



**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza**

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN TRATAMIENTO DE AGUAS

Autora:

Noelia García Coloma

Directora:

Rosa Mosteo Abad

Codirectora:

Sindy Dayana Jojoa

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente
2018/2019

Agradecimientos

Quisiera agradecer al departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, en especial al grupo de investigación de referencia 'Agua y Salud Ambiental' la oportunidad de realizar este Trabajo Fin de Grado con ellos. Más concretamente a mi directora, Rosa Mosteo por la oferta de este y por su labor en él.

También a Dayana Jojoa por su apoyo y guía durante la realización de este proyecto.

Agradecer la financiación del trabajo al:

- Proyecto JIUZ-2018-TEC-08: Estudio de degradación de antibióticos en aguas mediante tratamientos foto-catalíticos con dióxido de titanio; financiado por la Universidad de Zaragoza.
- Grupo de investigación de referencia del Gobierno de Aragón "Agua y Salud Ambiental (T51_17R) cofinanciado con FEDER 2014-2020 "construyendo Europea desde Aragón".

PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA EN TRATAMIENTO DE AGUAS

RESUMEN

La creciente preocupación por la presencia de contaminantes emergentes en matrices acuosas ha fomentado el interés por el estudio de alternativas capaces de eliminar fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso y productos de cuidado e higiene personal, entre otros. Recientemente, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se han perfilado como métodos prometedores para la reducción y/o eliminación de la contaminación química y microbiológica y así evitar posibles problemas medio ambientales y en la salud pública. El presente trabajo, tiene como objetivo estudiar y comparar la degradación de Enrofloxacin y de Levofloxacin, antibióticos de alto consumo y detectados en matrices acuosas [1] [2], mediante procesos de Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOAs) basados en oxidación anódica usando un ánodo de Diamante dopado con Boro (BDD) y en su combinación con dos procesos electroquímicos basados en la reacción de Fenton (Electro-Fenton y Electro-Foto-Fenton)

Para ello, inicialmente se evaluó la capacidad de producción de H_2O_2 (oxidante utilizado en procesos electro-Fenton) en función de parámetros como: tipo y concentración de electrolito soporte, tipo de material del cátodo y potencial eléctrico. Se estableció que la mayor acumulación de peróxido de hidrógeno ocurre cuando se usa como material catódico, el 3 (Point Claud), Na_2SO_4 a una concentración 0.05 M como electrolito soporte y un potencial eléctrico de 3.50 V.

Las condiciones que se determinaron como las más favorables en el estudio preliminar, fueron usadas para realizar la evaluación de la degradación, por separado, de los dos contaminantes elegidos. Se evidenció que, el proceso acoplado compuesto por BDD y Electro-Foto-Fenton logra una mayor eliminación de ambos contaminantes si se compara con la oxidación anódica usando ánodo de BDD y con el proceso acoplado compuesto por BDD y Electro-Fenton. Además, se observaron diferencias en la degradación de ambos antibióticos durante los tres procesos evaluados debidas principalmente a la estructura química de cada uno de los antibióticos.

Finalmente, se estudió el efecto de la matriz acuosa en los tres procesos electroquímicos evaluados mediante el uso de una muestra de agua residual doméstica contaminada con los antibióticos estudiados. El sistema de oxidación anódica con BDD acoplada al proceso Electro-Foto-Fenton, también alcanzo mayor degradación, con porcentajes alrededor del 79.34% para la Enrofloxacin. Los más elevados en comparación con

los dos procesos estudiados, lo cual hace de este proceso el más eficiente y potencialmente aplicable para la degradación de este tipo de contaminantes.

ÍNDICE

1. Introducción	6
2. Procedimiento Experimental y Metodología Analítica	8
2.1. Descripción de la instalación	8
2.2. Planificación de Experimentos	10
2.2. Parámetros de control y respuesta	14
2.1.1. Medición del pH	14
2.1.2. Medición de Conductividad	14
2.2.3. Detección y cuantificación de Peróxido de hidrógeno	15
2.1.5. Determinación de Carbono Orgánico Disuelto (COD)	15
2.1.6. Determinación de la Actividad antibiótica (AA)	16
2.1.7. Análisis de los antibióticos objeto de estudio	16
3. Resultados y Análisis	17
3.1. Estudio de parámetros operacionales para la Electrogenación de H₂O₂	17
3.1.1. Efecto del material catódico	17
3.1.2. Efecto del tipo y concentración del electrolito Soporte	19
3.1.3. Efecto del potencial eléctrico aplicado	20
3.2. Efecto de Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOAs) para la eliminación de fluoroquinolonas	22
3.3. Aplicación de POAs en Aguas Residuales Domésticas (ARD)	25
4. Conclusiones	29
5. Bibliografía	31
ANEXO 1. Fundamentos	33
ANEXO 2. Metodología analítica	36
ANEXO 3. Resultados	40

1. Introducción

Los productos farmacéuticos son un amplio grupo de sustancias que pertenecen a diferentes familias químicas. Estos compuestos se utilizan en medicamentos humanos y veterinarios. No obstante la masificación de su uso ha traído consigo su liberación continua al medio ambiente [3]. De hecho, se ha demostrado que los productos farmacéuticos llegan a arroyos, ríos, lagos y aguas marinas de a través de aguas residuales, efluentes de plantas de tratamiento y lixiviación suelos contaminados [3]. Por lo que en la actualidad se encuentran catalogados como contaminantes emergentes (CE). Los CE suelen detectarse en bajas concentraciones en aguas y suelos y no suelen estar reguladas, lo cual ha despertado una especial preocupación debido a que sus efectos a largo plazo en el medio y en la salud humana siguen siendo desconocidos [19]. La presencia de sustancias con características antibióticas en el medio ambiente genera interés particular pues producen serios efectos adversos para las especies bacterianas endémicas, así como para la salud humana pues promueven el desarrollo de microorganismos resistentes. Por lo que resulta necesario desarrollar procesos viables de tratamiento de aguas que sean capaces de degradarlos.

Los antibióticos se suelen clasificar, según el espectro y el mecanismo de acción o en función de la estructura química en B-Lactámicos, Penicilinas, Glicopéptidos, Antraciclinas, Tetraciclinas y Quinolonas, entre otros [3]. Las fluoroquinolonas conforman uno de los grupos de antibióticos que se detectan más habitualmente en distintas matrices acuosas. Estas provienen de las quinolonas, una familia de antimicrobianos derivados del ácido nalidíxico (IMAGEN 1), que se caracteriza por presentar una estructura de doble anillo continente de sustituyentes N en la posición 3 y 5 [4]. Las quinolonas evolucionaron a las fluoroquinolonas (FQs) al incluir un átomo de flúor en la posición 7 (Figura 2). Las FQs se han clasificado en generaciones según su espectro de acción, las de “primera generación”, actúan en contra de enterobacterias y resultan inactivas contra Gram positivos y anaerobios, mientras que las de “segunda generación”, presentan mayor actividad sobre Gram negativos y, generalmente, una actividad moderada sobre Gram positivos. La Enrofloxacin (ENR) y Levofloxacin (LEV), las fluoroquinolonas elegidas para este estudio son pertenecientes a este último grupo, pues se ha determinado que no son metabolizadas por lo que se excreta hasta en un 70% sin modificación estructural alguna [4].

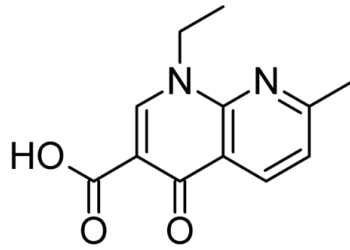


Imagen 1. Molécula de ácido nalidíxico

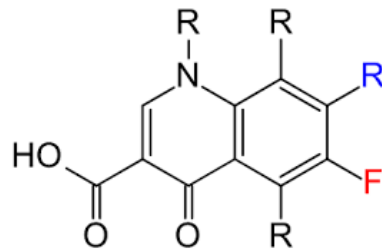
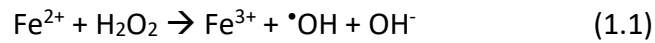


Imagen 2. Molécula Genérica de fluoroquinolona

En Los últimos años se ha propuesto el uso de procesos electroquímicos como alternativas a los procesos convencionales de tratamiento de agua. Estos utilizan la corriente eléctrica para generar la transformación de contaminantes orgánicos hasta compuestos más biodegradables, ya sea mediante la oxidación directa en la superficie del ánodo o a través de la generación *In situ* de oxidantes. Los Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOAs) llaman particular atención pues se fundamentan en la formación del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Una especie de gran interés debido a su alto potencial estándar, 2.80 V, que la establece como la segunda especie más oxidante tras el ion fluoruro y por tanto, con la capacidad suficiente para reaccionar de forma no selectiva con compuestos orgánicos [5]. Por lo que, matrices acuosas que presentan en su composición iones disueltos suficientes para conducir la electricidad, podrían ser tratadas a través pues este tipo de técnicas, pues no precisan de la adición de reactivos químicos o solo requiere una cantidad catalítica de iones ferrosos [5]. Dentro de los PEOAs se encuentran:

- Oxidación Anódica (OA), cuya metodología se basa en la utilización de celdas electrolíticas divididas o sin dividir con un ánodo de alto sobrevoltaje de O_2 para favorecer la formación de radicales hidroxilo [18].
- Procesos basados en la reacción de fenton (REACCIÓN 1): Electro-Fenton y Electro-Foto-Fenton. El primero precisa de la presencia de Fe^{2+} y H_2O_2 que son agregados al agua contaminada para conseguirse la producción de $\bullet\text{OH}$ y Fe^{3+} . Dicho

método se vuelve efectivo debido a que las reacciones entre $\cdot\text{OH}$ y los compuestos orgánicos son muy rápidos[6].



El presente trabajo de investigación tiene como objetivo la degradación de antibióticos de la familia de las fluoroquinolonas mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada (oxidación anódica y procesos basados en la reacción de Fenton) tanto en agua desionizada como en muestras reales de aguas residuales. Para ello se analiza la capacidad de diversos materiales utilizados como cátodos para la producción de peróxido de hidrógeno, un conocido promotor de formación de radicales oxidantes como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Se estudiará el efecto de algunos parámetros operacionales como el tipo y concentración de electrolito soporte, tipo de material del cátodo y potencial eléctrico en la producción y acumulación de peróxido de hidrógeno.

Este trabajo fin de grado se enmarca en las líneas de investigación del grupo de referencia reconocido por el Gobierno de Aragón "Agua y Salud Ambiental" y todos los ensayos han sido realizados en el laboratorio que dispone dicho grupo en la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza.

2. Procedimiento Experimental y Metodología Analítica

2.1. Descripción de la instalación

Para la realización de los experimentos, se usó el montaje que se muestra en la IMAGEN 3 y que está compuesto por:

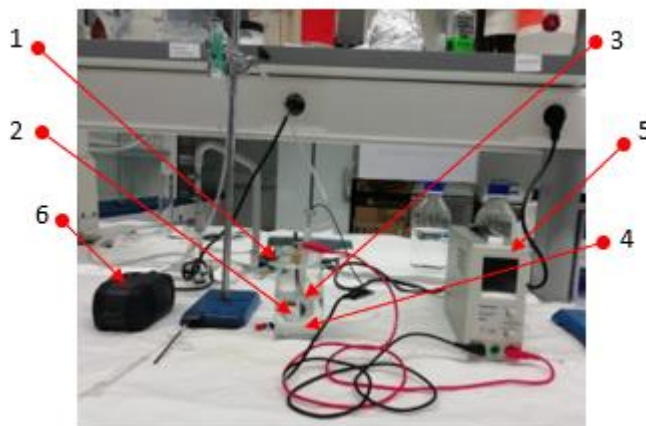


Imagen 3. Instalación completa de celda electroquímica.

- Celda electroquímica (1) de 350 mL en el que se vierten 150-200 mL de la disolución de Levofloxacin o Enrofloxacin, ambas a 0.05 M y se introducen los electrodos para que ocurra la reacción.
- Ánodos (2), piezas metálicas, cuya composición varía en función del experimento a realizar. Los materiales utilizados son: IrO_2 y BDD (IMAGEN 4), ambos con un área aproximada de 4.00 cm^2 .



Imagen 4. Ánodos. Siendo (a), el ánodo de IrO_2 y (b), el ánodo de BDD

- Cátodo (3): una estructura de polímero hueca en cuyo interior tiene un cable que conecta la fuente eléctrica a una lámina de acero inoxidable que se encuentra en la parte inferior de la estructura y que sujeta por presión el material carbonoso evaluado como cátodo (tela y papel). Se evaluaron 6 materiales carbonosos de área aproximada de 4.90 cm^2 (TABLA 1).

Tabla 1. Materiales catódicos empleados en los experimentos

Fibras de Tela		Fibras de papel	
Material	Nombre	Material	Nombre
1	CeTech	4	Toray Paper 120
2	ELAT®	5	AvCarb CDS2230
3	Point Cloud	6	Sigracet 29BC

- Solución de electrolito soporte con o sin contaminante (4): Como medio conductor se usan soluciones al 0.05 M de NaCl o Na_2SO_4 , considerando que son especies iónicas que normalmente se encuentran presentes en el agua [7].
- Fuente de energía Peak Tech® (5): Genera la diferencia de potencial aplicado (3.00-4.00 V), que determina la intensidad de corriente suministrada al sistema (18.00-24.00 mA).

- Bomba de aire (6): se utiliza solo en algunos ensayos (Electro Fenton y Electro-Foto-Fenton) para asegurar que haya oxígeno disuelto en el agua. El flujo usado es de 1.50 L/min

En los ensayos que requerían radiación, se usó una cámara solar (IMAGEN 5): utilizando una intensidad de 500.00 W/m², en un tiempo de 60 minutos a 35.00 °C.



Imagen 5. Cámara solar

2.2. Planificación de Experimentos

En este trabajo fin de grado se utilizan los siguientes tratamientos: proceso de oxidación anódica, Electro-Fenton y Electro- Foto-Fenton. A continuación, se describe el procedimiento de trabajo para cada técnica, así como la planificación de experimentos correspondiente.

Para llevar a cabo este trabajo, se realizan experimentos con diferentes materiales anódicos y catódicos de acuerdo con la etapa de estudio. En todos los experimentos se realiza una medición de pH y conductividad antes y después de la realización.

Inicialmente, para el estudio de producción y acumulación de H₂O₂, se utiliza el reactor con 150 mL de electrolito soporte (Na₂SO₄ o NaCl), un ánodo de IrO₂ y un cátodo de difusión de gas (EDG) con distintos materiales carbonosos y diferentes potenciales eléctricos.

Para la evaluación de la oxidación anódica se utiliza un ánodo de Diamante dopado con boro (BDD), un cátodo inerte y como electrolito soporte el más adecuado, de acuerdo con el estudio de los parámetros operacionales (material catódico, tipo y concentración de electrolito soporte y voltaje).

Para el proceso Electro Fenton, se utiliza el ánodo de BDD y se usan soluciones con el mismo electrolito soporte, Na₂SO₄, pero el cátodo inerte es reemplazado por el material que produzca mayor cantidad de H₂O₂.

Finalmente, para el proceso Electro-Foto-Fenton se usa la misma configuración que para el proceso Electro-Fenton, pero la solución es irradiada en el interior de la cámara solar.

La duración de cada experimento es de 60 minutos, tiempo durante el cual se toman muestras a 1.0, 10.0, 20.0, 40.0 y 60.0 minutos, de tal forma que es posible la determinación *in situ* del H_2O_2 acumulado en los experimentos que evalúan los parámetros operacionales. Mientras que, en los ensayos de degradación por oxidación anódica, además de cuantificarse la concentración de H_2O_2 , se determina la concentración del contaminante y se realiza el seguimiento de la actividad antimicrobiana de las soluciones tratadas.

Finalmente, para los experimentos basados en la reacción de Fenton en los cuales se precisa una fuente de hierro, se adiciona hierro ($100\mu g/100mL$) obtenido de un material mineral. Por tanto, también se lleva a cabo la cuantificación y determinación de las especies de hierro a los diferentes tiempos indicados.

Experimentos control necesarios para determinar la foto-degradación de los antibióticos, la capacidad del H_2O_2 para transformarlos y el efecto del H_2O_2 durante la oxidación anódica. Todos los experimentos se realizan por duplicado y al final de cada uno se toman 0.04 L de muestra para cada experimento y se determina el grado de mineralización de esta, mediante el análisis de COD (Carbono orgánico disuelto). A continuación, en las TABLAS 2 Y 3 se muestran las configuraciones usadas para cada etapa del trabajo experimental.

Tabla 2. Características experimentos evaluación de parámetros

Objetivo	Características
Selección Material Catódico	Electrolito soporte Na_2SO_4 (0.05 M) Ánodo: IrO_2 <u>Cátodo: Distintos materiales</u> Intensidad de Corriente: 0.02 A (3.5 V aprox.) Tiempo: 30 minutos
Selección tipo de Electrolito Soporte	Electrolito soporte <u>Na_2SO_4 y NaCl</u> (0.05 M) Ánodo: IrO_2 Cátodo: ELAT® Intensidad de Corriente: 0.02 A (3.5 V aprox.) Tiempo: 30 minutos
Selección Concentración Electrolito Soporte	Electrolito soporte Na_2SO_4 o NaCl (<u>2.50×10^{-2} M- 0.05 M</u>) Ánodo IrO_2 Cátodo: ELAT® Intensidad de Corriente: 0.02 A (3.5 V aprox.) Tiempo: 30 minutos
Selección Voltaje	Electrolito soporte Na_2SO_4 o NaCl 3.75×10^{-2} M Ánodo IrO_2 Cátodo: ELAT® Voltaje: <u>3-4 V</u> (0.02 A aprox.) Tiempo: 30 minutos

Tabla 3. Características de los diferentes experimentos para la efectividad del ánodo BDD con agua desionizada y con Aguas Residuales Domésticas (ARD).

Experimento	Características
Oxidación anódica con agua desionizada	Solución de Antibiótico/ <u>Na₂SO₄</u> Ánodo: BDD Cátodo: Titanio y EDG (ELAT®) Intensidad de corriente: 0.02 A Tiempo: 60 minutos
Electro Fenton con agua desionizada	Solución de Antibiótico/ <u>Na₂SO₄</u> /Fe Ánodo: BDD Cátodo: EDG (ELAT®) Intensidad de corriente: 0.02 A Tiempo: 60 minutos
Foto electro Fenton con agua desionizada	Solución de Antibiótico/ <u>Na₂SO₄</u> /Fe Ánodo: BDD Cátodo: EDG (ELAT®) Radiación solar Intensidad de corriente: 0.02 A Tiempo: 60 minutos
Oxidación anódica con ARD	Solución de Antibiótico/ <u>ARD</u> Ánodo: BDD Cátodo: Titanio y EDG (ELAT®) Intensidad de corriente: 0.02 A Tiempo: 60 minutos
Electro-Fenton con ARD	Solución de Antibiótico/ <u>ARD</u> /Fe Ánodo: BDD Cátodo: EDG (ELAT®) Intensidad de corriente: 0.02 A Tiempo: 60 minutos
Foto electro Fenton con ARD	Solución de Antibiótico/ <u>ARD</u> /Fe Ánodo: BDD Cátodo: EDG (ELAT®) Radiación solar Intensidad de corriente: 0.02 A Tiempo: 60 minutos

2.2. Parámetros de control y respuesta

2.1.1. Medición del pH

El método de determinación del pH en las muestras acuosas consiste en el uso de un pH-metro de la marca CRISON, modelo GLP 21 (IMAGEN 6), el cual debe ser calibrado previamente utilizando disoluciones tampón que se mantienen a pH 7.00 y 4.01. Dicho método se encuentra reflejado en 4500-HB del Standard Methods [8]. El pH se define según la (ECUACIÓN 2.2).

