



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**DEGRADACIÓN DEL ANTIBIÓTICO
CEFALEXINA EN AGUAS MEDIANTE
OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.**

Autor

Lic Amiris Perea Cuesta

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería
química.

Medellín, Colombia

Año 2019



Degradación del antibiótico cefalexina en aguas mediante oxidación electroquímica.

Lic Amiris Perea cuesta

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:

Ingeniera química

Asesores:

Profesor Ricardo Enrique Palma Goyes, PhD.

Profesor Ricardo Antonio Torres Palma, PhD.

Línea de investigación: Tratamiento de aguas residuales con procesos de oxidación avanzada

Grupo de investigación en remediación ambiental y biocatálisis

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería química

Medellín, Colombia

Año 2019.

Agradecimientos

Primeramente, quiero darle gracias a Dios por todas sus innumerables bendiciones para lograr este título, segundo quiero agradecer a mis padres y familiares por tanto amor y esfuerzo puesto para apoyarme ante cada nuevo reto. A mis asesores, profesores y compañeros del grupo GIRAB doy gracias por las abirme las puertas a tanto conocimiento y oportunidades que me enriquecieron como profesional y como persona. Agradezco a los profesores que contribuyeron con su conocimiento en mi formación y agradezco a mis amigos y compañeros que me dieron palabras de aliento en cada prueba. Finalmente doy gracias a la Universidad de Antioquia por darme la oportunidad de formarme como una profesional que puede difundir conocimiento y generar cambios positivos en la comunidad.

Resumen

En esta investigación la degradación electroquímica del antibiótico cefalexina (CPX) en diferentes matrices (DW, MWW y orina) se llevó a cabo mediante ánodos DSA Ti / RuO₂-IrO₂. Variables operacionales como el tipo de electrolito soporte, pH y la densidad de corriente fueron estudiados. Se obtuvo una mayor degradación de CPX en presencia del electrolito NaCl mientras que en sales como Na₂SO₄ o Na₃PO₄ la degradación fue mínima. El efecto de la densidad de corriente aplicada mostró una tendencia lineal respecto a la velocidad de degradación de CPX (100% de degradación en 5min a 6mA cm⁻², 100% en 7.5min a 4mA cm⁻² y sólo 40% a 2mA cm⁻²). Sin embargo, los consumos energéticos incrementan con el aumento de este parámetro (0,088Kw h m⁻³ a 4mA cm⁻² y 0,105Kw h m⁻³ a 6mA cm⁻²). Se logró una mayor velocidad de eliminación de CPX utilizando un pH bajo por la rápida formación de Cl₂. Se determinó la inocuidad de algunos productos de degradación, evaluando parámetros analíticos como demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO₅), cromatografía líquida de alta resolución acoplada a masas (HPLC-MS) y actividad antibiótica (AA). Los resultados mostraron la rápida formación de los intermediarios CPX- (S) -sulfóxido y CPX- (R) -sulfóxido a los 5 min, generados debido al ataque de especies de cloruro activo en el tioéter de la CPX. El análisis de la DBO₅ y la AA demostraron la capacidad de las especies de Cl₂-activo electrogenerado para transformar estos intermediarios en compuestos biodegradables. Los análisis efectuados en las diferentes matrices mostraron una mayor velocidad de degradación en agua desionizada (22.5μmol L⁻¹m⁻¹) que en agua residual municipal (3.96μmol L⁻¹m⁻¹) y orina (0.576μmol L⁻¹m⁻¹), esto fue debido a la materia orgánica presente o a los iones como el nitrógeno generado por la oxidación parcial de urea, que bloquearon los sitios activos para la oxidación de cloruro, en la superficie del electrodo. Según los resultados anteriores la degradación electroquímica se puede utilizar como una estrategia para la eliminación de otros compuestos similares, contenidos en matrices de agua reales como la orina y agua residual municipal.

