos suspendidos totales (SST, kg t ⁻¹)	1.25
pH	5–9
Pentaclorofenol (kg t ⁻¹)	0.0016
Triclorofenol (kg t ⁻¹)	0.010

En el caso de México, para los efluentes de la industria del papel y celulosa, la normativa vigente es la NOM-CCA-015-ECOL 1993 (Varios, 1993), la cual no ha sido actualizada y en ella solo se consideran los parámetros que se presentan en la Tabla 7 en los cuales no se contempla la evaluación de contaminantes orgánicos.

Tabla 7. Límites máximos permisibles para descargas de aguas residuales provenientes de la industrial de celulosa y papel. Adaptado de Varios (1993).

Parámetros	Promedio/día
pH	6–9
DBO (mg L ⁻¹)	200
Sólidos sedimentables (mg L ⁻¹)	8
SST (mg L ⁻¹)	200
Grasas y aceites (mg L ⁻¹)	40

Tratamientos de agua aplicados en la industria del papel y pulpa

El control y disminución de la concentración de contaminantes orgánicos en aguas de proceso y efluentes ha sido de interés en la industria del papel. De acuerdo con una revisión hecha por Kamali, et al. (2016), el desempeño de los procesos fisicoquímicos y biológicos en la remoción de DQO y DBO no ha sido total; por ejemplo, en el caso de la floculación no se ha logrado una remoción mayor al 90 % para la DQO y la turbidez del agua tratada. Asimismo, para el tratamiento con lodos activados solo se ha logrado una remoción del 76 % de DQO y de color. Los autores mencionan además que algunas de sus desventajas son los altos costos de operación y mantenimiento de estos tratamientos, además de sus distintas capacidades en la remoción de contaminantes.

Además de los tratamientos fisicoquímicos y biológicos, se han aplicado los tratamientos electroquímicos en aguas residuales de la industria del papel. Los procesos electroquímicos han ganado interés a través de los años debido a sus ventajas para el tratamiento de aguas contaminadas. Algunas de las ventajas son la operación a temperatura y presión ambiente, usualmente no requieren reactivos químicos por lo que la generación de residuos es mínima, además de que pueden combinarse con otros procesos de tratamiento y mejorar la remoción y eliminación de contaminantes (Radjenovic & Sedlak, 2015).

Uno de los tratamientos electroquímicos reportados es la oxidación electroquímica (normal y avanzada), donde el diseño y selección de los electrodos anódicos es de vital importancia. Por ejemplo, Wang, et al. (2007) diseñaron un ánodo dimensionalmente estable (DSA por sus siglas en inglés) constituido de un empacamiento de Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ con carbón granular para el tratamiento de un efluente de la industria del papel. El sistema les permitió alcanzar una concentración de 0.137 mg L⁻¹ de DQO con 75% de remoción de color para un pH de 11 pero empleando 15 g L⁻¹ de NaCl. También, El-Ashtouskhy, et al. (2009) estudiaron una solución proveniente de una industria productora de papel, empleando mallas de plomo como ánodo; sus resultados muestran que la DQO disminuye desde 5500 hasta 160 mg L⁻¹, y la remoción de color varía entre 53–100% dependiendo de las condiciones de operación a controlar (densidad de corriente, pH, concentración de NaCl).

Asimismo, Soloman, et al. (2009) analizaron el desempeño de electrodos DSA de Ti/RuO_x-IrO_x-TiO_x para un compuesto de agua formada por dos industrias de papel. Los resultados exhibieron que la utilización de este tipo de ánodos, bajo un esquema de batch con recirculación, alcanza 73.3% de eliminación de DQO, enfatizando la importancia de la hidrodinámica (efecto convectivo) en el sistema. Por otra parte, Eskelinen, et al. (2010) compararon diferentes tipos de tratamientos electroquímicos para un efluente real; en el caso de la oxidación anódica utilizaron un electrodo basado en óxidos metálicos. De acuerdo con lo observado, este ánodo pudo eliminar hasta 83% de un ácido resínico (β -sitosterol) y cerca de 28% de DQO (de concentración inicial de 1510 mg L⁻¹).

Además, Sivakumar, et al. (2011) estudiaron la disminución de DQO aplicando un sistema batch con recirculación y un DSA de Ti/PbO. El porcentaje de remoción de DQO osciló entre 33 a 55% en función de la concentración de NaCl adicionada ($0-5 \text{ g L}^{-1}$).

Dado que las matrices de agua de la industria del papel pueden presentar hasta 250 compuestos distintos, Salazar, et al. (2013) prepararon una matriz de agua sintética a partir de una mezcla de clorometoxifenoles en medio de hipocloritos. Empleando un electrodo BDD (diamante dopado con boro) combinado con la producción electroquímica de H_2O_2 , el sistema logró una disminución de DQO del 92%. Asimismo, Zayas, et al. (2015) realizaron un estudio donde probaron dos tipos de electrodos: Ti/RuO_2 y $\text{Ti/RuIrCo}(40\%:40\%:20\%)\text{O}_x$, donde lograron una remoción del 55.3% de DQO, 97.73% de color, 98.97% de turbidez y 95.83 % de polifenoles totales, en ausencia de iones cloruro. Recientemente, Chu, et al. (2016) diseñaron un electrodo granular con bentonita modificada para un efluente real de la industria papelera. Su diseño les permitió eliminar hasta 84.3% de DQO y 93% de color.

De acuerdo a la literatura revisada, los ánodos dimensionalmente estables (DSA), considerados como no convencionales dado que se elaboran a partir de óxidos o mezclas de óxidos sobre sustratos químicamente estables (por ejemplo, titanio), son los más utilizados para los efluentes de la industria del papel. Las composiciones estudiadas varían y no existe un indicador que permita elucidar el tipo de DSA más adecuado para este tipo de agua. No obstante, este tipo de electrodos ha sido ampliamente aplicado para el tratamiento de efluentes líquidos, independientemente de la matriz de agua a tratar (Subba Rao & Verkatarangaiah, 2014).

5. Estándares de descarga de efluentes de la industria del caucho

La presencia de ciertos benzotiazoles, como el 2-MBT, en el ambiente se ha atribuido principalmente a contaminación por llantas y empresas manufactureras del caucho (Hong-Gang, et al., 2008). Las emisiones provenientes de esta industria pasan a las calles y los polvos formados son transportados a ríos por escorrentía durante épocas de lluvia (Hong-Gang, et al., 2008). La exposición a 2-MBT se da vía dérmica en el área de trabajo o por uso de productos comerciales, como botas de caucho y guantes. Asimismo, este compuesto puede lixivarse a partir de la interacción de productos de plomería con agua potable (Whittaker, et al., 2004).

Como cualquier otra industria manufacturera, la industria del caucho produce grandes cantidades de agua residual de distintas partes de su proceso. Según Nguyen & Luong (2012) cerca de 25, 35 y 18 m³ de agua residual se generan de la producción de 1 t de látex fresco, caucho misceláneo y caucho natural, respectivamente. Los principales contaminantes de estas aguas residuales son los sólidos suspendidos, compuestos orgánicos y orgánicos nitrogenados (Nguyen & Luong, 2012).

Referente a la normativa aplicable para la industria del caucho, de acuerdo con la Guía de Efluentes Industriales de la EPA (Federal Government of the United States, 2018), para las aguas residuales resultantes de la producción de neumáticos y cámaras de aire, se consideran los parámetros descritos en la Tabla 9 donde se observa que no existe un control de contaminantes orgánicos en efluentes de esta industria.

Tabla 8. Contaminantes orgánicos y sus límites permisibles para la industria del caucho. Adaptado de (Federal Government of the United States, 2018).

Contaminante o propiedad	Nivel máximo/día
Grasas y aceites (kg t ⁻¹)	0.024
Sólidos suspendidos totales (SST, kg t ⁻¹)	0.096
pH	6–9

Por otra parte, la normativa en México para efluentes de la industria del caucho no se encuentra disponible, por lo que no hay regulación para la descarga de sus aguas residuales. A pesar de ello, existe una norma que coincide parcialmente y es aplicable a la industria del hule, la norma NOM-CCA-012-ECOL 1993 (Varios, 1993), en la cual se consideran los parámetros de la Tabla 9:

Tabla 9. Límites máximos permisibles para descargas de aguas residuales provenientes de la industrial del hule. Adaptado de (Varios, 1993).

Parámetros	Promedio/día
pH	6–9
Demanda bioquímica de oxígeno (mg L ⁻¹)	50
Demanda química de oxígeno (mg L ⁻¹)	180
Sólidos suspendidos totales (mg L ⁻¹)	60
Grasas y aceites (mg L ⁻¹)	10

Tratamientos de agua aplicados en la industria del caucho

Asia & Akporhonor (2007) caracterizaron y trataron agua residual de la industria del caucho. Los parámetros analizados fueron pH, turbidez, color, sólidos suspendidos totales, DBO, DQO, fosfatos, nitratos, hierro, manganeso, cobre, entre otros. Además, realizaron tratamientos de coagulación/floculación encontrando una disminución de la concentración de sólidos totales, DBO, DQO, nitratos, fosfatos y recuento total de bacterias, haciendo posible la descarga al ambiente del agua residual postratamiento.

Los tratamientos aplicados al agua residual de la industria del caucho varían dependiendo de la normativa ambiental aplicable y el acceso a las tecnologías de tratamiento que tiene cada industria. Para el caso de Vietnam, Nguyen & Luong (2012) reportan algunos tratamientos para la eliminación de distintos contaminantes. Por ejemplo, para la remoción de látex remanente se utiliza decantación, estabilización, flotación con aire disuelto, coagulación y floculación. Para la remoción de materia orgánica se emplean procesos aerobios y anaerobios, así como estanques biológicos. Cuando se requiere remover compuestos nitrogenados se emplean zanjas de oxidación y estanques de algas. Y para tratamientos terciarios los estanques de filtración y pulido son la mejor opción.

Con respecto a tratamientos más completos para este tipo de industria, Nguyen & Luong (2012) reportan que la ozonización permite una eficiencia alta para la destrucción de materia orgánica, pero altos costos de generación de ozono; los biorreactores de membrana requieren menos espacio para operar que los tratamientos biológicos, como lagunas aireadas, y proveen alta remoción de sólidos y orgánicos; no obstante, los costos de operación siguen siendo altos debido a problemas con el ensuciamiento de las membranas (Sari Erkan, et al., 2018). Con respecto a tratamientos electroquímicos, los mismos autores establecen que la electrólisis, la electrocoagulación y la electroflotación son métodos de eficiencia alta y manejo fácil.

En el caso de procesos electroquímicos de oxidación avanzada, Vijayaraghavan, et al. (2008) desarrollaron un proceso de tratamiento electroquímico para la oxidación de materia orgánica de agua residual de la industria del caucho mediante la generación *in situ* de ácido hipocloroso. Los autores trabajaron con un ánodo de grafito y hoja de acero como cátodo. La concentración inicial de COD (carbón orgánico disuelto) del agua residual fue de 2960 mg L⁻¹ y después de 75 min de electrólisis se logró disminuir hasta 87 mg L⁻¹, con un 97.06 % de transformación.

6. Benzotiazoles en sistemas acuáticos

Mecanismos de degradación ambiental y a condiciones controladas

Además de conocer las propiedades y toxicología de los derivados de benzotiazol, es importante entender su comportamiento y transformación en sistemas acuáticos, con el fin de visualizar su impacto en el ambiente. En este sentido, varios estudios se han realizado y propuesto mecanismos de transformación del 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT) así como sus principales productos de degradación (BT y HOBT).

De acuerdo a Counts (1971), el 2-MBT es fuertemente afectado por la radiación UV. Las reacciones de fotólisis propuestas en la Figura 10 explican cómo los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en presencia de luz ultravioleta, participan en un mecanismo de radicales libres tomando un electrón proveniente del enlace S-H, formando así la especie radical del 2-mercaptobenzotiazol. Además, dos moléculas de la especie radicalaria del 2-mercaptobenzotiazol se combinan para formar así el compuesto 2,2'-ditiobis(benzotiazol) (MTBS); aunque de acuerdo a la tabla 3, este compuesto es insoluble y probablemente esté precipitado en cuerpos de agua.

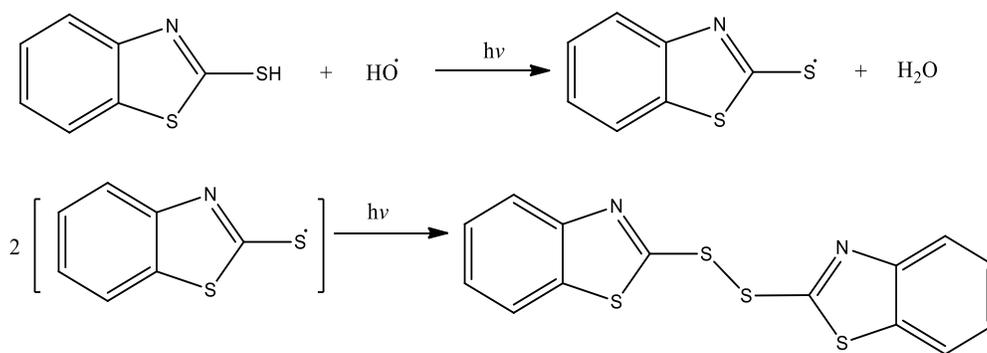


Figura 10. Mecanismo de fotólisis del 2-MBT en presencia de luz UV. Adaptado de Counts (1971).

Otra propuesta, descrita por Abderrahmane, et al. (2004), establece que el 2-MBT es fotolizado dando como productos benzotiazol (BT) e 2-hidroxibenzotiazol (HOBT), como se observa en la Figura 11. De acuerdo con el mecanismo propuesto por los autores, el 2-MBT se transforma en el radical 2-mercaptobenzotiazol el cual puede seguir dos rutas de reacción:

- En presencia de oxígeno: se lleva a cabo la formación de un radical del ácido benzotiazol-2-sulfínico. Este radical en presencia de oxígeno y protones, forma el ácido

benzotiazol-2-sulfónico el cual pierde un grupo SO_2 dando como resultado la formación de 2-hidroxibenzotiazol.

- b) En presencia de oxígeno y protones: se da la formación del ácido benzotiazol-2-sulfínico, el cual pierde un grupo SO_2 dando como resultado la formación de benzotiazol.

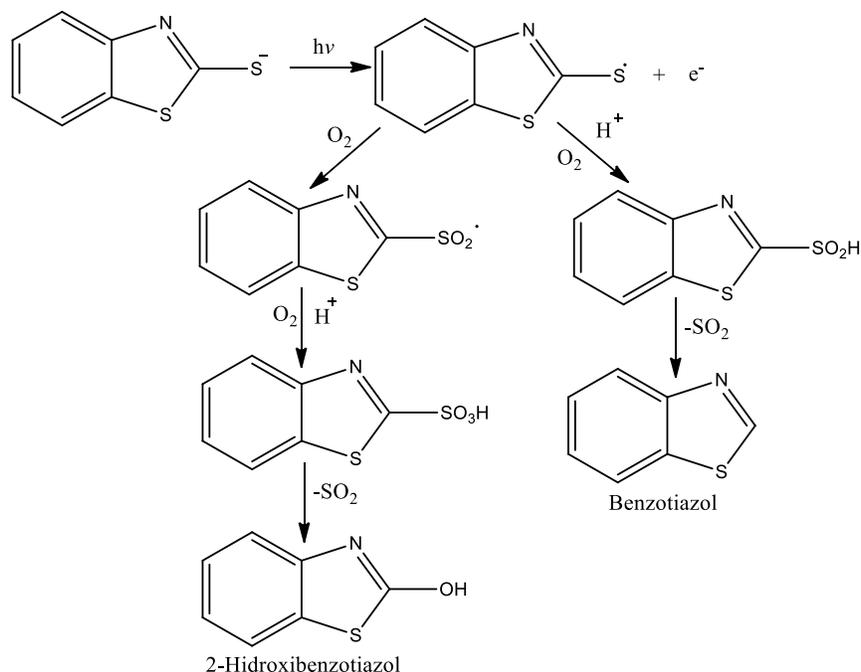


Figura 11. Mecanismo de fotólisis del 2-mercaptobenzotiazol en presencia de luz UV. Adaptado de Abderrahmane, et al. (2004).

Tratamientos de agua aplicados para la eliminación de benzotiazoles

Existen reportes sobre tratamientos biológicos para compuestos derivados de benzotiazol [(Brownlee, et al., 1991) (Fiehn, et al., 1994); (Reemtsma, et al., 1995) (Lim, et al., 2016)]. De acuerdo con Reemtsma et al. (1995), el TCMTB puede ser casi completamente degradado (95%), después de 12 días de tratamiento aerobio. El TCMTB se transforma a 2-MBT durante el tratamiento, además de sufrir otras transformaciones (como la biometilación) a MTBT y BT, originando así diversos compuestos contaminantes para el agua y empleando tiempos largos de tratamiento. Por otra parte, Lim, et al. (2016) reportaron que el 2-MBT no es biodegradable debido

a que impide la actividad microbiana por lo que solo se obtiene una remoción del 10% de la DQO en 7 días de tratamiento.

En el caso de la ozonización para derivados de benzotiazol, Derco, et al. (2014) reportaron un estudio de remoción de 2-MBT en el que obtuvieron una remoción del 97.2% en 15 min, aunque observaron que en la mezcla final aún existía 93.8% de carbón orgánico disuelto (COD), correspondiente al BT y el HOBT, lo que es una desventaja del tratamiento, ya que el tiempo de tratamiento debe aumentarse para disminuir el COD lo que implica un aumento en el costo de tratamiento.

La aplicación de procesos de oxidación electroquímica avanzada a derivados de benzotiazol ha sido poco desarrollada, a pesar de su eficiencia en la remoción de otros contaminantes emergentes. A este respecto, solo existe el trabajo de Vázquez, et al. (2018) para la eliminación de TCMTB (0.3 mol L^{-1}) en medio acuoso en presencia de iones SO_4^{2-} y Cl^- . Los autores realizaron una comparación entre un proceso de oxidación anódica directa, usando un electrodo de diamante dopado con boro (BDD), y el proceso electro-Fenton (H_2O_2 producido electroquímicamente en presencia de Fe^{2+}). Las pruebas de electro-Fenton mostraron una remoción de 47% de TCMTB, y de 81% en el caso de oxidación directa. Los autores atribuyeron la mejor eficiencia de degradación de la oxidación a la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales se encuentran fisisorbidos en la superficie del ánodo. La mineralización del TCMTB mostró para ambos procesos una disminución de la concentración de Cl^- , lo cual presenta una desventaja para el proceso porque este comportamiento podría ser debido a la formación de especies organocloradas. En el trabajo no se determinaron los compuestos resultantes, por lo que no se comprobó la posible formación de estos compuestos y la forma final del TCMTB degradado.

Según lo analizado, los procesos de oxidación electroquímica se han aplicado extensamente al estudio de los efluentes de la industria del papel y del caucho, a pesar de limitaciones como el uso de electrodos no convencionales y electrolito soporte, mostrando ser más eficientes para la degradación de contaminantes orgánicos que los tratamientos biológicos y fisicoquímicos. Sin embargo, la degradación de benzotiazoles usando métodos electroquímicos ha sido poco estudiada.

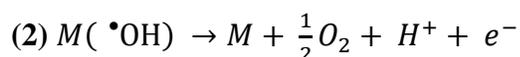
Actualmente existen estudios que emplean sistemas de oxidación electroquímica para remover contaminantes orgánicos persistentes/emergentes, los cuales están dentro de los métodos

conocidos como procesos de oxidación avanzada (AOPs por sus siglas en inglés). Algunos de los procesos clasificados dentro de los AOP son: Electro-Fenton, oxidación anódica directa y oxidación anódica indirecta (Barrera Díaz, et al., 2014), los cuales utilizan frecuentemente electrodos no convencionales.

De acuerdo con Martínez & Ferro (2006), la oxidación anódica depende de tres parámetros: la generación de radicales $\bullet\text{OH}$, la naturaleza del ánodo, y la competencia del proceso con la reacción de evolución de oxígeno. Los radicales hidroxilos son las especies oxidantes más fuertes después del flúor (Barrera, et al., 2014), además de un alto potencial estándar (E°) de 2.80 V el cual permite la degradación completa de compuestos orgánicos (Feng, et al., 2016).

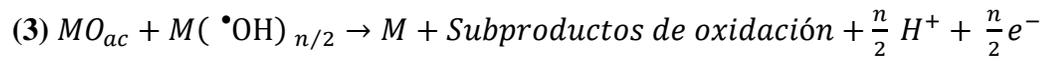
Según Panizza & Cerisola (2009), dependiendo de la naturaleza del electrodo se puede modificar la eficiencia de generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y así la mineralización de compuestos orgánicos; por ende, la correcta elección del material del electrodo es una de las razones principales de la eficiencia del tratamiento electroquímico. De acuerdo a Radjenovic & Sedlak (2015), los ánodos dimensionalmente estables (DSA) u óxidos metálicos mixtos (MMO por sus siglas en inglés) consisten en materiales resistentes a la corrosión recubiertos por una capa de óxidos metálicos, los cuales se han aplicado para el tratamiento de aguas residuales conteniendo iones cloruro, lo que es importante tener en cuenta porque este ion generalmente corroe los materiales de los electrodos.

Kapalka, et al. (2010) reportan que para que la mineralización de compuestos orgánicos sea efectiva, durante la oxidación anódica indirecta es necesaria la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ en el electrodo (M) los cuales son fisisorbidos sobre su superficie [$M(\bullet\text{OH})$] mediante una reacción electroquímica de transferencia de oxígeno (EOTR, por sus siglas en inglés), donde se da la evolución de oxígeno a partir de agua, en medio ácido, como se muestra en las ecuaciones 1 y 2.



Posteriormente, la interacción de los radicales $\bullet\text{OH}$, fisisorbidos sobre el electrodo, y la materia orgánica (MO) se da cerca de la superficie del ánodo (Kapalka, et al., 2010). En la ecuación

3 se presenta de manera general la reacción de oxidación de MO vía oxidación anódica indirecta, donde n representa el número de electrones que participan en la reacción de oxidación:



III. Justificación del proyecto y objetivos

Actualmente, los tratamientos convencionales de agua no permiten un porcentaje elevado de eliminación de contaminantes emergentes, por lo que estos contaminantes son descargados total o parcialmente. Dentro del grupo están los compuestos derivados de benzotiazol tales como el 2-

mercaptobenzotiazol (2-MBT), el benzotiazol (BT) y el 2-hidroxibenzotiazol (HOBT). La presencia de 2-MBT, BT y HOBT en agua puede ser una consecuencia de la degradación natural del 2-tiocianometiltiobenzotiazol (TCMTB) en ambientes acuáticos, o por actividad industrial concerniente al proceso de manufactura del caucho donde se utiliza el 2-MBT.

Debido a la importancia industrial de los benzotiazoles, además de la problemática asociada a la eliminación incompleta por sistemas de tratamiento biológico y fisicoquímico, así como a la poca información sobre el comportamiento del 2-MBT cuando se incorpora a cuerpos de agua; en este trabajo se presenta un estudio de la cinética de transformación de una disolución acuosa de 2-MBT, a partir de fotólisis directa controlada así como la evaluación de un sistema de tratamiento mediante oxidación electroquímica avanzada, para la degradación de una solución sintética de benzotiazoles conteniendo iones cloruro y sulfato.

1. Hipótesis

La utilización de un ánodo dimensionalmente estable para un proceso de oxidación electroquímica avanzada de una disolución acuosa de los derivados de benzotiazol (2-MBT, BT y HOBT), obtenida por fotólisis controlada en presencia de iones SO_4^{2-} y Cl^- , permitirá la degradación anódica y mineralización de los compuestos orgánicos.

2. Objetivo general

Degradar y mineralizar una disolución acuosa sintética de 2-MBT, BT y HOBT obtenida por fotólisis, mediante la utilización de un tratamiento de oxidación electroquímica avanzada.

3. Objetivos específicos

- Implementar los métodos analíticos para la detección de los benzotiazoles 2-MBT, BT y HOBT.
- Efectuar un diseño de experimentos y determinar la cinética de degradación para la obtención de una disolución acuosa de 2-MBT, BT y HOBT, a partir de fotólisis directa controlada.
- Efectuar un diseño de experimentos para determinar las condiciones para el tratamiento de oxidación electroquímica que resulten en la mayor degradación y mineralización posible de la disolución acuosa de 2-MBT, BT y HOBT.

- Evaluar la degradación de la solución tratada por medio de cromatografía de líquidos (HPLC, por sus siglas en inglés), y su mineralización por medio de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés).

IV. Procedimiento experimental

1. Estandarización y validación de un método para el análisis de 2-MBT, BT y HOBT por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)

Para evaluar las condiciones cromatográficas para determinar los subproductos de fotólisis, se prepararon estándares de 1 y 10 mg L⁻¹ de 2-MBT, BT y HOBT los cuales fueron analizados utilizando los parámetros propuestos por (Pena, et al., 2012) usando un Equipo de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución Infinity Quaternary LC ® modelo 1260 equipado con un detector de arreglo de diodos Infinity Diode Array Detector ® modelo G4212B. Los parámetros del método se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros evaluados para la determinación del método cromatográfico.

Parámetro	Valor
Columna	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 (250 mm×4.6 mm; tamaño de partícula 5 μm)
Pre-columna	Phenomenex C18 guard cartridge (4 mm×3 mm)
Software	Agilent Chemsation
Flujo	0.5 mL min ⁻¹
Volumen de inyección	10 μL
Temperatura de columna	35°C
Fase móvil	A:Agua (0.05 % ácido acético) B:Acetonitrilo
Elución	Gradiente
Programa de elución	Mantener 83% A: 17% B durante 12 min
	Rampa lineal hasta alcanzar 100% de A en 20 min
	Mantener en 100 % de A por 2 min
	Regresar a condiciones iniciales por 2 min
Longitud de onda para detección 2-MBT	325 nm
Longitud de onda para detección HOBT y BT	254 nm

El método cromatográfico propuesto fue validado y verificado con base en la guía Eurachem (Magnusson & Örnemark, 2014) cuyo procedimiento se explica en el Anexo 1.

2. Fotólisis a condiciones controladas del 2-MBT

La fotólisis que ocurre de manera natural en el ambiente cuando los contaminantes absorben fotones provenientes de la luz solar, se le conoce como fotólisis directa (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos, 2008). Los estudios de fotólisis directa de contaminantes en el laboratorio, son una herramienta para entender el comportamiento de los contaminantes en ambiente acuático. De acuerdo con la (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (2008), los procesos de fotólisis directa en cuerpos de agua dependen de factores tales como:

- El espectro de absorción del contaminante y su estructura química.
- El rendimiento cuántico de la reacción fotoquímica.
- La incidencia de radiación solar a la que se expone el contaminante.

Con el fin de obtener una solución que emule la transformación del 2-MBT en agua natural, se aplicó fotólisis directa a una solución sintética esperando obtener los principales subproductos de degradación reportados por Brownlee, et al. (1991). Para ello se utilizó un sistema como el mostrado de la Figura 12, conformado por un recipiente cilíndrico de acero inoxidable equipado con una lámpara de mercurio de baja presión Polaris® modelo UV-1C. La lámpara se colocó al interior de un tubo de cuarzo, la cual opera a una intensidad de radiación promedio de 1.59×10^{-8} einstein s^{-1} (ver Anexo 6) y una longitud de onda de 254 nm (Polaris Scientific UV, 2018).

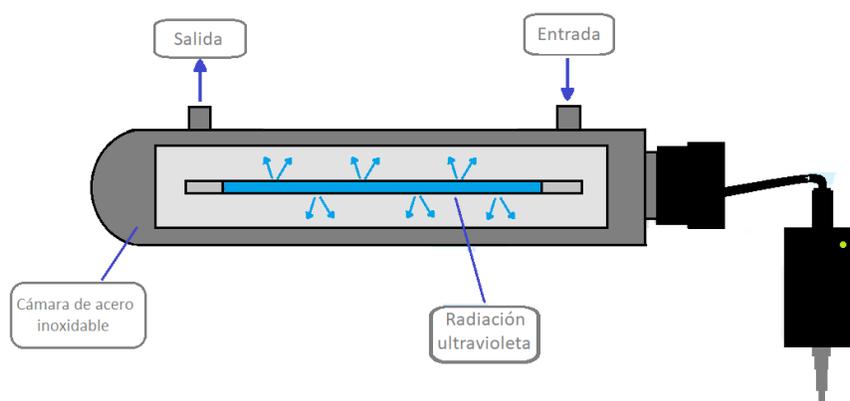


Figura 12. Reactor utilizado para los experimentos de fotólisis del 2-MBT.