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (2.2)$$



Imagen 6. pH-metro

2.1.2. Medición de Conductividad

Para determinar la capacidad del agua a transportar la corriente eléctrica, es decir, la concentración total de iones en el agua de las disoluciones, se utiliza un conductímetro Thermo Scientific (IMAGEN 7) (rango 0.01-19.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$, error $\leq 0,02 \mu\text{S}/\text{cm}$), el cual está constituido por una célula de dos electrodos (constante de la célula 1.00 cm^{-1}), y conforme dicta la norma UNE-EN ISO 27888:1994. El procedimiento para la medición de la conductividad se introduce la célula en la muestra, se agita y se espera a la estabilización del valor. El conductímetro debe ser previamente calibrado con ayuda de una disolución tampón de 1413.00 $\mu\text{S}/\text{cm}$.



Imagen 7. Conductímetro

2.2.3. Detección y cuantificación de Peróxido de hidrógeno

Para la medición de la concentración de H_2O_2 , se ha utilizado el método espectrofotométrico descrito en (ANEXO 1)[9]. Dicha concentración se determina con la adición de 1.20 mL de metavanadato de amonio (NH_4VO_3 6.00×10^{-3} M) a 1.20 mL de muestra. Si hay H_2O_2 en la solución, se obtiene un complejo coloreado cuya longitud de onda se mide a 450 nm.

Previamente se realizó la curva de calibración en un rango de concentraciones de 100 a 100.00 ppm. Las soluciones fueron preparadas a partir de una solución patrón de H_2O_2 a 3000.00 ppm. El límite de cuantificación del método se determinó en 5.58 ppm de H_2O_2 (ANEXO 2).

2.1.5. Determinación de Carbono Orgánico Disuelto (COD)

El Carbono Orgánico disuelto corresponde a la suma de todos los compuestos orgánicos disueltos presentes en la muestra. A su vez, también hay presente en el agua Carbono Inorgánico (CI), que se encuentra disuelto en el agua en forma de CO_2 o en forma de compuestos inorgánicos como lo son los carbonatos y bicarbonatos. La suma de ambos tipos de carbono conforma el Carbono Total (CT), cumpliéndose la relación de la FÓRMULA 2.3, sobre la cual está basado el funcionamiento del equipo empleado.

La medida del COD se utiliza para cuantificar la materia orgánica presente en el agua. Esta medición sigue el método estándar 5310 (ANEXO 2) [8]. Para ello se utiliza un equipo HIMADZU, modelo TOC-VCSH (IMAGEN 8).

$$COT = CT - CI \quad (2.3)$$



Imagen 8. Equipo de medición de COT

2.1.6. Determinación de la Actividad antibiótica (AA)

Para medir la actividad antibiótica se ha seguido la prueba de sensibilidad para antibióticos Kirby-BAUER [10], para ello, se cultivan por separado las bacterias de interés en agar nutritivo, en este caso una gram negativa *Escherichia coli* (*E.coli*) y una gram positiva *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Luego de 24 horas de incubación a 36°C, se prepara una suspensión cada una en suero fisiológico. La concentración de la suspensión bacteriana se estandarizó garantizando su absorbancia en el rango 1.5×10^{-2} - 2.0×10^{-2} a 635 nm, para ello, se prepara suero fisiológico (NaCl 0.90 %), del cual se toman 5.00 mL en un tubo de ensayo y se inoculan con la bacteria correspondiente con ayuda de un asa. Una vez agitado el tubo de ensayo para asegurar la homogeneidad, se llevan 2.0 mL de muestra en una cubeta de plástico al espectrofotómetro para hacer la medida correspondiente y se añade más bacteria o suero fisiológico.

Una vez se corrobora que la absorbancia corresponde al rango establecido, se siembra con la ayuda de un hisopo, cubriendo homogéneamente toda la superficie del medio de cultivo (Müller Hilton). Posteriormente se adicionan volúmenes conocidos de las muestras resultantes de los distintos experimentos a diferentes tiempos, las cuales se difunden radialmente sobre la superficie del agar contenido en las placas. Se dejan incubando durante 24.00 horas a 36.00 °C, para finalizar, se miden las distintas zonas de inhibición de crecimiento bacteriano (halos) de cada punto.

2.1.7. Análisis de los antibióticos objeto de estudio

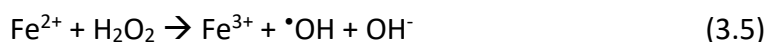
La evolución de los antibióticos objeto de estudio, Levofloxacin y Enrofloxacin, se realiza mediante el seguimiento por HPLC. Para ello, se utiliza un cromatógrafo Autoinjector 2695, con una columna ACE C18 superexcel de 3.00 mm (100.00 x 4.60 mm) y un detector UV fijado a una longitud de onda de 280.00 nm. La fase móvil es acetonitrilo/disolución de ácido fórmico 0.02 % (15.00/85.00, v/v), operado en modo isocrático a 30.00 °C con un flujo de 1.00 mL/min y un volumen inyectado de 10.00 µL. Además,

también se analiza la acumulación de H₂O₂ conseguida mediante oxidación anódica (OA) y procesos basados en la reacción de Fenton.

3. Resultados y Análisis

3.1. Estudio de parámetros operacionales para la Electrogeneración de H₂O₂

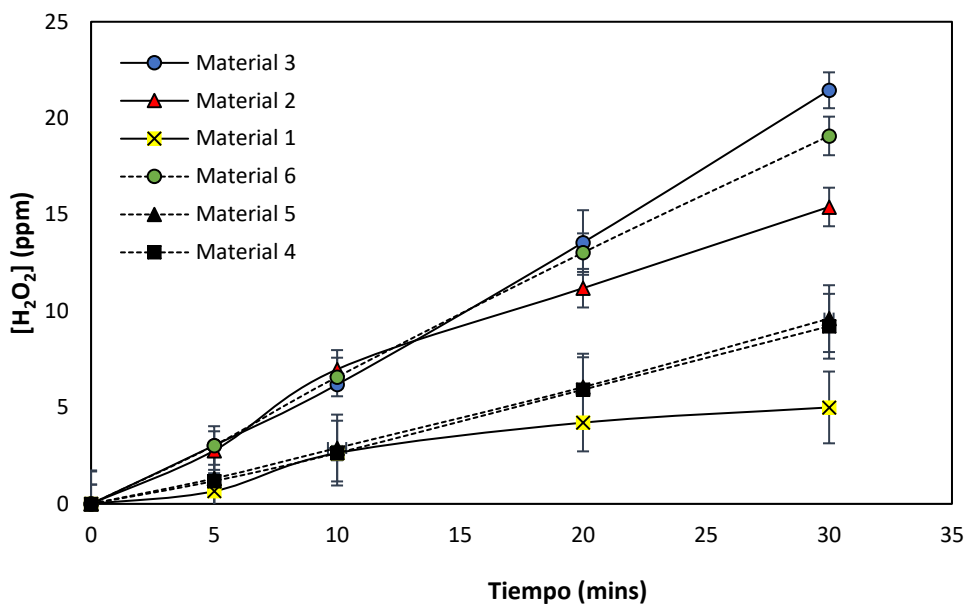
La oxidación anódica y los procesos electro Fenton y Electro-Foto-Fenton promueven la formación del •OH a través de vías diferentes. Según Comninellis, la oxidación anódica lo hace mediante el uso de BDD o el Pt, pues se forma en la superficie del material antes de que ocurra la electrolisis del agua [11]. Por su parte, los procesos electro Fenton y Electro-Foto-Fenton aprovechan el flujo electrónico para promover, en el cátodo, la reducción del oxígeno disuelto para producir H₂O₂ (REACCIÓN 3.4) [5] que reaccionará con iones férricos o ferrosos solución para dar lugar a la formación de radicales hidroxilo REACCIÓN 3.5



Por lo que resulta importante conocer la cantidad de H₂O₂ y los efectos que tiene sobre su generación y acumulación ciertos parámetros operacionales, como el material catódico usado, el tipo y concentración de electrolito soporte y el potencial eléctrico.

3.1.1. Efecto del material catódico

Tal como se describe en la TABLA 2, para la elección del cátodo, se usan 150 mL de una solución 0.05 M de Na₂SO₄ como electrolito soporte, una pieza de IrO₂ como ánodo (con un área de contacto de 9.61 cm²) y potencial eléctrico de 3.50 V. Seis materiales carbonosos con áreas aproximadas de 4.90 cm² fueron evaluados bajo estas condiciones, que fueron elegidas considerando estudios previos [12]. En la GRÁFICA 1. se muestra la evolución de la concentración de H₂O₂ frente al tiempo de duración de cada experimento. Las líneas continuas representan los resultados obtenidos con 3 materiales hechos de tela (1,2 y 3) y las punteadas, 3 materiales hechos de papel (4, 5 y 6).



Gráfica 1. Acumulación de H_2O_2 usando distintos materiales catódicos.

Como se observa, después de 30 min de experimento, para los materiales de tela el material 3 alcanza la concentración mayor de H_2O_2 (21.44 ppm) mientras que los materiales 1 y 2, en el mismo periodo de tiempo tan solo logran una acumulación de 5.00 y 15.39 ppm, respectivamente. Por su parte, el material 6 se destaca entre los materiales de papel con una acumulación de H_2O_2 de 19.08 ppm mientras que los materiales 4 y 5 presentan una acumulación de 9.22 ppm y 9.60 ppm respectivamente. De acuerdo con datos de resistividad, grosor y área superficial (TABLA 4), el resultado obtenido con el material 3 puede estar relacionado con el área superficial, pues es mayor en comparación con los otros dos materiales de tela. No obstante, los valores de resistividad tanto para los materiales de tela como de papel también sugiere tener una relación con la formación de H_2O_2 , pues se observa como tendencia que, menor resistividad, permitiría mayor flujo electrónico, favoreciéndose así la formación de H_2O_2 (REACCIÓN 3.4) [5].

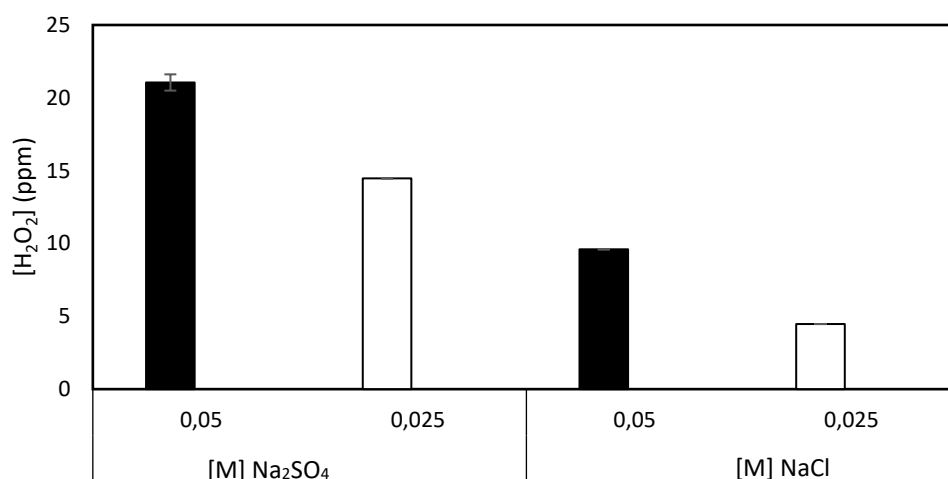
Tabla 4. Características de los diferentes materiales catódicos (FUELCELLSTORE.COM)

	Material 1	Material 2	Material 3	Material 4	Material 5	Material 6
Material	Tela de fibra de carbono			Papel de fibra de carbono		
Grosor (μm)	410	454	356	370	275	235
Resistividad (ohm/cm)	<13	2.0	1.1	80	<14	<11
Área/Peso (m^2/g)	5.56×10^{-3}	4.00×10^{-3}	8.13×10^{-3}	-	-	-

3.1.2. Efecto del tipo y concentración del electrolito Soporte

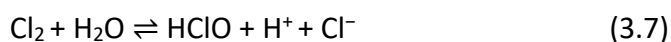
Para seleccionar el electrolito soporte y la concentración más favorable, se llevaron a cabo experimentos utilizando NaCl y Na₂SO₄ en un rango de concentraciones entre 2.5×10⁻² M y 5.00 ×10⁻² M. Se utilizó el ánodo de IrO₂ y potencial eléctrico entre 3.00-4.00 V. Como cátodo se usó el material 2 reportado en la sección anterior, porque además de ser uno de los que demostró mayor capacidad de producir H₂O₂ (apartado 3.1.1), estudios previos determinaron su estabilidad tras varios ciclos de uso.

La GRÁFICA 2 muestra la concentración de H₂O₂ después de 20 min de experimento, como se puede observar, cuando se usa como electrolito el Na₂SO₄ se registra mayor acumulación de peróxido de hidrógeno en comparación con los sistemas en presencia de NaCl, bajo los dos valores de concentración evaluados.



Gráfica 2. Formación de H₂O₂ según el tipo y concentración de electrolito soporte

Estos resultados sugieren, por tanto, el consumo o la inhibición de la producción del H₂O₂ en presencia de NaCl. De acuerdo con Simond, Schaller y Cominellis [13], los ánodos de IrO₂ son catalizadores para la formación de Cl₂ a partir de iones Cl⁻ (REACCIÓN 3.6), el cual puede formar HClO y ClO⁻ (REACCIONES 3.6-3.8) en función del pH de la matriz tal como se observa en la IMAGEN 9.



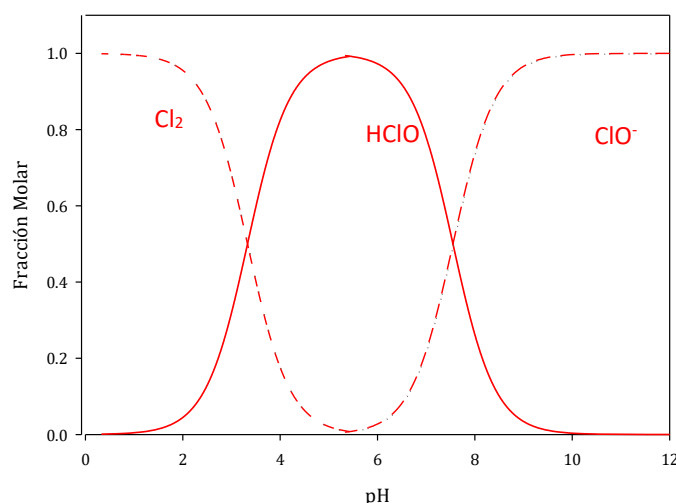


Imagen 9. Diagrama de especies de cloro en agua en función del pH

Estas sustancias son conocidas como especies activas de cloro, pues sus potenciales estándar (Cl₂: 1.36 V, HClO: 1.19 V y ClO⁻: 0.90 V) las hacen altamente oxidantes y por tanto consumirían el H₂O₂ producido, disminuyendo su disponibilidad. No obstante, su presencia en soluciones que contengan sustancias orgánicas puede conllevar la producción de diferentes subproductos no deseados como lo son los trihalometanos [14], los cuales se encuentran catalogados como especies tóxicas en el agua.

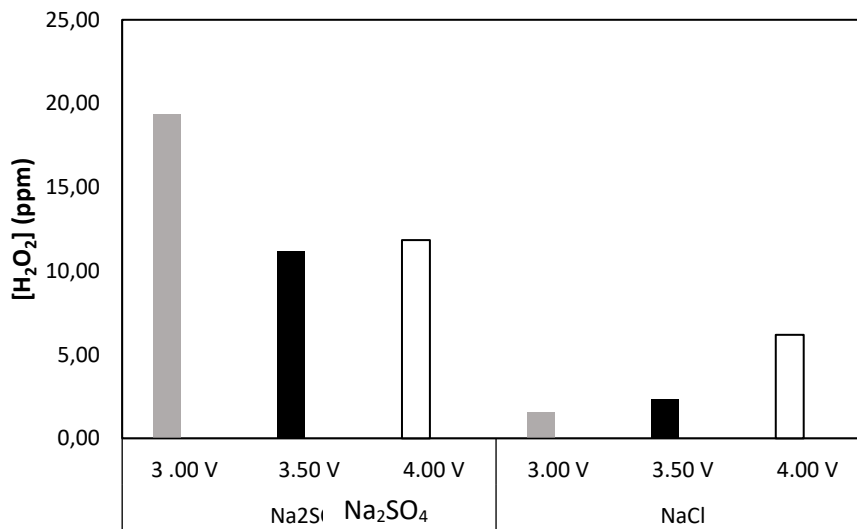
De otro lado, los resultados a distintas concentraciones de ambos electrolitos (2.5×10^{-2} y 5.00×10^{-2} M) (GRÁFICA 2) muestran que a mayor concentración mayor es la producción de peróxido de hidrógeno. Esto se debe a la relación directa entre conductividad e iones en solución, pues a mayor concentración de electrolito, menor resistividad eléctrica, por tanto, lo cual conlleva un mejor flujo de electrones [12]. No obstante, el aumento de la concentración de sales puede deteriorar también la calidad del agua, por lo que se suelen requerir aguas con algún contenido iónico, que permita la conducción eléctrica.

Finalmente, se evidencia que la tendencia de consumo del H₂O₂ en presencia de NaCl es similar bajo las concentraciones de electrolito soporte evaluadas.

3.1.3. Efecto del potencial eléctrico aplicado

El voltaje ha sido uno de los parámetros operacionales a estudiar debido a que es de interés saber si se pueden conseguir resultados aceptables utilizando la menor energía posible. Para su valoración se han utilizado 3.00, 3.50 y 4.00 V usando ambos electrolitos soporte (Na₂SO₄ y NaCl) a una concentración de 0.05 M, como material anódico se ha mantenido IrO₂ y como catódico, el material 2. La GRÁFICA 3 muestra que

trabajando con Na_2SO_4 , se obtienen mejores resultados que trabajando a menor voltaje, esto puede ser debido a que, el exceso de H_2O_2 podría dar lugar a la REACCIÓN 3.9, constituyéndose en una pérdida de cantidad de oxidante y uso inadecuado de energía [12]. Por su parte, al usar NaCl a diferentes concentraciones, se consigue una mayor producción de H_2O_2 para el mayor voltaje, esto puede explicarse con la relación directa entre la intensidad de corriente y el potencial eléctrico.



Gráfica 3. Generación de H_2O_2 según el voltaje inducido.

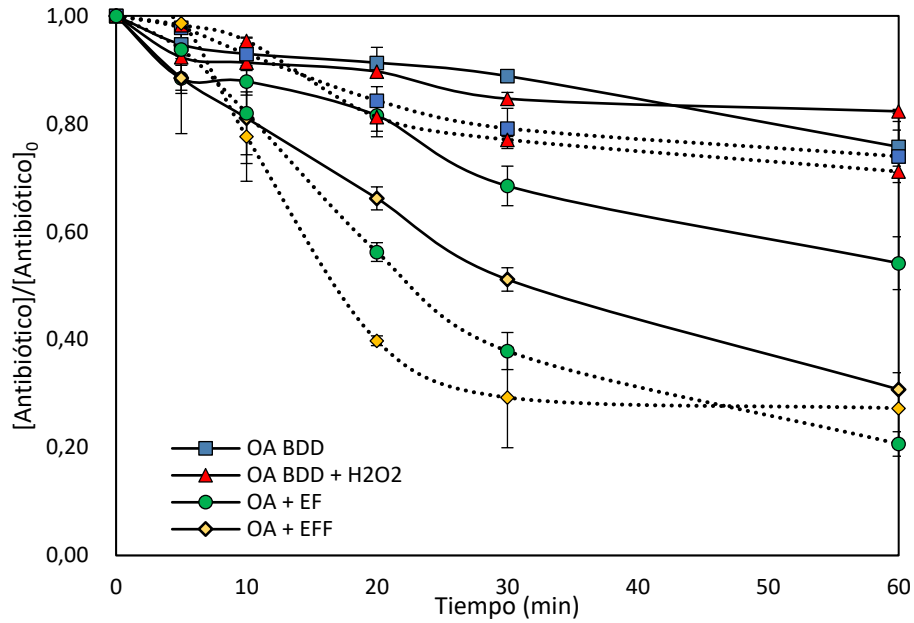
3.2. Efecto de Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOAs) para la eliminación de fluoroquinolonas

Una vez estudiadas las condiciones que afectan a la formación de H_2O_2 , se evalúa la capacidad del proceso de oxidación anódica con un ánodo de BDD, así como del proceso combinado en el que se acopla la oxidación anódica al proceso Electro-Fenton y Electro-Foto-Fenton, para eliminar Enrofloxacin (ENR) y Levofloxacin (LEV), presentes en una concentración de $40.00 \mu M$.