Tabla de Contenidos

1. Introducción	¡Error! Marcador no definido.
2. Objetivos	2
2.1 Obetivo general.....	2
2.2 Objetivos específicos	2
3. Marco tórico.....	4
4. Metodología	4
4.1 Reactivos.....	4
4.2 Reactor y variables del proceso	5
4.2.1 Compuesto de estudio	5
4.2.2 Sistema de reacción.....	5
4.2.3 Efecto del electrolito soporte, pH y densidad de corriente	6
4.2.4 Efecto matriz.....	7
4.3 Análisis efectuados	8
4.3.1 Formación de especies oxidantes y UV-Vis.....	8
4.3.2 Demanda biológica de oxígeno (DBO)	8
4.3.3 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	9
4.3.4 Actividad antimicobiana (AA).....	9
4.3.5 Carbono orgánico total (COT).....	9
5. Resultados y discussion.	10
5.1 Efecto del electrolito soporte.....	10
5.1.2 Análisis de COT, DBO ₅ , HPLC y AA	14
5.2 Efecto del pH.....	19
5.3 Efecto de la densidad de corriente	¡Error! Marcador no definido.2
5.4 Efecto matriz	¡Error! Marcador no definido.4
6. Conclusiones.	27
7. Referencias.....	28
8. Anexos	30

Lista de tablas

Tabla 1. Condiciones de parámetros operacionales evaluados. 7

Tabla 2. Composición química de las matrices en mg L⁻¹. 8



Lista de figuras

Figura 1. Estructura química de la cefalexina	5
Figura 2. Reactor electroquímico utilizado para la degradación de la CPX.	6
Figura 3a y 3b. Esquemas generales de la oxidación directa e indirecta.	10
Figura 4. Efecto de electrolito soporte para CPX.....	12
Figura 5. Vía de degradación de la CPX.....	13
Figura 6. Formación de especies de cloruro activo, a diferentes densidades de corriente.. 1;Error! Marcador no definido.	
Figura 7. Remoción del carbono orgánico total (COT).....	15
Figura 8. Degradación de la CPX e intermediarios.	16
Figura 9. Vía de degradación propuesta para CPX.	17
Figura 10. Demanda biológica de oxígeno (DBO ₅).....	19
Figura 11. Efecto de pH para CFX	20
Figura 12. Cromatografía líquida de alta resolución	21
Figura 13. Voltametría cíclica para CPX.....	22
Figura 14. Degradación de la CFX a diferentes condiciones de corriente.....	23
Figura 15. Composición de CFX en función de la carga..... 2;Error! Marcador no definido.	
Figura 16. Degradación de la de CPX utilizando diferentes matrices	25
Figura 17. Actividad antimicrobiana de la CPX utilizando diferentes matrices	26
Figura 18. Anexo: Ionización por electroespray espectrometría de masas (MS-ESI+),.....	
Figura 19. Anexo: Espectro UV-Vis de CPX y subproductos	

1. Introducción

La presencia de antibióticos en las aguas residuales municipales representa una gran amenaza para la salud pública, debido a la proliferación de bacterias resistentes. Un ejemplo de estos compuestos la cefalexina (CPX), que pertenece a la familia de las cefalosporinas, es el segundo grupo de antibióticos más consumidos en todo el mundo y se caracteriza por un anillo de β -lactama dentro de sus estructuras y alta solubilidad en agua, (Homem Vera, Santos Lúcia, 2011)(Watkinson et al., 2009). Este compuesto farmacéutico se usa ampliamente para tratar enfermedades infecciosas causadas por bacterias en la piel, la garganta, las amígdalas y el tracto urinario y tiene una tasa de biotransformación de solo el 10%, excretando el 90% restante a través de la orina(Mirzaei et al., 2008) (Kümmerer klaus., 2009). En consecuencia, su presencia se está convirtiendo en un riesgo humano grave en ambientes acuáticos, ya que se asocia principalmente con la proliferación de organismos resistentes a los antibióticos y puede generar efectos tóxicos incluso en concentraciones bajas (Kümmerer Klaus, b, 2009).

Estos efectos son más graves si se considera que ninguna organización internacional de salud (es decir, la OMS) ha establecido un límite máximo de residuos para este compuesto, por lo que su uso no está regulado. Debido a su estructura química y naturaleza antimicrobiana, los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales (físico, químico y biológico) son ineficientes para eliminar este compuesto; por lo tanto, la CPX, como antibióticos en general, se considera un contaminante emergente pseudo-persistente.