Preparación y acondicionamiento de la muestra

A partir de una solución estándar de 5000 mg L⁻¹ 2-MBT (0.2577 g de 2-MBT , disueltos con 10 mL de acetona y aforados a 50 mL en un matraz volumétrico con acetona) se prepararon 500 mL de una dilución conteniendo 50 mg L⁻¹ de 2-MBT acetona-H₂O-Cl⁻-SO₄²⁻, así como 0.02 mol L⁻¹ NaCl (709 mg L⁻¹) y 0.03 mol L⁻¹ Na₂SO₄ (2882 mg L⁻¹), la cual se ajustó a pH 4.0 y 5.5 con solución amortiguadora de acetatos, y a pH 7.0 con solución amortiguadora de fosfatos. La concentración de iones cloruro y sulfato se eligió de acuerdo con los parámetros fisicoquímicos reportados por Vázquez, et al. (2014) de un efluente de la industria del papel.

Sistema de experimentación y análisis de la concentración del 2-MBT

El sistema de fotólisis se montó como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**3. La solución sintética se homogenizó agitándola en un reservorio de vidrio usando una parrilla de agitación, y un agitador magnético. El pH, de la solución con respecto al tiempo, fue medido usando un potenciómetro Thermo Scientific® modelo Orion 3 Star equipado con un electrodo de vidrio Thermo Scientific® modelo 8107UWMMD. Para medir el cambio de concentración de 2-MBT se utilizó un espectrofotómetro UV Perkin Elmer® modelo Lambda 35 utilizando un método cuyo procedimiento de validación se presenta en el Anexo 0.

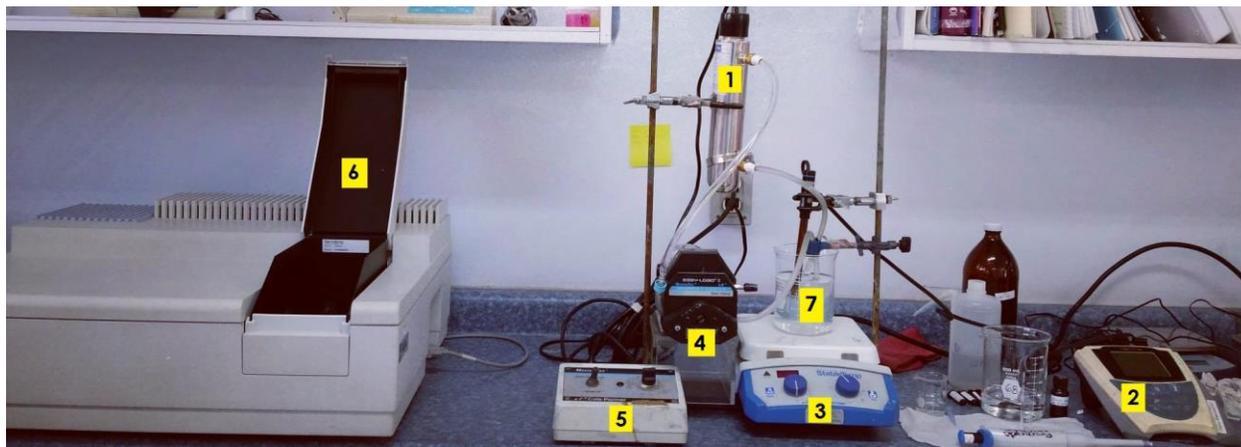


Figura 13. Montaje del sistema para los experimentos de fotólisis. 1) Reactor UV; 2) Potenciómetro; 3) Parrilla de agitación magnética; 4) Bomba peristáltica; 5) Regulador de velocidad para la bomba peristáltica; 6) Espectrofotómetro UV-Vis; 7) Reservorio.

Una vez listo el sistema se tomó la muestra inicial, se procedió a encender la lámpara para iniciar las pruebas de fotólisis y la solución fue alimentada usando una bomba peristáltica Cole-

Palmer® 6-600 rpm modelo 7553-70, controlando la velocidad del líquido usando un controlador de velocidad Cole-Palmer® modelo SNH06006289. Con ayuda de un cronómetro se midió el tiempo de exposición (t) y se tomaron muestras del reservorio, (1 mL y se diluyeron a 3 mL) a: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 200, 230, 260, 280 min para las pruebas de pH 4.0 y 5.5; mientras que para las pruebas a pH 7.0 se tomó muestra (1 mL y se diluyeron a 3 mL) a: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 110, 120, 130, 140, 150 min. Para las pruebas del efecto de concentración se tomaron muestras (0.5 mL y se diluyeron a 3 mL) a: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90, 110, 120, 130, 140, 150 min. Además, se tomó una muestra inicial y final para ser analizada por cromatografía de líquidos, la cual se guardó para su posterior análisis conservándola a 4°C por un máximo de 3 días, de acuerdo a la NMX-AA-003-1980 Aguas residuales-Muestreo (Varios, 1980).

De acuerdo con (Apella & Araujo, 2005), el pH comprendido para aguas naturales oscila entre 5–9, siendo ésta una de las razones por las que se decidió estudiar la fotólisis del 2-MBT a estos pH; a excepción del pH de 4.0 el cual se evaluó para observar el comportamiento del 2-MBT en condiciones ambientales en las que el agua presenta acidificación. El efecto del pH, la temperatura (T), la velocidad de flujo (Q) y la concentración inicial fueron evaluados, como se muestra en la Tabla 11, con el fin de obtener los parámetros cinéticos de la transformación de 2-MBT a distintas condiciones de fotólisis; las pruebas se realizaron por duplicado.

Tabla 11. Parámetros y niveles evaluados durante la fotólisis.

Prueba	Q (mL min ⁻¹)	pH	T_{promedio} (°C)	Concentración (mg L ⁻¹)	t (min)
Experimento 1	7	4	25	50	280
Experimento 2	30	4	25	50	280
Experimento 3	56	4	25	50	230
Experimento 4	56	5.5	25	50	230
Experimento 5	56	7	25	50	150
Experimento 6	56	7	10	50	150
Experimento 7	56	7	40	50	150
Experimento 8	56	7	25	25	150
Experimento 9	56	7	25	100	150

3. Cuantificación de iones cloruro (Cl⁻)

La cuantificación de iones cloruro se realizó acorde a la Norma Mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001 para la determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales

tratadas (Varios, 2001). La determinación de cloruros se basa en la valoración con nitrato de plata (AgNO_3) utilizando como indicador cromato de potasio (K_2CrO_4) donde la plata reacciona con los iones cloruros para formar un precipitado blanco de cloruro de plata (AgCl). La identificación del punto de equivalencia se determina cuando el K_2CrO_4 comienza a precipitar formando Ag_2CrO_4 con un cambio de coloración hacia anaranjado-rojizo (rojo ladrillo). En el Anexo 4 se especifica cuáles son los equipos, reactivos y materiales utilizados, además de cómo es la preparación de las disoluciones y los cálculos para la cuantificación de iones cloruro, así como la validación del método utilizado.

Acondicionamiento de la muestra

Para acondicionar la muestra se tomó una alícuota de 1 mL de muestra y se diluyó con agua hasta 100 mL. Después se ajustó el pH de la solución entre 7–10 utilizando soluciones de NaOH (0.1 N) y H_2SO_4 (0.1 N). Si la muestra tiene mucho color, se añade de 3 a 5 mL de una suspensión de $\text{Al}(\text{OH})_3$ antes de acondicionar, para después mezclar, dejar sedimentar y filtrar con papel filtro.

Análisis de la muestra

A 100 mL de la muestra acondicionada se adicionó 1 mL de disolución indicadora de K_2CrO_4 , y después se valoró con la disolución patrón de AgNO_3 hasta el vire de amarillo a naranja rojizo. Valorar un blanco de las muestras utilizando agua desionizada siguiendo el mismo procedimiento descrito para el análisis de una muestra.

4. Cuantificación de iones sulfato (SO_4^{2-})

La cuantificación de iones sulfato se realizó acorde a la Norma Mexicana NMX-AA-074-SCFI-2014 para la medición de ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas (Varios, 2014). La determinación de sulfatos se basa en la precipitación con cloruro de bario (BaCl_2) en medio ácido, formando cristales de sulfato de bario (BaSO_4). En el Anexo 5 se especifica cuáles son los equipos, reactivos y materiales utilizados, además de cómo es la preparación de las disoluciones y los cálculos para la cuantificación de iones sulfato. El procedimiento experimental es el siguiente:

Curva de calibración

Empleando una disolución estándar de SO_4^{2-} (1000 mg L^{-1} , preparada a partir de la disolución de 147.9 mg de Na_2SO_4 anhidro, aforando a 100 mL con agua desionizada) se prepararon cinco estándares de calibración en un intervalo de 0 a 40 mg L^{-1} , además de un blanco. A los patrones de calibración se midió la concentración de sulfatos, y a los datos obtenidos se aplicó estadística de regresión y obtuvo la ecuación de la curva de calibración.

Análisis de las muestras

A una alícuota de 1 mL de la muestra problema colocada en un matraz volumétrico, se agregó agua destilada hasta aforar a 100 mL . La muestra diluida se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 250 mL , se añadieron 20 mL del buffer A y se agitó la mezcla. Mientras se agitaba la solución, se añadió el contenido de una cucharilla de cloruro de bario en polvo y se agitó durante 1 min a velocidad constante en una parrilla de agitación magnética Cole Parmer® a velocidad de 700 rpm , midiendo el tiempo con un cronómetro. Además, a una muestra (blanco), agua desionizada, se agregó cloruro de bario, se analizó, y se restó su señal a la muestra problema.

5. Oxidación electroquímica de la solución resultante de fotólisis

Para aplicar el tratamiento de oxidación electroquímica a la solución fotolizada, primeramente, se obtuvieron curvas de corriente vs potencial mediante voltamperometría de barrido lineal empleando un mini reactor electroquímico no dividido (sin separación de los electrodos usando alguna membrana de intercambio iónico u otro medio). El reactor electroquímico constó de un cátodo de acero inoxidable 316 y un ánodo dimensionalmente estable (DSA) de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, el cual ha sido empleando exitosamente en la eliminación del colorante índigo carmín [(Palma, et al., 2013), (León, et al., 2014)]; ambos electrodos con un área geométrica activa de 0.001024 m^2 (Figura 14). Un electrodo de sulfatos saturado (ESS; Hg/HgSO_4 , K_2SO_4 (sat.)) se insertó cerca del ánodo de DSA para medir el potencial de electrodo (a través de un puente salino) durante los experimentos. Además, se insertó un promotor de turbulencia para mejorar la transferencia de masa dentro del reactor.

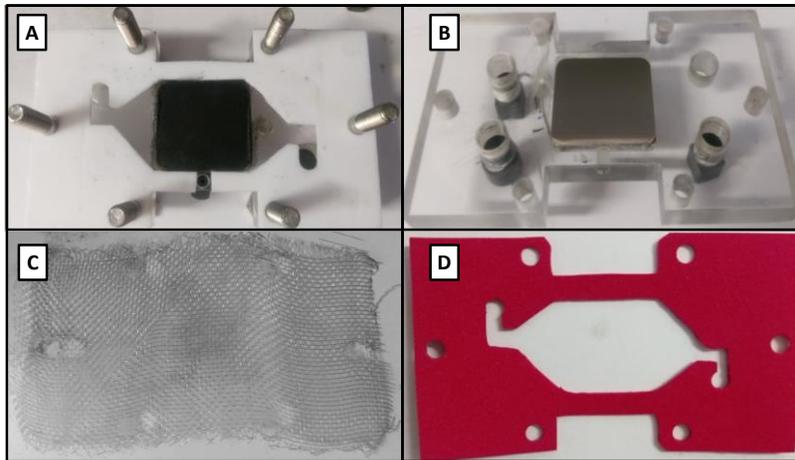


Figura 14. Conformación del mini reactor electroquímico. A) Ánodo dimensionalmente estable de $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ con separador de teflón; B) Cátodo de acero inoxidable 316; C) Promotor de turbulencia; D) Separador de etilvinilacetato (foamy).

Las dimensiones del reactor se muestran en la Figura 15, donde se muestra que la entrada de la solución, la cual ingresa por la parte inferior, se expande para que el líquido sea repartido lo más uniforme posible en la cámara de reacción. Considerando las dimensiones mostradas en la figura el volumen del reactor (V_R) fue de $1.536 \times 10^{-6} \text{ m}^3$.

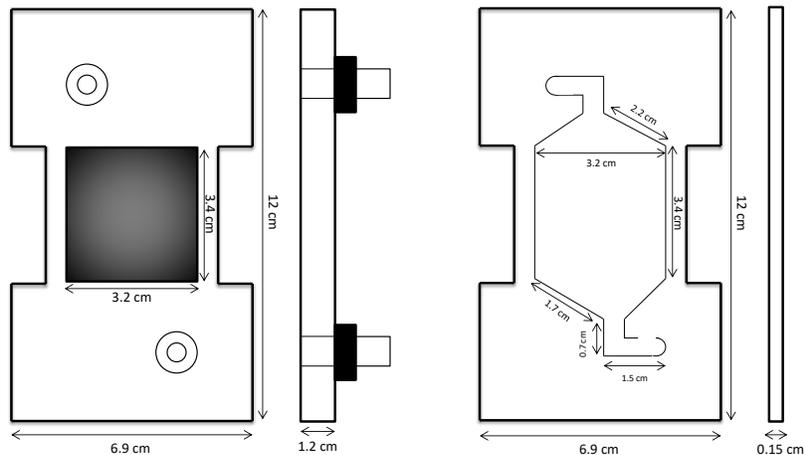


Figura 15. Diseño de reactor utilizado para oxidación anódica.

Tomando en cuenta que la geometría del reactor es rectangular, el diámetro hidráulico (d_h) del reactor se calculó como:

$$d_h = \frac{2BS}{(B + S)}$$

con $S= 3.2$ cm y $B= 0.15$ cm; el valor obtenido de d_h fue de 0.0048 m. Con este dato se calcularon los tiempos de residencia (T_R) en el reactor como:

$$T_R = \frac{V_R}{Q}$$

donde Q es la velocidad de flujo ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) de la solución.

El sistema completo de oxidación electroquímica se muestra en la Figura 16, el cual constó de un reservorio de vidrio para almacenar la solución a tratar por cada experimento (0.0005 m^3 , 500 mL), la cual se homogenizó constantemente gracias a una parrilla de agitación magnética Cole Parmer® y un agitador magnético a una velocidad aproximada de 500 rpm. La solución fue alimentada usando una bomba peristáltica Cole-Palmer® 6-600 rpm modelo 7553-70, controlando la velocidad de flujo de la solución (Q) usando un controlador de velocidad Cole-Palmer® modelo SNH06006289, a un Q , tal que el tiempo de residencia (T_R) de estudio inicial fuese cercano a 1 min; después Q se modificó para variar el tiempo de residencia. Las conexiones entre la bomba, el reservorio y el mini-reactor se hicieron con una manguera flexible Master® Cole Palmer® LS 14. Para medir el potencial de la celda, U_{celda} , (medición entre ánodo y el cátodo) se utilizó un multímetro digital GW Instek® modelo GDM-8245.

Con esta configuración, inicialmente se trazaron las curvas corriente vs potencial (curvas de polarización) con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , empleando un potencióstato/galvanostato Autolab® modelo PGSTAT30. A partir del análisis de las curvas se obtuvo la región de potencial donde se presentan los procesos de oxidación (oxidación electroquímica del contaminante y evolución de oxígeno). Una vez elegido el valor del potencial de electrodo, se aplicó un potencial de electrodo constante usando la técnica de cronoamperometría, usando el mismo equipo potencióstático. Para la medición del pH y conductividad se utilizaron un potenciómetro Thermo Scientific® modelo Orion 3 Star y un conductímetro Thermo Scientific® modelo Orion 3 Star, respectivamente. Para cada experimento de oxidación electroquímica se

muestrearon en el reservorio: 10 mL de solución inicial y final para análisis de COT, Cl^- y SO_4^{2-} y 1.0 mL de muestra para análisis cromatográfico a distintos tiempos del tratamiento.



Figura 16. Sistema de oxidación electroquímica. 1) Electrodo de referencia; 2) Regulador de velocidad; 3) Mini-reactor electroquímico 4) Cronómetro; 5) Bomba peristáltica; 6) Reservorio; 7) Parrilla de agitación magnética; 8) Potenciómetro ; 9) Conductímetro; 10) Multímetro digital; 11) Potenciostato/galvanostato.

6. Evaluación de la degradación y mineralización de los compuestos orgánicos

Las soluciones obtenidas de la oxidación electroquímica se filtraron con un filtro de membrana de entre 0.20 y 0.45 μm y se guardaron en viales a 4°C por no más de 3 días, para su análisis por cromatografía de líquidos. A partir de los cromatogramas obtenidos y las concentraciones resultantes se evaluó el porcentaje de degradación de los derivados de 2-MBT.

Para la obtención del porcentaje de mineralización se tomaron muestras de 10 mL: una al inicio y otra al final del proceso de oxidación electroquímica. Posteriormente, se tomó una alícuota de 5 mL y se diluyó hasta 50 mL de agua desionizada y se guardó en viales oscuros para su posterior análisis en un analizador de carbono orgánico total.

Para la determinación del carbono orgánico total (COT) presente en la solución se utilizó un equipo Shimadzu® TOC-L con automuestreador ASI-L. Para el análisis se utilizaron 15 mL de muestra diluida, ajustada a una concentración de COT menor a 400 ppm, para no saturar el detector. Durante la prueba el equipo inyecta la muestra en una cámara de reacción a 680°C y rellena con

un catalizador oxidante. Posteriormente, el agua se vaporiza y el carbono (orgánico e inorgánico) se oxida a dióxido de carbono (CO_2) y este es transportado por una corriente de aire y medido en un analizador de infrarrojos no dispersivo dando el valor de carbono total (CT). Por otra parte, el valor de carbono inorgánico (CI) se determina mediante la inyección de la muestra en una cámara con ácido fosfórico, donde el CI es transformado a CO_2 . Finalmente, el COT se determina por la diferencia entre el CT y CI, dando como resultado el COT.

V. Resultados y discusión

1. Estandarización y validación de un método para el análisis de 2-MBT, BT y HOBT por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC)

Una vez establecidos los parámetros del método para la determinación de benzotiazoles, se analizó un estándar de 4 mg L^{-1} de 2-MBT, HOBT y BT. El cromatograma del 2-MBT (Figura 17a) obtenido a una señal de 325 nm, presentó un pico con un tiempo de retención (t_R) de 27.99 min, altura de 342 mAU (unidades de absorbancia) y un área de pico de 3314 mAU min. En el caso del HOBT y BT se obtuvo el cromatograma (Figura 17b) a una señal de 254 nm, con picos de tiempo de retención (t_R) de 25.61 min, altura de 41.9 mAU y un área de pico de 364.2 mAU min para el HOBT; tiempo de retención (t_R) de 27.478 min, altura de 56.9 mAU y un área de pico de 598.5 mAU min para el BT.

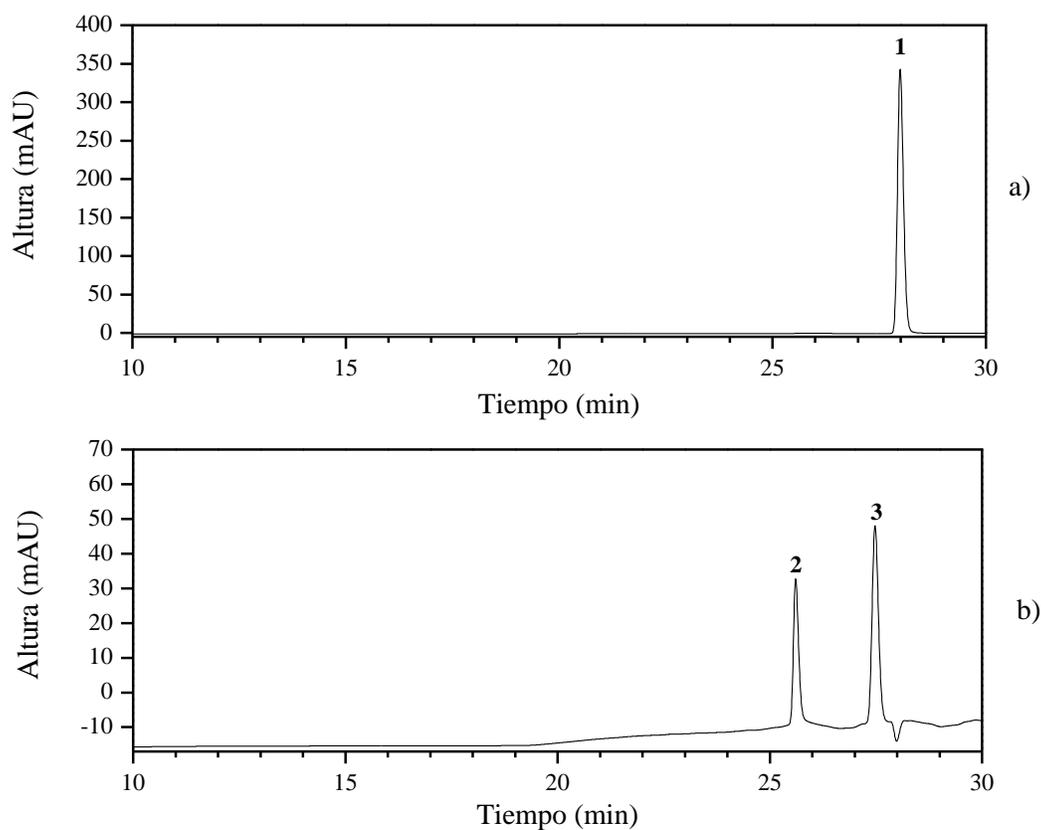


Figura 17. Cromatograma para una concentración de benzotiazoles de 4 mg L^{-1} . Señales asignadas: (1) 2-MBT, (2) HOBT, (3) BT.

Una vez establecidos los tiempos de retención aproximados de los analitos, el método de análisis se validó mediante medición de repetibilidad y reproducibilidad, así como de la curva de calibración para los tres compuestos. La Figura 18 muestra que la curva de calibración para el 2-MBT presenta una pendiente de 735.07, un intercepto de -42.39 y un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9993, lo que indica que la el cálculo de la concentración a partir de la ecuación obtenida se ajusta en un 99.93 % a la variable que se requiere medir.

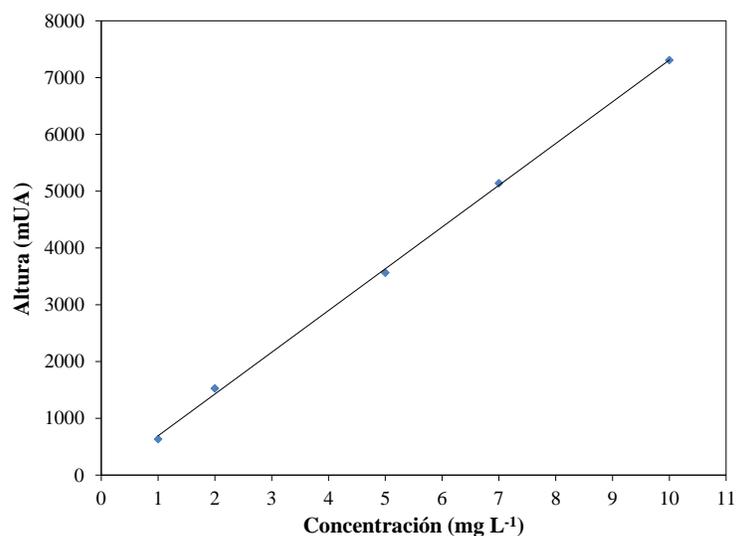


Figura 18. Curva de calibración para la determinación cromatográfica del 2-MBT. Intervalo de concentración de trabajo: 1-10 mg L⁻¹. Detección: $\lambda= 325$ nm.

En la Figura 19 se observa que la curva de calibración para el HOBT presenta una pendiente de 154.06, un intercepto de 10.24, y un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9993, por lo que la estimación de la concentración a partir de la ecuación obtenida ajusta en un 99.93%.

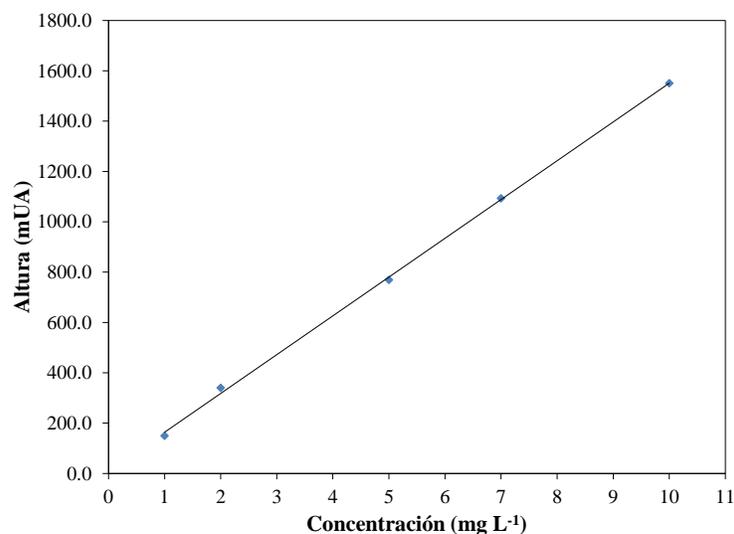


Figura 19. Curva de calibración para la determinación cromatográfica del HOBT. Intervalo de concentración de trabajo: 1–10 mg L⁻¹. Detección: $\lambda = 254$ nm.

Finalmente, la curva (Figura 20) para el BT presenta una pendiente de 176.39, un intercepto de 3.6 y un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9986; 99.86% de confianza con respecto a la variable a medir.

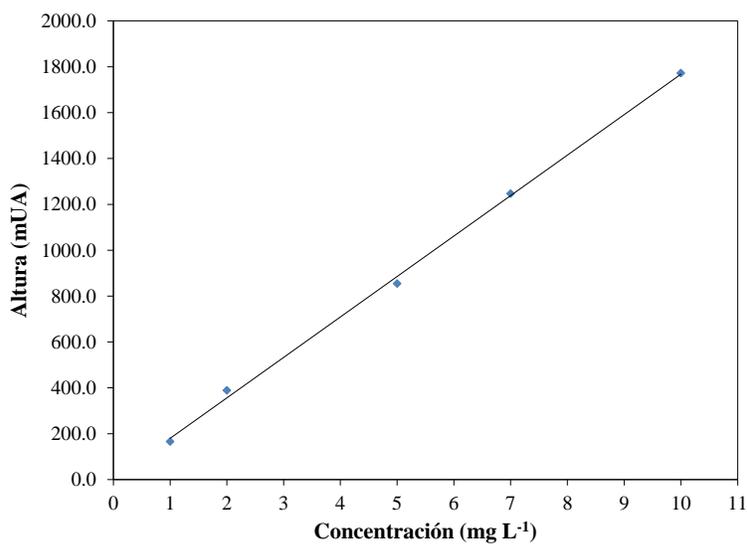


Figura 20. Curva de calibración para la determinación cromatográfica del BT. Intervalo de concentración de trabajo: 1–10 mg L⁻¹. Detección: $\lambda = 254$ nm.

2. Fotólisis directa del 2-MBT

La fotólisis del 2-MBT se estudió considerando 5 pruebas por duplicado variando el pH de la disolución y su velocidad de flujo (Q). El efecto de Q se analizó a 7, 30 y 56 mL min⁻¹, manteniendo fijo el pH a 4.0 y la temperatura promedio (T) a 25°C. El efecto del pH se analizó a pH 4.0, 5.5 y 7.0, manteniendo fija la Q a 56 mL min⁻¹ y la T a 25 °C. En la Tabla 12 se muestran los resultados del efecto de pH y Q utilizados en el porcentaje transformado de 2-MBT.

Tabla 12. Parámetros y resultados obtenidos de los experimentos de fotólisis.

	pH _{promedio}	Q (mL min ⁻¹)	T _{promedio} (°C)	t _{fotólisis} (min)	% 2-MBT transformado	% 2-MBT transformado repetición
Experimento 1	3.96	7	24.5	280	69.07	73.69
Experimento 2	3.98	30	24.4	280	75.17	55.33
Experimento 3	3.99	56	25.2	250	93.72	98.18
Experimento 4	5.44	56	24.9	230	96.08	97.66
Experimento 5	6.82	56	24.8	150	94.18	93.00

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 12 para los experimentos 1, 2 y 3, al incrementar la Q de la solución generalmente aumenta el porcentaje de 2-MBT fotolizada. Esto se debe a que un aumento de la velocidad disminuye el tiempo de contacto (tiempo de residencia) de la solución dentro del reactor haciendo que mayor volumen de la solución circule por el reactor y tenga contacto con la lámpara UV y al regresar y homogenizarse en el reservorio pueda observarse un cambio en la concentración del 2-MBT. Esto es menos notorio a Q baja ya que menos volumen de solución entra en contacto con el reactor y por ende al regresar al reservorio el cambio en concentración a través del tiempo es menor.