Para llevar a cabo los experimentos de oxidación anódica se usó inicialmente un ánodo de BDD y un cátodo inerte de TiO_2 . Para el proceso combinado al sistema de oxidación anódica se le acopló como cátodo un electrodo de difusión de gas (EDG) usando el material 2 y en presencia de un mineral de hierro ($100\mu g/100mL$) para dar lugar al proceso electro-Fenton (EF).

Para los experimentos Electro-Foto-Fenton (EFF), el sistema descrito previamente se expuso a radiación solar simulada. Todos los ensayos se hicieron usando soluciones con antibióticos a $4.00 \times 10^{-5} M$ y Na_2SO_4 como electrolito soporte. Todos los experimentos realizados se han hecho por duplicado, para más información véase ANEXO 3.

La GRAFICA 4 muestra el perfil de degradación tanto de ENR como de LEV usando los tres procesos mencionados, como se observa, a los de 60 minutos de experimento la oxidación anódica es el proceso que logra menor porcentaje de degradación para ambas moléculas con valores correspondientes al 26.10 % para la ENR y 24.27% para la LEV. Estas transformaciones podrían ser promovidas por la degradación mediante ruta directa (degradación del contaminante en la superficie del ánodo) al utilizar un ánodo de BDD con el cual se forma el radical hidroxilo debido a su sobrepotencial al oxígeno, esto quiere decir que los radicales hidroxilo no interactúan con la superficie del ánodo sino directamente con los compuestos orgánicos contenidos en el medio.



Gráfica 4. Evolución de la de gradación de Levofloxacin (líneas sólidas) y Enrofloxacin (líneas punteadas) durante los tratamientos de Oxidación Anódica (OA), Oxidación Anódica con EDG y Reacción de EF y EFF.

En este tipo de electrodos ocurren tres etapas que deben ser completadas (IMAGEN 10): 1) La transferencia de contaminante desde el medio a la superficie anódica, 2) la reacción anódica (u oxidación mediada por los radicales hidroxilo y 3) la transferencia del producto oxidado desde la superficie del electrodo al medio.

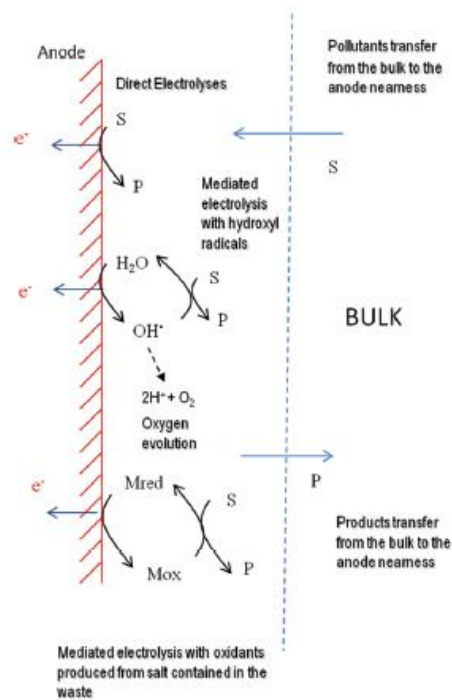
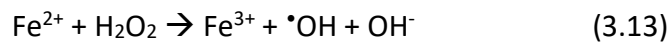
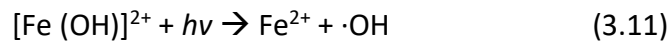


Imagen 10. Procesos de transporte másico en la oxidación anódica [5]

Con el proceso EF alcanzó una degradación de 72.80 % para la ENR y 45.80 % para la LEV, los cuales fueron mejorados cuando el sistema fue irradiado. Por otro lado, el proceso de EFF consiguió un 81.00 % de degradación para la ENR y un 69.30 % para la LEV. La oxidación mediante Fenton está basada en la dosificación de peróxido de hidrógeno y catalizador de hierro sobre el medio a tratar, dicha adición promueve la descomposición de la molécula oxidante y la formación de los radicales hidroxilo, los cuales se convierten en los agentes oxidantes principales [15]. El proceso de EFF permite la regeneración del ion ferroso debido a la rápida descarboxilación de algunos complejos del Fe^{3+} y por la reducción del Fe^{3+} provocada por H_2O_2 procedente de la reacción con radicales orgánicos intermedios (REACCIÓN 3.11-2.13) a parte de favorecer la mineralización de materia orgánica (REACCIÓN 3.14) [16].



Además, en la GRÁFICA 5 se muestran los resultados del ensayo de control usando el ánodo de BDD y el EDG con ELAT en ausencia de hierro para determinar el efecto del H_2O_2 en la degradación de los antibióticos. Según la GRÁFICA 5 se muestra una leve mejora para ambas moléculas, que pudo ser una consecuencia de la formación de algunas especies reactivas de oxígeno (ROS) (REACCIONES 3.15-3.18), las cuales aunque su poder oxidante es menor que el del radical hidroxilo, al tener mayor vida media, permite la oxidación de los compuestos orgánicos [17]. Las ROS presentes en los medios tratados en este trabajo son el anión superóxido $O\cdot$, el radical hidroxilo $OH\cdot$ y el peróxido de hidrógeno H_2O_2 .



De otro lado, como se puede observar se presentan diferencias en el rendimiento de las degradaciones de acuerdo con la molécula estudiada, esto sugiere que existe una influencia de la estructura del antibiótico pues la Levofloxacin (IMAGEN 11) posee un

grupo alcoxi donante de e- en su anillo aromático, lo cual lo hace menos electrofílico, por consiguiente menos susceptible a la foto-sustitución en el caso del proceso de EFF, además en presencia de ROS, la levofloxacin tiende a realizar menos transferencia de cantidad de energía al oxígeno molecular que la Enrofloxacin (IMAGEN 12).

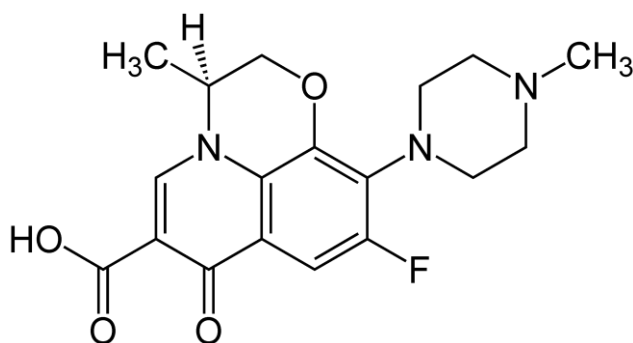


Imagen 11. Levofloxacin

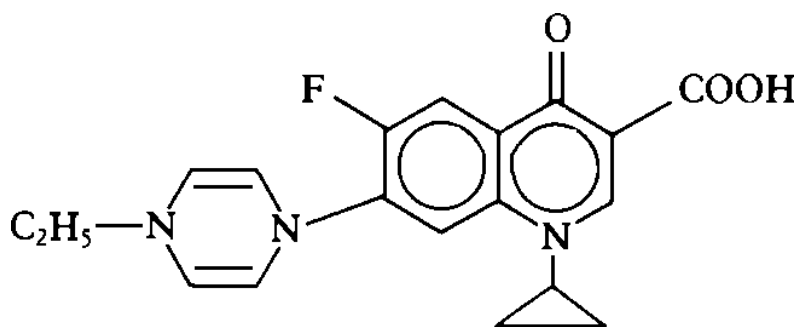


Imagen 12. Enrofloxacin (autor: José Luis Otero)

3.3. Aplicación de POAs en Aguas Residuales Domésticas (ARD)

Las aguas residuales domésticas (ARD) son una de las principales vías por la que llegan antibióticos al medio ambiente [3], por ello se ha decidido aplicar los diferentes experimentos en ARD junto con Enrofloxacin para comprobar si se corresponden los resultados obtenidos anteriormente con los logrados tras la aplicación de dicho caso.

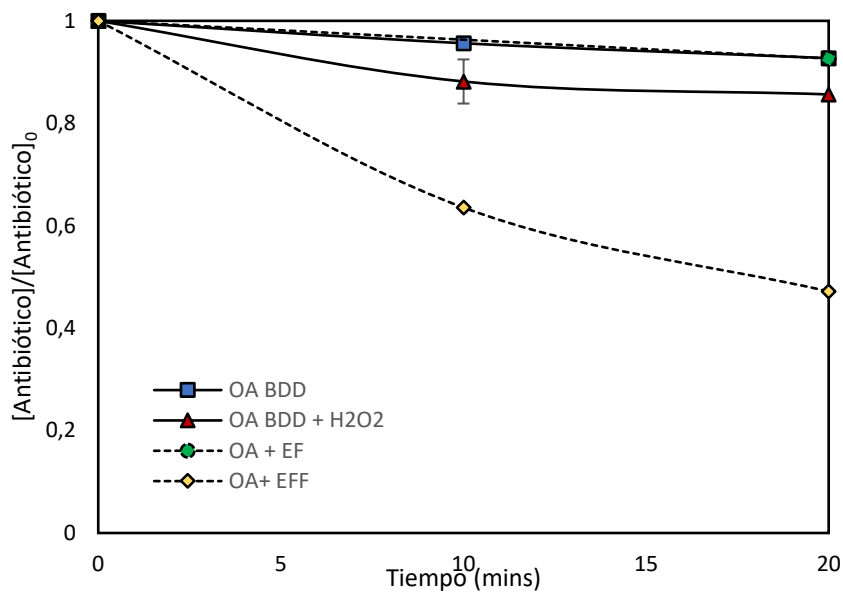
Para poder realizar la aplicación del caso real, se ha procedido a preparar 2.00 L de ARD cuyos componentes se pueden observar en la TABLA 5. Además, se han añadido 2.80×E -2 gr de Enrofloxacin con el objeto de que ésta quede a 40.00 μM. Durante los experimentos, se ha trabajado en las condiciones indicadas en Tabla 3 con un volumen de disolución de 0.15 L.

Tabla 5. Composición de ARD

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN [g/L]
Urea	32.00
NaAc anhidro	20.50
Na ₂ SO ₄ anhidro	4.60
NH ₄ Cl	3.60
NaH ₂ PO ₄ anhidro	5.80
KCl	8.40
MgCl ₂	0.74
CaCl ₂	1.02
NaOH	0.24

Para poder realizar la aplicación del caso real, se ha procedido a preparar una muestra del agua residual (ARD), para ello se adicionaron entre otros, compuestos comunes de la orina que contienen entre iones y compuestos orgánicos como la urea. Además, se adicionó Enrofloxacin 40.00 μ M. Durante los experimentos, se ha trabajado con 150 mL de una solución de Antibiótico en ARD, un ánodo BDD bajo una intensidad de corriente de 0.02 A durante 20 minutos. En el primer experimento (OA) se trabajará con un cátodo de TiO₂ mientras que en el resto de los experimentos (OA, EF y EFF) se trabajará con cátodo de EDG material 2. Para los tratamientos basados en la reacción de Fenton se ha añadido un mineral de hierro (100 μ g/100mL). Para más detalle véase la TABLA 4.

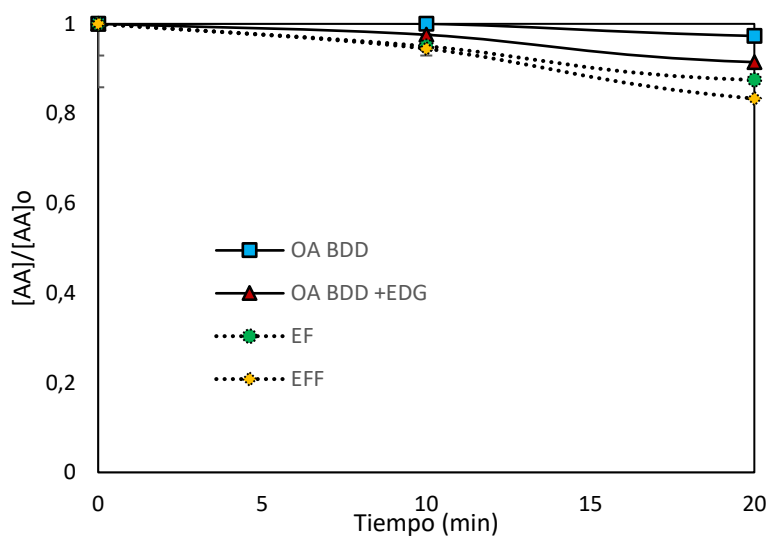
La GRÁFICA 5 muestra la degradación obtenida mediante los diferentes experimentos pudiendo observarse que, en efecto, el mejor resultado se obtiene con el experimento de EFF, consiguiéndose una degradación de 52.84 %, seguido del experimento de EF con un 15.37% de degradación, resultado un poco mayor que los obtenidos con OA+EDG y OA siendo 7,36% y 7.28% respectivamente. Tal como se mencionó en la sección anterior, la presencia de hierro favorece la producción de radicales hidroxilo, mientras que la exposición a la radiación solar fomentaría la regeneración del hierro permitiendo cerrar el ciclo catalítico.



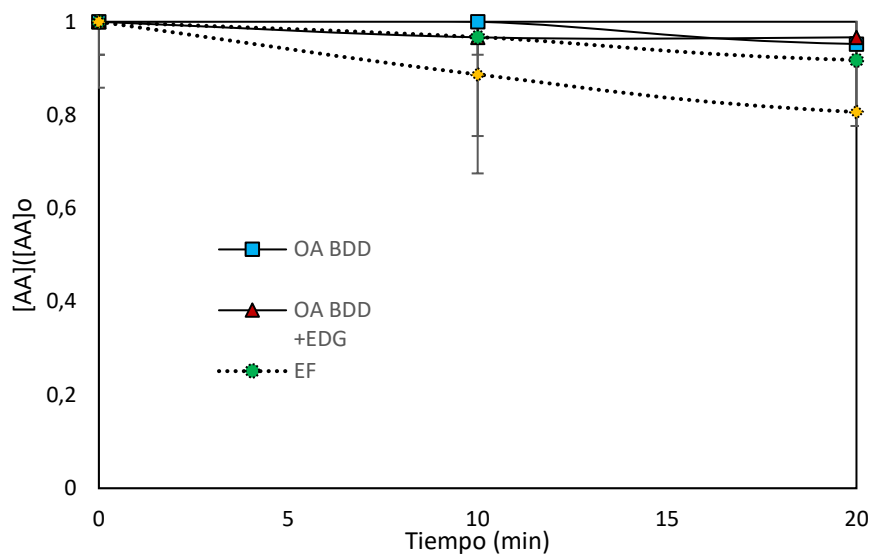
Gráfica 5. Resultados obtenidos al tratar ARD + ENR con cada una de las condiciones de cada experimento. Evolución de la degradación de ENR durante los tratamientos de \square Oxidación Anódica (OA), \blacktriangle Oxidación anódica con H₂O₂, \bullet EF y \blacklozenge EFF.

De forma paralela a la degradación se hizo el seguimiento a la actividad antibiótica (AA) de las soluciones resultantes y el análisis del carbono orgánico disuelto (COD) con el objetivo de determinar la ubicuidad de las aguas resultantes y de la capacidad de los sistemas para mineralizar los antibióticos usados.

En las GRÁFICAS 6 Y 7 se muestra la evolución de la actividad antimicrobiana con el tiempo. Se utilizan como microorganismos respuesta tanto la *e. coli* (GRÁFICA 6) como *s. aureus* (GRÁFICA 7).

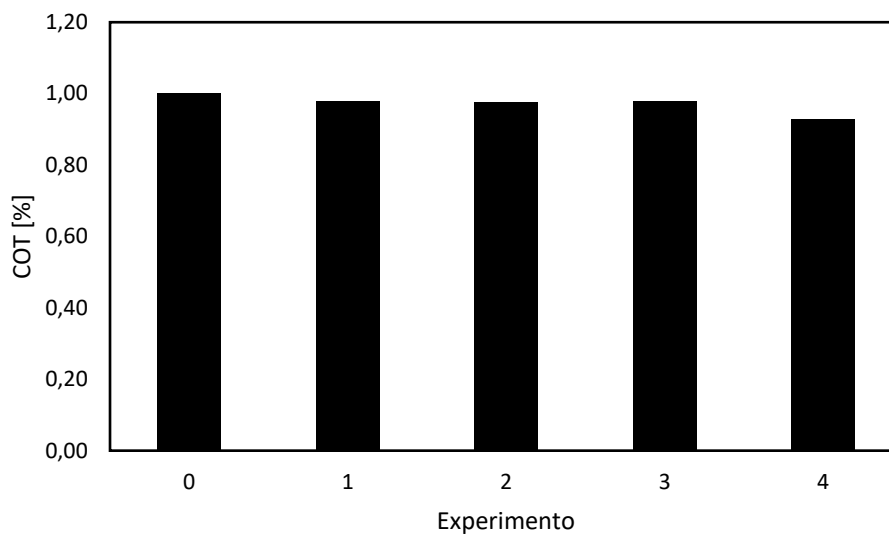


Gráfica 6. Resultados obtenidos al tratar ARD + ENR con cada una de las condiciones de cada experimento. Evolución de la Actividad Antibiótica de ENR con *E. Coli* durante los tratamientos de \square Oxidación Anódica (OA), \blacktriangle Oxidación anódica con H₂O₂, \bullet EF y \blacklozenge EFF.



Gráfica 7. Resultados obtenidos al tratar ARD + ENR con cada una de las condiciones de cada experimento. Evolución de la Actividad Antibiótica de ENR con *s. aureus* durante los tratamientos de ■ Oxidación Anódica (OA) ▲ Oxidación anódica con H₂O₂, ● EF ◆ EFF.

Analizando los resultados obtenidos, se observa una mayor pérdida de actividad antibiótica trabajando con EFF, consiguiéndose una reducción de AA de 17.60 % para *e. coli* y 20.10 % para *s. aureus*, lo que se puede deber a la formación de compuestos intermedios que todavía presentan actividad antibiótica, por lo que sería necesario realizar tratamientos más extensos en el tiempo. Además, el proceso EFF también demostró un ligero mayor grado de mineralización del antibiótico (análisis del COD) GRÁFICA 8, por lo tanto, una reducción de materia orgánica en comparación con el resto de los experimentos. Sin embargo, la mineralización obtenida en este último experimento es mínima, corroborando la necesidad de mayor tiempo de tratamiento.



Gráfica 8. Resultados de COT obtenidos en los distintos experimentos con ARD + ENR. Siendo: 0, el blanco; experimento 1, OA BDD; experimento 2, OA BDD + EDG; experimento 3, EF; y experimento 4, EFF.

4. Conclusiones

El trabajo realizado plasmado en esta memoria ha permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- Dentro de los procesos estudiados, el Electro-Foto-Fenton permite alcanzar un porcentaje de degradación más elevado con un valor de 52.84% de Enrofloxacin trabajando con aguas residuales frente a las degradaciones obtenidas con Electro-Fenton, Oxidación Avanzada con H_2O_2 y Oxidación Avanzada siendo de 15.37%, 7.36% y 7.28% respectivamente. Estos resultados demuestran que la presencia de luz durante el proceso puede llegar a favorecer la eliminación de materia orgánica.
- Los procesos de mayor eficacia han resultado ser aquellos que presentan Fe (II), permitiéndose una mayor degradación de antibiótico. Siendo, más concretamente, el proceso de Foto-Electro-Fenton el más eficaz.
- La estructura química de las dos moléculas utilizadas es determinante, ya que la presencia de determinados radicales en el anillo de benceno de estas hace que sean más

o menos sensibles al tratamiento y, por tanto, se degraden en mayor o menor cantidad. Entre los dos antibióticos utilizados en este trabajo, la Enrofloxacin ha demostrado ser la que más se degrada, consiguiéndose un valor de 81.00% frente al 69.30% alcanzado con la Levofloxacin.