En los últimos años la oxidación electroquímica indirecta mediante especies de cloro activo (Cl_2/Cl^- $E= 1.36$ V vs SHE, HClO/Cl^- $E= 1.49$ V vs SHE y ClO^-/Cl^- $E= 0.89$ V vs SHE) ha emergido como alternativa de degradación de contaminantes orgánicos; debido a la presencia de iones de cloruro como precursores mediante la aplicación de una corriente eléctrica en múltiples efluentes y aguas residuales, donde estén presentes (Deborde M., von Gunten U., 2008. La actividad de las especies Cl_2 -activo ocurre a potenciales menos positivos, lo que hace que disminuya el consumo de energía y conlleva a que sea más selectivo para contaminantes contenidos en aguas con materia orgánica natural (Palma et al., 2013) (Palma et al., 2015). Es bien conocida que las especies Cl_2 -activo se generan eficientemente a través de la oxidación de cloruro usando ánodos dimensionalmente estables (DSA) a base de óxidos catalizadores RuO_2 y IrO_2 . Estos materiales anódicos se caracterizan por una gran área superficial, alta actividad catalítica, alta estabilidad a la corrosión anódica, resistencia eléctrica y bajo consumo de energía (Deborde M., von Gunten U., 2008)(Palma et al., 2013). En el presente trabajo se propone la tecnología electroquímica como alternativa para el estudio de la eliminación del antibiótico Cefalexina (CPX, 30 mg/L) y su actividad antibiótica asociada mediante cloro activo electrogenerado por un ánodo DSA de $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ en agua destilada y matrices sintéticas de orina y agua residual municipal, en las cuales es común encontrar este tipo de medicamentos.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia en la degradación del antibiótico cefalexina (CPX), mediante oxidación electroquímica, con el ánodo Ti/RuO_2-IrO_2 , utilizando especies de cloro activo (Cl_2 -activo).

2.2 Objetivos específicos

2.2.1 Determinar la formación de especies de cloro activo función del electrolito soporte NaCl.

2.2.2 Analizar sistemáticamente parámetros operacionales del sistema electroquímico en la degradación de la CPX (densidad de corriente y pH).

Determinar los productos de la degradación mediante parámetros analíticos como DBO₅, HPLC y actividad antibiótica.

2.2.3 Evaluar el efecto que tiene la matriz, en tres medios diferentes (agua destilada, agua municipal y orina) durante la degradación electroquímica del CPX.

3 Marco Teórico

Problemática de los antibióticos en el agua

Con el aumento de la sociedad de consumo, para satisfacer el mercado global, toneladas de sustancias químicas son vertidas a las corrientes de agua (Torey, 2014). Dentro de éstas los antibióticos, son sustancias recalcitrantes que alcanzan una oxidación parcial o ninguna modificación por métodos convencionales, lo cual impide el cumplimiento de las normas ambientales ya establecidas (Janssen L.J.J, Koene L., 2002).

La organización mundial de la salud (OMS) ha establecido que con los antibióticos existe hoy una de las mayores amenazas para la salud mundial, la seguridad alimentaria y el desarrollo humano, ya que hay una creciente resistencia a los antibióticos que hace que estos medicamentos sean ineficaces para el objetivo que fueron diseñados (Organización Mundial de la Salud, 2017) (Salud, 2018). Estudios revelan que especialmente en América del Sur y América del Norte la resistencia a los antibióticos ha aumentado en las cefalosporinas y las

fluoroquinolonas (O. Salud, 2014). En Colombia la cefalexina tiene un consumo importante (Castro Jobany, 2016). En algunas zonas del país ocupa el tercer lugar con un 95% en ventas entre los antibióticos más consumidos (Peña Viviana, 2015).

Alternativas de tratamiento

Como se mencionó anteriormente, métodos convencionales para eliminar contaminantes orgánicos se han utilizado. Métodos físicos tales como filtración, sedimentación, coagulación y floculación sólo transfieren el contaminante de una fase a otra (líquida a sólida), requiriendo más costos en tratamientos adicionales. También los métodos químicos (como H_2O_2 , Ozono y oxidación vía húmeda), así como métodos biológicos (donde se usan microorganismos) se han utilizado, pero debido a la naturaleza antimicrobiana y estructura de antibióticos como la cefalexina, no se puede realizar una oxidación completa del contaminante. Por este motivo es necesario la búsqueda de nuevas alternativas de tratamiento más eficientes, económicos y sostenibles (Panorel et al., 2012) (Janssen L.J.J, Koene L., 2002).

Investigaciones recientes, muestran que la oxidación electroquímica indirecta, ha ganado gran interés en el mundo científico, debido a su efectividad en la degradación de contaminantes orgánicos no biodegradables, en medios con presencia de iones cloruro. Mediante estos sistemas se electro-generan especies oxidantes (Cl_2 -activo) de la materia orgánica utilizando ánodos de dimensión estable (DSA). Estas especies tienen potenciales de reducción bastante altos ($\text{Cl}_2/\text{Cl}^- E^0=1.36\text{V}$, $\text{HClO}/\text{Cl}^- E^0=1.49\text{V}$ y $\text{ClO}/\text{Cl} E^0=0.89\text{V}$), que degradan los contaminantes presentes en las aguas residuales (Palma et al., 2013) (Palma et al., 2013).