Lo anterior puede explicarse de acuerdo con los espectros obtenidos durante la fotólisis, Figuras 21, 22 y 23, en las que se observa que existe un decaimiento de la señal para los picos de 206, 232, 258 y 320 nm, lo que indica una disminución en la concentración de 2-MBT debido probablemente a la formación de los subproductos de fotólisis. Además, se detectó la formación de un precipitado el cual puede ser atribuido a la formación del dímero del 2-MBT [MTBS o 2,2'-ditiobis(benzotiazol)], como ha sido reportado por Counts (1971). Para las tres velocidades de flujo no se observan señales nuevas y solo una disminución de la intensidad de las ya presentes.

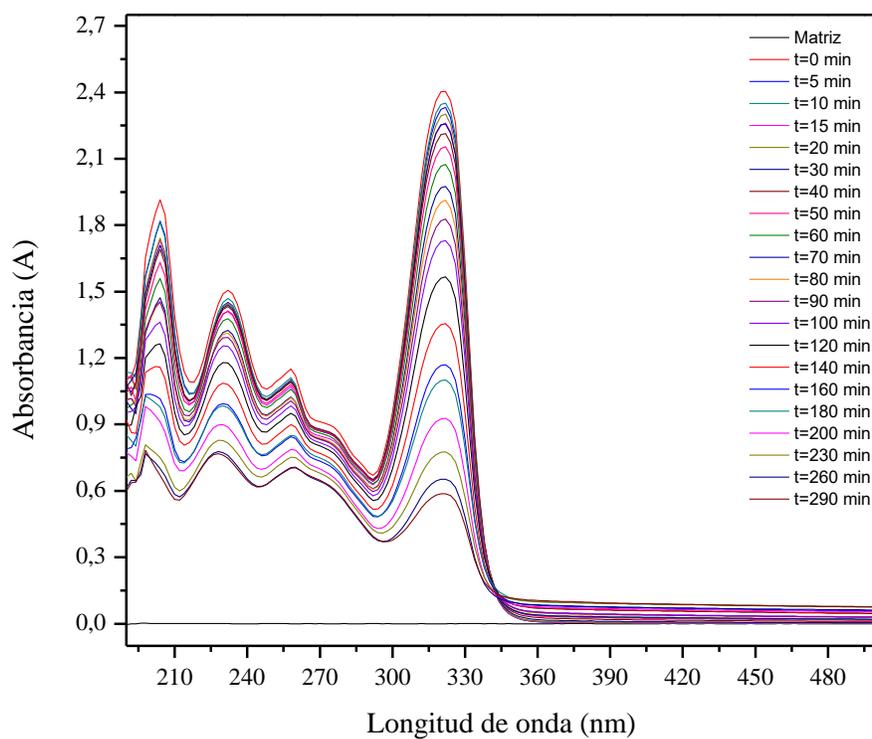


Figura 21. Fotólisis de 50 mg L⁻¹ de 2-MBT a pH 4.0, $Q = 7 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{fotólisis}} = 280 \text{ min}$.

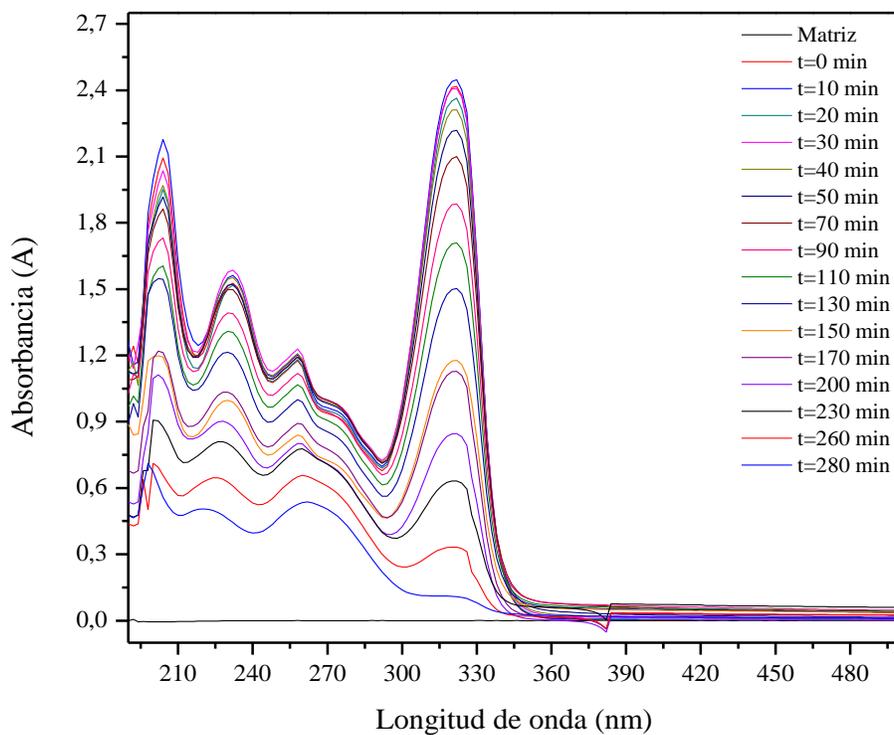


Figura 22. Fotólisis de 50 mg L⁻¹ de 2-MBT a pH 4.0, $Q = 30 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t_{\text{fotólisis}} = 280 \text{ min}$.

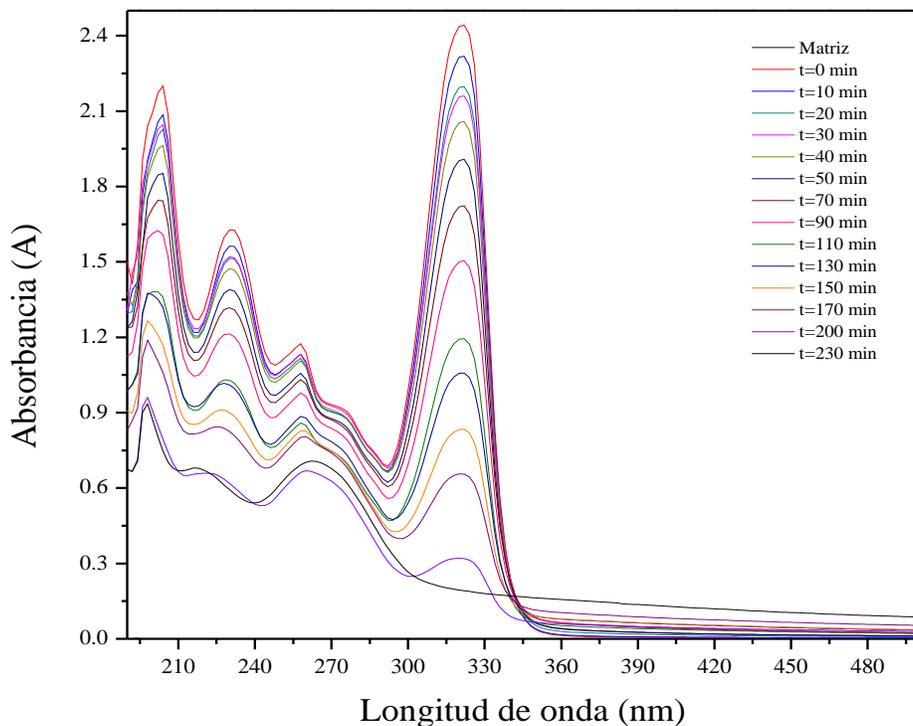


Figura 23. Fotólisis de 50 mg L^{-1} de 2-MBT a pH 4.0, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $t_{\text{fotólisis}}= 280 \text{ min}$.

Con respecto a los resultados de los experimentos 3, 4 y 5 (Tabla 12) variando el pH inicial de la solución, pero manteniendo Q constante, se observa que independientemente de la solución amortiguadora, se logran porcentajes altos de fotólisis (93 –98.2%). Además, se observó que la prueba a pH 7.0 requiere menor tiempo (150 min), comparada con las pruebas a pH 4.0 y 5.5, para alcanzar una conversión casi total de 2-MBT a sus subproductos. Esto puede deberse a que la forma de la especie inicial del 2-MBT (Figura 3) influiría en la velocidad de fotólisis (especie neutra para pH 4 y 5.5; especies aniónica y neutra para pH 7). Los espectros de absorción a lo largo del proceso se presentan en las Figuras 23, 24 y 25.

De acuerdo al espectro obtenido para pH 5.5 (Figura 24), el pico de absorbancia característico del 2-MBT (320 nm) muestra una disminución en la absorbancia con respecto al tiempo, al igual que lo observado para los distintos Q (experimentos 1, 2 y 3, Tabla 12), lo que puede atribuirse nuevamente a la formación de los subproductos de fotólisis y el MTBS, ya que no se presentan señales de pico adicionales en el espectro de absorción debidos a la posible formación de nuevas especies o enlaces insaturados. Para el caso del experimento a pH 7.0 (Figura 25) se observa que la intensidad de las señales detectadas no es afectada, y el espectro de absorción difiere

a los obtenidos para pH 4.0 (experimento 3) y 5.5 (experimento 4), ya que la señal característica del 2-MBT se detectó a 314 nm, y formándose nuevamente el MTBS, pero en menor cantidad según lo observado al realizar los experimentos. La afectación a la señal de absorbancia de la muestra a distinto pH puede deberse al tipo de soluciones amortiguadoras usadas, las cuales proveen de iones fosfato para la solución a pH 7 o acetato para pH 4 y 5.5, ya que estos iones pueden modificar el ambiente molecular de la especie a cuantificar, interfiriendo en la intensidad y señal de absorbancia.

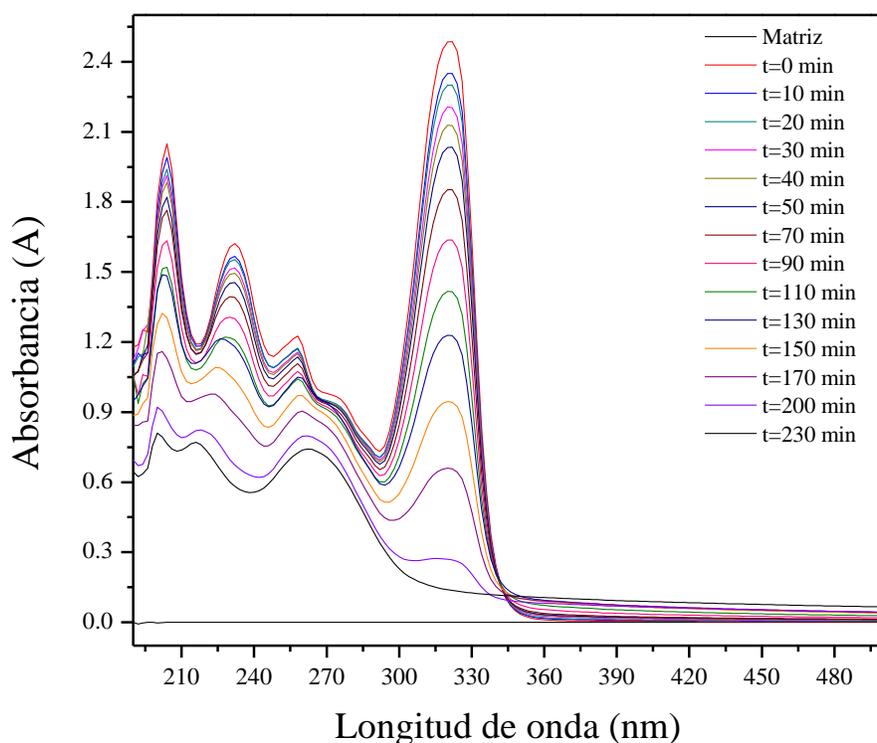


Figura 24. Fotólisis de 50 mg L^{-1} de 2-MBT a pH 5.5, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$ y $T= 25^\circ\text{C}$, $t_{\text{fotólisis}}= 150 \text{ min}$.

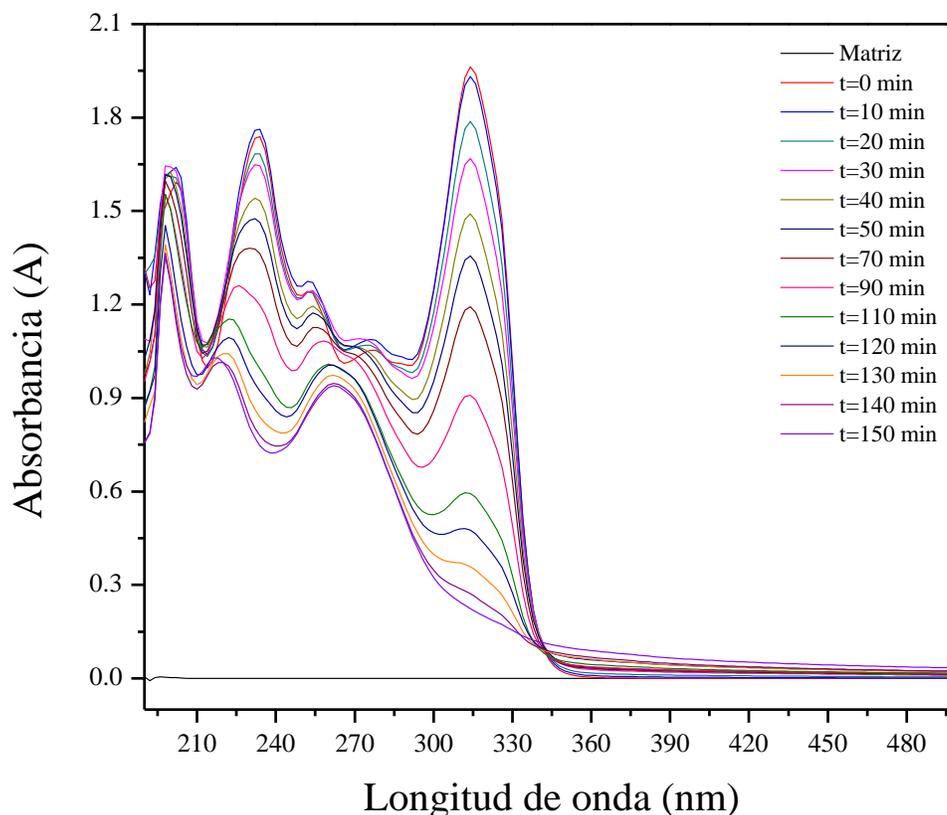


Figura 25. Fotólisis de 50 mg L^{-1} de 2-MBTa pH 7.0, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$ y $T= 25^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{fotólisis}}= 150 \text{ min}$.

Además de determinar la influencia del pH y la velocidad de flujo en las señales de los productos de la fotólisis y el porcentaje total de 2-MBT transformado, se analizó el efecto de estos parámetros sobre la velocidad de reacción (Figuras 26 y 27). Para ello se trazó la concentración de 2-MBT ($C_{2\text{-MBT}}/C_{2\text{-MBT}0}$) con respecto al tiempo para los experimentos y sus repeticiones realizadas. Las curvas a pH constante (Figura 26) muestran que el experimento 3 ($\text{pH}=4$, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$) presenta la velocidad de transformación más elevada (y también el mayor porcentaje de 2-MBT fotolizado). En la Figura 27 considerando Q constante y pH distintos, se observa que la prueba 5 ($\text{pH}=7$, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$) es la que presenta la velocidad de reacción más alta. Tomando en cuenta los resultados de la Tabla 12 para la variación de pH inicial de la solución, la cantidad total transformada varía poco, pero a pH 5.5 se alcanza el porcentaje mayor, y donde la especie predominante del 2-MBT es la forma neutra; no obstante, la prueba a pH 7.0 presenta la mayor velocidad de fotólisis (menor tiempo de tratamiento, 150 min), con respecto a prueba a pH 5.5 (250 min); donde la especie predominante también es la neutra pero con un porcentaje de 25.8 % de la especie desprotonada (aniónica).

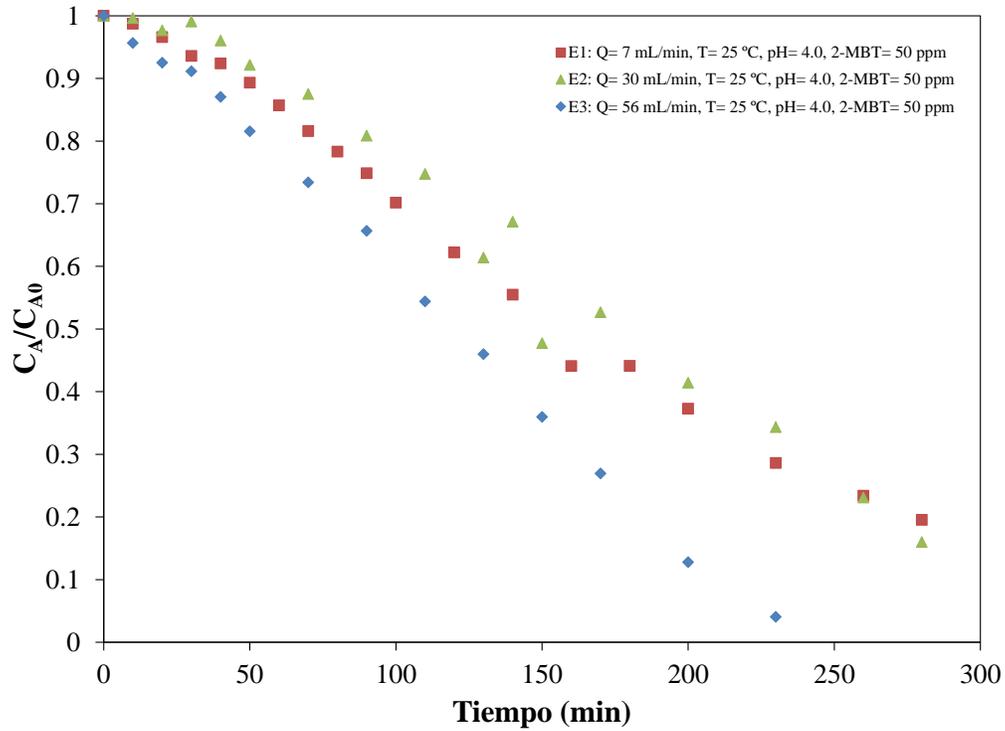


Figura 26. Gráfico de C_{MBT}/C_{MBT0} con respecto al tiempo para los experimentos de fotólisis a distinta Q .

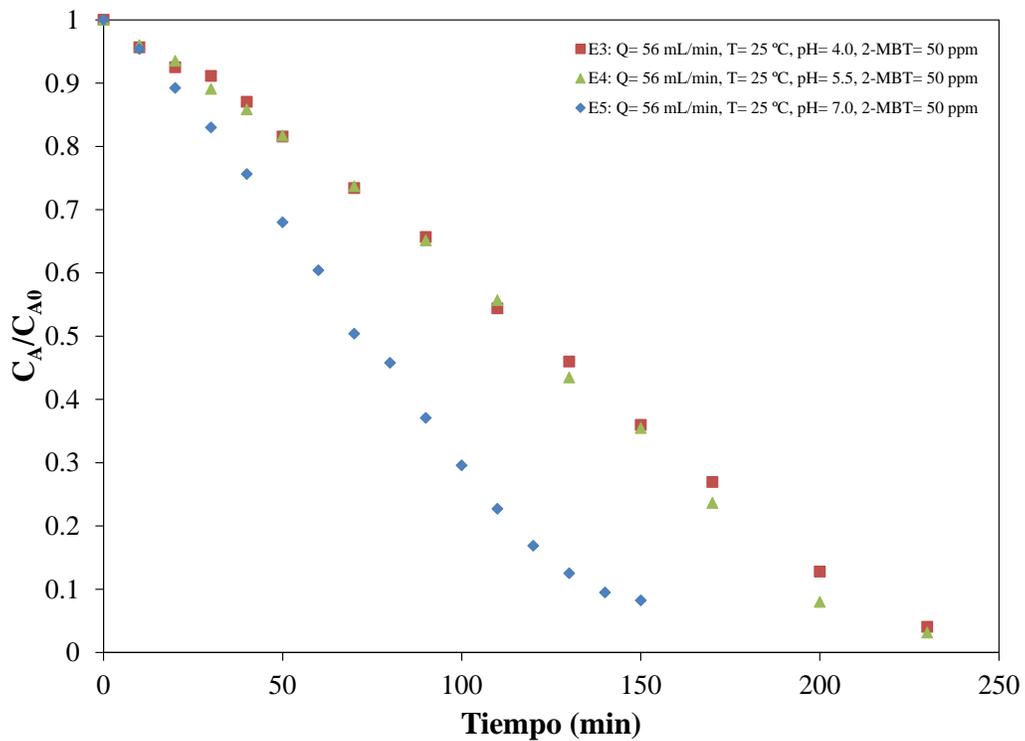


Figura 27. Gráfico de C_{MBT}/C_{MBT0} con respecto al tiempo para los experimentos de fotólisis a distinto pH.

Una vez analizada la velocidad de transformación, se obtuvieron los parámetros cinéticos del proceso de fotólisis del 2-MBT, y para ello se realizaron 4 pruebas adicionales, dos variando la temperatura de la solución de trabajo y otras dos variando la concentración inicial de 2-MBT.

De acuerdo con las Figuras 28 y 29 existe una disminución de la señal característica del 2-MBT a 314 nm (pH 7.0) a 10°C, pero ésta es mayor conforme la temperatura aumenta a 40°C. En cuanto a las Figuras 30 y 31, no se observa una diferencia notoria entre ambos espectros, ya que las muestras tomadas para la prueba a 25 mg L⁻¹ presentan una dilución distinta a las muestras a 100 mg L⁻¹. A pesar de ello, existe una tendencia de disminución de la señal de absorbancia máxima de 2-MBT a través del tiempo.

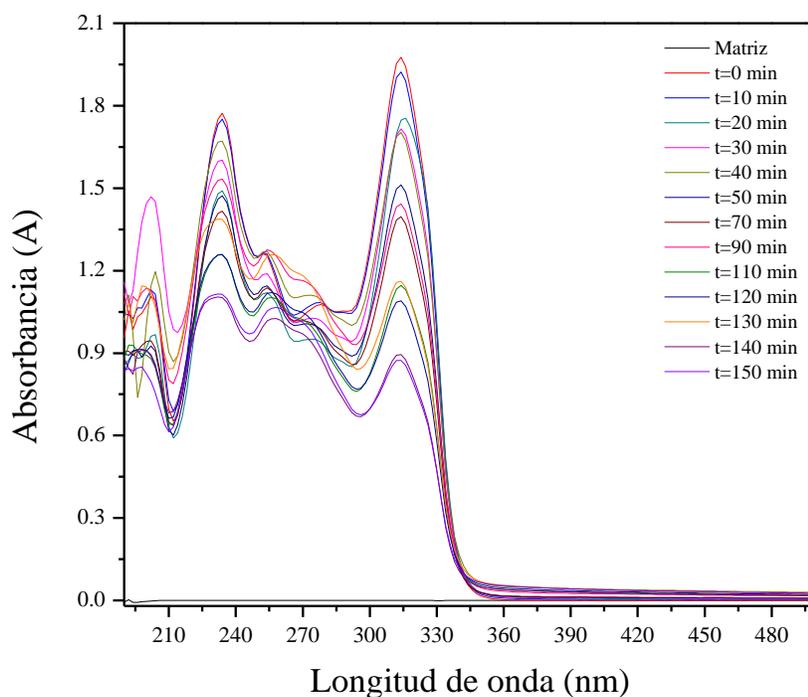


Figura 28. Fotólisis de 50 mg L⁻¹ de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$ y $T= 10^\circ\text{C}$.

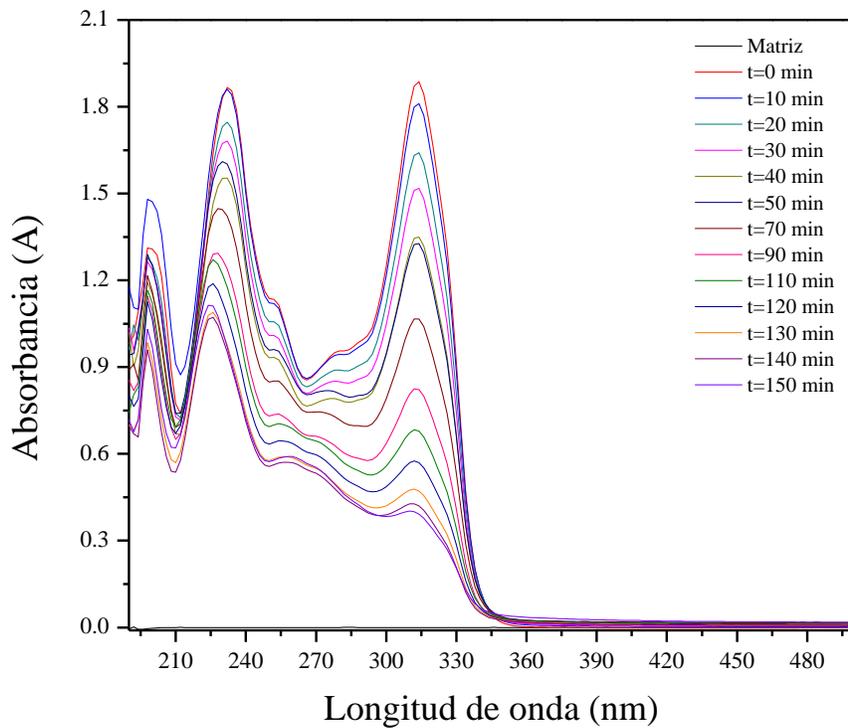


Figura 29. Fotólisis de 50 mg L^{-1} de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$ y $T= 40^\circ\text{C}$.

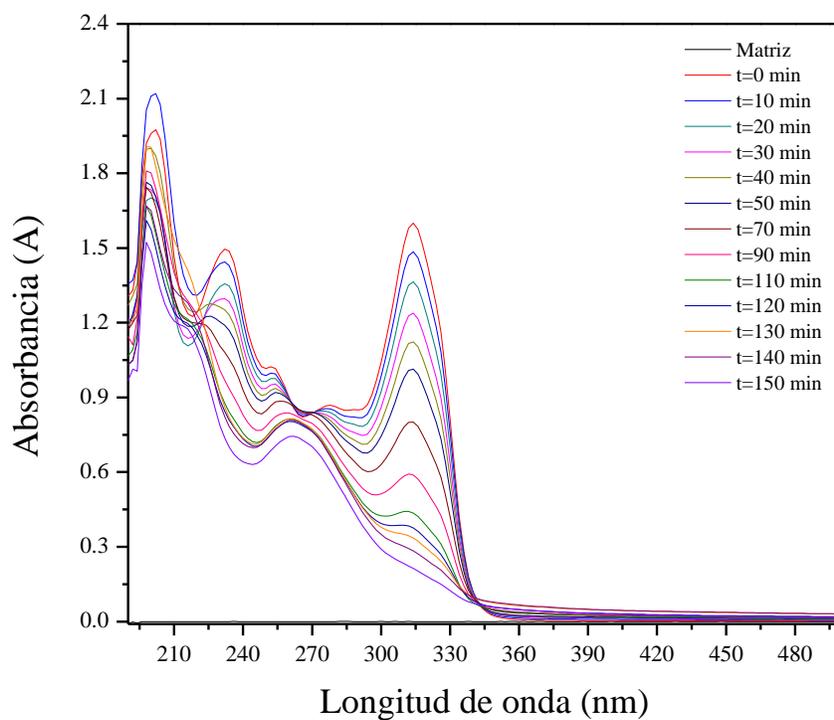


Figura 30. Fotólisis de 25 mg L^{-1} de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$ y $T= 25^\circ\text{C}$.