- El NaCl como electrolito soporte se ha descartado frente a Na₂SO₄ por ser este último el más conveniente trabajando bajo las condiciones establecidas, ya que, al trabajar con cloruros, se crea una capa que cubre el ánodo, dejándolo obsoleto con el paso del tiempo.
- La composición del medio en el que se trabaja es crítica, ya que la degradación de antibiótico se verá favorecida si en el medio hay especies más fácilmente oxidables que el antibiótico, debido a que el consumo de oxidantes será preferido por estas especies y se conseguiría una mejor degradación.

5. Bibliografía

- [1] J. L. Otero, N. Mestorino, and J. O. Errecalde, "Enrofloxacin: Una Fluorquinolona De Uso Exclusivo En Veterinaria Parte I: Química, Mecanismo De Acción, Actividad Antimicrobiana Y Resistencia Bacteriana Enrofloxacin: a Fluorquinolone of Exclusive Use in Veterinary. Part I: Chemical Characteristics, Mec," *Analecta Vet.*, vol. 21, no. June 2014, pp. 31–41, 2001.
- [2] B. El and P. Cmax, "Hoja de ruta ii: utilización de levofloxacino," 2002.
- [3] M. Gil, A. Soto, J. Usma, and O. Gutiérrez, "Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments," *Prod. + Limpia*, vol. 7, no. 2, pp. 52–73, 2012.
- [4] V. Seija and R. Vignoli, "TEMAS DE BACTERIOLOGÍA Y VIROLOGÍA MÉDICA Principales grupos de antibióticos," pp. 631–648, 2010.
- [5] M. Rodrigo Rodrigo, I. Sirés, E. Billas, M. Oturan, and M. Pinazza, "Electrochemical Advanced Oxidation Processes," vol. 58, no. 3, pp. 256–275, 2014.
- [6] I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, and M. A. Oturan, "Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 72, no. 3–4, pp. 382–394, 2007.
- [7] S. Water and G. Chemistry, "目錄 / Table of Contents," in *Journal of China and International Relations*, vol. 2, no. 2, 2014.
- [8] M. C. RAND, A. E. GREENBERG, and M. J. TARAS, *Standard methods for the examination of water and wastewater. 14th edition*. Prepared and published jointly by American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation., 1976.
- [9] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, and W. C. Paterlini, "Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate," *Talanta*, vol. 66, no. 1, pp. 86–91, 2005.
- [10] D. M. Hacek, D. C. Dressel, and L. R. Peterson, "Highly reproducible bactericidal activity test results by using a modified National Committee for Clinical Laboratory Standards broth macrodilution technique," *J. Clin. Microbiol.*, vol. 37, no. 6, pp. 1881–1884, 1999.
- [11] C. Comninellis and G. Chen, "Electrochemistry for the environment," *Electrochem. Environ.*, pp. 1–563, 2010.
- [12] G. B. Indonesia, "Evaluación de métodos electroquímicos: Oxidación," 2015.

- [13] O. Simond, V. Schaller, and C. Comninellis, "Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 42, no. 13–14, pp. 2009–2012, 1997.
- [14] M. Deborde and U. von Gunten, "Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: A critical review," *Water Res.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 13–51, 2008.
- [15] E. Guinea, E. Brillas, F. Centellas, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, and C. Sáez, "Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation. A comparison," *Water Res.*, vol. 43, no. 8, pp. 2131–2138, 2009.
- [16] E. J. Ruiz, C. Arias, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, and J. M. Peralta-Hernández, "Mineralization of Acid Yellow 36azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode," *Chemosphere*, vol. 82, no. 4, pp. 495–501, 2011.
- [17] A. M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, and J. Rodriguez Ruiz, "Electrochemical treatment of waters with BDD anodes: Kinetics of the reactions involving chlorides," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 39, no. 11, pp. 2083–2092, 2009.

5.2. Otros materiales de consulta

- [18] E. Brillas, "Procesos electroquímicos de oxidación avanzada para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas", 1º Jornada Técnica sobre procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua, 15 de enero, 2016. Universidad Jaume I.
- [19] F. G. Calvo-Flores, J.I. García, J. A. Dobado, 2018, "*Emerging pollutants. Origin, structure and properties*", Weinheim, Germany, Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-33876-4.

ANEXO 1. Fundamentos

Ley de Lambert-Beer: espectrofotometría de absorción en la región visible del espectro

Los métodos espectroscópicos se establecen, entre otros, en función de la región del espectro electromagnético que interviene en la técnica (*Figura A1*).

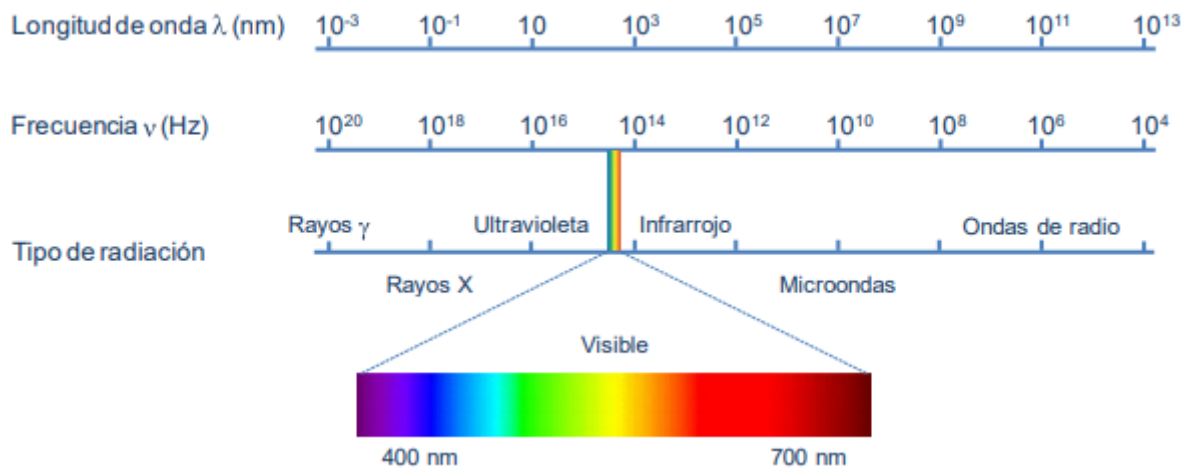


Figura A1

La Figura A1 representa las regiones del espectro electromagnético, en función de la longitud de onda (λ) de cada radiación.

Una muestra de espesor b sometida a una fuente de radiación con una longitud de onda previamente seleccionada y una potencia ' I_0 ', absorbe una parte de esa radiación incidente, disminuyendo la potencia tras atravesarla, produciendo una nueva potencia ' I '. La transmitancia se define como el cociente entre la potencia producida y la potencia inicial (*Fórmula A.12*):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{A.12})$$

Otro concepto es la absorbancia (*Fórmula A.13*), la cual se define como el logaritmo de la transmitancia cambiado de signo:

$$\text{Absorbancia} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (\text{A.13})$$

Por lo tanto, el valor de absorbancia puede oscilar entre 0 y dos, de acuerdo a estas ecuaciones, ya que, si la muestra no absorbe radiación, I y I_0 tienen el mismo valor, dando como resultado una absorbancia nula y una transmitancia del 100%. En el otro caso, si la radiación transmitida es de un 1%, la absorción de radiación corresponde a 2.

Cuando incide radiación electromagnética visible sobre la materia, ésta puede ser totalmente absorbida, generando un color negro o totalmente reflejada, generando un color blanco. En la *Figura A2. Colores de la Luz Visible* se puede observar qué color tiene la máxima absorción de cada longitud de onda.

<u>Colores de la luz visible</u>		
Longitud de onda de máxima absorción(nm)	Color absorbido	Color observado
380-420	Violeta	Amarillo-verde
420-440	Azul-violeta	Amarillo
440-470	Azul	Anaranjado
470-500	Verde-azul	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-575	Amarillo-verde	Violeta

Figura A2. Colores de la Luz Visible

Procesos electroquímicos

Se basan en reacciones de oxidación y reducción. Estos procesos pueden llevarse a cabo en una celda electrolítica (*Figura A3*), en la cual se consume energía eléctrica para que se produzca una reacción redox no espontánea.

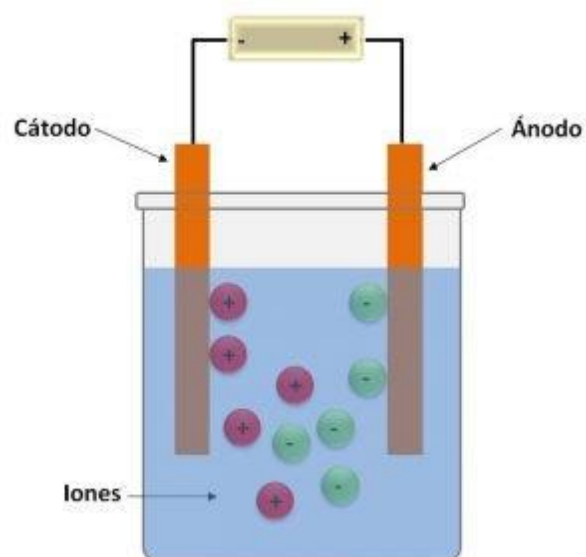
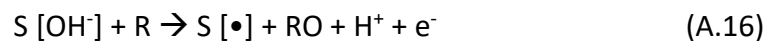
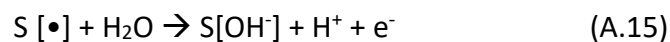


Figura A3. Celda electrolítica

Los electrodos y la elección del material son unos factores muy determinantes en el proceso. En el ánodo ocurre la oxidación y en el cátodo, la reducción. A la cubeta donde va a suceder la reacción, se le añade lo que se conoce como electrolito base, cuyos iones favorecen la transferencia electrónica a través del agua. La inclusión de agitación o introducción de oxígeno favorece la transferencia de materia. Finalmente, las especies generadas alrededor de la superficie de los electrodos se difunden a través de la masa de agua reaccionando con los contaminantes.

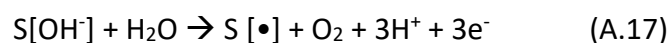
El conjunto conformado por la naturaleza y estructura de los electrodos, las condiciones de trabajo y la composición del agua a tratar es determinante para el mecanismo de eliminación del contaminante o contaminantes. El proceso puede suceder de manera directa (el intercambio electrónico se produce directamente en la superficie del electrodo sin presencia de otras sustancias) o indirectamente (la oxidación de los contaminantes se produce mediante intermedios de la reacción generados durante la electrólisis).

En la electrólisis indirecta, las sustancias electroactivas generadas en el proceso son las encargadas de realizar el intercambio electrónico entre el electrodo y el contaminante. Dichos procesos pueden ser reversibles e irreversibles. En el caso de ser reversible, las especies mediadoras están continuamente oxidándose y reduciéndose. En procesos irreversibles, un compuesto oxidante fuerte, como pueden ser el ozono o el peróxido de hidrógeno, se generan in situ para mineralizar los contaminantes orgánicos. También es posible que la mineralización se produzca mediante radicales hidroxilo (A.15) (A.16).



Representando 'S' el sitio activo del electrodo donde se produce la adsorción del radical hidroxilo y R, el contaminante orgánico.

Simultáneamente, se produce la *reacción de desprendimiento de oxígeno* (A.17). Se trata de una reacción no deseada por su efecto de reducción de la eficacia, sin embargo, es inevitable que se produzca debido a que los radicales hidroxilo no hacen distinción entre contaminante y el agua.



En la electrólisis directa, los contaminantes son absorbidos en la superficie del ánodo para después oxidarse. Dicho mecanismo tiene lugar cuando se trabaja a potenciales bajos, inferiores a la *reacción de desprendimiento de oxígeno* (A.17). La cinética de reacción depende de la actividad catalítica del material anódico.

Tipos de electrodos

Como se ha indicado anteriormente, el material del electrodo tiene una influencia importante en el proceso de degradación de los contaminantes orgánicos.

Se puede distinguir entre electrodos activos, los cuales favorecen la oxidación parcial y selectiva de los contaminantes orgánicos debido a que presentan potenciales ligeramente superiores a la reacción de desprendimiento de oxígeno (A.17), 1.23V, favoreciéndose en mayor medida que se produzca esta reacción, y los electrodos no activos, que favorecen la completa mineralización a CO₂ y no son selectivos.

Los electrodos activos se relacionan directamente con los DSA (ánodos dimensionalmente estables), los cuales actúan de forma indirecta, es decir, precisan de la presencia de Cl⁻ para poder formar especies activas de cloro (Cl₂, HClO, ClO⁻). Por otro lado, los electrodos no activos se vinculan con los no DSA (ánodos no dimensionalmente estables), en cuya superficie ocurre la *reacción A.18*, creándose una capa en el ánodo, dopándolo.



Electrolito soporte

La eficiencia de la electrólisis se ve favorecida por la adición de un electrolito soporte. Al adicionar una sal, la conductividad se ve mejorada, además de que los iones que se aportan pueden reaccionar con los contaminantes durante el transcurso de la reacción, consiguiéndose así una mejor eliminación.

Cuando se trabaja con electrodos DSA, el electrolito soporte más utilizado es NaCl, ya que se favorece la reacción de desprendimiento de cloro, aumentándose la eficiencia de eliminación de contaminantes y desinfección mediante cloración.

ANEXO 2. Metodología analítica

Determinación de la curva de calibrado de H₂O₂:

El método del metavanadato se utiliza para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno existente en la muestra, para ello, el metavanadato debe estar en exceso para asegurarse de que todo el peróxido de hidrógeno ha reaccionado.

Una vez se ha generado H₂O₂, éste se reduce a agua al reaccionar con el metavanadato, que pasa a la forma ion VO₃⁺ (A.14), tiñendo de amarillo/naranja la disolución.



Para conocer cuánto H_2O_2 hay realmente, se acude al método del metavanadato, para ello, hemos preparado una “muestra madre” de 3000 ppm en un matraz aforado de 250 mL. Este matraz contiene 2,97 mL de H_2O_2 y se ha aforado con agua desionizada. Más adelante, la disolución de 200 ppm pasará a ser la “muestra madre”. A continuación, se han preparado una serie de matraces que han sido corregidos con agua desionizada:

- 1000 ppm: Matraz de 10 mL → 3,33 mL de H_2O_2
- 500 ppm: Matraz de 10 mL → 1,66 mL de H_2O_2
- 300 ppm: Matraz de 25 mL → 2,5 mL de H_2O_2
- 200 ppm: Matraz de 50 mL → 3,33 mL de H_2O_2
- 100 ppm: Matraz de 10 mL → 5 mL de H_2O_2 (a partir de este matraz, inclusive, se ha tomado como disolución de origen la segunda “muestra madre”).
- 50 ppm: Matraz de 10 mL → 2,5 mL de H_2O_2
- 20 ppm: Matraz de 10 mL → 1 mL de H_2O_2
- 1 ppm: Matraz de 10 mL → 0,5 mL de H_2O_2

Una vez preparadas las muestras, hemos procedido a valorarlas con ayuda del permanganato potásico. Se ha adicionado 1 mL de cada una de las muestras, 1 mL de H_2SO_4 y se va adicionando KMnO_4 hasta que suceda la reacción (torna a un color rosado). Esta valoración se ha realizado tres veces, los resultados se pueden observar en la *Tabla A1*:

H ₂ O ₂	Volumen H ₂ O ₂ (mL)	Volumen KMnO ₄ (mL)
1	1	1,17
2	1	1,05
3	1	1,07

Tabla A1. Resultados de la valoración con permanganato potásico.

Seguido, hemos realizado una medición del H_2O_2 con metavanadato. Para ello, hemos adicionado en unos tubos de ensayo 1 mL de metavanadato, estando en exceso y 1 mL de muestra (por duplicado). En cada tubo hemos añadido la cantidad de muestra de la más diluida a la más concentrada siendo así, en el primer tubo hemos vertido el mililitro de la muestra de 1 ppm, en el segundo de 20 ppm y así sucesivamente. También hemos preparado un blanco para cada medición, el cual contiene 1 mL de metavanadato y 1 mL de agua desionizada.

Como se puede observar en la *Imagen A*, conforme más concentrada es la muestra, más oscura se vuelve la dilución debido a que el metavanadato se va oxidando. El color más oscuro indica que el H_2O_2 pasa a estar en exceso. Como a partir de 300 ppm se comprueba que no hay cambio en el color, hemos decidido no realizar la medición de 500 ppm ni de 1000 ppm.

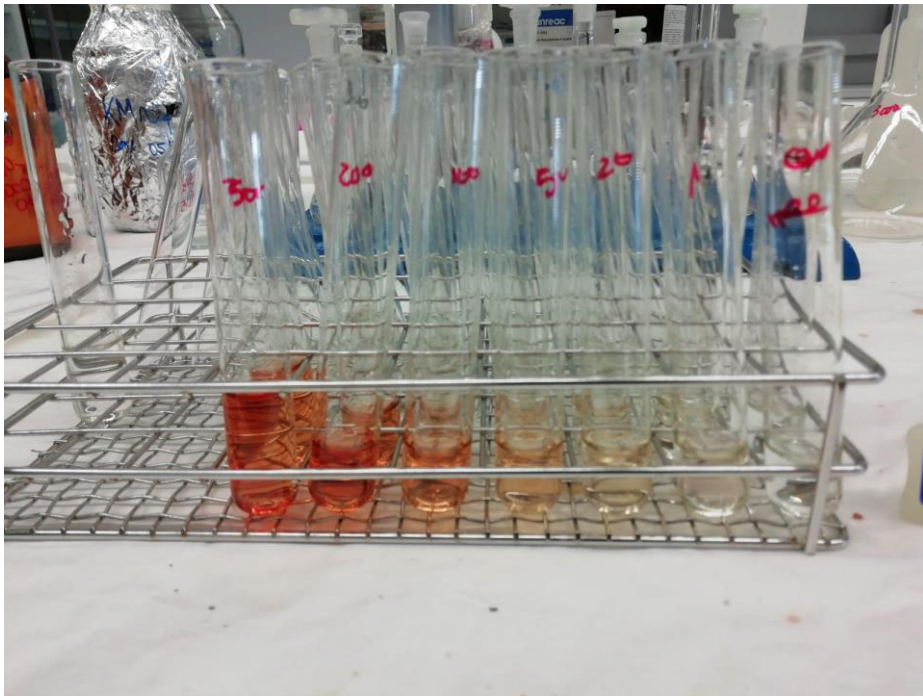
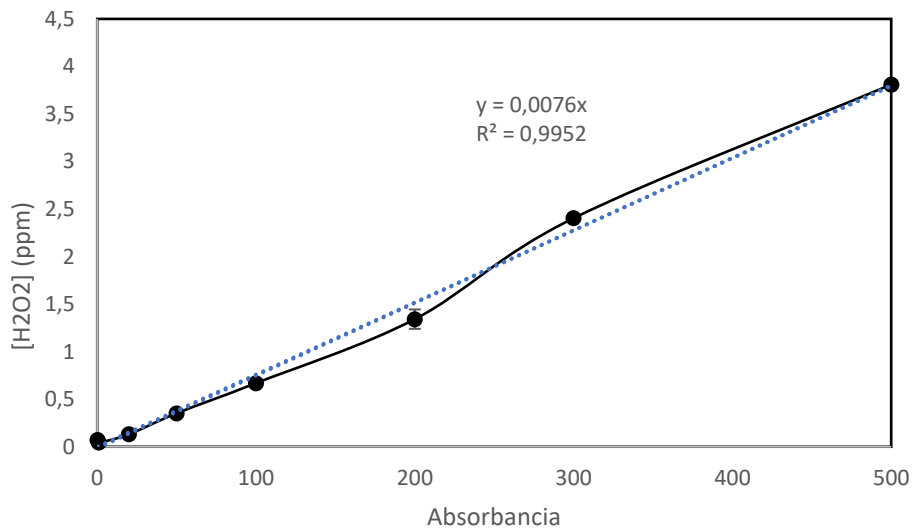


Imagen A4. Muestras con distintas concentraciones de H_2O_2

Después, las muestras preparadas se han llevado a un espectrofotómetro donde hemos medido la absorbancia a una longitud de onda de 450 nm. Tras haber realizado la medición de todas las muestras, hemos obtenido los resultados de la *Gráfica A11*.