En el caso de la oxidación electroquímica con Cl_2 activo, el material del ánodo juega un papel muy importante, ya que éste afecta directamente la eficiencia y selectividad de la degradación (Palma et al., 2013) (Lubomira Rumlova, 2012). Los ánodos DSA son mezclas de óxidos metálicos (IrO_2 , RuO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5). Presentan la ventaja de un menor costo, poca corrosión, bajo consumo de energía y son muy buenos electro-catalizadores de especies inorgánicas, ya que tienen una alta actividad catalítica hacia la oxidación del agua (Palma et al., 2013).

El ánodo $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ posee frente a otros DSAs la ventaja sinérgica de combinar propiedades de sus componentes óxidos; por un lado presenta una alta actividad catalítica hacia la evolución de O_2 y resistencia a la corrosión por parte del RuO_2 , y por otro lado presenta una superior actividad hacia la producción de especies de Cl_2 activo por parte del IrO_2 (Palma et al., 2013)(Ruiyong Chen et al., 2013).

Estudios han mostrado además la oxidación indirecta de antibióticos β -lactámicos con especies electro-generadas de cloruro activo (Serna Efraim et al., 2017) (Serna Efraim et al., 2016). Esta tecnología puede aplicarse como etapa final en un tratamiento de aguas residuales como lo ha comprobado (Jojoa Dayana et al., 2017), razón por la cual esta tecnología presenta las ventajas de una facilidad de automatización, control, versatilidad y compatibilidad con el ambiente, entre otros (Serna Efraim et al., 2016) (Jüttnera K., Gallab U. 2000).

4 Metodología

4.1 Reactivos

Los reactivos que se utilizaron para llevar a cabo los procedimientos experimentales fueron de grado comercial y analítico. Se utilizaron algunos con concentraciones que simulaban aguas residuales municipales y otros como soluciones de ácidos y bases para ajustar el pH. Además, para los análisis cromatográficos se utilizaron solventes con alta pureza.

Los siguientes reactivos fueron utilizados como se recibieron de fábrica: Cloruro de sodio (NaCl, Merck), dihidrógenofosfato de potasio (KH_2PO_4 , Merck), fosfato monoácido de potasio (K_2HPO_4 , Merck), acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, Merck), sulfato de sodio (Na_2SO_4 , Merck), yoduro de potasio (KI, Merck), hidróxido de sodio (NaOH, Merck), sulfato de magnesio (MgSO_4 , Merck), cloruro de potasio (KCl, Merck), cloruro de magnesio (MgCl_2 , Merck), heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{MO}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fue obtenido de Pro análisis, acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, Merck). La cefalexina fue proporcionada por el laboratorio syntopharma de Bogotá. La matriz de orina sintética fue preparada de acuerdo a (Udert KM, Larsen TA 2003). La matriz del agua residual municipal fue preparada de acuerdo a “Standard Practice for the preparation of substitute Waste water” (ASTM D5905, 2018).

4.2 Reactor y variables del proceso

4.2.1 Compuesto de estudio

El contaminante que se utilizó, como modelo para esta degradación fue la cefalexina ($C_{16}H_{17}N_3O_4S$). Para los ensayos de degradación se utilizaron soluciones de $86\mu\text{mol L}^{-1}$. La estructura química de este compuesto se muestra en la figura 1.