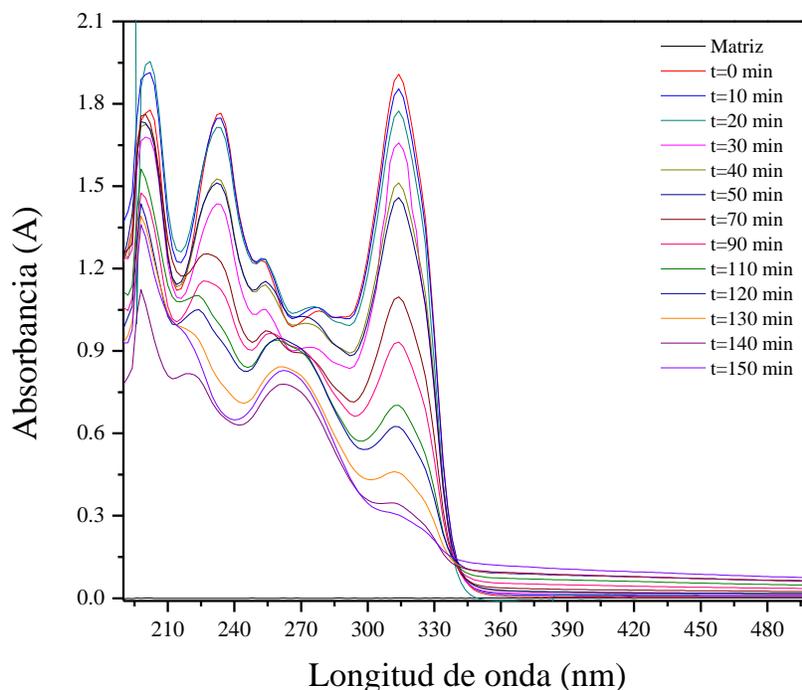


Figura 31. Fotólisis de 100 mg L^{-1} de 2-MBT a pH 7.0, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$ y $T= 25^\circ\text{C}$.

En la tabla 13 se muestra el valor de pH, la temperatura promedio, la velocidad de flujo utilizados durante las fotólisis, así como la concentración inicial y final de 2-MBT. De acuerdo a los resultados, se observa que al disminuir la temperatura (10°C) disminuye el porcentaje de fotólisis, debido probablemente a que la reacción de fotólisis se vuelve más lenta, comparada con las pruebas a 25 y 40°C ; esto se corrobora con los datos cinéticos presentados en la Tabla 14, los cuales muestran cómo el valor de la constante de velocidad de reacción tiende a ser: $k_{(10^\circ\text{C})} < k_{(25^\circ\text{C})} < k_{(40^\circ\text{C})}$, ya que al aumentar la temperatura existe una mayor cantidad de moléculas cuya energía es similar a la energía de activación, favoreciendo así el choque y reacción de las mismas.

Tabla 13. Parámetros y resultados obtenidos de los experimentos de fotólisis variando temperatura y concentración.

	$\text{pH}_{\text{promedio}}$	Q (mL min^{-1})	T_{promedio} ($^\circ\text{C}$)	$t_{\text{fotólisis}}$ (min)	[2-MBT] (mg L^{-1})	% 2-MBT transformado	% 2-MBT transformado repetición
Experimento 5	6.82	56	24.8	150	50	94.18	93.00
Experimento 6	6.93	56	10.5	150	50	56.34	66.79
Experimento 7	6.77	56	40.5	150	50	90.31	80.03
Experimento 8	6.81	56	25.4	150	25	87.73	89.23
Experimento 9	6.61	56	25.4	150	100	85.02	90.81

Por otro lado, las pruebas con cambio de concentración muestran un efecto favorecedor para la fotólisis del 2-MBT cuando la concentración aumenta, debido a que para una concentración mayor habrá una cantidad mayor de moléculas de 2-MBT presentes que reaccionarán con la luz UV. De acuerdo con los datos cinéticos presentados en la Tabla 14, la reacción se comporta así: $k_{(25 \text{ mg/L})} < k_{(50 \text{ mg/L})} < k_{(100 \text{ mg/L})}$. Cabe resaltar que para una menor concentración inicial de 2-MBT se formaba menos precipitado insoluble, obteniendo un porcentaje de fotólisis similar para concentraciones mayores.

En la Figura 32 se presenta el gráfico de C_{MBT}/C_{MBT0} con respecto al tiempo donde se observa que los experimentos, y sus repeticiones, realizados en función de la temperatura, presentan una disminución de la concentración con respecto al tiempo en los tres experimentos, pero la velocidad de reacción más alta es a 25°C seguida por la prueba a 40°C, y a 10°C la velocidad es menor y también que presenta menor conversión de 2-MBT a subproductos en 150 min de fotólisis.

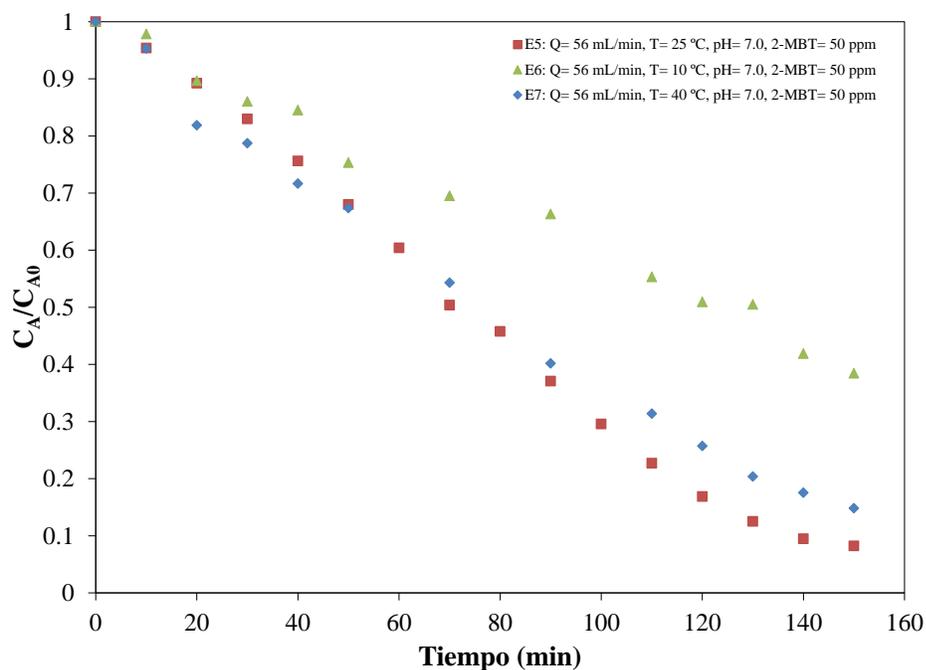


Figura 32 Gráfico de C_{MBT}/C_{MBT0} con respecto al tiempo para los experimentos de fotólisis a distinta temperatura.

En la Figura 33 se presenta el gráfico de C_{MBT}/C_{MBT0} con respecto al tiempo donde se observa que los experimentos, y sus repeticiones, realizados para evaluar el efecto de la concentración inicial de 2-MBT, muestran en promedio una disminución de la concentración con respecto al tiempo en los tres experimentos, cuyas velocidades son similares para las tres concentraciones.

Para entender la cinética del 2-MBT a distintas condiciones se evaluaron los modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo. Como ejemplo, en el Anexo 3 se presentan los cálculos para el experimento 4 ($pH=5.5$, $Q=56 \text{ mL min}^{-1}$, $T_{\text{promedio}}=25 \text{ }^\circ\text{C}$). Los resultados de los cálculos cinéticos se presentan en la Tabla 14. Con base en los resultados obtenidos, la reacción de fotólisis del 2-MBT responde a un modelo cinético de orden cero, debido al mejor ajuste lineal presentado, lo que indica que la concentración inicial de 2-MBT no tiene influencia sobre la velocidad de reacción.

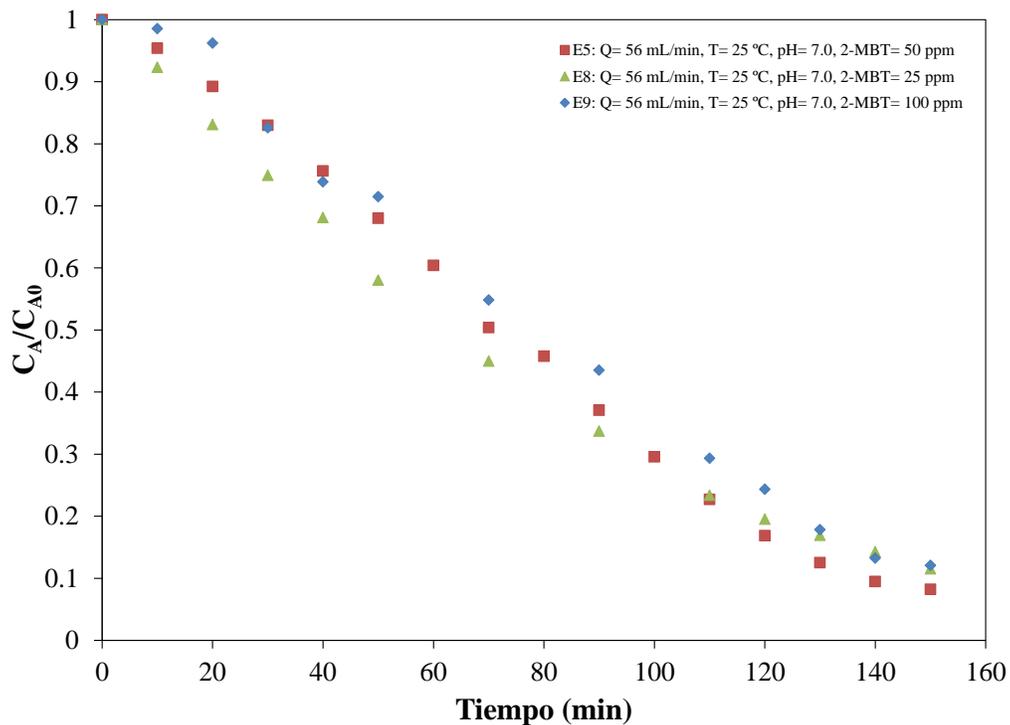


Figura 33 Gráfico de C_{MBT}/C_{MBT0} con respecto al tiempo para los experimentos de fotólisis a distinta concentración inicial de 2-MBT.

Tabla 14. Cálculos cinéticos de los experimentos de fotólisis.

	Ecuación de orden cero	Ecuación de primer orden	Ecuación de segundo orden
Experimento 1	$y = -0.0031x + 1.0225$	$y = -0.0059x + 0.1576$	$y = 47.267x + 1514.2$
	$R^2 = 0.9887$	$R^2 = 0.9744$	$R^2 = 0.8736$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 8.78 \times 10^{-7}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0059$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 47.27$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 161.3$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 117.5$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 74.7$
Experimento 2	$y = -0.0032x + 1.0592$	$y = -0.0069x + 0.2677$	$y = 115.18x - 3526.5$
	$R^2 = 0.9795$	$R^2 = 0.8536$	$R^2 = 0.4214$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 9.14 \times 10^{-7}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0069$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 115.18$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 156.3$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 100.46$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 30.41$
Experimento 3	$y = -0.0044x + 1.0235$	$y = -0.0119x + 0.3557$	$y = 286.04x - 10683$
	$R^2 = 0.9969$	$R^2 = 0.8373$	$R^2 = 0.4386$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 1.26 \times 10^{-6}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0119$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 286.04$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 113.6$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 58.3$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 12.2$
Experimento 4	$y = -0.0045x + 1.0265$	$y = -0.013x + 0.4022$	$y = 304.98x - 11407$
	$R^2 = 0.9944$	$R^2 = 0.8443$	$R^2 = 0.513$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 1.29 \times 10^{-6}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.013$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 305.0$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 111.1$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 53.32$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 11.41$
Experimento 5	$y = -0.0067x + 1.0066$	$y = -0.0173x + 0.3355$	$y = 227.78x - 3983.2$
	$R^2 = 0.9898$	$R^2 = 0.9449$	$R^2 = 0.7576$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 1.93 \times 10^{-6}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0173$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 227.8$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 74.63$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 40.1$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 15.3$
Experimento 6	$y = -0.004x + 0.9916$	$y = -0.0061x + 0.0416$	$y = 34.31x + 2968.7$
	$R^2 = 0.9899$	$R^2 = 0.9763$	$R^2 = 0.9277$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 1.15 \times 10^{-6}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0061$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 34.3$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 125$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 113.6$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 101.1$
Experimento 7	$y = -0.0058x + 0.9653$	$y = -0.013x + 0.1417$	$y = 137.58x + 389.88$
	$R^2 = 0.9909$	$R^2 = 0.9758$	$R^2 = 0.8441$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 1.59 \times 10^{-6}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.013$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 137.6$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 86.2$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 53.3$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 26.5$
Experimento 8	$y = -0.006x + 0.9355$	$y = -0.0146x + 0.127$	$y = 310.85x - 371.99$
	$R^2 = 0.9765$	$R^2 = 0.9916$	$R^2 = 0.8954$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 9.14 \times 10^{-7}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.0146$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)} = 310.9$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 83.3$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 47.5$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 21.1$

Experimento 9	$y = -0.0064x + 1.0253$	$y = -0.0149x + 0.2526$	$y = 86.438x - 535.19$
	$R^2 = 0.9914$	$R^2 = 0.9595$	$R^2 = 0.8203$
	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 3.57 \times 10^{-6}$	$k \text{ (min}^{-1}) = 0.0149$	$k \text{ (L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 86.4$
	$t_{1/2} \text{ (min)} = 78.1$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 46.5$	$t_{1/2} \text{ (min)} = 20.7$

De acuerdo con la información presentada en la Tabla 15, para los experimentos a velocidad de flujo variable (Experimento 1, 2, y 3), la velocidad de reacción (k) tiende a ser menor al disminuir la velocidad de flujo debido a que existirá un mayor tiempo de residencia de la solución. Por otro lado, la variación del pH muestra una tendencia de k a aumentar mientras se incrementa el valor de pH; además, el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) del 2-MBT es afectado ya que a pH 7.0 disminuye considerablemente. La disminución del $t_{1/2}$ puede ser resultado de la especiación del 2-MBT, la cual es la forma neutra a pH 2.5–6.5, y a pH 7 es una mezcla de la especie neutra y la especie desprotonada del 2-MBT (ver Figuras 10 y 11). La tendencia en el ligero aumento de k también se da a medida que aumenta la temperatura y la concentración inicial de 2-MBT.

Tabla 15 Cálculos cinéticos de los experimentos de fotólisis de 2-MBT con ajuste a un modelo cinético de orden cero.

	Parámetros controlados durante la fotólisis					% de 2-MBT transformado		Modelo cinético orden cero	
	pH _{promedio}	$Q \text{ (mL min}^{-1})$	$T_{\text{promedio}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	[2-MBT] (mg L ⁻¹)	$t_{\text{fotólisis}} \text{ (min)}$	R1	R2	$t_{1/2} \text{ (min)}$	$k \text{ (mol L}^{-1} \text{ min}^{-1})$
Experimento 1	3.96	7	24.5	50	280	69.07	73.69	161.29	8.78×10^{-7}
Experimento 2	3.98	30	24.4	50	280	75.17	55.33	156.25	9.14×10^{-7}
Experimento 3	3.99	56	25.2	50	250	93.72	98.18	113.64	1.26×10^{-6}
Experimento 4	5.44	56	24.9	50	230	96.08	97.66	111.11	1.29×10^{-6}
Experimento 5	6.82	56	24.8	50	150	92.34	91.21	74.63	1.93×10^{-6}
Experimento 6	6.93	56	10.5	50	150	56.34	66.79	125	1.15×10^{-6}
Experimento 7	6.77	56	40.5	50	150	90.31	80.03	86.21	1.59×10^{-6}
Experimento 8	6.81	56	25.4	25	150	87.73	89.23	83.33	9.14×10^{-7}
Experimento 9	6.61	56	25.4	100	150	85.02	90.81	78.13	3.57×10^{-6}

Apella & Araujo (2005) establecen que el pH comprendido para aguas naturales oscila entre 5–9, facilitando así el crecimiento de microorganismos y la degradación de materia orgánica. Por esta razón, se determinó que el pH de 7.0, la Q de 56 mL min⁻¹ y la T de 25°C eran los parámetros

representativos para la realización de la fotólisis controlada del 2-MBT. Bajo estas condiciones se realizaron las fotólisis de las soluciones conteniendo 709 mg L^{-1} de Cl^- y 2882 mg L^{-1} de SO_4^{2-} , iones comúnmente presentes en soluciones producidas en la industria del papel y del caucho, se mantuvieron a pH constante usando un solución amortiguadora de fosfatos o NaOH. En la tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para la fotólisis; la tabla muestra que la concentración de iones sulfato y cloruro disminuye durante el experimento cuando el pH se ajustó con NaOH 0.02 M. De acuerdo a Hou, et al. (2018), la interacción de radicales $\text{SO}_4^{\bullet-}$ y Cl^- favorecen la formación de especies como Cl^\bullet para su posterior transformación a HOCl y OCl^- , lo que explicaría la disminución en la concentración de iones cloruro en la solución, pero no para cuando el pH del sistema se mantiene con un buffer de fosfatos.

Tabla 16 Análisis de iones cloruro y sulfato en muestras posterior al experimento de fotólisis.

Muestra	Cl^- (mg L^{-1})	SO_4^{2-} (mg L^{-1})
Experimento 5 (pH=7.0, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$, $T_{\text{promedio}}=25^\circ\text{C}$, ajuste del pH con solución amortiguadora de fosfatos)	797.6	2901.3
Experimento 5 (pH=7.0, $Q= 56 \text{ mL min}^{-1}$, $T_{\text{promedio}}=25^\circ\text{C}$, ajuste de pH con NaOH 0.02 M)	398.28	2663.5

A pesar de lo anterior se decidió trabajar ajustando el pH con NaOH, esto con el fin de no añadir más iones a la matriz sintética y tener un mejor control sobre los análisis. A partir de los resultados obtenidos, los parámetros de operación del tratamiento para obtener la mayor fotólisis del 2-MBT fueron:

- pH inicial del tratamiento (ajustado con NaOH 0.2 M): 7.0
- Temperatura promedio durante el tratamiento: 25°C
- Velocidad de flujo: 56 mL min^{-1}
- Concentración inicial de iones SO_4^{2-} : 2882 mg L^{-1}
- Concentración inicial de iones Cl^- : 709 mg L^{-1}

La Figura 34 muestra el análisis cromatográfico de tres réplicas de la prueba de fotólisis bajo los parámetros anteriores, esto con el fin de observar la reproducibilidad de la fotólisis, así como el valor promedio de la concentración final de 2-MBT, BT y HOBT. A partir de los

cromatogramas se obtuvieron las áreas de pico y se realizaron los cálculos de concentración, obteniendo un promedio de 1.57 mg L⁻¹ para 2-MBT, 2.692 mg L⁻¹ para HOBT y 11.93 mg L⁻¹ para BT.

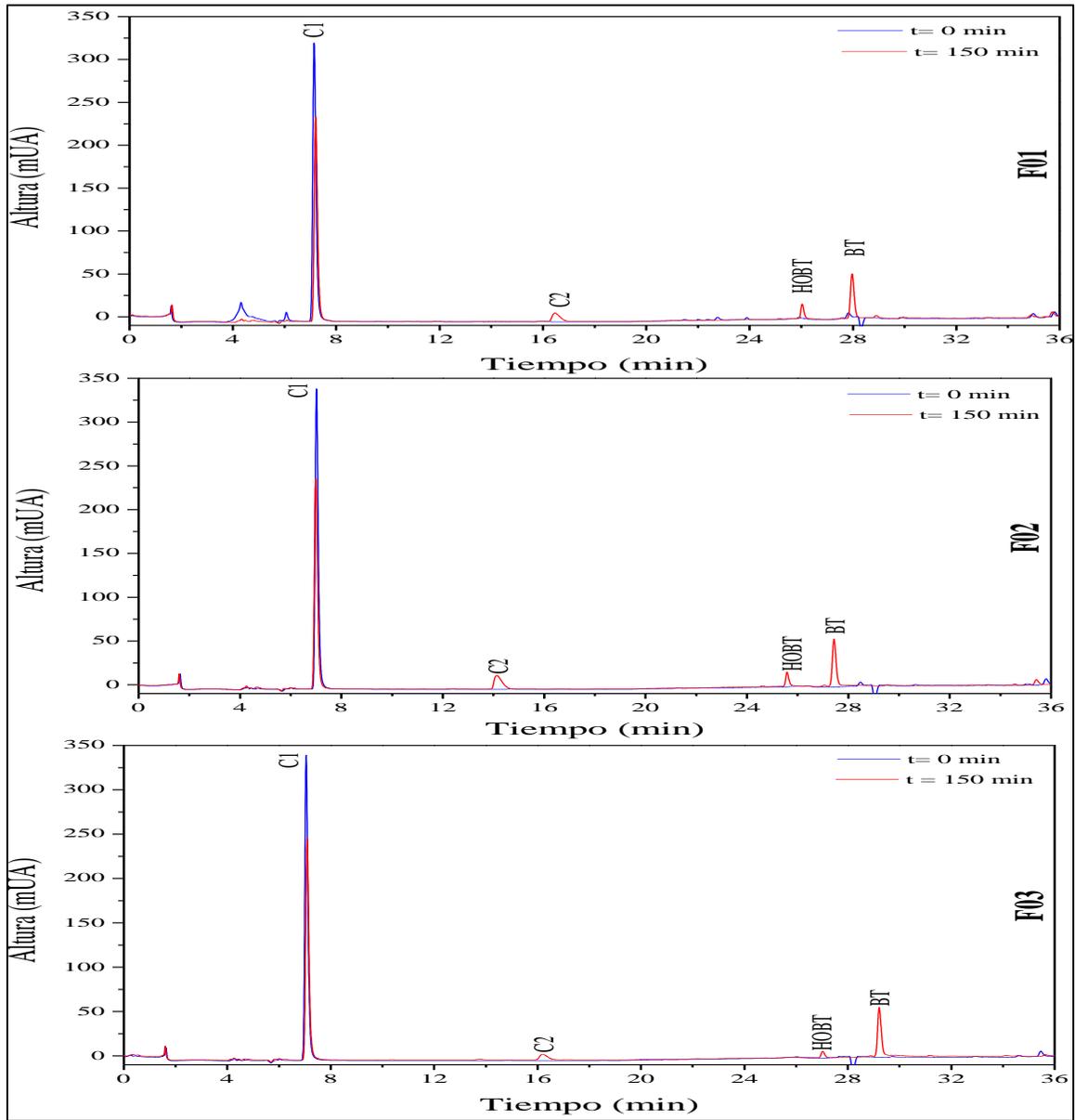


Figura 34. Cromatogramas de las fotólisis a condiciones finales de trabajo, señal obtenida a 254 nm. Dónde: (C1, C2) Compuestos desconocidos.

Además de los subproductos HOBT y BT, en la Figura 34 se observa la formación de un subproducto de degradación desconocido (C2) con un $t_R=16.884$ min; a $t_R=7.012$ min la señal correspondiente a acetona (C1) está presente dado que se utilizó como solvente para la disolución del 2-MBT. La asignación para esta señal se corroboró con el cromatograma de la Figura 35 que corresponde a una muestra compuesta de acetona y agua desionizada y cuya señal de pico puede rastrearse durante la fotólisis observándose una disminución del área de pico.

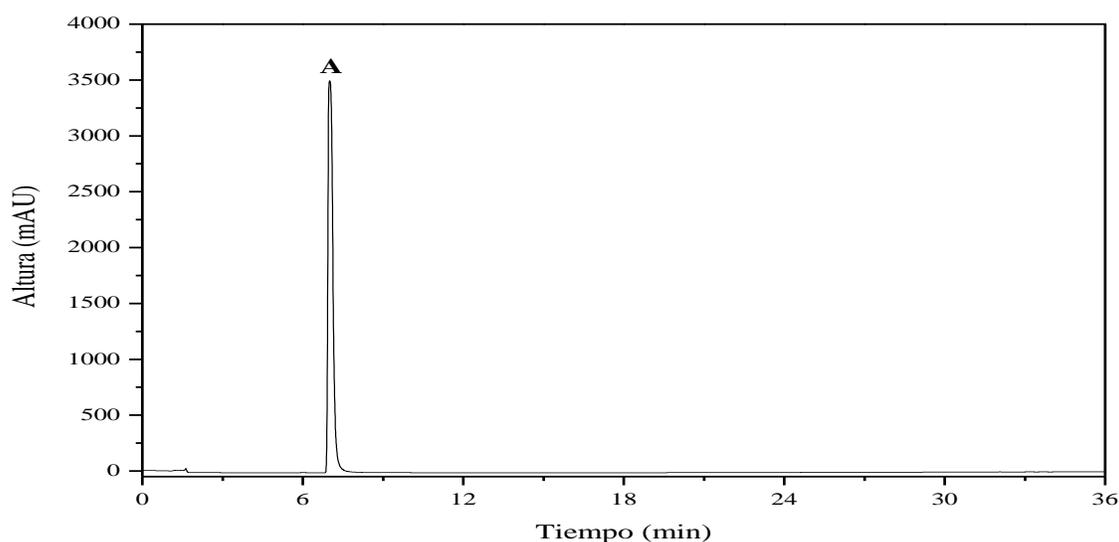


Figura 35. Cromatograma de una muestra de acetona en agua, señal obtenida a 254 nm. Dónde: (A) acetona.

3. Oxidación electroquímica avanzada a la solución resultante de fotólisis

Curvas de corriente vs potencial en mini reactor electroquímico

Para determinar la diferencia de potencial del sistema, se realizó un barrido de potencial desde el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) hasta 1.0 V/ESS con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} en un intervalo de flujo de $5.8\text{--}28.85 \text{ mL min}^{-1}$, utilizando la solución producida en la fotólisis, conteniendo BT, HOBT, Cl^- y SO_4^{2-} a pH aproximado de 4, y el mini reactor electroquímico descrito en la Figura 16. De acuerdo a la Figura 36, no se presenta un proceso de oxidación sobre la superficie del electrodo entre el OCP y 0.73 V, solo un crecimiento lento de la corriente del sistema, la cual puede ser asociada a la corriente capacitiva

debida a la carga de la doble capa eléctrica. A partir de 0.73 V ocurre un cambio de pendiente, lo que puede ser debido a la oxidación de los compuestos orgánicos, así como la evolución de oxígeno a partir del agua. Además, se observa que conforme la velocidad de flujo de la solución se incrementa, la corriente anódica presenta variaciones, aunque la tendencia de aumento sigue siendo similar comparado con velocidades de flujo bajas.

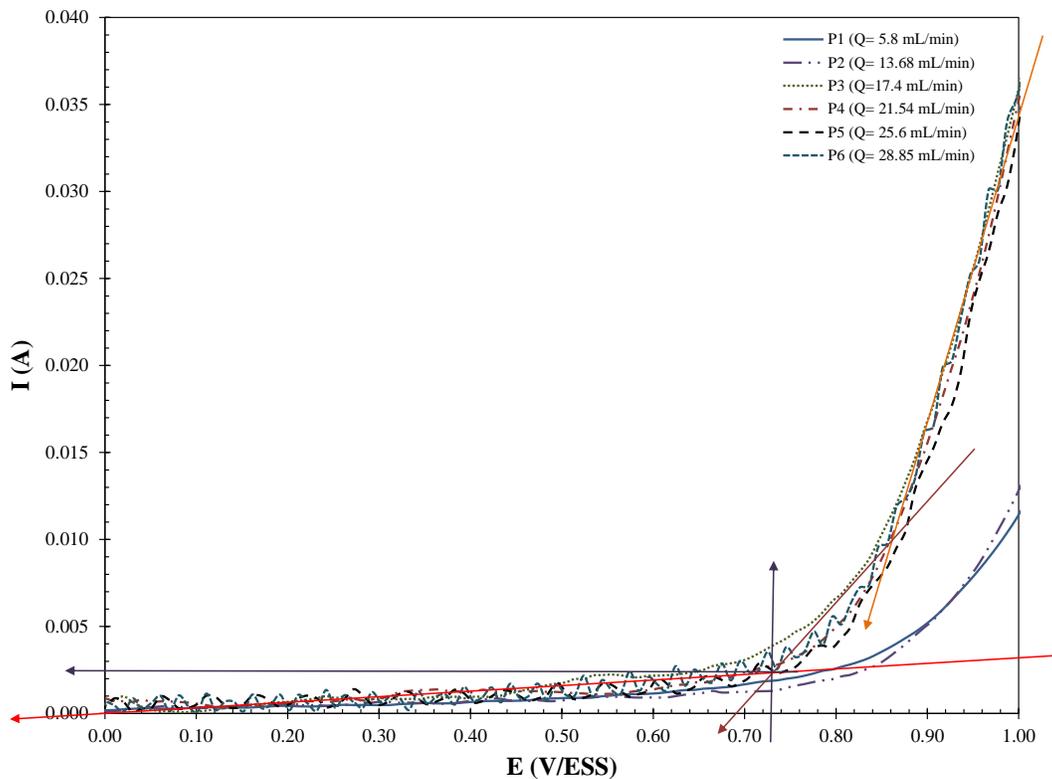


Figura 36 Voltamperograma de barrido lineal, para la solución posterior a fotólisis, a distintas velocidades de flujo. Dónde: (●) Potencial donde ocurre la evolución de oxígeno, (▲) Potencial límite antes del proceso anódico de evolución de oxígeno.