Gráfica A1. Curva de calibrado de $[H_2O_2]$

Para finalizar, se procede a verificar la curva de calibrado volviendo a realizar los pasos anteriores para preparar las muestras patrón. Los valores tomados se ven reflejados en la *Tabla A2*. Una vez tuvimos los patrones, los llevamos al espectrofotómetro, donde obtuvimos los datos reflejados en la *Tabla A3*. La media de dichos valores fue llevada a la recta de calibrado y así se

pudo comprobar cuál es el límite de detección y el de cuantificación, así como, la precisión de la recta obtenida.

[H ₂ O ₂] (ppm)	Volumen H ₂ O ₂ (mL)	Volumen total (mL)
0.2	2	10
75	3.75	10
250	6.25	25
500	5	10

Tabla A2. Cantidad de muestra tomada para la verificación de la curva de calibración.

***NOTA:** Se ha tenido que volver a preparar disolución patrón de 1 ppm debido a que era la que menos nos encajaba en la primera recta, a partir de esta se ha realizado el patrón de 0.2 ppm.

[H ₂ O ₂] (ppm)	Abs A	Abs B
0.2	0.003	0.004
75	0.271	0.293
250	0.619	0.640
500	0.386	0.376

Tabla A3. Resultados obtenidos con el espectrofotómetro.

El límite de detección de la curva corresponde a 1.674 y el de cuantificación a 5.582

Determinación de Carbono Orgánico Total (COD)

El Carbono orgánico en el agua y agua residual consiste en múltiples compuestos orgánicos en varios estados de oxidación. El carbono orgánico total (TOC) es una expresión más conveniente y directa del contenido orgánico total que la demanda biológica de oxígeno, el carbón orgánico asimilable o la demanda química de oxígeno, aunque no proporcione el mismo tipo de información.

Los métodos de TOC utilizan tanto altas temperaturas (680.00-950.00 °C) con catálisis y oxígeno/aire o bajas temperaturas (<100.00 °C) con radiación UV y/o uno o más oxidantes químicos y catalizadores para convertir el carbón orgánico en CO₂.

Los métodos e instrumentos utilizados para medir TOC analizan fracciones del carbono total (CT) y miden TOC a través de dos o más determinaciones. Estas fracciones de TC se definen:

- Carbono inorgánico (CI)—carbonato, bicarbonato, y CO₂ disuelto;
- Carbono orgánico total (TOC)— todos los átomos de carbono covalentemente unidos en moléculas orgánicas;
- Carbono orgánico disuelto (COD)— la fracción de TOC que pasa a través de un filtro de diámetro de poro de 0.45 µm;

- Carbono orgánico particulado— la fracción de TOC retenido en un filtro de 0.45 µm;
- Carbono orgánico volátil— la fracción de TOC eliminado por una solución acuosa a través de gas stripping bajo condiciones específicas;
- Carbono orgánico no volátil— la fracción de TOC que no se elimina por gas stripping, en muchos casos, el carbono orgánico es purgado y no se determina. En cuyo caso solo el carbono orgánico no volátil es determinado y el purgado es asumido de ser ilegible.

El método de combustión a alta temperatura (5310B) es adecuado para muestras con altos niveles TOC los cuales, si fuese de otra forma, deberían ser diluidos a través de algún método de persulfato (5310C).

Generalmente, 5310B determina los niveles de carbono orgánico en compuestos que son químicamente refractarios (no pueden ser determinados por 5310C). La combustión a altas temperaturas debe ser deseable para muestras contenedoras de altos niveles de carbono orgánico particulado o más de 500.00 mg/L de cloruro u otros halogenuros, donde el carbón puede no ser oxidado eficientemente por métodos de persulfatos y/o radiación UV.

El método 5310B acumula residuos no volátiles en el analizador, mientras que el 5310C son extraídos del analizador tras cada análisis. 5310C proporciona una mejor sensibilidad para muestras de bajos niveles (<1.00 mg C/L); es útil para TOC tan bajo como 0.01 mg C/L.

Los métodos 5310B y C, cuando un blanco es analizado, el nivel de carbón contribuye al valor del blanco observado. Sin embargo, un blanco debería solo representar la contribución de los reactivos. El agua libre de carbón orgánico expuesta a la atmósfera obtiene rápidamente TOC. [<https://www.standardmethods.org/doi/abs/10.2105/SMWW.2882.104>]

Análisis de los antibióticos objeto de estudio

Se trata de una clase de cromatografía en columna en la cual, con ayuda de una bomba, traspasa una mezcla de compuestos o analitos en un sistema de naturaleza disolvente, llamado 'fase móvil'. Esta última atraviesa una columna cromatográfica, contenedora de la fase estacionaria con un flujo determinado. Finalmente, la separación de los compuestos sucede en base a la interacción que estos tienen con ambas fases, móvil y estacionaria. [10].

ANEXO 3. Resultados

Estudio de parámetros operacionales para la Electrogeneración de H₂O₂

Para la evaluación del material catódico se ha preparado una disolución de 1.00 L de Na₂SO₄ 0.05 M, para ello se han añadido 7.10 gr de dicha sustancia y se ha enrasado hasta el litro con agua desionizada.

Se ha procedido a la realización de los experimentos por duplicado, de 60 minutos de duración cada uno, durante los cuales se han tomado muestras a diferentes tiempos y se ha procedido a realizar el método del metavanadato (ANEXO 2).

- Elección material catódico

Material 1

Tabla AA. Resultados de H₂O₂ producido utilizando el material 1 como cátodo

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,000	0,005	0,000	1,315	0,657	0,930
10	0,009	0,011	2,368	2,894	2,631	0,372
20	0,012	0,02	3,157	5,263	4,210	1,488
30	0,014	0,024	3,684	6,315	5,000	1,860

Material 2

Tabla BB. Resultados de H₂O₂ producido utilizando el material 2 como cátodo

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,010	0,011	2,632	2,895	2,763	0,186
10	0,023	0,03	6,053	7,895	6,974	1,303
20	0,037	0,048	9,737	12,632	11,184	2,047
30	0,057	0,06	15,000	15,789	15,395	0,558

Material 3

Tabla CC. Resultados de H₂O₂ producido utilizando el material 3 como cátodo

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,011	0,012	2,894	3,157	3,026	0,186
10	0,023	0,024	6,052	6,315	6,184	0,186
20	0,056	0,047	14,736	12,368	13,552	1,674
30	0,079	0,084	20,789	22,105	21,447	0,930

Material 4

Tabla DD. Resultados de H₂O₂ producido utilizando el material 4 como cátodo

t(mins)	Abs A	Abs B	[H2O2]a	[H2O2]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,004	0,005	1,052	1,315	1,184	0,186
10	0,01	0,01	2,632	2,632	2,632	0,000
20	0,022	0,023	5,789	6,053	5,921	0,186
30	0,036	0,034	9,474	8,947	9,211	0,372

Material 5

Tabla EE. Resultados de H₂O₂ producido utilizando el material 5 como cátodo

t(mins)	Abs A	Abs B	[H2O2]a	[H2O2]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,005	0,005	1,315	1,315	1,315	0,000
10	0,01	0,012	2,632	3,158	2,895	0,372
20	0,023	0,023	6,053	6,053	6,053	0,000
30	0,037	0,036	9,737	9,474	9,605	0,186

Material 6

Tabla FF. Resultados de H₂O₂ producido utilizando el material 6 como cátodo

t(mins)	Abs A	Abs B	[H2O2]a	[H2O2]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,011	0,012	2,894	3,157	3,026	0,186
10	0,024	0,026	6,316	6,842	6,579	0,372
30	0,051	0,048	13,421	12,632	13,026	0,558

- Tipo de electrolito soporte

Na₂SO₄ 4V

Tabla GG. Resultados de H₂O₂ producido con Na₂SO₄ a 4V a una concentración según estudios previos de 0.05 mM con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H2O2]a	[H2O2]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,01	0,014	2,632	3,684	3,158	0,744
20	0,038	0,052	10,000	13,684	11,842	2,605
30	0,072	0,088	18,947	23,158	21,053	2,977
60	0,143	0,159	37,632	41,842	39,737	2,977

NaCl 4V

Tabla HH. Resultados de H₂O₂ producido con Na₂SO₄ a 4V a una concentración según estudios previos de 0.05 mM con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,006	0,005	1,578	1,315	1,447	0,186
10	0,012	0,012	3,157	3,157	3,157	0,000
20	0,023	0,024	6,052	6,315	6,184	0,186
30	0,033	0,040	8,684	10,526	9,605	1,302

Na₂SO₄ 3.5V

Tabla II. Resultados de H₂O₂ producido con Na₂SO₄ a 3.5V a una concentración según estudios previos de 0.05 mM con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,010	0,011	2,632	2,895	2,763	0,186
10	0,023	0,03	6,053	7,895	6,974	1,303
20	0,037	0,048	9,737	12,632	11,184	2,047
30	0,057	0,06	15,000	15,789	15,395	0,558
60	0,104	0,108	27,368	28,421	27,895	0,744

NaCl 3.5V

Tabla JJ. Resultados de H₂O₂ producido con NaCl a 3.5V a una según estudios previos de 0.05 mM con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,003	0,002	0,789	0,526	0,657	0,186
10	0,004	0,004	1,053	1,053	1,053	0,000
20	0,009	0,009	2,368	2,368	2,368	0,000
30	0,019	0,018	5,000	4,737	4,868	0,186

- Efecto de la concentración de electrolito soporte

Na₂SO₄ 0.05 mM

Tabla KK. Resultados de H₂O₂ producido con Na₂SO₄ a una concentración según estudios previos de 0.05 mM con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,043	0,045	11,316	11,842	11,579	0,372
20	0,072	0,075	18,947	19,737	19,342	0,558
30	0,098	0,107	25,789	28,158	26,974	1,675

NaCl 0.05 mM

Tabla KK. Resultados de H₂O₂ producido con NaCl a una concentración según estudios previos de 0.05 mM con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,003	0,002	0,789	0,526	0,657	0,186
10	0,004	0,004	1,053	1,053	1,053	0,000
20	0,009	0,009	2,368	2,368	2,368	0,000
30	0,019	0,018	5,000	4,737	4,868	0,186

Na₂SO₄ 0.025 mM

Tabla LL. Resultados de H₂O₂ producido con Na₂SO₄ a una concentración según estudios previos de 0.025 mM con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,007	0,008	1,842	2,105	1,974	0,186
5	0,009	0,012	2,368	3,158	2,763	0,558
10	0,018	0,02	4,737	5,263	5,000	0,372
20	0,03	0,029	7,895	7,632	7,763	0,186
30	0,038	0,04	10,000	10,526	10,263	0,372

NaCl 0.025 mM

Tabla MM. Resultados de H₂O₂ producido con NaCl a una concentración según estudios previos de 0.025 mM con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,005	0,004	1,316	1,053	1,184	0,186
5	0,006	0,006	1,579	1,579	1,579	0,000
10	0,007	0,008	1,842	2,105	1,974	0,186
20	0,009	0,010	2,368	2,632	2,500	0,186
30	0,012	0,011	3,158	2,895	3,026	0,186

- Efecto del potencial eléctrico

Na₂SO₄ 3V

Tabla en el apartado anterior (Na₂SO₄ 0.05 mM).

NaCl 3V

Tabla NN. Resultados de H₂O₂ producido con NaCl a potencial de 3V con material catódico 2.

t(mins)	Abs A	Abs B	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0	0,001	0,002	0,263	0,526	0,395	0,186
5	0,002	0,003	0,526	0,789	0,658	0,186
10	0,004	0,003	1,053	0,789	0,921	0,186
20	0,006	0,007	1,579	1,842	1,711	0,186
30	0,01	0,009	2,632	2,368	2,500	0,186

Na₂SO₄ 3.5V

Tabla en el apartado de elección de material catódico de este anexo (Material 2

NaCl 3V

Tabla en el apartado de elección de tipo de electrolito soporte (Tabla JJ).

Na₂SO₄ 4V

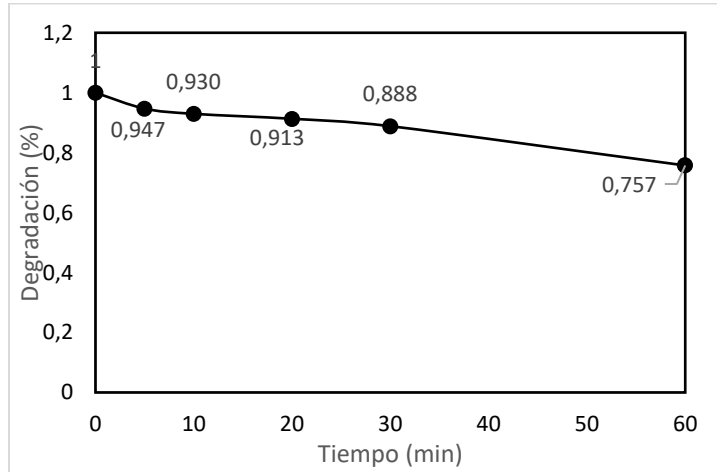
Tabla en el apartado de elección de tipo de electrolito soporte (Tabla GG).

NaCl 4V

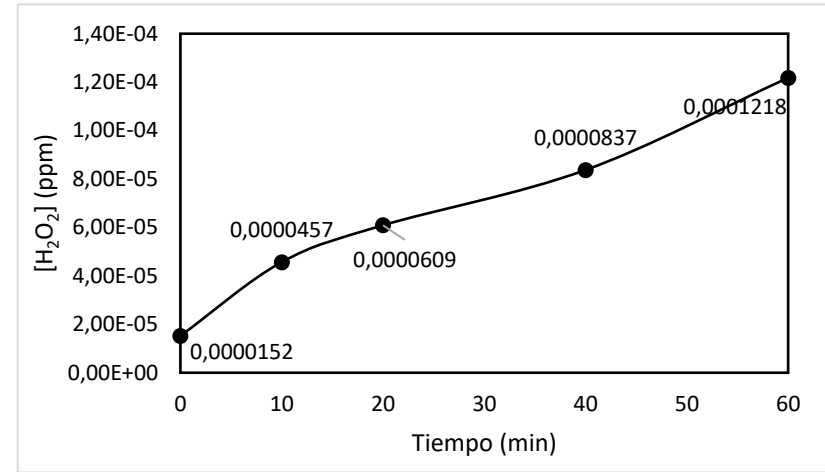
Tabla en el apartado de elección de tipo de electrolito soporte (Tabla HH).

Efecto de Procesos Electroquímicos de Oxidación Avanzada (PEOAs) para la eliminación de fluoroquinolonas y su Actividad Antibiótica (AA).

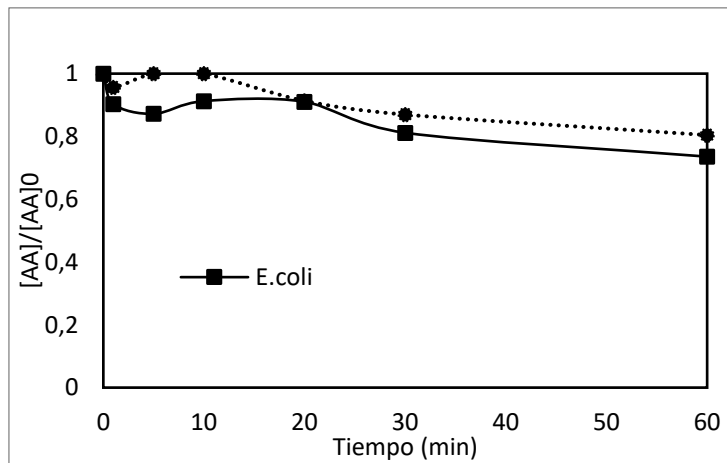
- OA BDD (TABLA 3)



Gráfica A



Gráfica B



Gráfica C

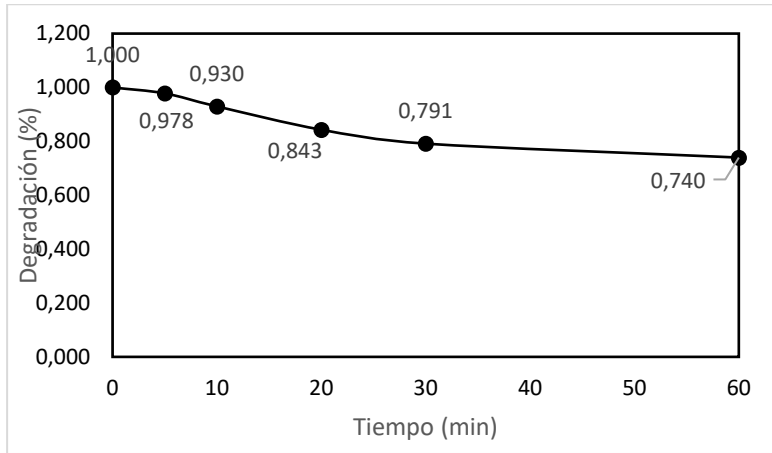
Tabla A

E.Coli		s.a.	
t (mins)	Media	t (mins)	Media
0	1	0	1
1	0,90329392	1	0,9565217
5	0,87204392	5	1
10	0,91258446	10	1
20	0,91047297	20	0,9130435
30	0,81165541	30	0,8695652
60	0,73564189	60	0,8043478

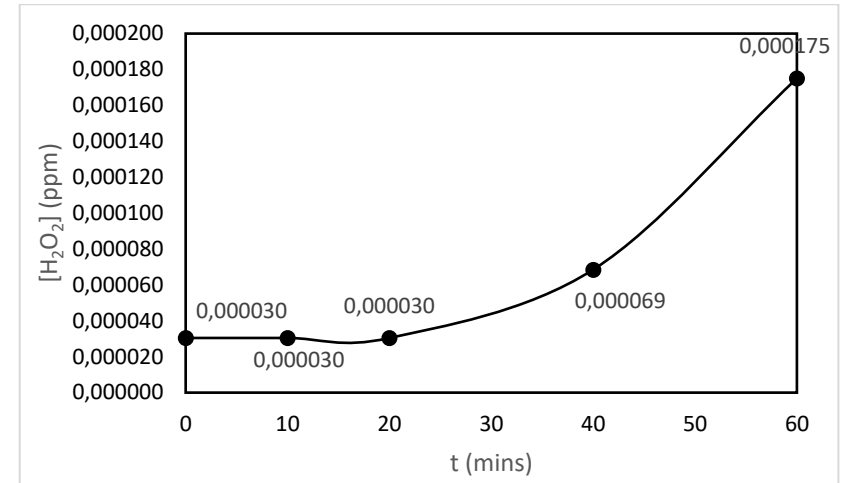
ráfica A. Resultados de la degradación trabajando con Levofloxacin con OA BDD. Gráfica B. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Levofloxacin con OA BDD. Gráfica C. Resultados de la AA con Levofloxacin con OA BDD. Tabla A. Resultados numéricos de la AA con Levofloxacin con OA BDD.