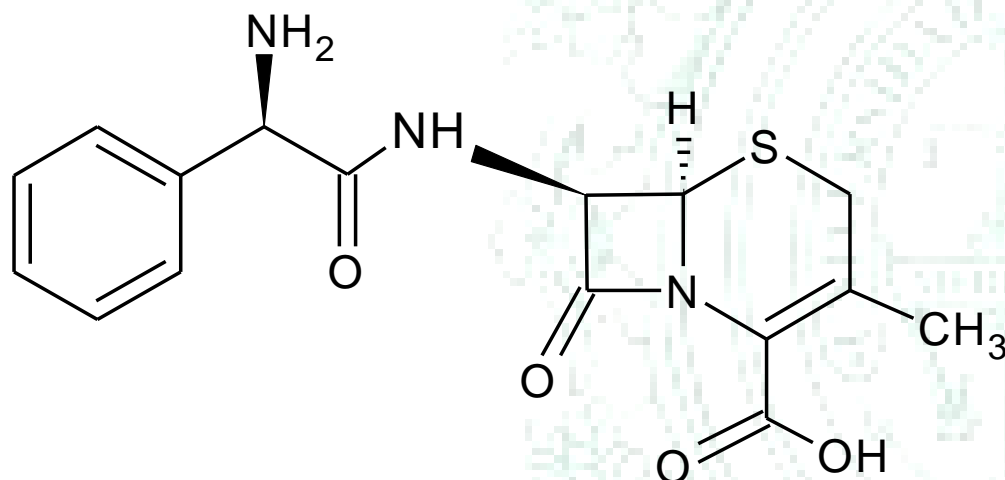


Figura 1. Estructura química de la cefalexina

4.2.2 Sistema de reacción

En la oxidación electroquímica, se realizaron experimentos en una celda electroquímica cilíndrica de pyrex con un volumen de 130mL usando tres electrodos: Ti/RuO_2-IrO_2 (DSA) de 3cm^2 como ánodo, una espiral de circonio de 10cm como cátodo y $Ag/AgCl$ de 10 cm como electrodo de referencia. Se usó agitación magnética de 150 rpm para mantener el

sistema homogéneo proporcionando un buen transporte de masa, en la figura 2 se muestra el diagrama del reactor electroquímico utilizado.

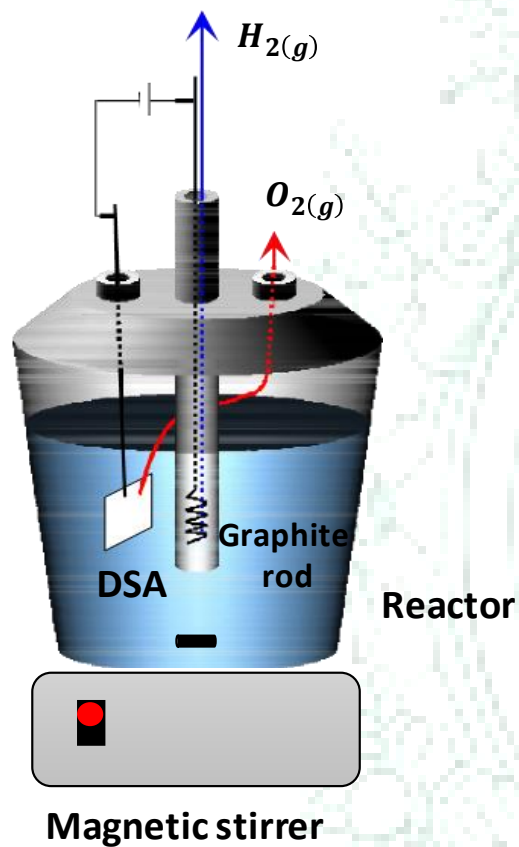


Figura 2. Reactor electroquímico utilizado para la degradación de la CPX

4.2.3 Evaluación sistemática del electrolito soporte, la densidad de corriente y el pH

Se evaluaron propiedades como el electrolito soporte, el pH y la densidad de corriente. Para evaluar el efecto de la densidad de corriente se utilizaron

valores de 2, 4, y 6mA. Se estudio el efecto del pH inicial de la solución a tratar(a 2, 6 y 9) mediante ajustes de pH ácido y básico y el pH natural de la solución con H₂SO₄ y NaOH respectivamente y el efecto del electrolito soporte se evaluó utilizando las sales NaCl, Na₂SO₄ y Na₃PO₄ a una concentración en agua destilada de 0.05mol L⁻¹ para cada electrolito.

En la tabla 1 se muestran las condiciones utilizadas:

Tabla 1 condiciones de parámetros operacionales evaluados

Medida/condiciones	CPX 86μmol L ⁻¹ y 0.05 mol L ⁻¹ de electrolito		
pH	2	6	9
Densidad de corriente (mA cm ⁻²)	2	4	6
Electrolito soporte/ molL ⁻¹	0.05 NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄

Los valores de densidad de corriente fueron escogidos en la región anódica de la voltamperometría cíclica realizada en presencia de la CPX (ver figura 13).

4.2.4 Efecto matriz

Se evaluó la degradación electroquímica en diferentes matrices donde generalmente se encuentran este tipo de antibiótico, con la finalidad de evaluar la degradación en medios naturales. Una de agua residual municipal y otra de orina fueron estudiadas. Estas fueron preparadas con base a la norma ASTM D5905 (ASTM D5905, 2018). En la tabla 2 se describen las composiciones de las matrices utilizadas.