Oxidación electroquímica de la solución de fotólisis

Las pruebas de oxidación electroquímica se hicieron considerando los dos valores de potencial para distintas velocidades de flujo, con un tiempo total de electrólisis de 150 min (pruebas OA2 a OA7). En la Tabla 17 se presentan los parámetros de los experimentos realizados.

Tabla 17 Pruebas de oxidación electroquímica.

	Q (mL min ⁻¹)	E_{aplicado} (V/ESS)	pH _{inicial}	pH _{final}	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	$E_{\text{celda inicial}}$ (V)	$E_{\text{celda final}}$ (V)
OA 2	5.8	0.858	4.14	4.2	24.8	25.6	2.299	2.2605
OA 3	5.8	0.73	4.14	4.14	24.7	26.9	1.884	1.814
OA 4	13.68	0.858	4.1	4.12	20.8	22.9	2.144	2.103
OA 5	17.4	0.858	4.22	4.21	22.1	23.8	2.157	2.101
OA 6	4	0.858	4.31	4.32	22.8	23.8	2.273	2.144
OA 7	4	0.73	4.27	4.28	23.4	24.8	1.984	1.390
OA 8	5.8	0.858	4.52	4.49	24	25	2.388	2.394
OA 9	13.68	0.858	4.22	4.19	25	25.5	2.395	2.393

Los experimentos OA3 (Figura 37) y OA7 (Figura 38) fueron hechos con 0.45 L de solución inicial, un potencial aplicado en el DSA de 0.73 V, y para velocidades de flujo de 5.8 y 4.0 mL min⁻¹ respectivamente. Del experimento OA3 se obtuvo una disminución del 11.63 % de HOBT y 24.44 % del BT; mientras que para el experimento OA7 se obtuvo una eliminación del 1.98 % de HOBT y 19.13 % de BT. Durante el experimento el potencial de celda (E_{celda}) disminuyó y la conductividad (κ) aumentó. Comparando ambos experimentos, para una velocidad de flujo de 5.8 mL min⁻¹ se obtuvo mejor eficiencia de oxidación con respecto a 4 mL min⁻¹. Si se considera que los OH^{*} se forman en la superficie del electrodo y que no difunden hacia la interfase, el aumentar la velocidad de flujo disminuirá el grosor de la capa límite permitiendo así una menor resistencia a la transferencia de masa del HOBT y BT, pero favoreciendo más la oxidación del HOBT.

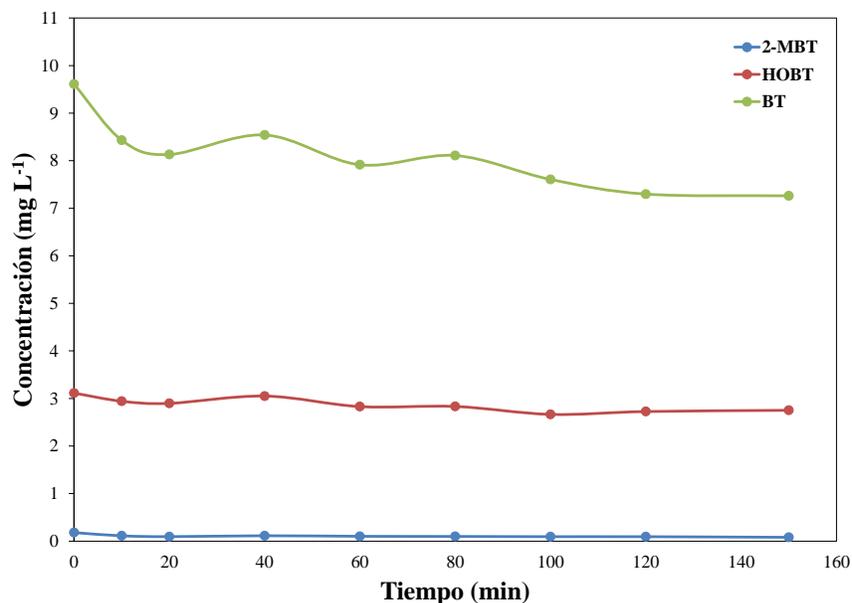


Figura 37 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA3. Condiciones iniciales: pH= 4.14, T= 24.7°C, $\kappa= 8.0 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 1.89 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.73 \text{ V/ESS}$, $Q= 5.8 \text{ mL min}^{-1}$.

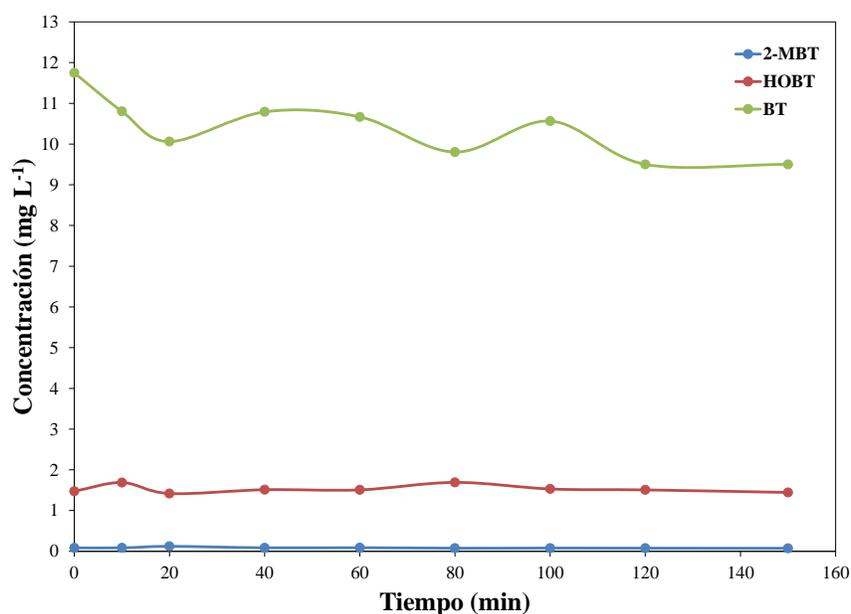


Figura 38 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA7. Condiciones iniciales: pH= 4.27, T= 23.4°C, $\kappa= 7.44 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 1.98 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.73 \text{ V/ESS}$, $Q= 4 \text{ mL min}^{-1}$.

Para el experimento OA2 se consideró también 0.45 L de solución inicial y 5.8 mL min^{-1} , pero para un potencial de 0.858 V/ESS teniendo una disminución del 14.35 % de HOBT y 29.86 % del BT (Figura 39). Si se compara este experimento con el OA3 (0.73 V/ESS), el aumentar el

potencial incrementó el porcentaje de oxidación de los compuestos, lo cual estaría asociado a una mayor producción de radicales OH^\bullet . Asimismo, durante el experimento se observó que el potencial de celda (E_{celda}) disminuye y la conductividad (κ) aumenta; de acuerdo a la figura existe una tendencia del BT a disminuir su concentración, mientras que el HOBT presenta mayor variación durante el tratamiento.

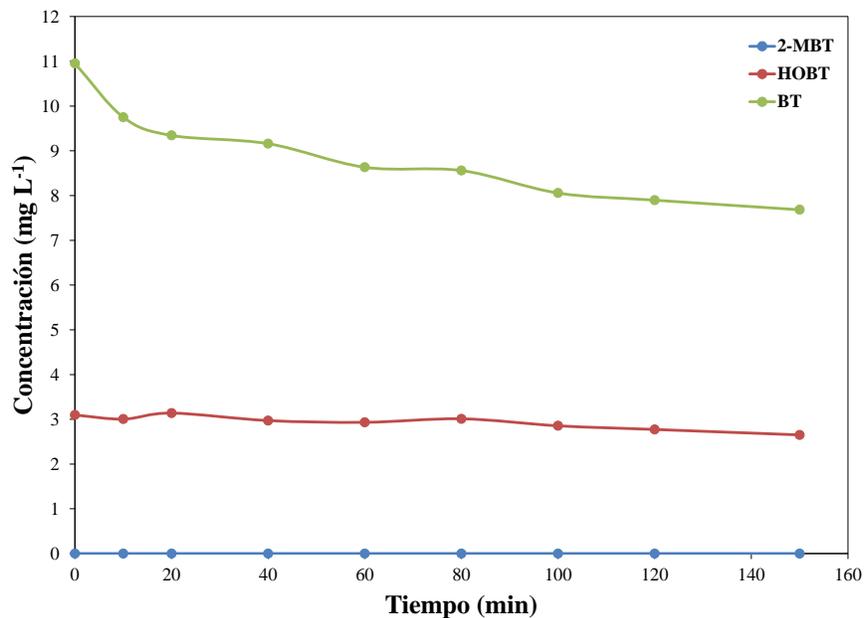


Figura 39 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA2. Condiciones iniciales: $\text{pH} = 4.14$, $T = 24.8^\circ\text{C}$, $\kappa = 7.93 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 2.35 \text{ V}$, $t = 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}} = 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q = 5.8 \text{ mL min}^{-1}$.

Para observar el efecto de la transferencia de masa para el potencial de 0.855 V/ESS se realizaron los experimentos OA4 (Figura 40), OA5 (Figura 41) y OA6 (Figura 42), los cuales fueron 0.45 L de solución inicial, así como una velocidad de flujo de 13.68 , 17.4 y 4 mL min^{-1} , respectivamente. Como resultado de los experimentos se obtuvieron los porcentajes de degradación mostrados en la Tabla 18. El efecto del transporte de masa se observa para 4 mL min^{-1} (OA6) dado que al disminuir la velocidad de flujo y aumentar la resistencia a la transferencia de materia, los porcentajes de oxidación de ambos compuestos disminuye. Cuando se incrementa la velocidad a $13.68 \text{ mL min}^{-1}$ (OA5), el porcentaje de oxidación del HOBT aumenta, con respecto a 4 y 5.8 mL min^{-1} , pero el de BT disminuye. Para una velocidad de 17.4 mL min^{-1} (OA7) ambos porcentajes

de oxidación disminuye, debido posiblemente a un cambio de etapa limitante al favorecer el transporte de masa.

Tabla 18 Porcentajes de degradación de los experimentos de oxidación anódica.

	HOBT degradado (%)	BT degradado (%)
OA4	16.39	22.09
OA5	8.21	11.89
OA6	13.18	18.39

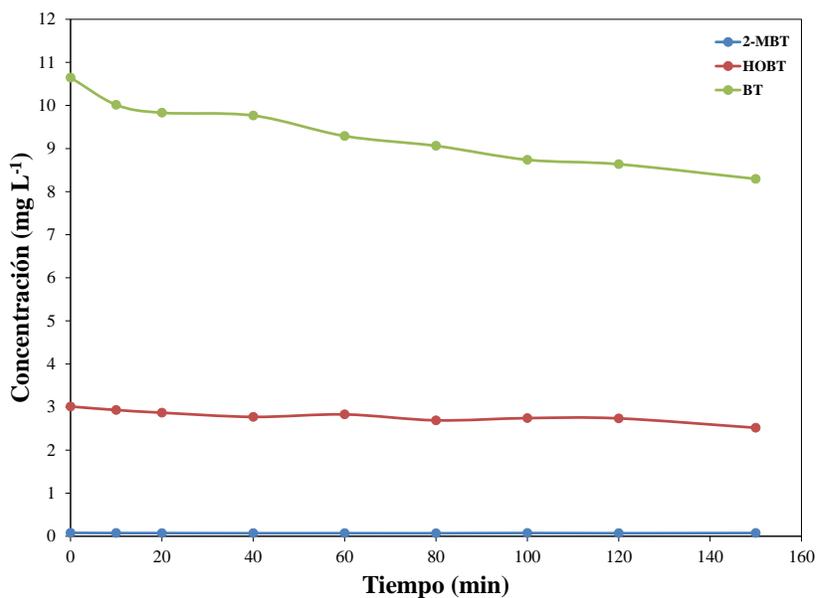


Figura 40 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA4. Condiciones iniciales: pH= 4.1, T= 20.8°C, κ = 7.8 mS cm⁻¹, E_{celda} = 2.14 V, t = 150 min, $E_{aplicado}$ = 0.86 V/ESS, Q = 13.68 mL min⁻¹.

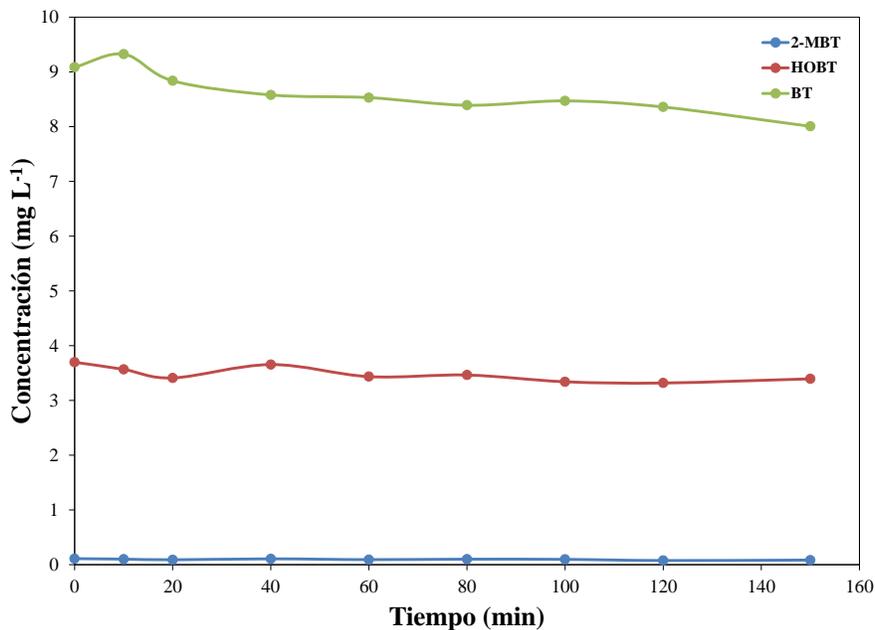


Figura 41 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA5. Condiciones iniciales: pH= 4.22, T= 22.1°C, $\kappa= 7.7 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 2.16 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q= 17.4 \text{ mL min}^{-1}$.

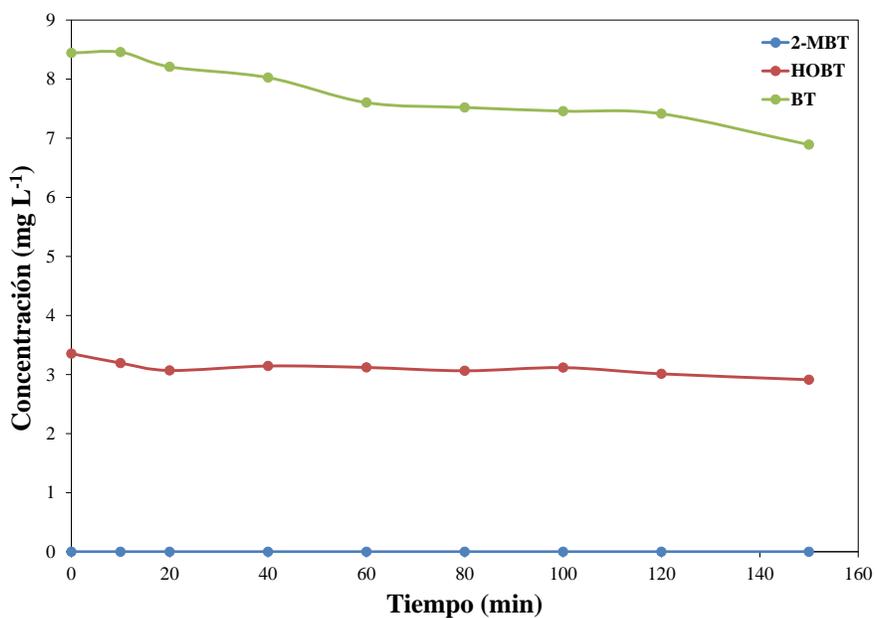


Figura 42 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA6. Condiciones iniciales: pH= 4.14, T= 24.7 °C, $\kappa= 7.7 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 1.89 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q= 4.0 \text{ mL min}^{-1}$.

Finalmente, se reprodujeron los experimentos OA2 y OA4 extendiendo el tiempo de a 210 min esto con el fin observar si la degradación de los contaminantes aumentaba al incrementar el tiempo de tratamiento. En el experimento OA8 (Figura 43) se observa que existe una tendencia a la disminución de la concentración de BT, pero que a partir de los 150 min ésta se mantiene casi constante. Por otro lado, al aumentar la velocidad de flujo en el experimento OA9 (Figura 44) existe una tendencia a la disminución de BT respecto al tiempo además que el porcentaje degradado de BT (37.31%) es mayor comparado con el experimento OA8 (34.67%). Respecto al HOBT, el porcentaje degradado es mayor durante el experimento OA9 (flujo de $13.68 \text{ mL min}^{-1}$) lo que puede deberse al incremento del transporte de masa y el subsecuente cambio en la etapa controlante del tratamiento.

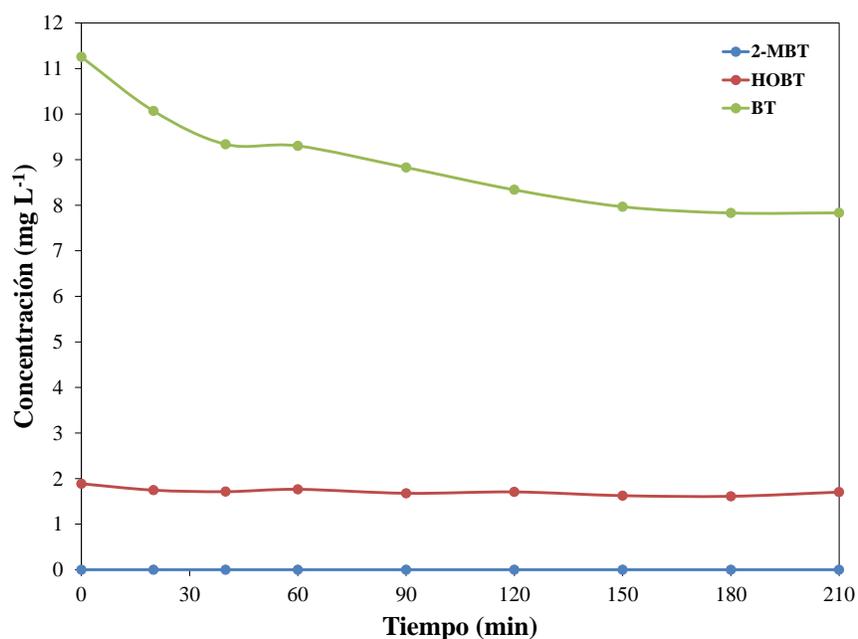


Figura 43 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA8. Condiciones iniciales: pH= 4.52, T= 24.0 °C, $\kappa = 9.4 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 2.39 \text{ V}$, $t = 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}} = 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q = 5.8 \text{ mL min}^{-1}$.

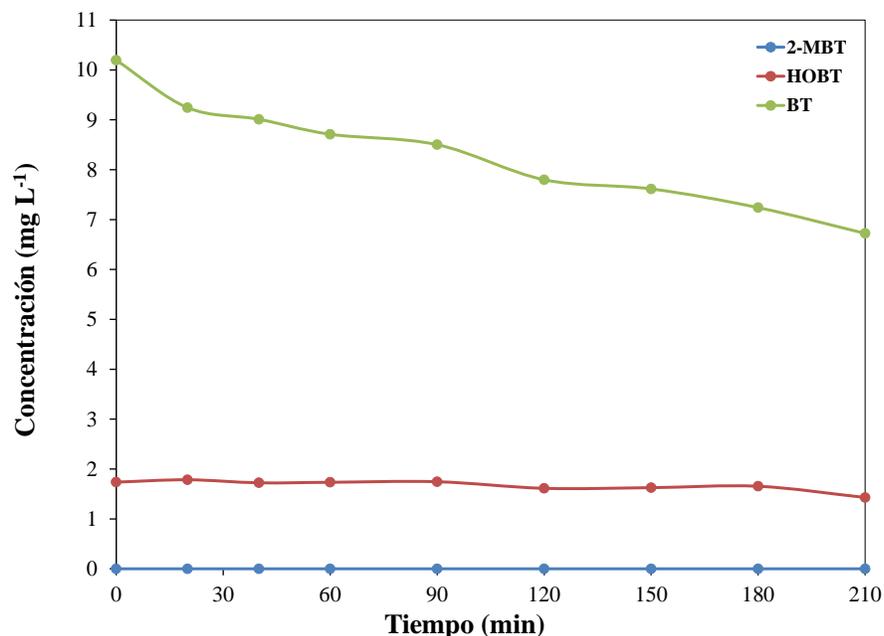


Figura 44 Concentración de 2-MBT, HOBT y BT durante la prueba OA9. Condiciones iniciales: pH= 4.22, T= 25.0 °C, $\kappa= 9.3 \text{ mS cm}^{-1}$, $E_{\text{celda}} = 2.39 \text{ V}$, $t= 150 \text{ min}$, $E_{\text{aplicado}}= 0.86 \text{ V/ESS}$, $Q= 13.68 \text{ mL min}^{-1}$.

En la Tabla 19 se presentan los porcentajes finales de BT, HOBT y COT de las 8 pruebas de oxidación electroquímica. De acuerdo con los resultados obtenidos, al aumentar el tiempo de tratamiento a 210 min se favorece la degradación de HOBT y BT, siendo el experimento OA9 el que logra un porcentaje de degradación de HOBT y BT de 20.66 y 37.31 %, respectivamente. Además, al aumentar el tiempo de tratamiento se obtiene una mayor mineralización de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua, aunque el experimento con mayor mineralización es el OA8 con 50.15 % de COT mineralizado.

Tabla 19 Porcentajes finales de degradación y mineralización.

	Tiempo (min)	HOBT degradado (%)	BT degradado (%)	COT (%)
OA2	150	14.35	29.86	16.86
OA3	150	11.63	24.44	34.33
OA4	150	16.39	22.09	21.40
OA5	150	8.21	11.89	22.66
OA6	150	13.18	18.39	24.25
OA7	150	1.98	19.13	24.90
OA8	210	8.35	34.67	50.15
OA9	210	20.66	37.31	37.04

Los porcentajes de mineralización de la solución resultante de oxidación anódica, calculados a través del COT, son menores a 50% lo que puede deberse a que la prueba electroquímica se realizó con alta carga de materia orgánica atribuida a la acetona presente en la solución (aproximadamente 7900 mg L^{-1} al inicio de la fotólisis) (ver Anexo 7). La acetona se encuentra en la matriz de trabajo porque fue añadida a partir del estándar de 5000 mg L^{-1} de 2-MBT con el cual se preparó la solución inicial para la fotólisis. Si bien la acetona no fue cuantificada a lo largo del proceso de fotólisis y del tratamiento de oxidación electroquímica, pudo observarse una disminución en su señal por HPLC, lo que puede atribuirse a pérdida por evaporación dada su moderada volatilidad (constante de Henry= $8.65 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$) (Royal Society of Chemistry, 2019), así como su posible transformación por acción de radicales $\bullet\text{OH}$ a subproductos como el ácido fórmico (COOH) y acético (CH_3COOH), así como ácido oxálico (HOOC-COOH), los cuales a tiempos largos de tratamiento pueden ser transformados a CO_2 y H_2O (Stefan, et al., 1996). Ya que la mayor contribución de carbono orgánico proviene de la acetona (estimado de 2712 mg L^{-1} contra 7.95 mg L^{-1} de HOBT y BT, al inicio del tratamiento) y ésta también disminuye a través del tratamiento, no es posible conocer con precisión el porcentaje de mineralización real del HOBT y BT durante la oxidación electroquímica

Respecto a la concentración de cloruros existe una disminución de los mismos en todos los experimentos como se observa en la Tabla 20. La disminución de la concentración de cloruros puede deberse a la formación de especies oxidantes de ion cloruro mediante oxidación anódica de iones Cl^- a Cl_2 y su transformación a HOCl (Barrera Díaz, et al., 2014). Por otro lado, la concentración de iones sulfato presenta un ligero aumento lo que puede ser debido al rompimiento de enlaces C-S donde el azufre puede oxidarse a sulfato (Munter, 2001) o la formación de especies como el ion persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) el cual posteriormente se reduce formando el anión de radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) e iones SO_4^{2-} , asimismo los $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en presencia de agua llevan a la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ e iones SO_4^{2-} (Long Wang & Jin Xu, 2012).

Tabla 20 Concentración inicial y final de iones cloruro y sulfato durante los experimentos de oxidación anódica.

Experimento	Cl⁻ inicial (mg L⁻¹)	Cl⁻ final (mg L⁻¹)	SO₄²⁻ inicial (mg L⁻¹)	SO₄²⁻ final (mg L⁻¹)
OA2	534.36	441.43	3867.09	3677.22
OA3	394.97	394.97	4082.28	3829.11
OA4	348.50	302.03	3753.16	3854.43
OA5	441.43	394.97	3613.92	3816.46
OA6	441.43	394.97	3968.35	3651.90
OA7	394.97	348.50	3727.85	3791.14
OA8	537.98	509.36	4421.14	4808.42
OA9	492.19	475.02	4586.58	4657.59

VI. Conclusiones

El 2-MBT, BT y HOBT pueden ser cuantificados mediante Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) en un rango de 1–10 mg L⁻¹ a una longitud de onda de 254 nm (HOBT y BT) y 325 nm (2-MBT). Los compuestos presentan tiempos de retención (t_R) de 27.99 min para 2-MBT, 25.61 min para HOBT y 27.48 min para BT.

La fotólisis del 2-MBT en presencia de iones cloruro y sulfato conlleva la formación del HOBT, BT y un compuesto insoluble en agua, posiblemente el dímero del 2-MBT [MTBS o 2,2'-ditiobis(benzotiazol)], el cual ha sido anteriormente reportado.

Al evaluar el efecto de la velocidad de flujo (Q) sobre la fotólisis del 2-MBT se encontró que incrementar la Q de la solución generalmente aumenta el porcentaje de 2-MBT fotolizado, pasando de 69.07% (7 mL min⁻¹) a 98.18% (56 mL min⁻¹). Además de que no se observaron señales nuevas por medio de espectroscopia UV-Vis lo que descarta la formación de intermediarios del 2-MBT durante la fotólisis.

De acuerdo a los resultados del pH sobre la fotólisis del 2-MBT se observó que, independientemente de la solución amortiguadora utilizada para ajustar el pH inicial, se logran altos porcentajes de fotólisis (93–98.2%). Asimismo, se observó que la prueba a pH 7.0 permite una conversión casi completa de 2-MBT a subproductos en menor tiempo (150 min) comparado con las pruebas a pH 4.0 y 5.5 (250 y 230 min, respectivamente). Durante los experimentos a pH variable se observó la formación del compuesto insoluble; las señales espectroscópicas no mostraron la formación de nuevas especies intermediarias solo la disminución en las mismas.

La influencia del pH y Q sobre la velocidad de reacción mostró que la prueba de fotólisis a mayor Q (56 mL min⁻¹) presenta el mayor porcentaje de 2-MBT fotolizado, así como la velocidad de transformación más elevada, mientras que la prueba a pH 7.0 es la que presenta la mayor velocidad de reacción más alta, con un menor tiempo de fotólisis de 150 min.

De acuerdo a las pruebas para determinar el efecto de la temperatura y la concentración inicial sobre los parámetros cinéticos de la fotólisis del 2-MBT se encontró que conforme la temperatura aumenta la constante de velocidad se eleva mostrando una tendencia de $k_{(10^\circ\text{C})} < k_{(25^\circ\text{C})}$

$< k_{(40^{\circ}\text{C})}$. Asimismo, la fotólisis del 2-MBT se vio favorecida por el incremento de la concentración inicial siendo la tendencia de la constante de reacción a comportarse así: $k_{(25\text{ mg/L})} < k_{(50\text{ mg/L})} < k_{(100\text{ mg/L})}$.

De acuerdo con los cálculos cinéticos, la fotólisis del 2-MBT responde a un modelo cinético, además el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) del 2-MBT se ve afectado por el cambio de pH disminuyendo considerablemente de 113.6 min (pH 4.0) a 74.6 min (pH 7.0).

A partir de las pruebas de fotólisis se obtuvieron los parámetros representativos para la conversión de 2-MBT a subproductos: pH inicial (ajustado con NaOH 0.2 M): 7.0; T : 25°C; Q : 56 mL min⁻¹; SO₄²⁻: 2882 mg L⁻¹; Cl⁻: 709 mg L⁻¹. Se realizaron tres pruebas con estos parámetros donde se observó que durante la fotólisis disminuye la concentración de iones cloruro y sulfato, cosa que no ocurre cuando se ajusta el pH con solución amortiguadora. En general, se logró fotolizar cerca de 96.9 % de 2-MBT logrando obtener una solución cuyas concentraciones promedio finales de benzotiazoles fueron de 1.57 mg L⁻¹ de 2-MBT, 2.69 mg L⁻¹ de HOBT y 11.93 mg L⁻¹ de BT.