Tabla B. Resultados de formación de H₂O₂ con Levofloxacin obtenidos con OA BDD

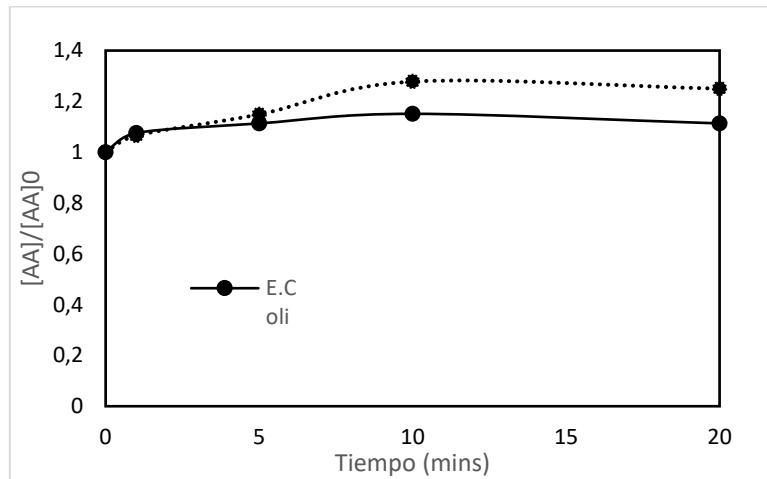
t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,01	0,012	0,02	0,024	0,000	0,000	0,00016745	0,000
0	0,002	0	0,004	0	0,000	0,000	0,00001522	0,000
10	0,006	0	0,012	0	0,000	0,000	0,00004567	0,000
20	0,006	0,002	0,012	0,004	0,000	0,000	0,00006089	0,000
40	0,009	0,002	0,018	0,004	0,000	0,000	0,00008373	0,000
60	0,014	0,002	0,028	0,004	0,000	0,000	0,00012178	0,000



Gráfica D



Gráfica E



Gráfica F

Tabla C

E.coli		s.a.	
t (mins)	Media	t (mins)	Media
0	0	0	0
1	0,5	1	0,75
5	2,5	5	3,75
10	5	10	7,5
20	10	20	15

Gráfica D. Resultados de la degradación trabajando con Enrofloxacin con OA BDD. Gráfica E. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Enrofloxacin con OA BDD. Gráfica F. Resultados de la AA con Enrofloxacin con OA BDD. Tabla C. Resultados numéricos de la AA con Enrofloxacin con OA BDD.

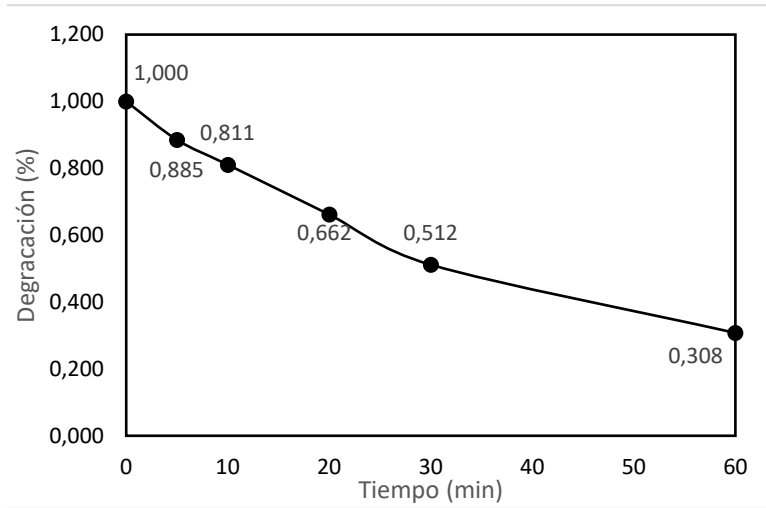
Tabla D. Resultados de degradación de antibiótico obtenidos con OA BDD

LEVO							ENR						
BDD							BDD						
t(mins)	A		B		\bar{x}	S	t(mins)	A		B		\bar{x}	S
0	12595	1	12270	1	1	0	0	11909	1	11909	1	1,000	0
5	11584	0,919730052	11955	0,974327628	0,947	0,038606317	5	11586	0,972877656	11709	0,983205979	0,978	0,007303227
10	11434	0,907820564	11675	0,951507742	0,930	0,0308915	10	11144	0,935762868	11000	0,923671173	0,930	0,00855012
20	11245	0,892814609	11452	0,933333333	0,913	0,028651065	20	9824	0,824922328	10258	0,861365354	0,843	0,025769111
30	11134	0,884001588	10956	0,892909535	0,888	0,00629887	30	9112	0,765135612	9739	0,817784869	0,791	0,037228647
60	9120	0,724096864	9700	0,790546047	0,757	0,046986668	60	8400	0,705348896	9220	0,774204383	0,740	0,048688182

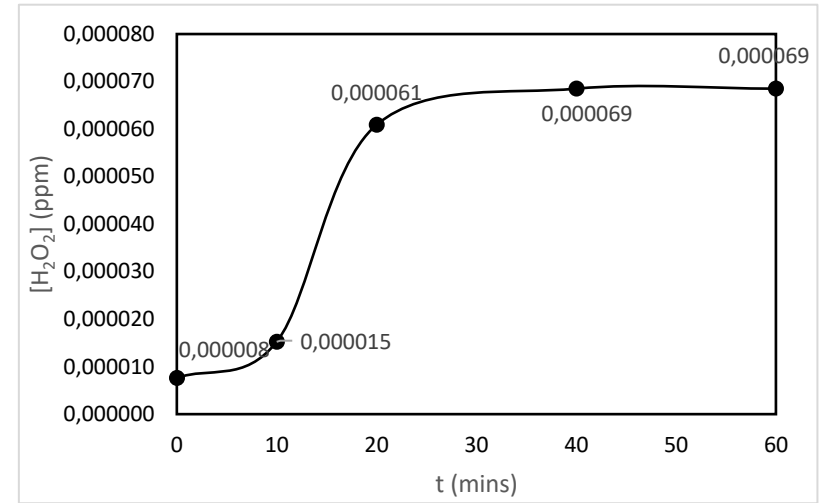
Tabla E. Resultados de formación de H₂O₂ con Enrofloxacin obtenidos con OA BDD

t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,015000	0,015000	0,030000	0,030000	0,000228	0,000228	0,000228	0,000000
0	0,003000	0,001000	0,006000	0,002000	0,000046	0,000015	0,000030	0,000022
10	0,003000	0,001000	0,006000	0,002000	0,000046	0,000015	0,000030	0,000022
20	0,003000	0,001000	0,006000	0,002000	0,000046	0,000015	0,000030	0,000022
40	0,007000	0,002000	0,014000	0,004000	0,000107	0,000030	0,000069	0,000054
60	0,013000	0,010000	0,026000	0,020000	0,000198	0,000152	0,000175	0,000032

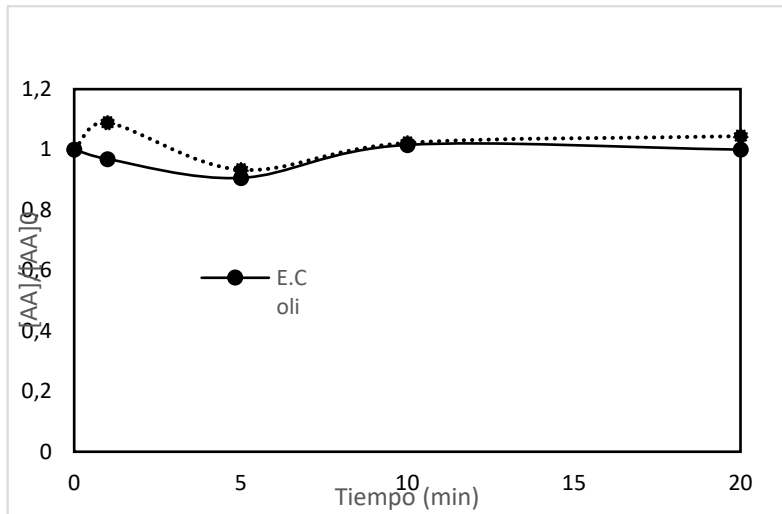
- OA BDD + EDG



Gráfica G



Gráfica H



Gráfica I

Tabla F

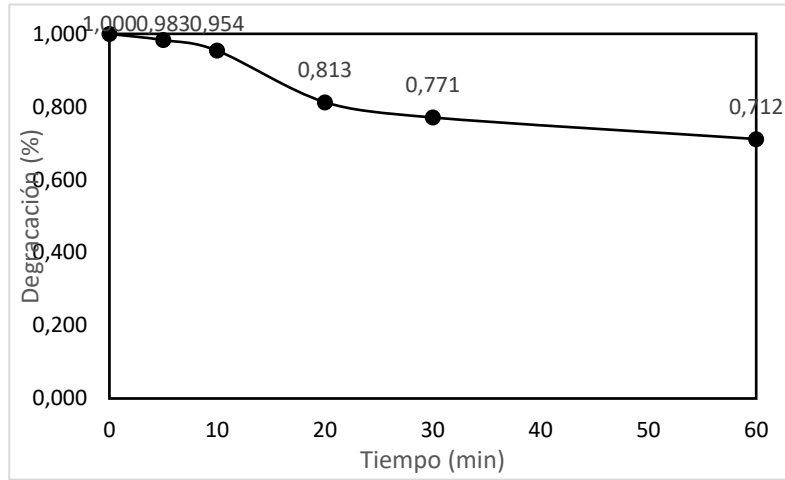
E.coli		s.a.	
t (mins)	Media	t (mins)	Media
0	1,000	0	1,000
1	0,969	1	1,089
5	0,906	5	0,933
10	1,016	10	1,022
20	1,000	20	1,044

Gráfica G. Resultados de la degradación trabajando con Levofloxacin con OA BDD + EDG. Gráfica H. Resultados de la producción de H_2O_2 trabajando con Levofloxacin con OA BDD + EDG. Gráfica I. Resultados de la AA con Levofloxacin con OA BDD + EDG.

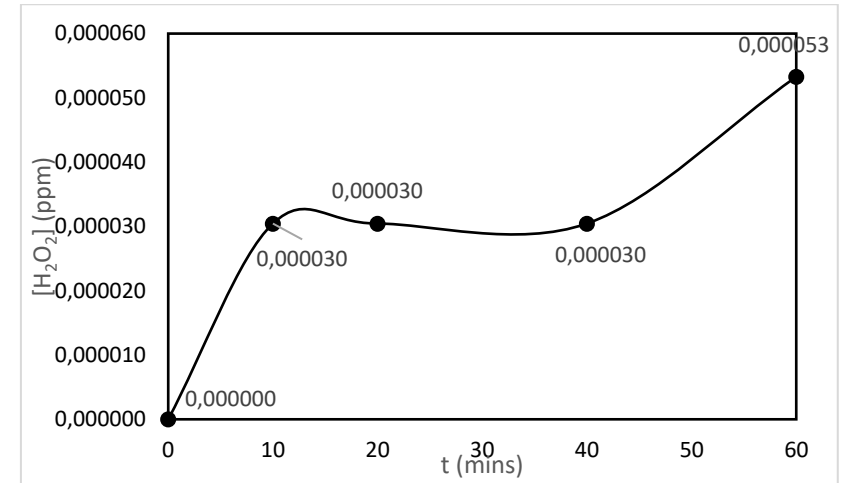
Tabla F. Resultados numéricos de la AA con Levofloxacin con OA BDD + EDG.

Tabla G. Resultados de formación de H_2O_2 con Levofloxacin obtenidos con OA BDD + EDG

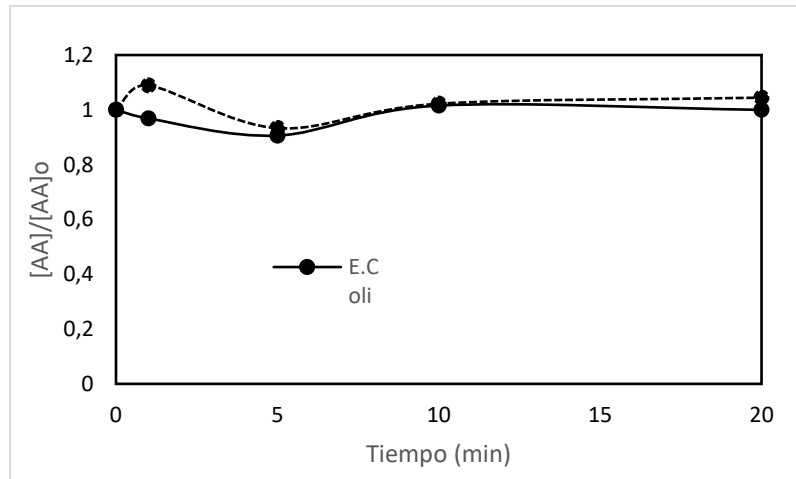
t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H2O2]a	[H2O2]b	\bar{x}	S
B	0,010000	0,011000	0,020000	0,022000	0,000152	0,000167	0,000160	0,000011
0	0,000000	0,001000	0,000000	0,002000	0,000000	0,000015	0,000008	0,000011
10	0,000000	0,002000	0,000000	0,004000	0,000000	0,000030	0,000015	0,000022
20	0,005000	0,003000	0,010000	0,006000	0,000076	0,000046	0,000061	0,000022
40	0,006000	0,003000	0,012000	0,006000	0,000091	0,000046	0,000069	0,000032
60	0,006000	0,003000	0,012000	0,006000	0,000091	0,000046	0,000069	0,000032



Gráfica J



Gráfica K



Gráfica L

Tabla H

E.coli		s.a.	
t (mins)	Media	t (mins)	Media
0	1	0	1
1	0,96875	1	1,08888889
5	0,90625	5	0,93333333
10	1,015625	10	1,02222222
20	1	20	1,04444444

Gráfica J. Resultados de la degradación trabajando con Enrofloxacin con OA BDD + EDG. Gráfica K. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Enrofloxacin con OA BDD + EDG. Gráfica L. Resultados de la AA con Enrofloxacin con OA BDD + EDG. Tabla H. Resultados numéricos de la AA con Enrofloxacin con OA BDD + EDG.

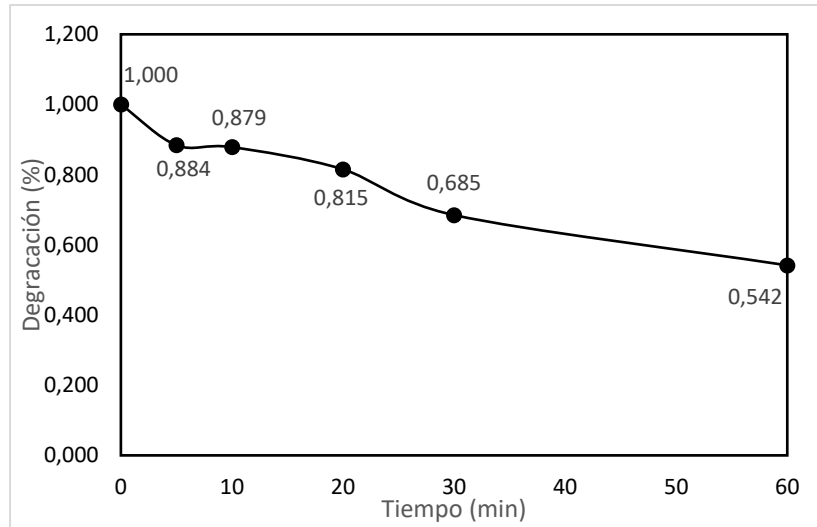
Tabla I. Resultados de degradación de antibiótico obtenidos con OA BDD + EDG

t(mins)	A		B		\bar{x}	S	t(mins)	A		B		\bar{x}	S
0	13144	1	13144	1	1,000	0	0	11288	1	11288	1	1,000	0
5	12114	0,921637249	12160	0,925136945	0,923	0,002474659	5	11133	0,986268604	11057	0,97953579	0,983	0,004760818
10	11950	0,909160073	12060	0,917528911	0,913	0,005917662	10	10728	0,950389794	10808	0,957476967	0,954	0,005011388
20	11713	0,891129032	11861	0,902388923	0,897	0,007961945	20	8880	0,786676116	9463	0,838323884	0,813	0,036520487
30	11020	0,838405356	11236	0,85483871	0,847	0,011620136	30	8652	0,766477675	8745	0,774716513	0,771	0,005825738
60	10786	0,820602556	10853	0,825699939	0,823	0,003604394	60	8112	0,718639263	7952	0,704464918	0,712	0,010022775

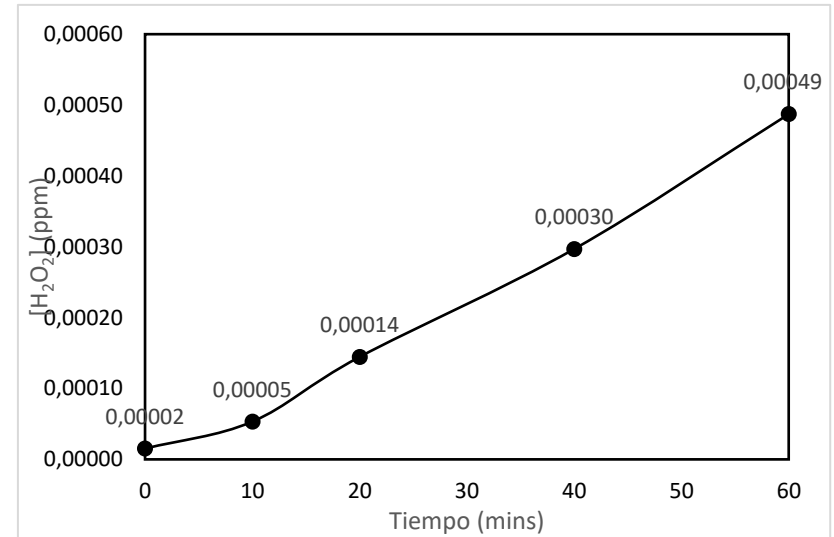
Tabla J. Resultados de formación de H₂O₂ con Enrofloxacin obtenidos con OA BDD + EDG

t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,012000	0,012000	0,024000	0,024000	0,000183	0,000183	0,000183	0,000000
0	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
10	0,002000	0,002000	0,004000	0,004000	0,000030	0,000030	0,000030	0,000000
20	0,002000	0,002000	0,004000	0,004000	0,000030	0,000030	0,000030	0,000000
40	0,002000	0,002000	0,004000	0,004000	0,000030	0,000030	0,000030	0,000000
60	0,004000	0,003000	0,008000	0,006000	0,000061	0,000046	0,000053	0,000011

- EF



Gráfica M

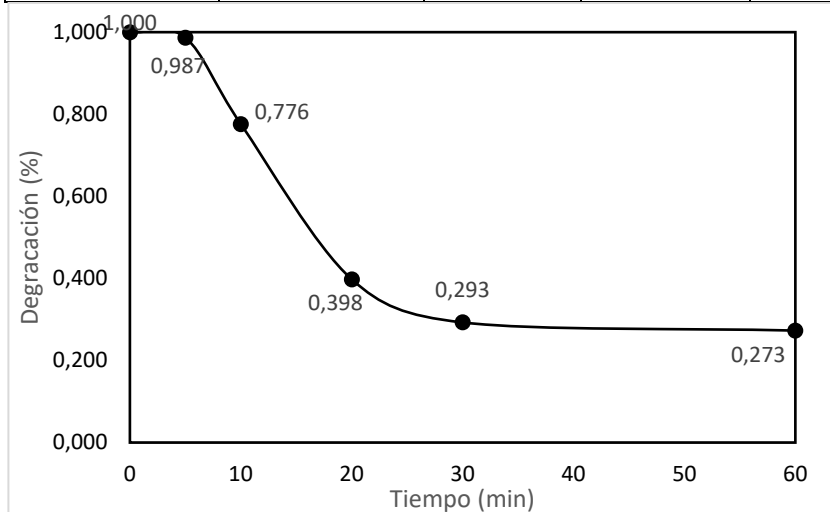


Gráfica N

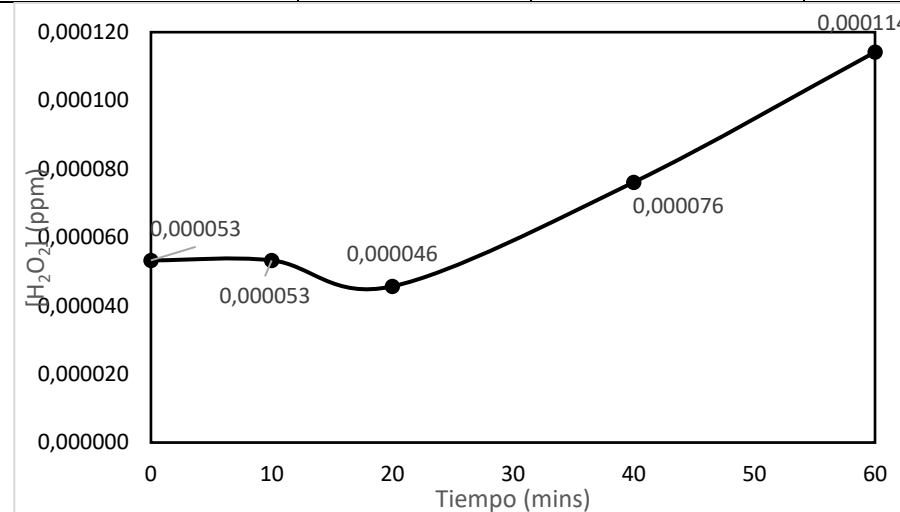
Gráfica M. Resultados de la degradación trabajando con Levofloxacin con EF. Gráfica N. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Levofloxacin con EF.

Tabla K. Resultados de formación de H₂O₂ con Levofloxacin obtenidos con EF

t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,010000	0,013000	0,020000	0,026000	0,0001522	0,0001979	0,0001751	0,0000323
0	0,002000	0,000000	0,004000	0,000000	0,0000304	0,000000	0,0000152	0,0000215
10	0,005000	0,002000	0,010000	0,004000	0,0000761	0,0000304	0,0000533	0,0000323
20	0,012000	0,007000	0,024000	0,014000	0,0001827	0,0001066	0,0001446	0,0000538
40	0,020000	0,019000	0,040000	0,038000	0,0003045	0,0002892	0,0002968	0,0000108
60	0,029000	0,035000	0,058000	0,070000	0,0004415	0,0005328	0,0004871	0,0000646



Gráfica O



Gráfica P

Gráfica O. Resultados de la degradación trabajando con Enrofloxacin con EF. Gráfica P. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Enrofloxacin con EF.

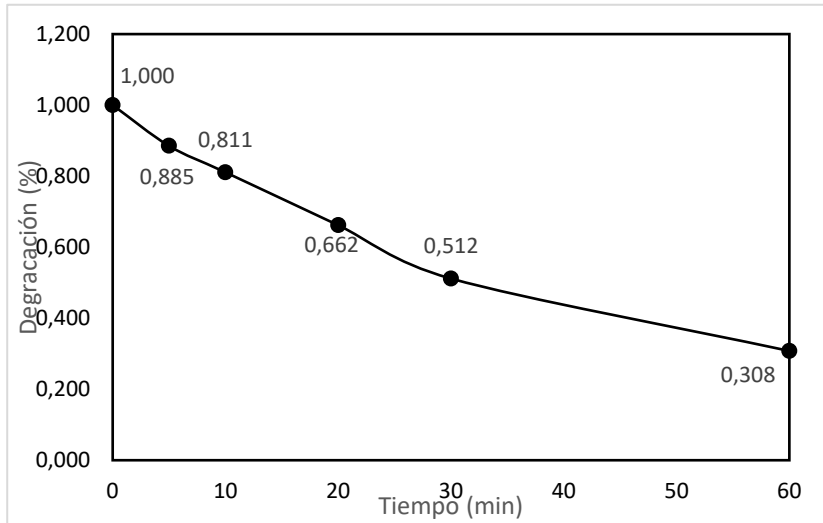
Tabla L. Resultados de degradación de antibiótico obtenidos con EF

BDD_EF							BDD_EF						
t(mins)	A		B		σ	S	t(mins)	A		B		σ	S
0	12994	1	12994	1	1	0	0	12271	1	9700	1	1	0
5	11233	0,864475912	11745	0,903878713	0,884177313	0,027861988	5	11975	0,975878087	9675	0,99742268	0,986650383	0,015234328
10	11184	0,860704941	11649	0,896490688	0,878597814	0,025304345	10	8808	0,717789911	8098	0,834845361	0,776317636	0,082770702
20	10863	0,836001231	10327	0,794751424	0,815376328	0,029168019	20	4961	0,404286529	3798	0,391546392	0,39791646	0,009008638
30	8563	0,65899646	9237	0,710866554	0,684931507	0,036677695	30	4400	0,358568984	2201	0,226907216	0,2927381	0,093098928
60	6589	0,507080191	7489	0,576342928	0,541711559	0,048976151	60	3920	0,319452367	2195	0,22628866	0,272870514	0,065876689

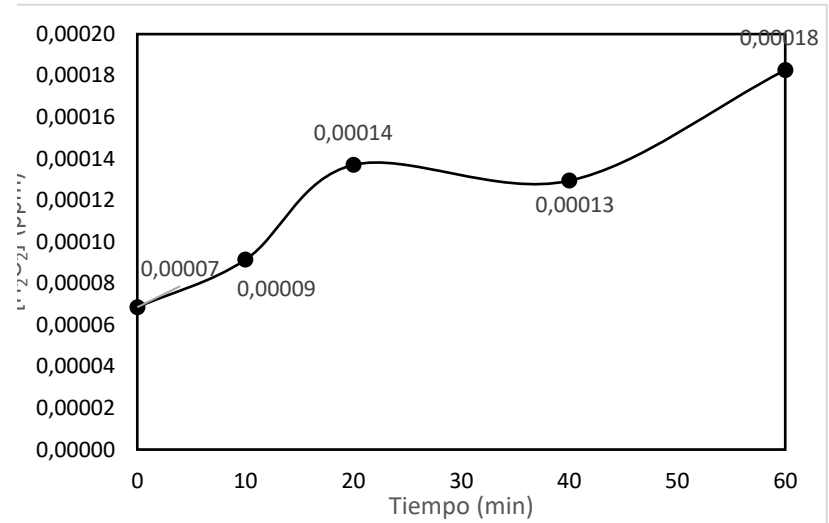
Tabla M. Resultados de formación de H₂O₂ con Enrofloxacin obtenidos con EF.

t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,0100000	0,0090000	0,0200000	0,0180000	0,0001522	0,0001370	0,0001446	0,0000108
0	0,0050000	0,0020000	0,0100000	0,0040000	0,0000761	0,0000304	0,0000533	0,0000323
10	0,0030000	0,0040000	0,0060000	0,0080000	0,0000457	0,0000609	0,0000533	0,0000108
20	0,0020000	0,0040000	0,0040000	0,0080000	0,0000304	0,0000609	0,0000457	0,0000215
40	0,0030000	0,0070000	0,0060000	0,0140000	0,0000457	0,0001066	0,0000761	0,0000431
60	0,0060000	0,0090000	0,0120000	0,0180000	0,0000913	0,0001370	0,0001142	0,0000323

- EFF



Gráfica Q

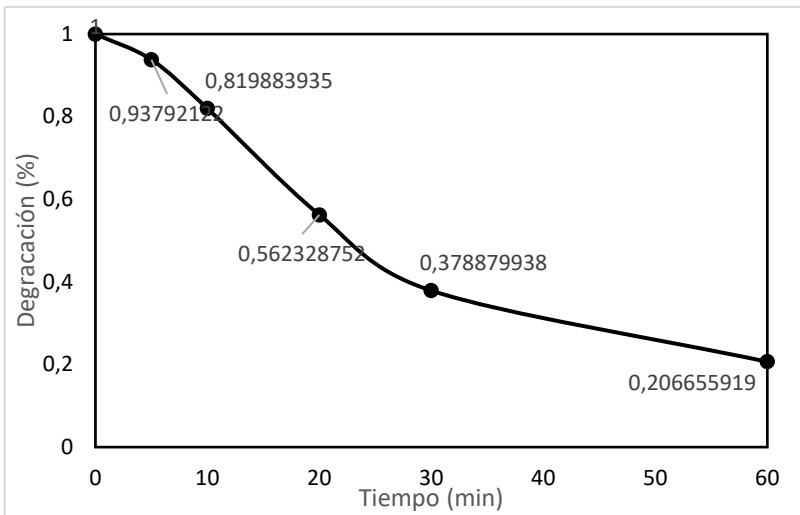


Gráfica R

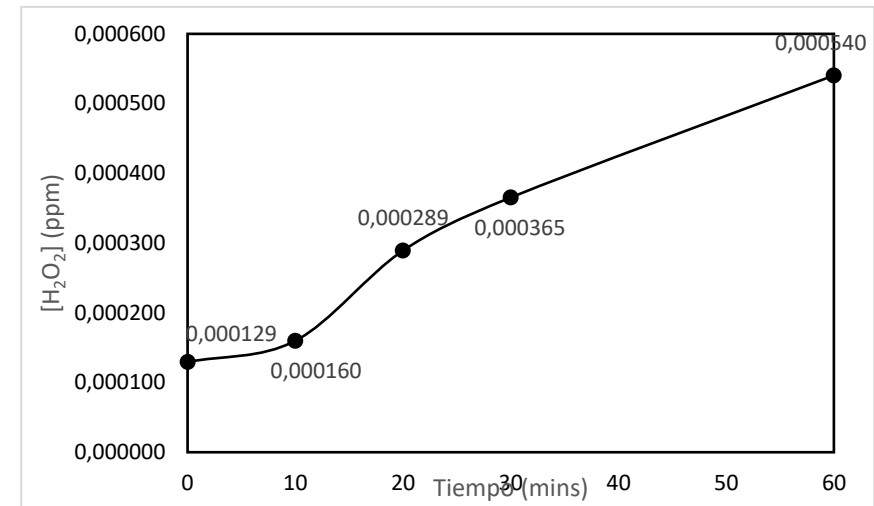
Gráfica Q. Resultados de la degradación trabajando con Levofloxacin con EFF. Gráfica R. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Levofloxacin con EFF.

Tabla N. Resultados de formación de H₂O₂ con Levofloxacin obtenidos con EF

t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,010000	0,007000	0,020000	0,014000	0,000152	0,000107	0,000129	0,000032
0	0,003000	0,006000	0,006000	0,012000	0,000046	0,000091	0,000069	0,000032
10	0,005000	0,007000	0,010000	0,014000	0,000076	0,000107	0,000091	0,000022
20	0,008000	0,010000	0,016000	0,020000	0,000122	0,000152	0,000137	0,000022
40	0,006000	0,011000	0,012000	0,022000	0,000091	0,000167	0,000129	0,000054
60	0,011000	0,013000	0,022000	0,026000	0,000167	0,000198	0,000183	0,000022



Gráfica S



Gráfica T

Gráfica S. Resultados de la degradación trabajando con Enrofloxacin con EFF. Gráfica T. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Enrofloxacin con EFF.

Tabla O. Resultados de degradación de antibiótico obtenidos con EFF

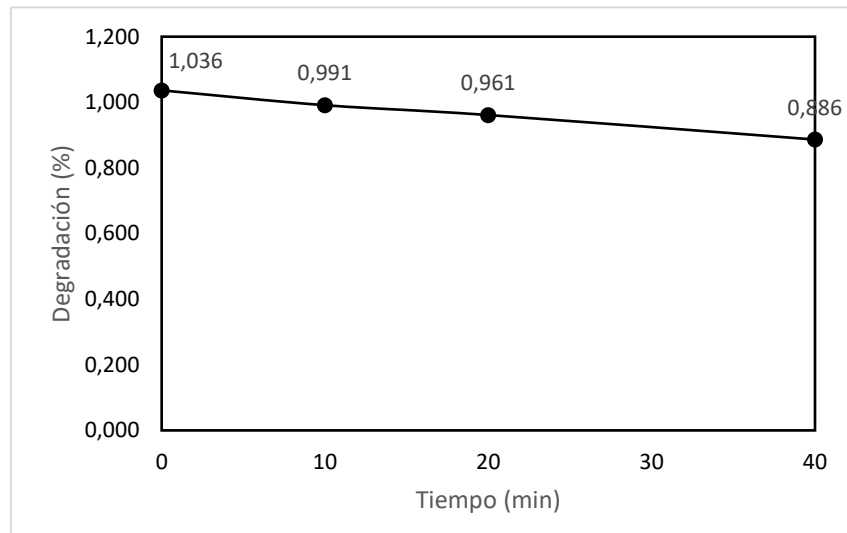
t(mins)	BDD_EFF						t(mins)	BDD_EFF					
	A		B		?	S		A		B		?	S
0	15261	1	15914	1	1	0	0	11070	1	12070	1	1	0
5	14624	0,958259616	12924	0,812115119	0,885187367	0,103339765	5	10975	0,991418248	10675	0,884424192	0,93792122	0,075656222
10	13107	0,858855907	12136	0,762598969	0,810727438	0,068063933	10	9808	0,885998193	9098	0,753769677	0,819883935	0,093499681
20	10329	0,676823275	10291	0,646663315	0,661743295	0,021326312	20	6361	0,574616079	6639	0,550041425	0,562328752	0,017376905
30	8041	0,52689863	7897	0,496229735	0,511564183	0,021686184	30	4463	0,403161698	4280	0,354598177	0,378879938	0,034339595
60	4688	0,307188258	4906	0,308282016	0,307735137	0,000773404	60	2465	0,222673893	2301	0,190637945	0,206655919	0,022652836

Tabla P. Resultados de formación de H₂O₂ con Enrofloxacin obtenidos con EFF

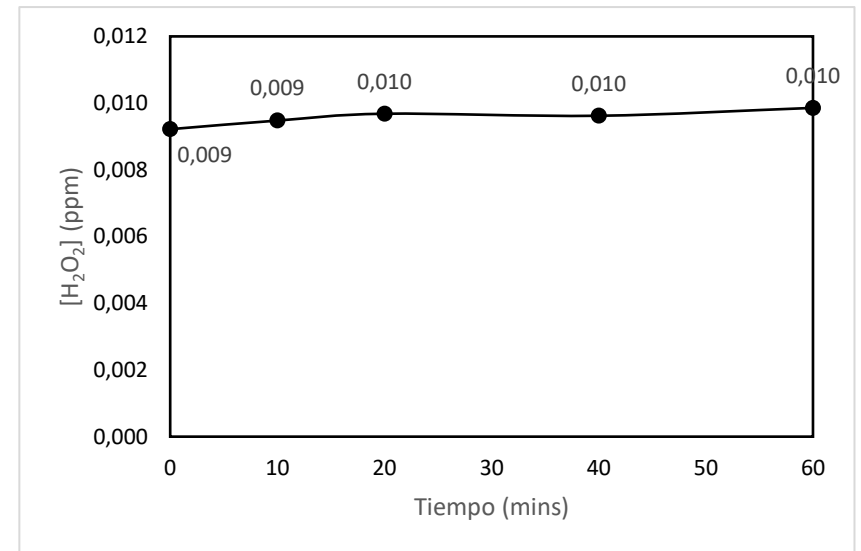
t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,012000	0,012000	0,024000	0,024000	0,000183	0,000183	0,000183	0,000000
0	0,008000	0,009000	0,016000	0,018000	0,000122	0,000137	0,000129	0,000011
10	0,011000	0,010000	0,022000	0,020000	0,000167	0,000152	0,000160	0,000011
20	0,019000	0,019000	0,038000	0,038000	0,000289	0,000289	0,000289	0,000000
30	0,026000	0,022000	0,052000	0,044000	0,000396	0,000335	0,000365	0,000043
60	0,043000	0,028000	0,086000	0,056000	0,000655	0,000426	0,000540	0,000161

Aplicación de POAs en Aguas Residuales Domésticas (ARD)

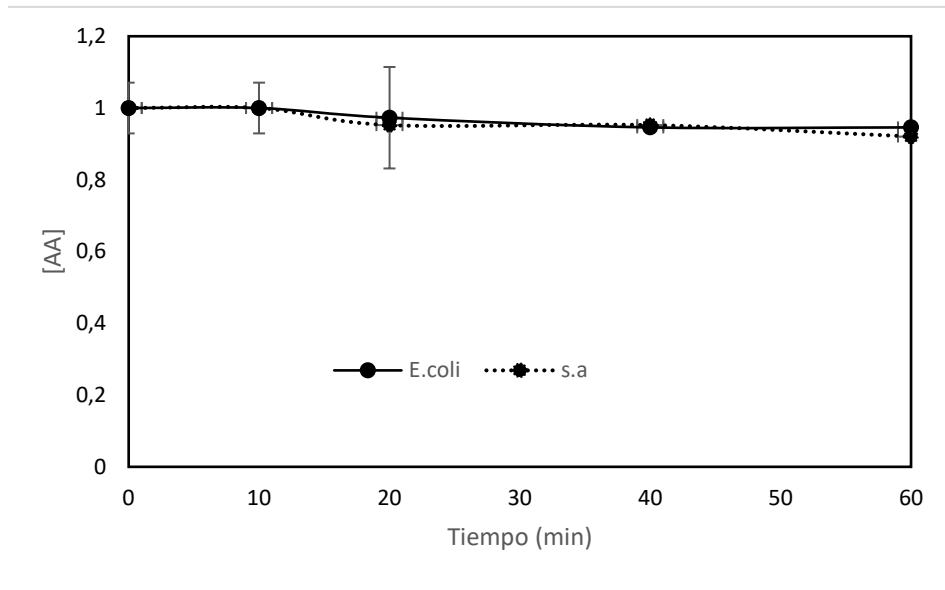
- OA BDD



Gráfica 1A



Gráfica 2A



Gráfica 3A

Tabla 1A

E.Coli		s.a.	
t (mins)	Media	t (mins)	Media
0	1	0	1
10	1	10	1
20	0,972	20	0,952
40	0,945	40	0,952
60	0,945	60	0,920

Gráfica 1A. Resultados de la degradación trabajando con Enrofloxacin + Agua Residual Doméstica (ARD) con OA BDD. Gráfica 2A. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Enrofloxacin + ARD con OA BDD. Gráfica 3A. Resultados de la AA con Enrofloxacin + ARD con OA BDD. Tabla 1A. Resultados numéricos de la AA con Enrofloxacin + ARD con OA BDD.