Por otra parte, las curvas de polarización a distintas Q (5.8–28.85 mL min⁻¹) y velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ mostraron que no existe un proceso de oxidación directa de los compuestos orgánicos sobre la superficie del electrodo entre el OCP y 0.73 V, observándose un cambio a partir de 0.73 V.

Las pruebas de oxidación electroquímica a 150 min mostraron que para un potencial aplicado de 0.73 V/ESS, a Q de 5.8 mL min⁻¹, se logra la mejor eficiencia de tratamiento comparado con la prueba a 4.0 mL min⁻¹. Asimismo, durante la prueba a 0.86 V/ESS (Q de 5.8 mL min⁻¹) se observó que al aumentar el potencial se incrementa el porcentaje de oxidación de los compuestos. Las pruebas a potencial aplicado de 0.86 V/ESS mostraron que cuando se incrementa la Q a 13.7 mL min⁻¹ la oxidación aumenta hasta llegar a un porcentaje límite cuando Q es igual a 17.4 mL min⁻¹.

Finalmente, al incrementar el tiempo de tratamiento a 210 min de las pruebas a 0.86 V/ESS (5.8 y 13.7 mL min⁻¹, respectivamente) se observó que la prueba a Q de 13.7 mL min⁻¹ presentó

un mayor porcentaje de degradación de HOBt (20.7%) y BT (37.3%), mientras que la prueba a Q de 5.8 mL min^{-1} presentó el mayor porcentaje de mineralización (50.2%). Además, durante las pruebas se observó una disminución en la concentración de iones cloruro y un aumento de la concentración de iones sulfato.

VII. Perspectivas

De acuerdo con los resultados obtenidos y las conclusiones derivadas de este estudio es importante resaltar varios puntos que pueden ser la pauta para investigaciones futuras en el tema:

- a) *Estudio del efecto de los iones cloruro y sulfato en la fotólisis y oxidación anódica:* tal como se observó en los resultados de fotólisis y oxidación electroquímica, la concentración de iones cloruro en el sistema muestra una tendencia de decremento, mientras que la de iones sulfato una de aumento. Una opción para establecer los procesos en los que están involucrados estos iones, y así entender mejor el porqué de los cambios en la concentración, es realizar experimentos a distintas concentraciones de los iones y sin la presencia de ellos. Esto podría establecer si los iones cloruro están transformándose electroquímicamente a Cl_2 , y después existe una subsecuente hidrólisis a HClO ; y si el aumento de los iones sulfato es consecuencia del rompimiento de enlaces C-S dentro de la molécula donde el S puede oxidarse para formar SO_4^{2-} . Además de estos estudios, es importante determinar la formación de otras especies iónicas como nitratos o amonio, y la presencia de especies metálicas debida a la posible corrosión del cátodo o erosión del DSA. Toda esta información permitiría plantear un mecanismo general de transformación del 2-MBT y subproductos mediante fotólisis y oxidación anódica.
- b) *Caracterización del subproducto insoluble de fotólisis:* la presencia de este compuesto en todas las pruebas realizadas es un indicador de la competencia entre mecanismos para la formación de HOBt y BT debido a las condiciones de trabajo. Este compuesto podría ser caracterizado mediante Espectroscopia de Infrarrojo, con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en la molécula, o Resonancia Magnética Nuclear, para identificar la estructura molecular del compuesto y así completar el mecanismo de transformación de 2-MBT mediante fotólisis a las condiciones de estudio.

- c) *Determinación de benzotiazoles en matrices reales en la ciudad de San Luis Potosí y alrededores*: ya que se logró montar la técnica de detección de 2-MBT, BT y HOBT, se puede aprovechar la experiencia adquirida para conocer el estado actual de la calidad de agua en sitios de estudio en San Luis Potosí, además de que esto brindaría información sobre el nivel de contaminación y la presencia de benzotiazoles en México, datos que hasta el momento no han sido reportados.
- d) *Ensayo de toxicidad aguda y crónica de las soluciones de trabajo*: además de conocer el mecanismo de transformación de 2-MBT y subproductos mediante fotólisis y oxidación electroquímica, la realización de estudios toxicológicos con las muestras de agua resultantes de estos métodos, permitirían comparar estos tratamientos con procesos convencionales para aguas residuales, tales como los biológicos y fisicoquímicos. Asimismo, estos estudios permitirían reconocer si, en las condiciones de la matriz de trabajo, se produce agua conteniendo subproductos menos tóxicos que los compuestos iniciales, o deben realizarse ajustes en las condiciones de operación de los tratamientos con el fin de no aumentar la toxicidad de los compuestos tratados.
- e) *Optimización del tratamiento de oxidación anódica y estudios de factibilidad para escalamiento*: los parámetros tomados en cuenta durante la oxidación anódica fueron: material de los electrodos, densidad de corriente, y la velocidad de flujo dentro del reactor. La optimización de estos parámetros involucra hacer pruebas de vida acelerada de los electrodos, estudios de distribución de corriente y potencial si se desea cambiar de geometría y área de los electrodos, elaboración de otro tipo de ánodo dimensionalmente estable, así como estudios de distribución de flujo, por ejemplo, a través de dinámica de fluidos computacional. Esto permitiría escalar el reactor con el DSA actual o con uno que permita mayor degradación. Asimismo, a través del cálculo del requerimiento energético, análisis de costos del tratamiento de oxidación anódica, y huella de dióxido de carbono del proceso, se podrían destacar las ventajas de este proceso sobre otros tratamientos, tales como los biológicos y fisicoquímicos.
- f) *Interacción con otras áreas de las Ciencias Ambientales en este proyecto*: el haber involucrado bases de las distintas áreas de las ciencias ambientales, tales como: química ambiental, química analítica ambiental, ecotoxicología, electroquímica ambiental, gestión ambiental, entre otras, permitió visualizar a los benzotiazoles desde diversas perspectivas

y enriquecer el trabajo realizado. Con base en ello, esta investigación podría aplicarse a matrices reales, para evaluar la información generada sobre los derivados de benzotiazol y su importancia ambiental. Además, esto permitiría iniciar propuestas de un protocolo de control de benzotiazoles.

VIII. Anexos

1. Validación del método cromatográfico para la determinación de benzotiazoles (2-MBT, BT y HOBT)

Para la validación del método se utilizaron: 2-mercaptobenzotiazol (97% de pureza, *Sigma Aldrich*), 2-hidroxibenzotiazol (98.0 % de pureza, *Sigma Aldrich*), benzotiazol (96% de pureza, *Sigma Aldrich*), metanol (grado HPLC, *Tedia*), acetonitrilo (grado HPLC, *Tedia*) y ácido acético (grado HPLC, *Tedia*). En la Tabla 21 se detalla la preparación de estándares y disoluciones.

Tabla 21 Preparación de estándares y disoluciones utilizados en la determinación de BTs.

Disoluciones y estándares	Preparación
Patrón 1000 ppm de 2-MBT	Se pesaron 0.1031 g de 2-MBT, se disolvieron con metanol y se pasaron a un matraz volumétrico de 100 mL aforando hasta la marca con metanol.
Patrón 1000 ppm de HOBT	Se pesaron 0.0.102 g de HOBT, se disolvieron con metanol y se pasaron a un matraz volumétrico de 100 mL aforando hasta la marca con metanol.
Patrón 1000 ppm de BT	Se tomaron, con micropipeta, 84.14 μ L de BT, se pasaron a un matraz volumétrico de 100 mL aforando hasta la marca con metanol.
Estándar 50 ppm de 2-MBT, HOBT y BT	Se tomaron, con micropipeta, 500 μ L del patrón de 1000 ppm de 2-MBT, BT y HOBT, se pasaron a un matraz volumétrico de 10 mL y se aforaron hasta la marca con metanol.
Estándar 1 ppm de 2-MBT, HOBT y BT	Se tomaron, con micropipeta, 100 μ L del patrón de 50 ppm de 2-MBT, BT y HOBT, se pasaron a un matraz volumétrico de 10 mL y se aforaron hasta la marca con metanol.
Estándar 2 ppm de 2-MBT, HOBT y BT	Se tomaron, con micropipeta, 200 μ L del patrón de 50 ppm de 2-MBT, BT y HOBT, se pasaron a un matraz volumétrico de 10 mL y se aforaron hasta la marca con metanol.
Estándar 5 ppm de 2-MBT, HOBT y BT	Se tomaron, con micropipeta, 500 μ L del patrón de 50 ppm de 2-MBT, BT y HOBT, se pasaron a un matraz volumétrico de 10 mL y se aforaron hasta la marca con metanol.
Estándar 7 ppm de 2-MBT, HOBT y BT	Se tomaron, con micropipeta, 700 μ L del patrón de 50 ppm de 2-MBT, BT y HOBT, se pasaron a un matraz volumétrico de 10 mL y se aforaron hasta la marca con metanol.
Estándar 10 ppm de 2-MBT, HOBT y BT	Se tomaron, con micropipeta, 1000 μ L del patrón de 50 ppm de 2-MBT, BT y HOBT, se pasaron a un matraz volumétrico de 10 mL y se aforaron hasta la marca con metanol.

Tiempo de retención de los analitos

Para la determinación del tiempo de retención se analizaron estándares de 1 y 10 mg L⁻¹ de cada analito por separado y un estándar combinado de los analitos de concentración de 3 mg L⁻¹.

Precisión: repetibilidad y reproducibilidad

Se analizaron un blanco y 5 estándares cuya concentración fue: 1, 2, 5, 7 y 10 mg L⁻¹. Se realizaron 2 réplicas de la curva de calibración el primer día, para medir la repetibilidad, y se complementaron con 5 curvas de calibración en días posteriores, para obtener la reproducibilidad del método analítico. En la Tabla 22 se presentan los valores de desviación estándar (DE) coeficiente de variación (% CV), repetibilidad, reproducibilidad, ecuación de regresión y coeficiente de correlación lineal del método espectrofotométrico para la determinación de 2-MBT.

Tabla 22 Cálculos para la precisión: repetibilidad y reproducibilidad.

x	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄	y ₅	y ₆	y ₇	\bar{y}	DE	% CV
1	772.5	672.3	644.9	590.6	595.6	562.0	589.1	632.4	72.2	11.42
2	1632.2	1568.5	1286.2	1539.5	1532.0	1540.8	1584.2	1526.2	111.4	7.30
5	4058.6	4058.6	3287.2	3256.4	3229.3	3520.4	3531.8	3563.2	359.5	10.09
7	5117.7	5314.8	5131.2	5203.3	5242.6	5000.6	4953.7	5137.7	128.9	2.51
10	8408.3	7448.2	7099.8	7393.2	7383.1	6691.0	6714.1	7305.4	580.2	7.94

2. Estandarización y validación de un método de análisis de 2-MBT mediante la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible

Una de las consideraciones básicas para elegir un método analítico es conocer las propiedades físicas y químicas de los compuestos que se desean analizar (Skoog, et al., 2001). El conocer esta información permite al analista conocer la muestra con la que trabaja, además de reducir sus métodos de análisis pudiendo enfocarse en otras características como su exactitud o

selectividad. Un método nuevo o modificado requiere ser estandarizado y validado para que los resultados obtenidos sean confiables para la investigación científica. Por esta razón se validó y verificó el método espectroscópico propuesto con base en la guía Eurachem (Magnusson & Örnemark, 2014).

Para la validación del método se utilizaron: 2-mercaptobenzotiazol (97% de pureza), acetona (99.5 % de pureza) proporcionados por *Sigma-Aldrich*; cloruro de sodio (99.0 % de pureza) abastecido por *Jalmek*; sulfato de sodio anhidro (99.5 % de pureza) provisto por *Fermont*. Las soluciones amortiguadoras fueron preparadas según lo descrito en la Tabla 23.

Tabla 23 Preparación soluciones amortiguadoras.

Disoluciones y estándares	Preparación
Solución amortiguadora de acetatos pH 4.0	Se mezclaron 847 mL de ácido acético 0.1 mol L ⁻¹ y 153 mL de acetato de sodio trihidratado 0.1 mol L ⁻¹ .
Solución amortiguadora de acetatos pH 5.5	Se mezclaron 120 mL de ácido acético 0.1 mol L ⁻¹ y 880 mL de acetato de sodio trihidratado 0.1 mol L ⁻¹ .
Solución amortiguadora de fosfatos pH 7.0	Se mezclaron 74.08 mL de hidróxido de sodio 0.2 mol L ⁻¹ y 125 mL de fosfato monopotásico 0.2 mol L ⁻¹ , se diluyeron a 500 mL con agua desionizada.

Los parámetros evaluados fueron precisión (repetibilidad y reproducibilidad), límite de detección y cuantificación, así como intervalo de trabajo e intervalo lineal del método; el procedimiento y los parámetros se presentan en la Tabla 24.

Tabla 24 Parámetros y procedimiento de validación

Parámetro	¿Qué se realizó?	Cálculo
Límite de detección y cuantificación del método	Se analizaron 5 muestras de ensayo con una baja concentración del analito, realizando 5 réplicas por muestra ($n= 5$). Estas muestras fueron de: 0.1, 0.2, 0.6, 0.8, 1.2 mg L ⁻¹ .	Se calculó la desviación estándar (s'_0) de los resultados. Se calculó s'_0 con la siguiente ecuación: $s'_0 = \frac{s_0}{\sqrt{n}}$ Se calculó el límite de detección, (LOD, por sus siglas en inglés), como: $LOD = y_B + 3s'_0$ Se calculó el límite de cuantificación (LOQ, por sus siglas en inglés) con: $LOQ = y_B + 10s'_0$
Intervalo lineal	Se analizaron un blanco y 7 patrones de calibración de las siguientes concentraciones: 1, 3, 6, 9, 12, 15, 20 mg L ⁻¹ .	Se graficó la respuesta en función de la concentración. Se examinó visualmente para identificar el rango lineal aproximado y los límites superior e inferior del intervalo de trabajo.

<p>Precisión: repetibilidad y reproducibilidad</p>	<p>Se analizaron un blanco y 7 patrones de calibración definidos por el intervalo lineal. Se realizaron 3 réplicas para el día 1, 2 réplicas el día 2 y 2 réplicas el día 3, esto con el fin de obtener la reproducibilidad y repetibilidad del método.</p>	<p>Se obtuvo el valor de desviación estándar y %CV para repetibilidad, para cada concentración, con los datos de las 3 réplicas del día 1 usando las siguientes expresiones:</p> $S_{repetibilidad} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$ $\%CV_{repetibilidad} = \frac{S_{repetibilidad}}{\bar{y}} \times 100$ <p>Se obtuvo el valor de desviación estándar y %CV para reproducibilidad, para cada concentración, con los datos de las 7 réplicas realizadas en los días 1, 2 y 3 usando las siguientes fórmulas:</p> $S_{reproducibilidad} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$ $\%CV_{reproducibilidad} = \frac{S_{reproducibilidad}}{\bar{y}} \times 100$
--	---	--

Los patrones de calibración utilizados se prepararon a partir de un estándar de 2-MBT. Se preparó una disolución patrón conteniendo 5000 mg L⁻¹ de 2-MBT en acetona y a partir de éste se prepararon diluciones. Para la preparación de las diluciones se utilizó como solvente una disolución acuosa de 0.02 mol L⁻¹ NaCl y 0.03 mol L⁻¹ Na₂SO₄ ajustado a pH 4.0 con buffer de acetatos y a pH 7.0 con buffer de fosfatos.

Espectros de absorbancia

Para la determinación del espectro de absorbancia del 2-MBT y las posibles interferencias con sus compuestos de degradación se realizó un barrido de longitud de onda (190 a 500 nm) de estándares de 15 ppm de 2-MBT, BT y HOBT. Como se puede observar en la Figura 45, el 2-MBT presenta picos de absorbancia a 206, 232, 258 y 320 nm. Por otra parte, los espectros de absorbancia de BT y HOBT no muestran el pico de absorbancia a 320 nm (pH 4.0) y 314 nm (pH 7.0), por lo que se eligieron estos valores de longitud de onda para realizar las mediciones espectrofotométricas del 2-MBT a distinto pH.

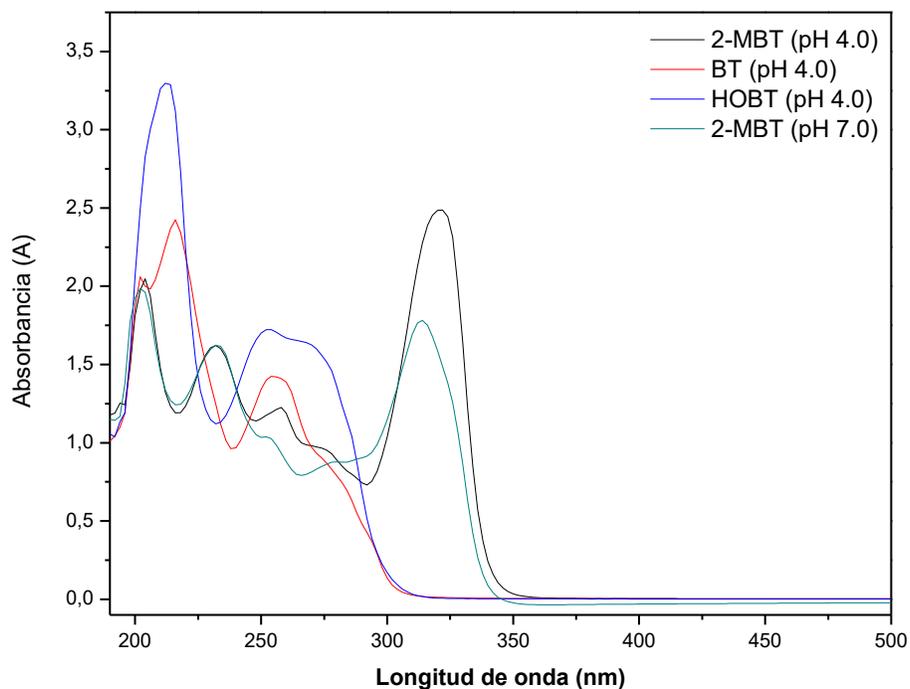


Figura 45 Espectro de absorbancia del 2-mercaptobenzotiazol (pH 4.0 y 7.0) , 2-hidroxi-benzotiazol (pH 4.0) y benzotiazol (pH 4.0).

Validación a pH 4.0

a) Linealidad

Con el fin de determinar el intervalo lineal del método se analizaron un blanco y 8 estándares de calibración, realizando 3 réplicas por estándar, cuyas concentraciones fueron: 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 y 40 mg L⁻¹. En la Figura 46 se presenta la curva de calibración para el intervalo lineal dónde puede observarse que a absorbancias con valor mayor a 3 se pierde la linealidad del método espectrofotométrico. Por esta razón, se estableció que el intervalo lineal para el método fuera de 1 a 20 mg L⁻¹.

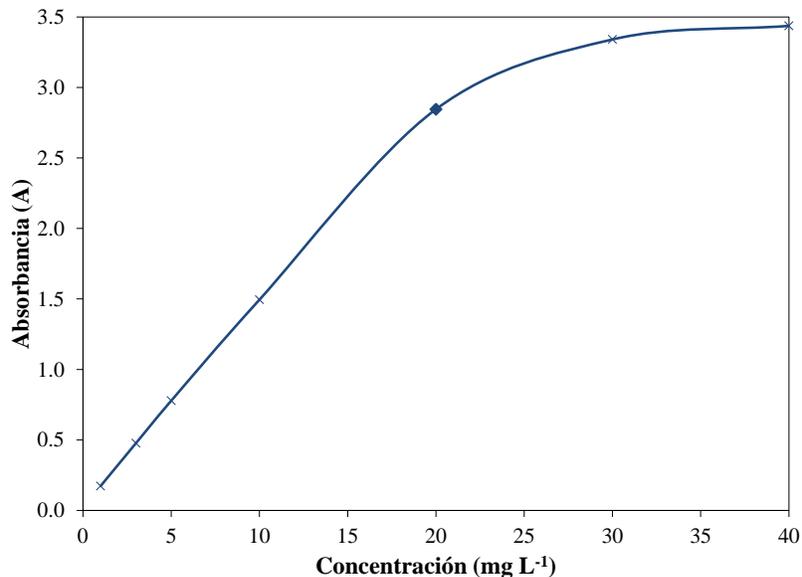


Figura 46 Curva de calibración para el intervalo lineal del 2-MBT.

b) Límites de detección y cuantificación

Una vez obtenida la absorbancia para la medición de 2-MBT se analizaron 5 estándares con una baja concentración del analito, realizando 6 réplicas por muestra ($n=6$), con el fin de obtener los límites de detección y cuantificación del método. Estas muestras fueron de las siguientes concentraciones: 0.1, 0.2, 0.6, 0.8 y 1.2 mg L⁻¹. Con los resultados se calcularon la desviación estándar y los límites superiores de detección (LSD) y cuantificación (LSC).

En la Figura 47 se presenta el gráfico de los resultados de absorbancia obtenidos para los estándares de baja concentración del 2-MBT. Con los resultados se calcularon la desviación estándar y los límites superiores de detección (LSD) y cuantificación (LSC), cuyos valores calculados son 0.1736 y 0.4051 mg L⁻¹, respectivamente.

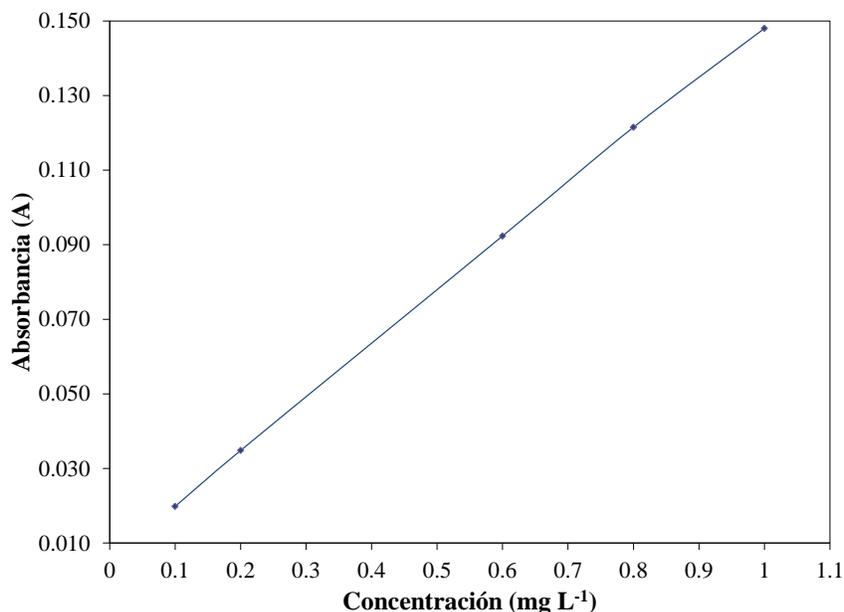


Figura 47 Curva de calibración de estándares de baja concentración de 2-MBT.

c) Precisión: repetibilidad y reproducibilidad

Con los valores límite de cuantificación superior y la linealidad se establecieron las concentraciones a evaluar con el fin de obtener la precisión del método, medida como repetibilidad y reproducibilidad. Se analizaron un blanco y 7 estándares cuya concentración fue: 1, 3, 6, 9, 12, 15 y 20 mg L⁻¹. Se realizaron 3 réplicas de la curva de calibración el primer día, para medir la repetibilidad, y se complementaron con 2 curvas de calibración el segundo y tercer día, para obtener la reproducibilidad del método analítico.

A partir de los resultados obtenidos de las siete curvas de calibración realizadas se obtuvo el gráfico de la Figura 48. A partir de los cálculos de sensibilidad, intercepto y linealidad se obtuvo una pendiente de 0.1487, un intercepto de 0.0438 y un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9977 lo que indica que la estimación de la concentración a partir de la ecuación obtenida se ajusta en un 99.7% a la variable que se quiere medir.

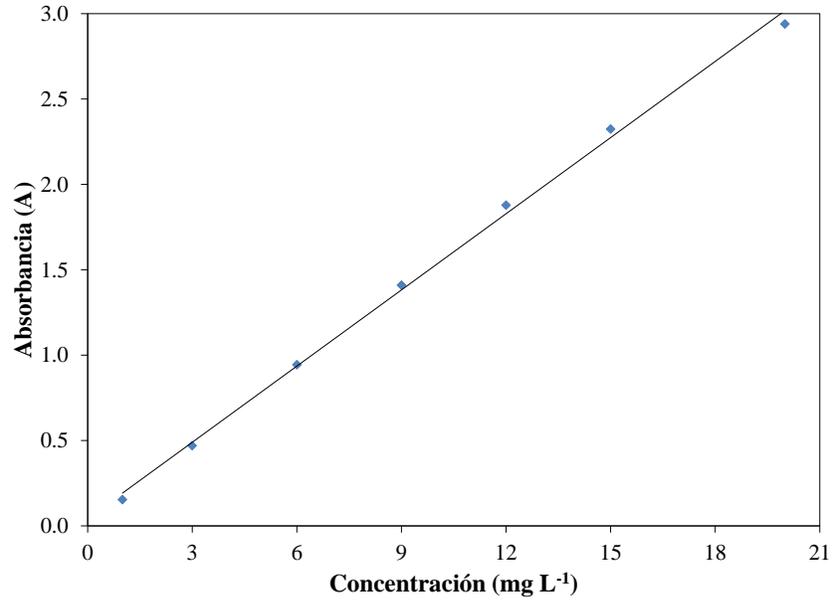


Figura 48 Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del 2-MBT a pH 4.0. Intervalo de trabajo: 1-20 mg L⁻¹, $\lambda = 320$ nm.

En la Tabla 25 se presentan los valores de coeficiente de variación, repetibilidad, reproducibilidad, ecuación de regresión y coeficiente de correlación lineal del método espectrofotométrico para la determinación de 2-MBT.

Tabla 25 Cálculos para la precisión: repetibilidad y reproducibilidad.

x	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄	y ₅	y ₆	y ₇	\bar{y}	DE	% CV
1	0.1563	0.1513	0.1540	0.1543	0.1473	0.1560	0.1557	0.1536	0.0032	2.10
3	0.4590	0.4663	0.4743	0.4733	0.4683	0.4717	0.4760	0.4699	0.0059	1.25
6	0.9297	0.9377	0.9620	0.9487	0.9400	0.9497	0.9420	0.9442	0.0104	1.10
9	1.3827	1.4023	1.4350	1.4220	1.3957	1.4200	1.4080	1.4094	0.0177	1.26
12	1.8570	1.8717	1.9160	1.8933	1.8513	1.8893	1.8697	1.8783	0.0226	1.20
15	2.2790	2.2790	2.3683	2.3447	2.3170	2.3320	2.3440	2.3234	0.0340	1.47
20	2.9233	2.9177	2.9557	2.9563	2.9317	2.9413	2.9477	2.9391	0.0153	0.52

Validación a pH 7.0

a) Precisión: repetibilidad y reproducibilidad

Se analizaron un blanco y 6 estándares cuya concentración fue: 1, 3, 6, 9, 15 y 20 mg L⁻¹. Se realizaron 3 réplicas de la curva de calibración el primer día, para medir la repetibilidad, y se complementaron con 2 curvas de calibración el segundo y tercer día, para obtener la reproducibilidad del método analítico.

A partir de los resultados obtenidos de las siete curvas de calibración realizadas se obtuvo el gráfico de la Figura 49. A partir de los cálculos de sensibilidad, intercepto y linealidad se obtuvo una pendiente de 0.1231, un intercepto de 0.0196 y un coeficiente de determinación (R²) de 0.9999 lo que indica que la estimación de la concentración a partir de la ecuación obtenida se ajusta en un 99.99 % a la variable que se quiere medir.

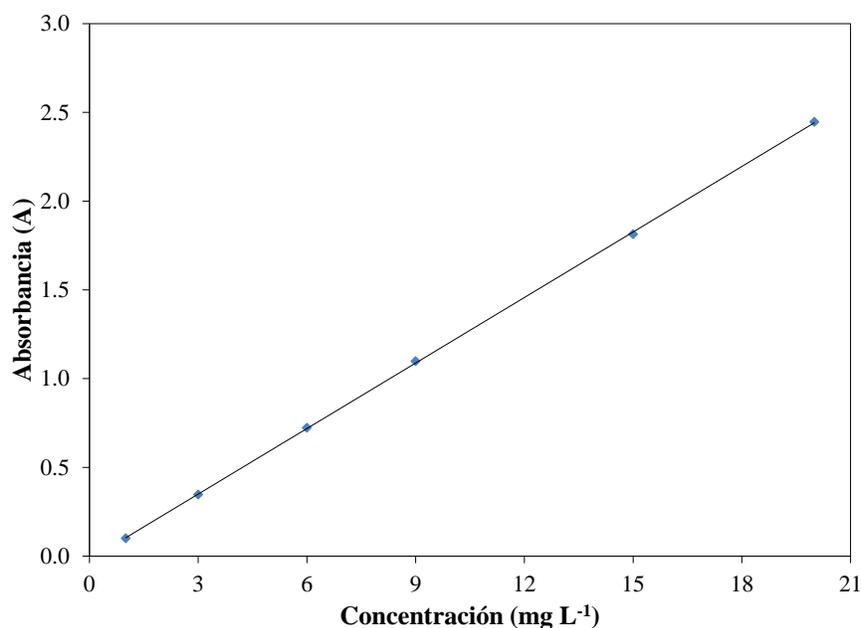


Figura 49 Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del 2-MBT a pH 7.0. Intervalo de trabajo: 1-20 mg L⁻¹, $\lambda = 314$ nm.