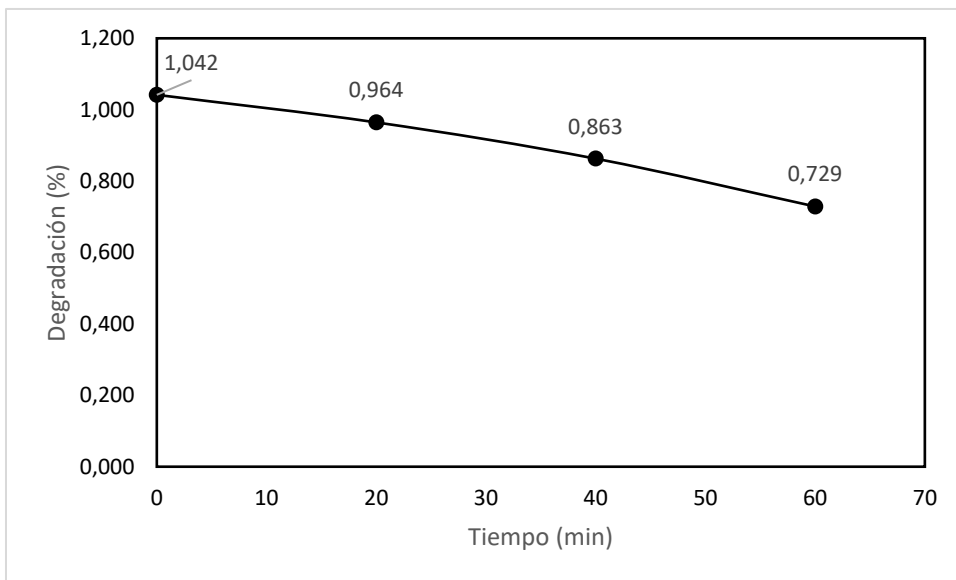
Tabla 2A. Resultados obtenidos de degradación de antibiótico con Enrofloxacin + ARD obtenidos con OA BDD

Tiempo (min)	EXP.1					
	A		B		?	S
0	16187	1	16106	1	1	57,2756493
10	15495	0,957249645	15387	0,9553583	0,9563039	76,3675324
20	15165	0,936862915	14778	0,9175463	0,9272046	273,650324

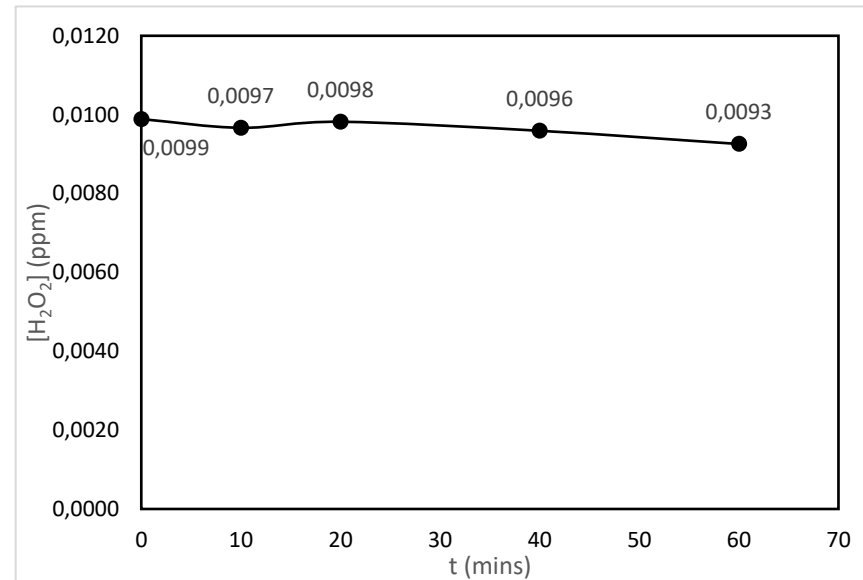
Tabla 3A. Resultados de formación de H₂O₂ con Enrofloxacin + ARD obtenidos con OA BDD

t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H2O2]a	[H2O2]b	\bar{x}	S
B	0,011	0,011	0,022	0,022	0,000	0,000	0,000167	0,000
0	0,606	0,605	1,212	1,21	0,009	0,009	0,009	0,000
10	0,613	0,632	1,226	1,264	0,009	0,010	0,009	0,000
20	0,637	0,635	1,274	1,27	0,010	0,010	0,010	0,000
40	0,633	0,631	1,266	1,262	0,010	0,010	0,010	0,000
60	0,652	0,643	1,304	1,286	0,010	0,010	0,010	0,000

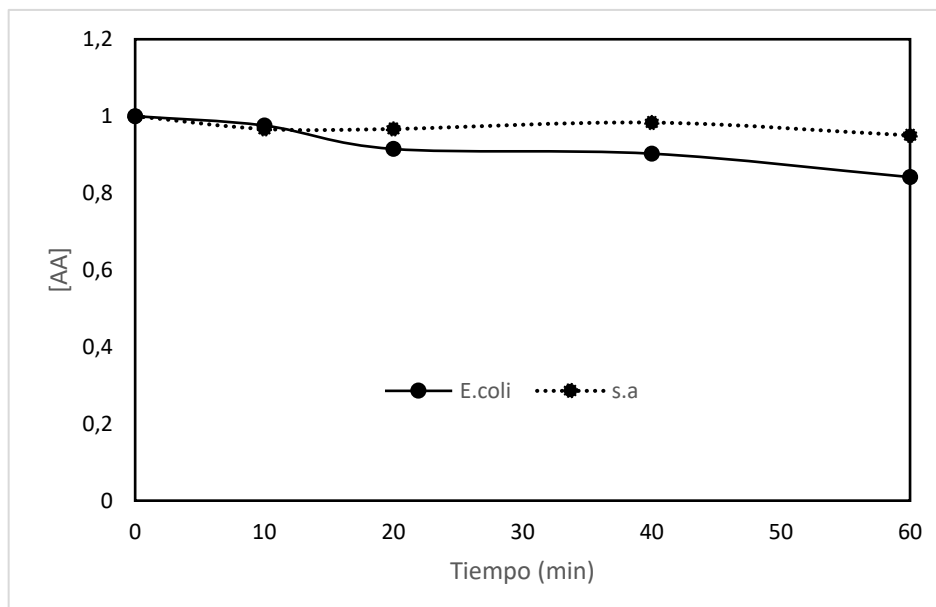
- OA BDD + EDG



Gráfica 1A



Gráfica 2B



Gráfica 3C

Tabla 1B

E.Coli		s.a.	
t (mins)	Media	t (mins)	Media
0	1,000	0	1,000
10	0,976	10	0,967
20	0,915	20	0,967
40	0,902	40	0,983
60	0,841	60	0,950

Gráfica 1B. Resultados de la degradación trabajando con Enrofloxacin + Agua Residual Doméstica (ARD) con OA BDD + EDG. Gráfica 2B. Resultados de la producción de H_2O_2 trabajando con Enrofloxacin + ARD con OA BDD + EDG. Gráfica 3B. Resultados de la AA hierro con Enrofloxacin + ARD con OA BDD + EDG. Tabla 1B. Resultados numéricos de la AA con Enrofloxacin + ARD con OA BDD + EDG.

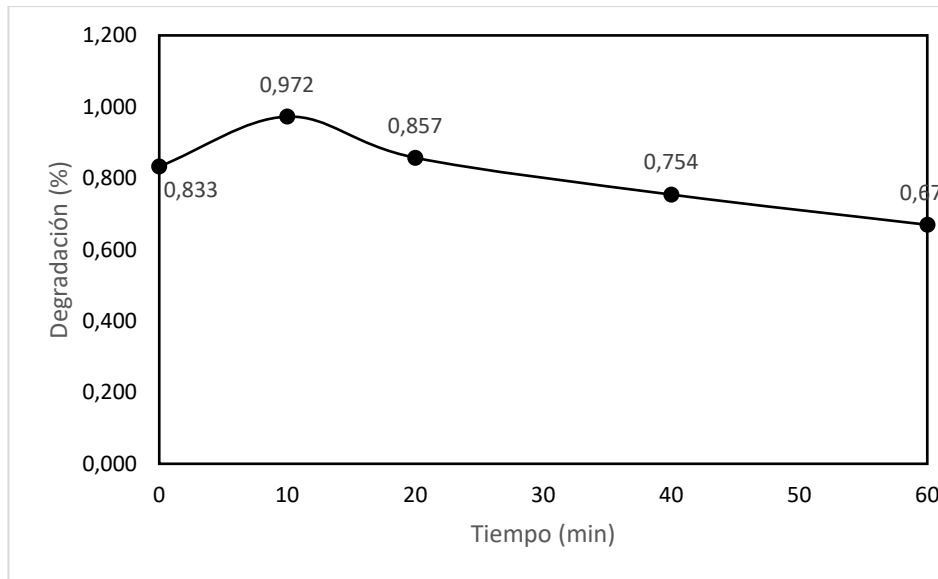
Tabla 2B. Resultados obtenidos de degradación de antibiótico con Enrofloxacin + ARD obtenidos con OA BDD + EDG

Tiempo (min)	EXP2					
	A		B		Q	S
0	16188	1	16273	1	1	60,1040764
20	14504	0,895972325	15572	0,95692251	0,9264474	755,190042
40	12282	0,758710156	14655	0,900571499	0,8296408	1677,96439
60	10501	0,648690388	12251	0,752842131	0,7007663	1237,43687

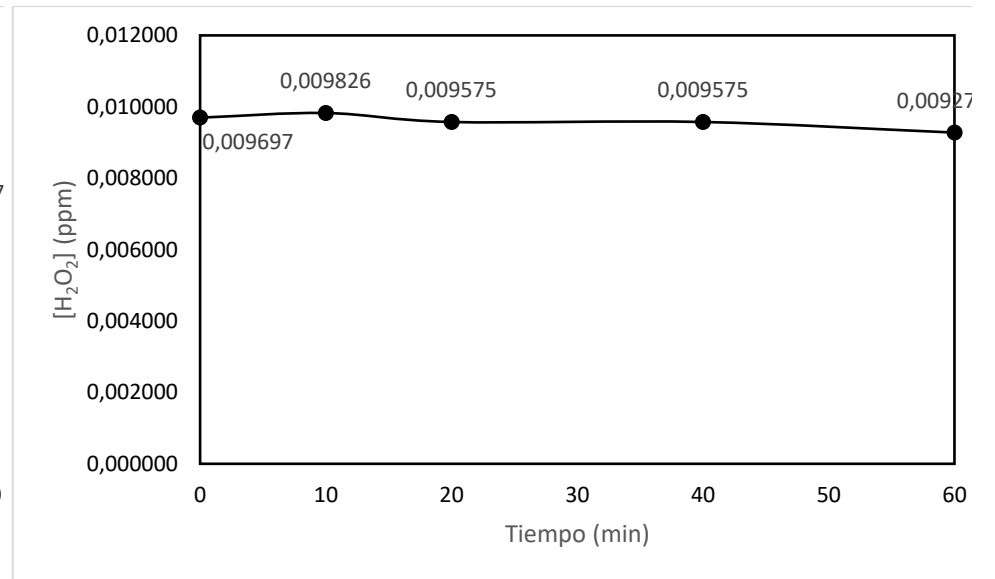
Tabla 3B. Resultados de formación de H₂O₂ con Enrofloxacin + ARD obtenidos con OA BDD + EDG

Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
0,011	0,011	0,022	0,022	0,00017	0,00017	0,0002	0,000
0,65	0,649	1,3	1,298	0,00989	0,00988	0,0099	0,000
0,633	0,637	1,266	1,274	0,00964	0,00970	0,0097	0,000
0,641	0,649	1,282	1,298	0,00976	0,00988	0,0098	0,000
0,638	0,622	1,276	1,244	0,00971	0,00947	0,0096	0,000
0,611	0,605	1,222	1,21	0,00930	0,00921	0,0093	0,000

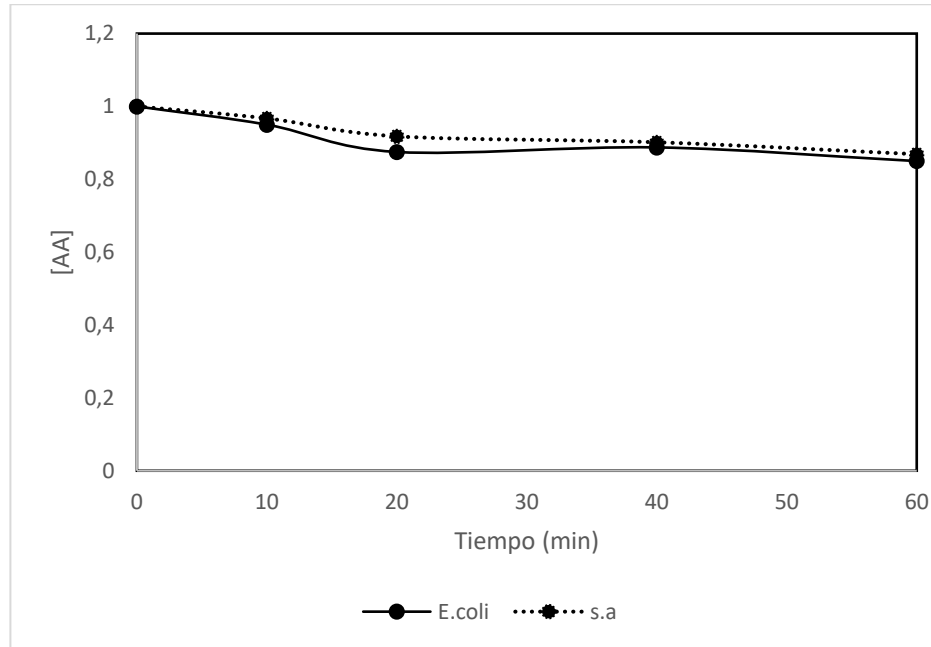
• EF



Gráfica 1C



Gráfica 2C



Gráfica 3C

Tabla 1C

E.Coli		s.a.	
t (mins)	Media	t (mins)	Media
0	1,000	0	1,000
10	0,950	10	0,967
20	0,875	20	0,918
40	0,888	40	0,902
60	0,850	60	0,869

Gráfica 1C. Resultados de la degradación trabajando con Enrofloxacin + Agua Residual Doméstica (ARD) con EF. Gráfica 2C. Resultados de la producción de H₂O₂ trabajando con Enrofloxacin + ARD con EF. Gráfica 3C. Resultados de la AA con Enrofloxacin + ARD con EF.

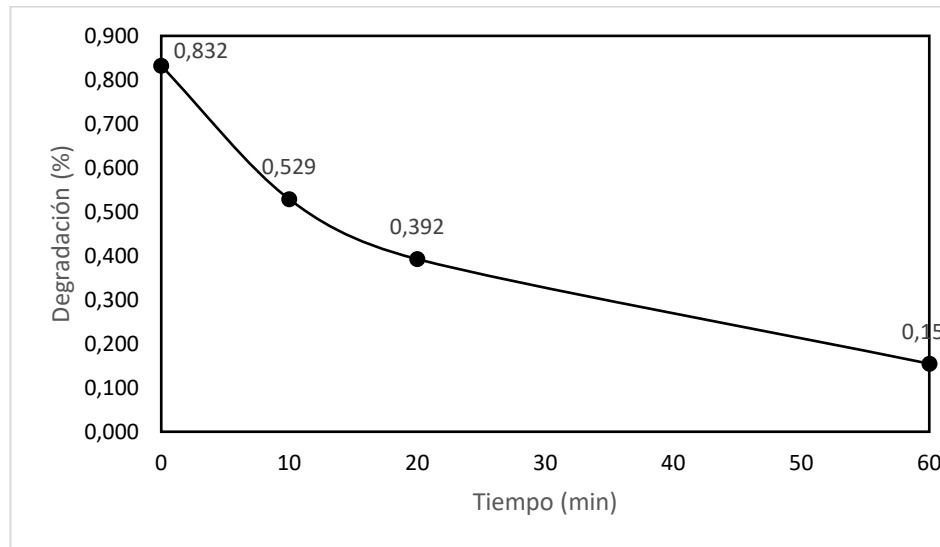
Tabla 2C. Resultados obtenidos de degradación de antibiótico con Enrofloxacin + ARD obtenidos con EF

	EXP3					
Tiempo (min)	A		B		?	S
0	12975	1	12975	1	1	0
10	15151	1,167707129	15151	1,167707129	1,1677071	0
20	13358	1,029518304	13358	1,029518304	1,0295183	0

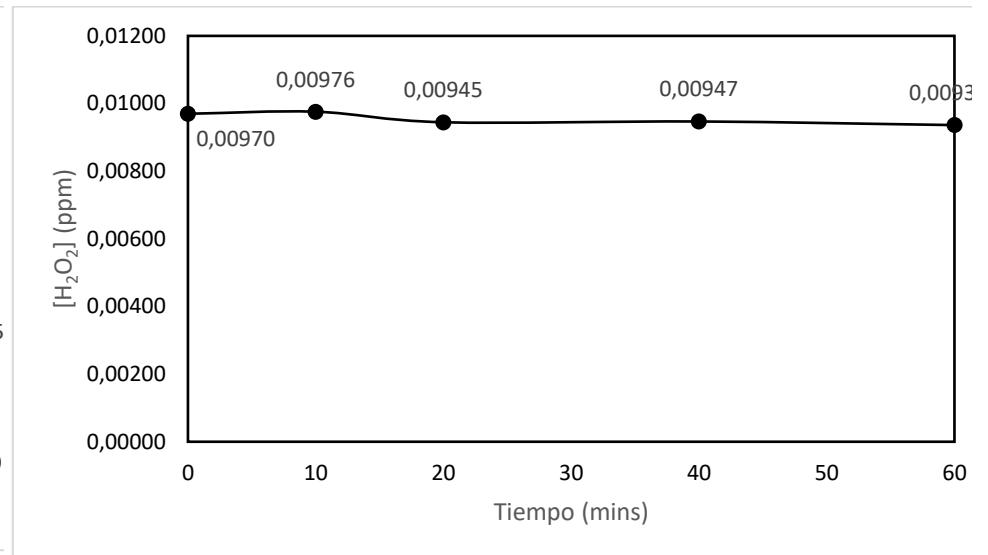
Tabla 3C. Resultados de formación de H₂O₂ con Enrofloxacin + ARD obtenidos con EF

t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00015	0,00015	0,000152	0,00000
0	0,637	0,637	1,274	1,274	0,00970	0,00970	0,009697	0,00000
10	0,655	0,636	1,31	1,272	0,00997	0,00968	0,009826	0,00020
20	0,631	0,627	1,262	1,254	0,00961	0,00954	0,009575	0,00004
40	0,624	0,634	1,248	1,268	0,00950	0,00965	0,009575	0,00011
60	0,609	0,61	1,218	1,22	0,00927	0,00929	0,009278	0,00001

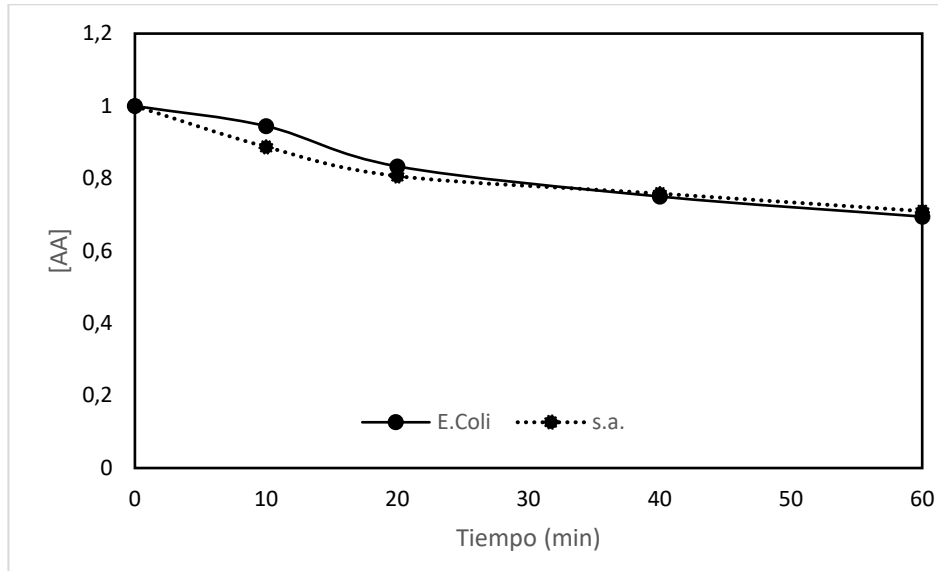
- EFF



Gráfica 1D



Gráfica 2D



Gráfica 3D

Tabla 1D

E.Coli		s.a.	
t (mins)	Media	t (mins)	Media
0	1,000	0	1,000
10	0,944	10	0,887
20	0,833	20	0,806
40	0,750	40	0,758
60	0,694	60	0,710

Gráfica 1D. Resultados de la degradación trabajando con Enrofloxacin + Agua Residual Doméstica (ARD) con EFF. Gráfica 2D. Resultados de la producción de H_2O_2 trabajando con Enrofloxacin + ARD con EFF. Gráfica 3D. Resultados de la AA con Enrofloxacin + ARD con EFF. Tabla 1D. Resultados numéricos de la AA con Enrofloxacin + ARD con EFF.

Tabla 3D. Resultados obtenidos de degradación de antibiótico con Enrofloxacin + ARD obtenidos con EFF

Tiempo (min)	EXP4				
	A		B		S
0	12964	1	12964	1	0
10	8239	0,635529158	8239	0,635529158	0,6355292
20	6115	0,471690836	6115	0,471690836	0,4716908

Tabla 4D. Resultados de formación de H₂O₂ con Enrofloxacin + ARD obtenidos con EFF

t(mins)	Abs A	Abs B	Abs a	Abs b	[H ₂ O ₂]a	[H ₂ O ₂]b	\bar{x}	S
B	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00015	0,00015	0,000152	0,00000
0	0,637	0,637	1,274	1,274	0,00970	0,00970	0,00970	0,00000
10	0,638	0,644	1,276	1,288	0,00971	0,00980	0,00976	0,00006
20	0,626	0,615	1,252	1,23	0,00953	0,00936	0,00945	0,00012
40	0,62	0,624	1,24	1,248	0,00944	0,00950	0,00947	0,00004
60	0,611	0,619	1,222	1,238	0,00930	0,00942	0,00936	0,00009