En la Tabla 26 se presentan los valores de coeficiente de variación, repetibilidad, reproducibilidad, ecuación de regresión y coeficiente de correlación lineal del método espectrofotométrico para la determinación de 2-MBT a pH 7.0.

Tabla 26 Cálculos para la precisión: repetibilidad y reproducibilidad.

x	y₁	y₂	y₃	y₄	y₅	y₆	y₇	\bar{y}	DE	% CV
1	0.1115	0.0799	0.0643	0.1166	0.1171	0.1027	0.1136	0.1008	0.0207	20.52
3	0.3664	0.3202	0.3146	0.3620	0.3623	0.3490	0.3541	0.3470	0.0210	6.06
6	0.7368	0.6964	0.6909	0.7395	0.7372	0.7256	0.7326	0.7227	0.0204	2.83
9	1.0837	1.0717	1.0819	1.1132	1.1135	1.1125	1.1079	1.0978	0.0180	1.64
15	1.7826	1.7923	1.7911	1.8389	1.8339	1.8246	1.8306	1.8134	0.0237	1.31
20	2.4211	2.4242	2.4142	2.4711	2.4738	2.4565	2.4649	2.4465	0.0257	1.05

3. Cálculos cinéticos de la fotólisis del 2-MBT

La manera de expresar la rapidez de una reacción química es a través de la velocidad de reacción, la cual involucra una variación de la concentración de los reactantes como consecuencia de su reacción para formar determinados productos (Logan, 2000). La velocidad de reacción puede verse afectada por la concentración inicial de las especies reaccionantes, así como la temperatura. Para una reacción a temperatura constante, la velocidad de reacción dependerá mayormente de la concentración de los reactantes.

Para la obtención del orden de reacción basta con obtener los datos cinéticos de la reacción. Una vez obtenidos los datos cinéticos, considerando que los mismos fueron obtenidos a temperatura constante y a una concentración conocida de los reactivos, existen dos procedimientos ampliamente utilizados para la obtención del orden de reacción: utilización de la ecuación integrada de velocidad, velocidades iniciales y periodos de semirreacción (Logan, 2000).

A partir de la ecuación integrada de la velocidad y considerando una reacción de orden cero se tiene que:

$$(4) -\frac{dC_{MBT}}{dt} = k$$

Para integrar la ecuación 4 deben reordenarse los términos,

$$(5) dC_{MBT} = -kdt$$

integrando,

$$(6) \int_{C_{MBT_0}}^{C_{MBT}} C_{MBT} = -kt$$

Dividiendo entre C_{MBT_0} ambos lados de la ecuación:

$$(7) \frac{C_{MBT}}{C_{MBT_0}} = \frac{-kt}{C_{MBT_0}} + 1$$

Una vez integrada la expresión cinética para una reacción de cero orden, ecuación 7, se realizó un gráfico de $\frac{C_{MBT}}{C_{MBT_0}}$ con respecto al tiempo (Figura 50) con los datos del experimento 4, donde la pendiente es igual a $-k$. Como se puede observar en la Figura 50, la fotólisis se ajusta al

modelo cinético para una reacción de primer orden con una ecuación lineal $\frac{C_{MBT}}{C_{MBT_0}} = -0.0044t + 1.0199$, cuyo coeficiente de determinación (R^2) es de 0.9935, un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 113.6 min y un valor de $k_{reacción}$ de $1.30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

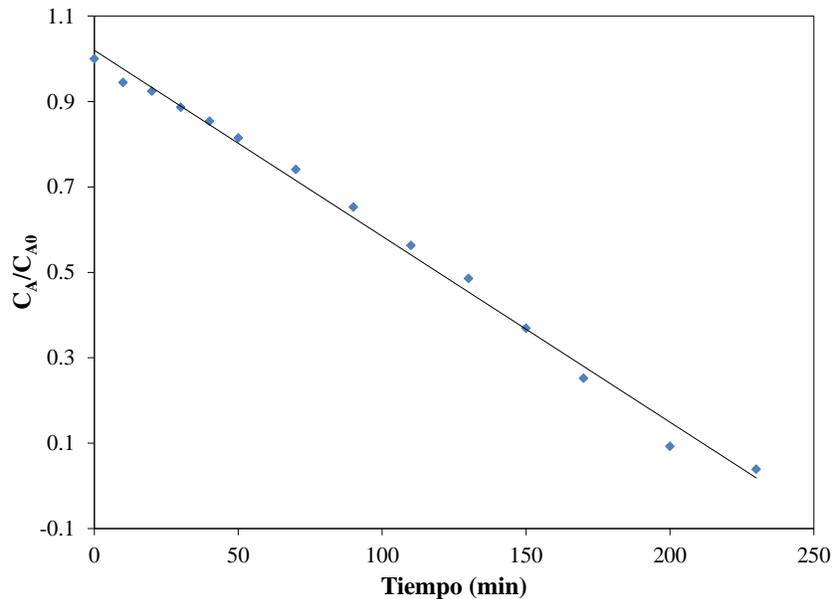


Figura 50 Cinética de ajuste para una reacción de primer orden.

Considerando una reacción de primer orden se tiene que:

$$(8) -\frac{dC_{MBT}}{dt} = kC_{MBT}$$

Para integrar la ecuación 8 deben reordenarse los términos,

$$(9) \frac{dC_{MBT}}{C_{MBT}} = -k dt$$

e integrar desde $t=0$, cuando $C_{MBT}=C_{MBT}^0$, hasta t ,

$$(10) \int_{C_{MBT_0}}^{C_{MBT}} \frac{dC_{MBT}}{C_{MBT}} = -k \int_0^t dt$$

$$(11) \ln\left(\frac{C_{MBT}}{C_{MBT_0}}\right) = -kt$$

Una vez integrada la expresión cinética para una reacción de primer orden, ecuación 11, se realizó un gráfico de $\ln\left(\frac{C_{MBT}}{C_{MBT_0}}\right)$ con respecto al tiempo (Figura 51), donde la pendiente es igual a

-k. Como se puede observar en la Figura 51, la fotólisis se ajusta al modelo cinético para una reacción de primer orden con una ecuación lineal $\ln\left(\frac{C_{MBT}}{C_{MBT}^0}\right) = -0.012t + 0.3583$, cuyo coeficiente de determinación (R^2) es de 0.8458, un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 57.76 min y un valor de $k_{reacción}$ de 0.012 min^{-1} .

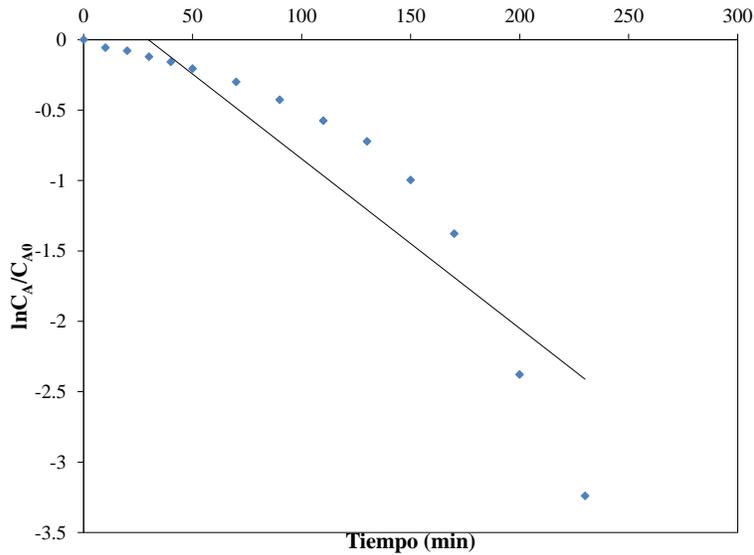


Figura 51 Cinética de ajuste para una reacción de primer orden.

Considerando una reacción de segundo orden se tiene que:

$$(12) \quad -\frac{dC_{MBT}}{dt} = kC_{MBT}^2$$

Para integrar la ecuación 12 deben reordenarse los términos,

$$(13) \quad -\frac{dC_{MBT}}{C_{MBT}^2} = k dt$$

e integrar desde $t=0$, cuando $C_{MBT}=C_{MBT}^0$, hasta t ,

$$(14) \quad \int_{C_{MBT}^0}^{C_{MBT}} -\frac{dC_{MBT}}{C_{MBT}^2} = k \int_0^t dt$$

$$(15) \quad \frac{1}{C_{MBT}} = \frac{1}{C_{MBT}^0} + kt$$

Una vez integrada la expresión cinética para una reacción de segundo orden, ecuación 15, se realizó un gráfico de $\frac{1}{C_{MBT}}$ con respecto al tiempo (Figura 52), donde la pendiente es igual a k y

la ordenada del origen es igual a $\frac{1}{C_{MBT_0}}$. Como se puede observar en la Figura 52, la fotólisis se ajusta al modelo cinético para una reacción de segundo orden con una ecuación lineal $\frac{1}{C_{MBT_0}} = 226.72t - 7374.5$, cuyo coeficiente de determinación (R^2) es de 0.543, un tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de 14.98 min y un valor de $k_{reacción}$ de 226.72 min^{-1} .

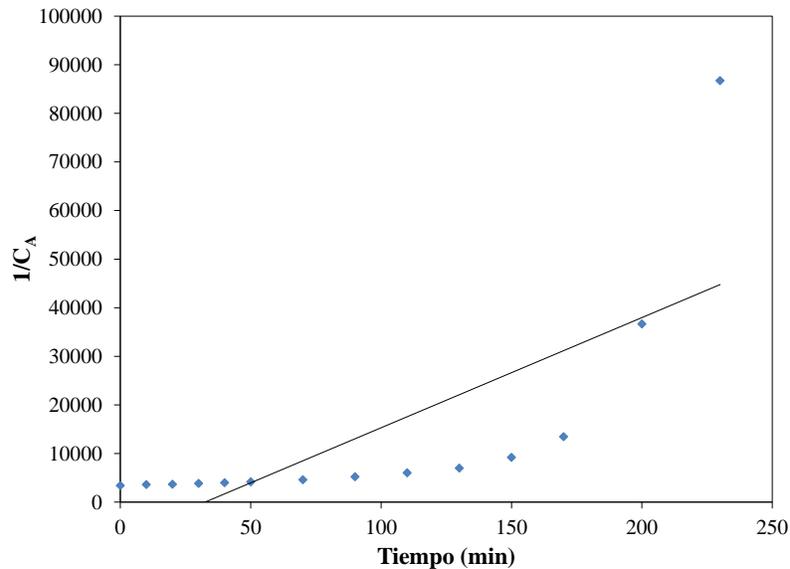


Figura 52 Cinética de ajuste para una reacción de segundo orden.

Para las pruebas donde se varió la temperatura durante la reacción puede establecerse que la velocidad de reacción aumentará conforme la temperatura aumente. La representación de este efecto suele darse por la ecuación de Arrhenius (Logan, 2000):

$$(16) k = Ae^{-E_a/RT} \text{ o } \ln k = \ln A - E_a/RT$$

A partir de los datos de la constante de velocidad (k) y temperatura (T) de los experimentos 5, 6 y 7 (Tabla 15) se obtuvo el gráfico de Arrhenius (Figura 53), con la ecuación de regresión obtenida a partir de los datos se calculó el valor de energía de activación (E_a) y el factor preexponencial (A), los cuales son independientes de la temperatura.

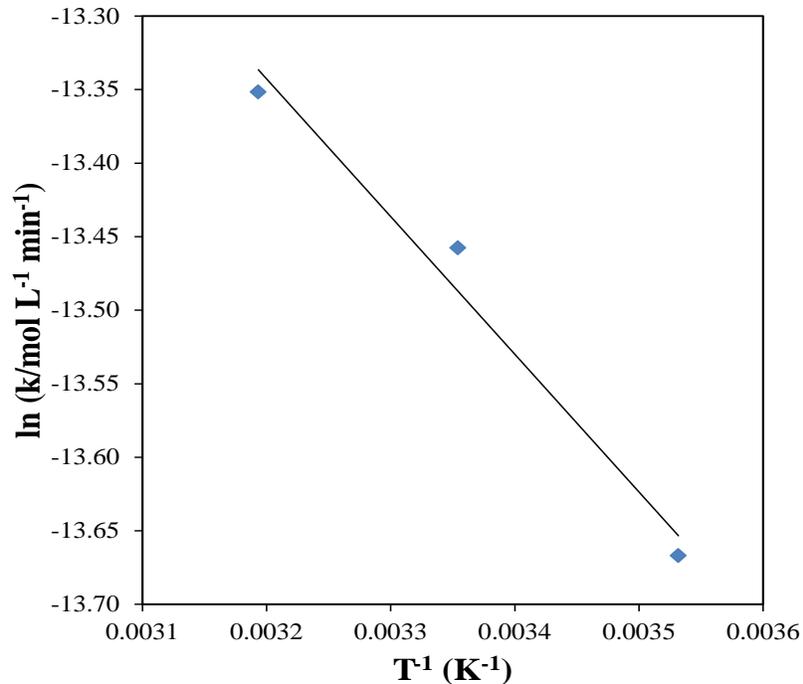


Figura 53 Gráfico de Arrhenius para la fotólisis del 2-MBT (50 mg L⁻¹) a pH 7.0 y Q= 56 mL min⁻¹.

La E_a se obtuvo a partir de la pendiente de la ecuación de regresión, cuyo valor es de -936.27, con este dato se calculó E_a como sigue:

$$E_a \left(\frac{J}{mol} \right) = -R \times \text{pendiente} - 8.314 \times (-936.27) = 7784.15$$

Para calcular el valor del factor preexponencial (A) a distintas temperaturas se despejó la ecuación 13 y se utilizó el valor de ln(k) y E_a. Los resultados del cálculo se presentan en la Tabla 27. Estos datos permiten extrapolar el valor de la constante de velocidad de reacción a distintas temperaturas por lo que son útiles para explicar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

Tabla 27 Resultados obtenidos a partir de la ecuación de Arrhenius para la fotólisis del 2-MBT.

	T (°C)	k (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	E _a (J mol ⁻¹)	A (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
Experimento 5	25	1.43E-06	7784.15	3.305E-05
Experimento 6	10	1.16E-06		3.166E-05
Experimento 7	40	1.59E-06		3.161E-05

4. Norma Mexicana NMX-AA-073-SCFI-2001- Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas

Equipo, materiales y reactivos

- Balanza analítica con precisión de 0.1 mg
- Potenciómetro para medición de pH
- Material volumétrico
- Bureta de 50 mL
- Agua destilada: conductividad máxima de $5 \mu\text{S cm}^{-1}$, resistividad mínima de $0.2 \text{ M } \Omega\text{-cm}$ y pH entre 5.0 y 8.0; todo a 25°C .
- Nitrato de plata (AgNO_3)
- Cloruro de sodio (NaCl)
- Cromato de potasio (K_2CrO_4)
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

Preparación de disoluciones

A. Disolución patrón de NaCl (0.014N)

Se secaron aproximadamente 3.0 g de NaCl a 140°C y se pesaron con precisión 824.1 mg de la sal seca, se disolvieron con 100 mL de agua desionizada y se aforaron a 1 L en un matraz volumétrico.

B. Disolución estándar de AgNO_3 (0.014 N)

Se molieron aproximadamente 5.0 g de cristales de nitrato de plata y se secaron a 100°C durante 2 h. Se pesaron aproximadamente 2.4 g de los cristales secos y pulverizados, se disolvieron con 100 mL de agua y se aforaron a 1 L con agua desionizada en un matraz volumétrico. Se valoró la disolución contra la solución patrón de NaCl 0.014 N.

C. Disolución indicadora de K_2CrO_4

Se pesaron aproximadamente 50.0 g de K_2CrO_4 y se disolvieron en 500 mL de agua, se añadió disolución patrón de AgNO_3 hasta que se produjo un precipitado rojo. Se dejó estabilizar la solución por 24 h y se filtró para remover el precipitado rojo. Se aforó a 1 L con agua desionizada en un matraz volumétrico.

D. Disolución de NaOH (0.1 N)

Se pesaron aproximadamente 4.0 g de NaOH y se disolvieron a un 1 L con agua desionizada en un matraz volumétrico.

E. Dilución de H₂SO₄ (0.1 N)

Se tomaron, con cuidado, 3 mL de H₂SO₄ concentrado y se aforaron a un 1 L con agua desionizada en un matraz volumétrico.

Cálculos

Se calculó la concentración de iones cloruro, en mg L⁻¹, con la siguiente ecuación:

$$Cl^{-}(mgL^{-1}) = \frac{(mL_{AgNO_3}^{muestra} - mL_{AgNO_3}^{blanco}) \times Normalidad_{AgNO_3} \times 35,450}{mL \text{ de muestra}}$$

Validación

Para validar el método de determinación de cloruros se titularon 8 estándares, por triplicado, de concentraciones diferentes y se determinó la desviación estándar de las titulaciones. En la tabla 28 se presentan los resultados de las valoraciones y la desviación estándar obtenida, los cuales indican que la técnica resulta efectiva en un intervalo de trabajo de 15 a 250 mg L⁻¹ de iones cloruro.

Tabla 28 Resultados de la validación del método de cloruros.

Estándar	Repetición	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	Desviación estándar
1	1	13.73	0.991
	2	13.73	
	3	15.45	
2	1	29.18	0.991
	2	30.89	
	3	30.89	
3	1	50.11	0.975
	2	51.79	
	3	50.11	
4	1	77.13	0.975
	2	77.13	
	3	75.44	
5	1	101.26	0.991

	2	99.54	
	3	101.26	
6	1	151.44	1.950
	2	148.06	
	3	148.06	
7	1	202.52	0.991
	2	204.23	
	3	202.52	
8	1	246.02	0.975
	2	247.71	

5. Norma Mexicana NMX-AA-074-SCFI-2014 Medición de ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas

Equipo, materiales y reactivos

- Espectrofotómetro UV-Vis, para utilizarse a 420 nm
- Agitador magnético de velocidad de agitación constante
- Balanza analítica con precisión de 0.1 mg
- Cronómetro
- Material volumétrico
- Agua destilada: conductividad máxima de $5 \mu\text{Scm}^{-1}$, resistividad mínima de $0.2 \text{M}\Omega\text{-cm}$ y pH entre 5.0 y 8.0; todo a 25°C .
- Cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Nitrato de sodio (NaNO_3)
- Ácido acético (CH_3COOH)
- Cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4)

Preparación de disoluciones

- A. Disolución Buffer A: Se disolvieron 30 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5.0 g de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.84 g de NaNO_3 y 20 mL de CH_3COOH (99%), en 500 mL de agua destilada y se aforaron a 1 L.
- B. Disolución referencia de concentración en masa de ion sulfato $\gamma(\text{SO}_4^{2-})$ (1000mg L^{-1} de SO_4^{2-}): Se disolvieron en agua desionizada 147.9 mg de Na_2SO_4 y se aforaron a 100 mL.

Cálculos

Se calculó la concentración en masa de iones sulfato $\gamma(\text{SO}_4^{2-})$, en mg L^{-1} , con la siguiente ecuación:

$$\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = \left(\frac{a(\lambda) - a}{b} \right) \times 100$$

Dónde b es la pendiente, a la ordenada y $a(\lambda)$ es la absorbancia de ion sulfato a la longitud de onda (λ)

Validación

Para validar el método de determinación de sulfatos se analizaron 5 estándares, por triplicado, de concentraciones diferentes y se determinó la ecuación de regresión y el coeficiente de determinación (R^2) del análisis. En la tabla 29 se presentan los resultados de tres curvas de calibración, los cuales indican que la técnica resulta efectiva en un intervalo de trabajo de 4 a 40 mg L^{-1} de iones sulfato.

Tabla 29 Resultados de la validación del método de sulfatos.

Estándar	Concentración	y_1	y_2	y_3	\bar{y}
1	4	0.014	0.013	0.016	0.014
2	8	0.033	0.03	0.033	0.032
3	16	0.094	0.075	0.079	0.083
4	32	0.239	0.198	0.237	0.225
5	40	0.289	0.275	0.305	0.290

A partir de los resultados se obtuvo una ecuación de regresión cuyo valor de pendiente es de 0.0079 y valor de ordenada de -0.0285 , con una R^2 de 0.9939. La curva de calibración para la determinación de sulfatos se presenta en la Figura 54.

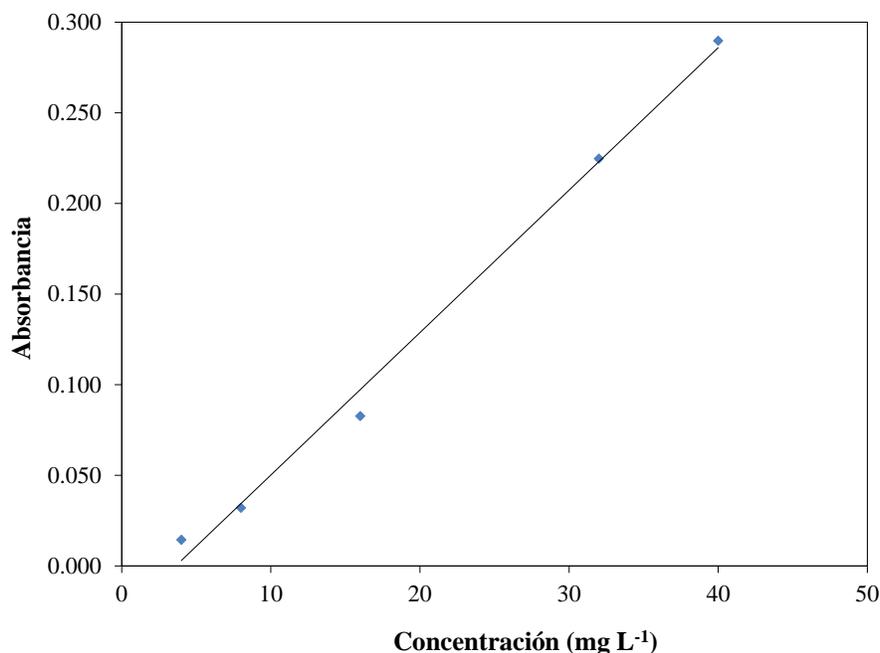
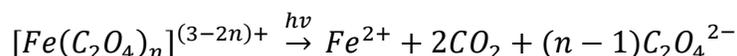


Figura 54 Curva de calibración para la determinación de sulfatos en muestras de agua.

6. Determinación de potencial de lámpara UV, del reactor usado para fotólisis, por medio de actinometría

Un actinómetro es cualquier sistema que sufre una reacción en presencia de luz, cuyo rendimiento cuántico (Φ) es conocido y permite medir el número de fotones que emite una fuente luminosa por unidad de tiempo (Kuhn, et al., 2004). Los actinómetros se clasifican como químicos cuando permiten estimar la intensidad de radiación (I_0) midiendo la acumulación de productos o reactantes producida por una reacción fotoquímica.

La base química del actinómetro de oxalato de hierro (III) es la fotoreducción interna que sufren los complejos de oxalato de hierro (III) cuando son iluminados (Demas, et al., 1981):



La concentración de cationes Fe^{2+} puede medirse por colorimetría mediante la formación de un complejo trisquelato, de color rojo intenso, con 1,10-fenantrolina (*fen*). Este complejo, $[Fe(fen)_3]^{2+}$, es detectable a 510 nm y presenta una absorbancia molar específica (ϵ) de 1.11×10^4 mol⁻¹ L⁻¹ cm⁻¹ (Demas, et al., 1981).

Equipo, materiales y reactivos

- Espectrofotómetro UV-Vis, para utilizarse a 510 nm
- Agitador magnético de velocidad de agitación constante
- Balanza analítica con precisión de 0.1 mg
- Cronómetro
- Material volumétrico
- Agua desionizada: conductividad máxima de 5 μS cm⁻¹, resistividad mínima de 0.2 M Ω -cm y pH entre 5.0 y 8.0; todo a 25°C.
- Ácido sulfúrico concentrado (98% H₂SO₄)
- Oxalato férrico de potasio trihidratado (K₃Fe(C₂O₄)₃·3H₂O)
- Acetato de sodio (NaCH₃CO₂)
- 1,10-fenantrolina (σ -fen)
- Sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O)

Preparación de disoluciones

- A. H₂SO₄ 1 mol L⁻¹: Pesar 9.808 g de H₂SO₄ 98% y diluir a 100 mL con agua desionizada.

- B. H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} : Pesar 4.904 g de H_2SO_4 98% y diluir a 100 mL con agua desionizada.
- C. H_2SO_4 0.05 mol L^{-1} : Tomar 25 mL de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} con pipeta volumétrica, pasar a matraz volumétrico de 250 mL y enrasar hasta la marca con agua desionizada.
- D. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 6×10^{-4} M: Pesar 0.074 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, disolver con 100 mL de agua desionizada, pasar a un matraz volumétrico de 250 mL, agregar 25 mL de 0.05 M H_2SO_4 y aforar hasta la marca con agua desionizada. Una vez preparada la solución, resguardar de la luz trasvasando a un frasco ámbar.
- E. NaCH_3CO_2 1 mol L^{-1} : Pesar 13.6 g de $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y disolver con 50 mL de agua desionizada, pasar la dilución a un matraz volumétrico de 100 mL y aforar hasta la marca con agua desionizada.
- F. Solución tampón de acetato: Agregar, a un matraz volumétrico de 100 mL, 60 mL de NaCH_3CO_2 1 mol L^{-1} y 36 mL de H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} y enrasar hasta la marca con agua desionizada.
- G. Disolvente B: Preparar una mezcla (1:1) de buffer de acetato y agua desionizada.
- H. 1,10-fenantrolina 0.5%: Pesar 0.5 g de 1,10-fenantrolina, disolver y aforar hasta 100 mL utilizando el Disolvente B. En caso de dificultad para disolver, caliente suavemente.
- I. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 mol L^{-1} : Pesar 0.6915 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, disolver y enrasar hasta 25 mL con agua desionizada.
- J. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5×10^{-3} mol L^{-1} : Tomar 5 mL del reactivo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 mol L^{-1} , pasar a un matraz volumétrico de 100 mL y aforar hasta la marca con agua desionizada.

Procedimiento

Introducir en ocho botellas color topacio secas, 10 mL de la disolución de σ -fen 0.5 %. Preparar un baño de temperatura a 20°C, una vez que éste se estabilice introducir el matraz que contiene la solución de trabajo (250 mL de 6×10^{-4} mol L^{-1} $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$), protegida de luz. Encender la lámpara, esperando al menos 15 minutos antes de recircular la solución de trabajo, esto con el fin de trabajar con la máxima potencia de la lámpara. Poner en marcha el cronómetro y tomar una muestra de 2 mL al tiempo 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min, introducirla al tubo de ensaye que contiene la solución de fenantrolina y dejar reposar por al menos 30 min. Una vez

formado el complejo con fenantrolina, leer la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro UV a 510 nm.

Validación

Para la curva de calibración, se tomaron 0.1, 0.4, 1, 2, 3 y 4 mL de la solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, se pasaron a matraces volumétricos de 25 mL, se agregó 1.25 mL de H_2SO_4 1 mol L^{-1} y 6.25 mL de la solución tampón de acetato, se homogenizó y agregó 0.5 mL de 1,10-fenantrolina 0.5%, se dejó en reposo para favorecer la formación del complejo de hierro y fenantrolina. Una vez formado el complejo con fenantrolina se leyó la absorbancia de la solución en un espectrofotómetro UV a 510 nm.

Para validar el método se determinó la curva de calibración (Figura 55), ecuación de regresión y el coeficiente de determinación (R^2) del análisis. A partir de los cálculos de sensibilidad, intercepto y linealidad se obtuvo una pendiente de 8077.37, un intercepto de 0.0247 y un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9908. En la Tabla 30 se presentan los valores de coeficiente de variación, repetibilidad, reproducibilidad, ecuación de regresión y coeficiente de correlación lineal del método espectrofotométrico para la determinación del complejo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$.

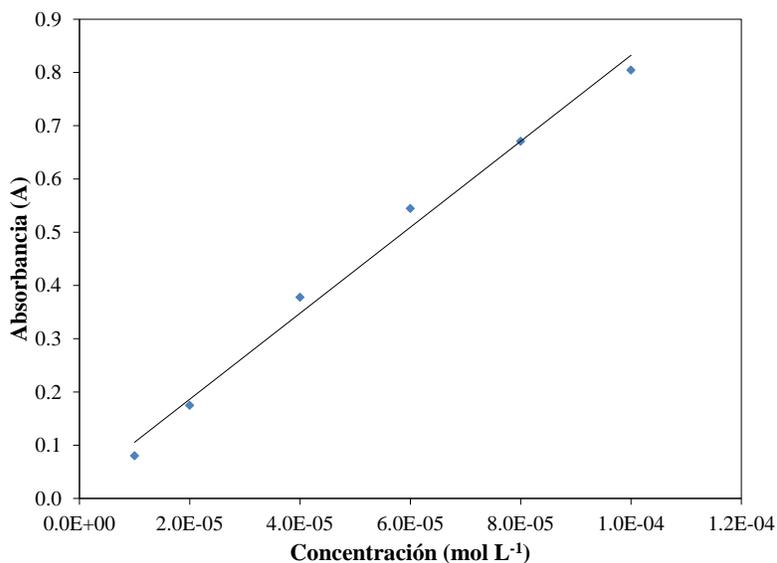


Figura 55 Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica del complejo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$. Intervalo de trabajo: $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda = 510 \text{ nm}$.

Tabla 30 Cálculos para la precisión: repetibilidad y reproducibilidad.

x	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	\bar{y}	DE	% CV
1.00E-05	0.079	0.0810	0.0760	0.0880	0.0770	0.0830	0.0802	0.0048	5.94
2.00E-05	0.1810	0.1700	0.1670	0.1830	0.1730	0.1730	0.1748	0.0069	3.97
4.00E-05	0.3880	0.3760	0.3730	0.3700	0.3820	0.3720	0.3778	0.0072	1.91
6.00E-05	0.5350	0.5500	0.5530	0.5300	0.5540	0.5560	0.5444	0.0111	2.04
8.00E-05	0.6820	0.6700	0.6660	0.6520	0.6840	0.6380	0.6708	0.0130	1.94
1.00E-04	0.7920	0.8190	0.7920	0.8030	0.8160	0.7290	0.8044	0.0128	1.59

Cálculo de intensidad de lámpara

Utilizando la ecuación de regresión de la curva de calibración se calculó la concentración de Fe (II) ($\text{mol L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$) obtenida durante a distintos tiempos de la prueba y posteriormente se obtuvieron los moles de Fe (II) ($n_{\text{Fe}^{2+}}$) de cada uno. Se asumió un rendimiento cuántico (Φ) de $1.26 \text{ mol Fe}^{2+} \text{ einstein}^{-1}$ a 254 nm (Harris, et al., 1987) y con estos datos se obtuvo la intensidad de radiación (I) de la lámpara UV del reactor de fotólisis calculándola según lo descrito por (Asim Kumar, 2001):

$$I(\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{\Delta n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi t}$$

dónde: $\Phi = 1.26 \text{ mol Fe}^{2+} \text{ einstein}^{-1}$, t es el tiempo de exposición (s), $\Delta n_{\text{Fe}^{2+}}$ = pendiente de regresión de los datos de la prueba.

En la tabla 31 se muestran los datos de las pruebas de actinometría, cuya intensidad de radiación media es de $1.59 \times 10^{-8} \text{ einstein s}^{-1}$, donde se puede observar que la lámpara presenta una ligera variación en la potencia a medida que se usa lo que puede explicar que los resultados de los experimentos realizados no sean repetitivos.

Tabla 31 Resultados obtenidos para el valor de intensidad de radiación del reactor UV, en einstein s^{-1} , utilizado en las pruebas de fotólisis.

	$\Delta n_{\text{Fe}^{2+}} (\text{mol s}^{-1})$	$I (\text{einstein s}^{-1})$
Prueba 1	7.9×10^{-5}	1.74×10^{-8}
Prueba 2	6.5×10^{-5}	1.43×10^{-8}
Prueba 3	7.29×10^{-5}	1.61×10^{-8}

7. Cálculo de carbono orgánico teórico y estimaciones a partir de la determinación de benzotiazoles por HPLC

Considerando que durante la preparación de la solución de 50 mg L^{-1} de 2-MBT se utilizó un estándar de 5000 mg L^{-1} de 2-MBT en acetona y de éste se agregaron 10 mL a 1 L de dilución de 50 mg L^{-1} de 2-MBT se tiene que esta dilución tiene una concentración inicial aproximada de acetona de 7910 mg L^{-1} . Durante la prueba de fotólisis existe pérdida de acetona debido a lo observado por cromatografía, asimismo durante las pruebas de oxidación electroquímica.

A partir de estas consideraciones puede establecerse concentraciones estimadas para la acetona durante las pruebas de fotólisis y oxidación electroquímica. El cálculo se realizó a partir de la consideración de que 12, 026.49 mUA corresponden a 7910 mg L^{-1} , obteniendo las concentraciones estimadas de la Tabla 32.

Tabla 32 Estimación de la concentración de acetona a partir de las áreas de pico obtenidas por HPLC.

		mg L ⁻¹	Área (mUA)					
	C _{inicial}	7910	12026.49					
	Áreas HPLC				Concentración estimada (ppm)			
Prueba	F _{inicial}	F _{final}	OA _{inicial}	OA _{final}	F _{inicial}	F _{final}	OA _{inicial}	OA _{final}
OA2	11773.18	8599.44	7240.45	5133.4	7743.39	5655.98	4762.15	3376.31
OA3	11336.84	8546.88	6799.29	4546.47	7456.41	5621.41	4471.99	2990.28
OA4	12212.84	9086	7002.61	5657.4	8032.57	5976.00	4605.72	3720.96
OA5	12361.4	7923.23	7923.23	6260.78	8130.28	5211.23	5211.23	4117.81
OA6	12154.16	8713.44	6722.87	5390.17	7993.97	5730.96	4421.73	3545.19
OA7	12320.52	7771.88	6799.07	5433.17	8103.39	5111.68	4471.85	3573.48
OA8	12426.5	5430.55	4545.36	2696.78	8173.09	3571.75	2989.55	1773.71
OA9	11953.7	5619.7	6194.26	3486.52	7862.12	3696.16	4074.06	2293.14
PROMEDIO	12026.49							

Estas concentraciones estimadas para acetona se compararon con las reales para el 2-MBT, BT y HOBT obteniendo la Tabla 33 donde se muestran las concentraciones iniciales y finales durante las pruebas de oxidación electroquímica.

Tabla 33 Concentraciones iniciales y finales de 2-MBT, BT, HOBT y estimación de la acetona durante la oxidación electroquímica.

	Concentraciones							
	2-MBT _{inicial}	HOBT _{inicial}	BT _{inicial}	Estimación Acetona _{inicial}	2-MBT _{final}	HOBT _{final}	BT _{final}	Estimación Acetona _{final}
OA2	0.000	3.095	10.953	4762.2	0	2.651	7.682	3376.31
OA3	0.180	3.114	9.610	4472.0	0.0807	2.751	7.261	2990.28
OA4	0.080	3.013	10.647	4605.7	0.0763	2.519	8.295	3720.96
OA5	0.111	3.698	9.087	5211.2	0.0855	3.395	8.007	4117.81
OA6	0.00	3.354	8.444	4421.7	0.00	2.912	6.891	3545.19
OA7	0.08	1.474	11.749	4471.8	0.07	1.445	9.502	3573.48
OA8	1.539	1.859	11.988	2989.6	0	1.704	7.832	1773.71
OA9	0.000	1.802	10.724	4074.1	0	1.430	6.723	2293.14

A partir de estas concentraciones y de acuerdo con la contribución de carbono orgánico de cada analito se calculó el carbono orgánico total teórico estimado para las muestras iniciales (Tabla 34) y finales (Tabla 35) de oxidación anódica. En las tablas se pueden ver los resultados de la estimación de carbono orgánico teórico así como el carbono orgánico total obtenido al analizar las muestras.

Tabla 34 Cálculo del carbono orgánico teórico para las muestras iniciales de oxidación anódica y su comparación con el carbono orgánico real de las muestras.

	Carbono orgánico inicial						
	2-MBT _{inicial}	HOBT _{inicial}	BT _{inicial}	Estimación Acetona _{inicial}	Estimación COT _{TEÓRICO}	COT _{DILUCIÓN}	COT _{REAL}
OA2	0.000	1.720	6.806	2951.6	2960.11	287.7	2877
OA3	0.091	1.730	5.972	2771.7	2779.53	264.8	2648
OA4	0.040	1.674	6.616	2854.6	2862.96	276.7	2767
OA5	0.056	2.055	5.647	3229.9	3237.68	307.1	3071
OA6	0.000	1.863	5.247	2740.6	2747.70	266.4	2664
OA7	0.042	0.819	7.301	2771.7	2779.81	263.1	2631
OA8	0.773	1.033	7.450	1852.9	1862.18	196	1960
OA9	0.000	1.001	6.664	2525.1	2532.77	196	1960

Tabla 35 Cálculo del carbono orgánico teórico para las muestras finales de oxidación anódica y su comparación con el carbono orgánico real de las muestras.

	Carbono orgánico final						
	2-MBT_{final}	HOBT_{final}	BT_{final}	Estimación Acetona_{final}	Estimación COT_{TEÓRICO}	COT_{DILUCIÓN}	COT_{REAL}
OA2	0.000	1.473	4.774	2092.64	2098.89	239.2	2392
OA3	0.041	1.529	4.512	1853.38	1859.46	173.9	1739
OA4	0.038	1.400	5.155	2306.25	2312.84	217.5	2175
OA5	0.043	1.886	4.975	2552.22	2559.12	237.5	2375
OA6	0.000	1.618	4.282	2197.31	2203.21	201.8	2018
OA7	0.037	0.803	5.905	2214.84	2221.58	197.6	1976
OA8	0.000	0.947	4.867	1099.35	1105.16	97.71	977.1
OA9	0.000	0.794	4.178	1421.29	1426.26	123.4	1234

IX. Referencias

Abderrahmane, M., Richard, C. & Zertal, A., 2004. Photolysis of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous medium. Laboratory and field experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Volumen 167, pp. 121-126.

Apella, M. C. & Araujo, P. Z., 2005. Microbiología del agua. Conceptos básicos. En: *Solar Safe Water*. Argentina: Universidad Nacional de San Martín, pp. 33-50.

Asia, I. O. & Akporhonor, E. E., 2007. Characterization and physicochemical treatment of wastewater from rubber processing factory. *International Journal of Physical Sciences*, 2(3), pp. 061-067.

Asim Kumar, D., 2001. *Shodhganga : a reservoir of Indian theses*. [En línea]

Available at:

https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/155161/11/11_chapter%203.pdf

[Último acceso: 22 Mayo 2019].

Asimakopoulos, A., Ajibola, A., Kannan, K. & Thomaidis, N., 2013. Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece.. *Science of the Total Environment*, pp. 163-171.

Barceló, D. & Petrovic, M., 2008. Emerging contaminants from Industrial and Municipal Waste. En: *The Handbook of Environmental Chemistry. Volume 5: Water Pollution*.. s.l.:Springer, pp. 4-28.

Barrera Díaz, C. y otros, 2014. Electrochemical Advanced Oxidation Processes: An Overview of the Current Applications to Actual Industrial Effluents. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3), pp. 256-275.

Barrera, C. y otros, 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents.. *Sociedad Química de México*, 58(3), pp. 256-275.

Bell, K. y otros, 2011. Emerging Pollutants. *Water Environment Research*, pp. 1906-1984.

- Bergeson, L., Auer, C. & Peveler, R., 2012. TSCA and Regulation of Renewable Chemicals. *Industrial Biotechnology*, 8(5), pp. 262-271.
- Booth, E. W. & Beaver, D. J., 1940. Vulcanization of rubber compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 1006-1007.
- Brownlee, B., Carey, J., MacInnis, G. & Pellizzari, I., 1991. Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and related benzothiazoles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, pp. 1153-1168.
- ChemAxon Ltd., 2018. *Chemicalize Software*. [En línea] Available at: <https://chemicalize.com/#/> [Último acceso: 22 Mayo 2018].
- Chi, C. T. y otros, 1978. *Source assessment: Rubber processing. State of the art.*, Cincinnati, Ohio: U. S. Environmental Protection Agency.
- Chu, H., Wang, Z. & Liu, Y., 2016. Application of modified bentonite granulated electrodes for advanced treatment of pulp and paper mill wastewater in three-dimensional electrode system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volumen 4, pp. 1810-1817.
- Counts, J. B., 1971. *Oxidation of mercaptobenzothiazole to benzothiazyl disulfide in coolant media*, Fort Belvoir, VA: Defense Technical Information Center.
- Demas, J. N., Bowman, W. D., Zalewski, E. F. & Velapoidi, R. A., 1981. Determination of the quantum yield of the ferrioxalate actinometer with electrically calibrated radiometers. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(19), pp. 2766-2771.
- Derco, J., Kassai, A., Melicher, M. & Dudas, J., 2014. Removal of the 2-mercaptobenzothiazole from model wastewater by ozonation. *The Scientific World Journal*, Volumen 2014, pp. 1-7.
- Disnmore, R. P., 1951. Rubber Chemistry. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43(4), p. 797.

Ebewele, R. O., 2000. 5.2 Vulcanization. En: R. O. Ebewele, ed. *Polymer Science and Technology*. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, p. 143.

El-Ashtoukhy, E., Amin, N. & Abdelwahab, O., 2009. Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 146, pp. 205-210.

Enderlein, U., Enderlein, E. & Williams, W., s.f. *World Health Organization*. [En línea] Available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/resourcesquality/wpcchap2.pdf [Último acceso: 22 Noviembre 2018].

Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. & Sillanpää, M., 2010. Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. *Desalination*, Volumen 255, pp. 179-187.

Farhat, A., Keller, J., Tait, S. & Radjenovic, J., 2015. Removal of Persistent Organic Contaminants by Electrochemically Activated Sulfate. *Environmental Science and Technology*, Volumen 49, pp. 14326-14333.

Federal Government of the United States , 2018. *Electronic Code of Federal Regulations*. [En línea]

Available at: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=9b2ad535d533c8e67ed84ba64ff900de&mc=true&node=pt40.32.430&rgn=div5#sg40.32.430.sg0>

[Último acceso: 05 Noviembre 2018].

Federal Government of the United States, 2018. *Electronic Code of Federal Regulations*. [En línea]

Available at: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=9b2ad535d533c8e67ed84ba64ff900de&mc=true&node=pt40.32.428&rgn=div5#sp40.32.428.a>

[Último acceso: 05 Noviembre 2018].

Feng, Y., Yang, L., Liu, J. & Logan, B., 2016. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation. *Environmental Science- Water Research and Technology*, Volumen 2, pp. 800-831.

Fiehn, O., Reemtsma, T. & Jekel, M., 1994. Extraction and analysis of various benzothiazoles from industrial wastewater.. *Analytica Chimica Acta*, pp. 297-05.

Frederick, J. S., 2001. Industrias Químicas. 80. Industria del caucho-Fabricación de neumáticos. En: C. Dufresne, ed. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. Madrid, España: Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, pp. 4-8.

Ginebreda, A., Guillén, D., Barceló, D. & Darbra, R., 2011. Additives in the Paper Industry. En: *Global Risk-Based Management of Chemical Additives I. The Handbook of Environmental Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 11-34.

Hanssen, H. & Henderson, N., 1991. *A review of the environmental impact and toxic effects of 2-MBT*, Victoria, British Columbia: BC Environment.

Hanssen, H., Henderson, N. & Ward, J., 1991. *A review in the environmental impact and toxic effects of TCMTB*. Victoria, British Columbia: BC Environment.

Harris, G. D. y otros, 1987. Potassium ferrioxalate as chemical actinometer in ultraviolet reactors. *Journal of Environmental Engineering*, 113(3), pp. 612-627.

Hermosillo, E., 2016. *Eliminación de carbamazepina en solución acuosa mediante radicales SO₄⁻. y HO. en sistemas homogéneos*. San Luis Potosí: UASLP.

Hong-Gang, N. y otros, 2008. Occurrence, phase distribution, and mass loadings of benzothiazoles in riverine runoff of the Pearl River Delta, China. *Environmental Science & Technology*, 42(6), pp. 1892-1897.

Hou, S. y otros, 2018. Chlorate formation mechanism in the presence of sulfate radical, chloride, bromide and natural organic matter. *Environmental Science and Technology*, 52(11), pp. 6317-6325.

- Jagadale, S. y otros, 2015. Environmental Concern of Pollution in Rubber Industry. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 04(11), p. 187.
- Kamali, M., Gameiro, T., Costa, M. & Capela, I., 2016. Anaerobic digestion of pulp and papel mill wastes- An overview of the developments and improvement opportunities. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 298, pp. 162-182.
- Kapalka, A., Fóti, G. & Comninellis, C., 2010. Chapter 1 Basic principles of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. En: C. Comninellis & G. Chen, edits. *Electrochemistry for the Environment*. New York: Springer, pp. 5-7.
- Kloepfer, A., Jekel, M. & Reemtsma, T., 2005. Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants. *Environmental Science & Technology*, pp. 3792-3798.
- Kloepfer, A., Jekel, M. & Reemtsma, T., 2005. Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants. *Environmental Science & Technology*, 39(10), pp. 3792-3798.
- Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E. & Schmidt, R., 2004. *Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report)*, s.l.: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- la Farré, M., Pérez, S., Kantiani, L. & Barceló, D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation productos in the aquatic environment.. *Trends in Analytical Chemistry*, pp. 991-1007.
- Ladaresta, F. y otros, 2018. Chemicals from textiles to skin: an in vitro permeation study of benzothiazole. *Environmental Science and Pollution Research*, Volumen 25, pp. 24629-24638.
- León, M., Aguilar, Z. & Nava, J., 2014. Electrochemical combustion of indigo at ternary oxide coated titanium anodes. *Journal of Electrochemical Science Engineering*, 4(4), pp. 247-258.

Liao, C., Kim, U.-J. & Kannan, K., 2018. A review of Environmental Occurrence, Fate, Exposure, and Toxicity of Benzothiazoles. *Environmental Science & Technology*, pp. A-T.

Lim, J.-Y., Park, J.-h. & Kim, J.-H., 2016. Evaluation on the biodegradability of the MBT wastewater. *Journal of the Korea Academia-Industrial*, 17(3), pp. 86-92.

Lindholm-Lehto, P. & Knuutinen, J., 2015. Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 6473-6499.

Logan, S. R., 2000. Fundamentos empíricos de la cinética química. En: I. Capella, ed. *Fundamentos de cinética química*. Madrid: Addison Wesley Iberoamericana, pp. 12-20.

Long Wang, J. & Jin Xu, L., 2012. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Volumen 42, pp. 251-325.

Magnusson, B. & Örnemark, U., 2014. *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. [En línea]

Available at:

https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf

[Último acceso: 31 Mayo 2018].

Martínez, C. & Ferro, S., 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, Volumen 35, pp. 1324-1340.

Martínez-Huitle, C. & Ferro, S., 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes.. *Chemical Society Reviews*, Volumen 35, pp. 1324-1340.

Munter, R., 2001. Advanced oxidation processes. Current status and prospects . En: H. Aben, ed. *Chemistry*. Tallinn, Estonia: Official Publication of the Estonian Academy of Sciences, pp. 59-79.

Naccarato, A., Gionfriddo, E., Sindona, G. & Tgarelli, A., 2014. Simultaneous determination of benzothiazoles, benzotriazoles and benzosulfonamides by solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in environmental aqueous matrices and human urine. *Journal of Chromatography A*, Volumen 1338, pp. 164-173.

National Center for Biotechnology Information , s.f. *Pubchem-Open Chemistry Database*. [En línea]

Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Thiofide#section=2D-Structure>
[Último acceso: 23 Noviembre 2018].

National Center for Biotechnology Information, 2005. *Pubchem-Open Chemistry Database*. [En línea]

Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/30692>,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/697993>,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7222>
[Último acceso: 26 abril 2018].

Nguyen, N. H. & Luong, T. T., 2012. Situation of wastewater treatment of natural rubber latex processing in the Southeastern region, Vietnam. *Journal of Vietnamese Environment*, 2(2), pp. 58-64.

Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos, 2008. *OECD Guidelines for the testing of chemicals- Phototransformation of chemicals in water-Direct photolysis*. [En línea]

Available at: <http://www.oecd-ilibrary.org>
[Último acceso: Abril 2018].

Palma, R., Macías, J., González, I. & Torres, R., 2013. Tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil mediante oxidación electroquímica. *Revista Colombiana de Materiales*, Issue 4, pp. 93-108.

Panizza, M. & Cerisola, G., 2009. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), pp. 6541-6569.

Pena, M. T. y otros, 2012. Optimization of a dispersive liquid-liquid microextraction method for the analysis of benzotriazoles and benzothiazoles in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volumen 402, pp. 1679-1695.

Pesticide Action Network International, 2017. *PAN international consolidated list of banned pesticides*. [En línea]

Available at: <http://pan-international.org/pan-international-consolidated-list-of-banned-pesticides/>

[Último acceso: 17 Mayo 2018].

Pfromm, P., 1997. Low effluent processing in the pulp and paper industry: electro dialysis for continuous selective chloride removal. *Separation Science and Technology*, 32(18), pp. 2913-2926.

Pokhrel, D. & Viraraghavan, T., 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review. *Science of the Total Environment*, pp. 37-58.

Polaris Scientific UV, 2018. *Water Filters FAST*. [En línea]

Available at: <https://www.waterfiltersfast.com/assets/images/manuals/PolarisUV.pdf>

[Último acceso: 21 Mayo 2019].

Puig, A. y otros, 1996. Wastewater from the manufacture of rubber vulcanization accelerators: characterization, downstream monitoring and chemical treatment.. *Journal of Chromatography A*, pp. 511-522.

Radjenovic, J. & Sedlak, D., 2015. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water.

Environmental Science & Technology, Volumen 49, pp. 11292-11302.

Red de Acción sobre Plagicidas en México, 2017. *Los Plagicidas Altamente Peligrosos en México*. Primera ed. Texcoco, Estado de México: RAPAM.

Reddy, C. M. & Quinn, J. G., 1997. Environmental Chemistry of Benzothiazoles Derived from Rubber. *Environmental Science & Technology*, Volumen 31, pp. 2847-2853.

Reemtsma, T., Fiehn, O., Kalnowski, G. & Jekel, M., 1995. Microbial transformations and biological effects of fungicide-derived benzothiazoles determined in industrial wastewater. *Environmental Science & Technology*, pp. 478-485.

Richardson, S. & Ternes, T., 2018. Water Analysis: Emerging contaminants and current issues.. *Analytical chemistry*, pp. 398-428.

Rodrigo, M. y otros, 2014. Fundamentos de la electroquímica ambiental. En: *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*. Barcelona: Reverté, pp. 37-43.

Royal Society of Chemistry, 2015. *ChemSpider Search and share chemistry*. [En línea] Available at: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6952.html?rid=e86bc94c-119c-4a89-b58f-bba9dfc6642f>
[Último acceso: 28 Marzo 2019].

Royal Society of Chemistry, 2015. *ChemSpider Search and share chemistry*. [En línea] Available at: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.608157.html?rid=1877bb48-78f5-4816-aa70-e0fb58bb545d>
[Último acceso: 28 Marzo 2019].

Royal Society of Chemistry, 2015. *ChemSpider Search and share chemistry*. [En línea] Available at: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.13036.html?rid=93583f41-21e9-4098-a742-d46f91616fda>
[Último acceso: 28 Marzo 2019].

Royal Society of Chemistry, 2015. *ChemSpider Search and share chemistry*. [En línea] Available at: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8139.html?rid=8b800967-5063-4874-9851-a3312b9057ca>
[Último acceso: 28 Marzo 2019].

Royal Society of Chemistry, 2019. *Chemspider Search and share chemistry*. [En línea] Available at: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.175.html>
[Último acceso: 26 Junio 2019].

- Salazar, C., Sirés, I., Zaror, C. & Brillas, E., 2013. Treatment of a Mixture of Chloromethoxyphenols in Hypochlorite Medium by Electrochemical AOPs as an Alternative for the Remediation of Pulp and Paper Mill Process Waters. *Electrocatalysis*, Volumen 4, pp. 212-223.
- Sari Erkan, H., Bakaraki Turan, N. & Önkál Engin, G., 2018. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. En: D. Barceló, ed. *Fundamentals of Quorum Sensing, Analytical Methods and Applications in Membrane Bioreactors*. Barcelona: Elsevier, p. 155.
- Sivakumar, K., Basha, A. & Parwate, A., 2011. COD reduction studies of paper mill effluent using a batch recirculation electrochemical method. *Polish Journal of Chemical Technology*, 13(3), pp. 37-41.
- Skoog, D., Holler, J. & Nieman, T., 2001. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta ed. Madrid: McGraw-Hill.
- Soloman, P., Basha, C., Velan, M. & Balasubramanian, N., 2009. Electrochemical degradation of pulp and paper industry waste-water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Volumen 84, pp. 1303-1313.
- Stefan, M., Hoy, A. & Bolton, J., 1996. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental Science Technology*, Volumen 30, pp. 2382-2390.
- Subba Rao, A. & Verkatarangaiah, V., 2014. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(5), pp. 3197-3217.
- Thomaidis, N., Asimakopoulos, A. & Bletsou, A., 2012. Emerging contaminants: a tutorial mini-review. *Global NEST Journal*, pp. 72-79.
- United States Environmental Protection Agency, 2015. *United States Environmental Protection Agency*. [En línea]
Available at: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/instruction_manual_2015_5-26-2015.pdf
[Último acceso: 17 Mayo 2018].

United States Environmental Protection Agency, 2018. *TSCA Chemical Substance Inventory*. [En línea]
Available at: <https://www.epa.gov/tscainventory/how-access-tscainventory#download>

UTZ, 2015. *List of banned pesticides and pesticides watchlist*. [En línea]
Available at: https://utz.org/wp-content/uploads/2015/12/EN_UTZ_List-of-Banned-PesticidesWatchlist_v1.0_2015.pdf
[Último acceso: 17 Mayo 2018].

Varios, 1980. *Norma Mexicana NMX-AA-003-1980 Aguas residuales-Muestreo*. [En línea]
Available at: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166762/NMX-AA-003-1980.pdf>
[Último acceso: 07 Junio 2018].

Varios, 1993. *NORMA Oficial Mexicana NOM-CCA-012-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria huleta.*, Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.

Varios, 1993. *NORMA Oficial Mexicana NOM-CCA-015-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de la celulosa y papel*, Estados Unidos Mexicanos: Diario Oficial de la Federación.

Varios, 2001. *Análisis de agua-Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba*, s.l.: Secretaría de Economía.

Varios, 2014. *NMX-AA-074-SCFI-2014 Análisis de agua-Medición de ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*. [En línea]
Available at: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166149/nmx-aa-074-scfi-2014.pdf>
[Último acceso: 31 Mayo 2018].

Vázquez, A. y otros, 2018. A comparative analysis of 2-(Thiocyanomethylthio)-benzothiazole (TCMTB) degradation using electro-Fenton and anodic oxidation on a

Boron-doped Diamond Electrode. *International Journal of Photoenergy*, Volumen 2018, pp. 1-9.

Vázquez, A. y otros, 2014. The importance of current distribution and cell hydrodynamic analysis for the design of electrocoagulation reactors. *Chem Technol Biotechnol*, Volumen 89, pp. 220-229.

Vijayaraghavan, K., Ahmad, D., Yuzri, A. & Yazid, A., 2008. Electrolytic treatment of Standard Malaysian Rubber process wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), pp. 351-356.

Wagner, S. y otros, 2018. Tire wear particles in the aquatic environment- A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water Research*, Volumen 139, pp. 83-100.

Wang, B., Kong, W. & Ma, H., 2007. Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 146, pp. 295-301.

Whittaker, M., Gebhart, A., Miller, T. & Hammer, F., 2004. Human health risk assessment of 2-mercaptobenzothiazole in drinking water. *Toxicology and Industrial Health*, Volumen 20, p. 150.

Zayas, T., Picazo, M., Morales, U. & Torres, E., 2015. Effectiveness of Ti/RuO₂ and Ti/RuIrCo (40%:40%:20%)Ox anodes for treatment of paper industry wastewater. *International Journal of Electrochemical Science*, Volumen 10, pp. 7840-7853.

Zeng, E., Tran, K. & Young, D., 2001. Evaluation of potential molecular markers for urban stormwater runoff. *Environmental Monitoring and Assessment*, Volumen 90, pp. 23-43.