Tabla 2. Composición química de las matrices en mg L⁻¹

Orina fresca (pH 6)		Agua municipal (pH 8)		Agua destilada (pH 6)	
Cl	6524	Cl	18	Cl⁻	2900
Urea	16000	Peptona	160		
Acetato de Sodio	10250	Extracto de carne	110		
Na₂SO₄	2300	Urea	30		
NaH₂PO₄	2900	K₂HPO₄	28		
NaOH	120	MgSO₄.7H₂O	4		

4.3 Análisis efectuados

4.3.1 Formación de especies oxidantes y UV-Vis

La cantidad de oxidantes, así como las especies de cloro activo generadas, fueron determinadas por el método yodométrico reportado por (Palma Ricardo et al., 2016a)(Palma Ricardo et al. 2016b), mediante espectrofotometría UV-Vis. Para este análisis alícuotas de 600µL de la solución de interés fueron adicionadas a una celda de cuarzo que contenía yoduro de potasio (KI) 0.1M y heptamolibdato de amonio 0.01M, esta solución fue posteriormente mezclada por agitación. La absorbancia fue medida a 350nm, 5 minutos luego de la reacción.

4.3.2 Demanda biológica de oxígeno (DBO)

El análisis de la demanda biológica de oxígeno, de las soluciones finales tratadas se realizaron acorde a la norma ASTM WK23808. En este análisis se utilizaron botellas de incubación de vidrio, utilizando un sistema respirométrico Velp termostatzado a 20°C, a un pH de 6.5 a 7.5, esta incubación se realizó durante cinco días.

4.3.3 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

El seguimiento de la evolución de los intermediarios de la degradación se realizó utilizando análisis cromatográfico de alta resolución (HPLC), con un UHPLC Dionex Thermo scientific ultimate 3000 equipado con una columna de LiChrospher RP-18(5 μ m). Se utilizó un volumen de inyección de 25 μ L, usando como fase móvil una mezcla de acetonitrilo/ácido fórmico 80:20 (V/V) con pH=3, a una velocidad de flujo de 0.5mL min⁻¹. La identificación de estos intermediarios se realizó con un HPLC Agilent 1200 series acoplado a un espectrómetro de masas Agilent LC/MSD VL SQ, operado en modo ion positivo, utilizando una columna y la fase móvil a las condiciones anteriormente descritas para el análisis cuantitativo de antibióticos.

4.3.4 Actividad antimicrobiana (AA)

El análisis de la actividad antibiótica fue efectuado con base en el método del halo de inhibición (Palma Ricardo et al., 2016a)(Palma Ricardo et al. 2016b). Para este análisis se utilizó como microorganismo de prueba *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Este consistió en adicionar 10 μ l de muestra con el antibiótico después de ser tratada dentro de caja Petri que contenía una película con 5mL de agar de dextrosa y 10mL de agar nutricional (con densidad óptica de 0,6 a 580nm). Estas cajas Petri fueron luego incubadas por 24 horas a 37°C en un incubador Memmert(schwacht), luego de este tiempo se midió el halo del crecimiento bacterial utilizando un pie de rey.

4.3.5 Carbono orgánico total (COT)

En el seguimiento al proceso de degradación se midió el carbono orgánico total (COT). Para determinarlo se inyectó una porción de muestra de CPX en una cámara de reacción de alta temperatura, empacada con catalizador oxidante.

5 Resultados y discusión

5.1 Efecto del electrolito soporte

Para entender la función que cumplen los iones cloruro como electrolito soporte se debe ahondar un poco, en el proceso de oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos en un medio acuoso. En cualquier proceso electroquímico un voltaje es aplicado entre el ánodo y el cátodo de la celda electroquímica, donde ocurren la oxidación y reducción respectivamente de especies orgánicas e inorgánicas. El voltaje aplicado está relacionado con el potencial o densidad de corriente de diferentes maneras, una de estas es el control de la velocidad de transferencia de electrones electroquímicamente a las especies activas, a través de la interface que existe entre la superficie del electrodo y el electrolito, cuando no existen limitaciones en disponibilidad de estas especies activas en la superficie del electrodo (Panizza et al., 2009).

En la siguiente figura se muestran los esquemas de la oxidación directa e indirecta de contaminantes orgánicos.

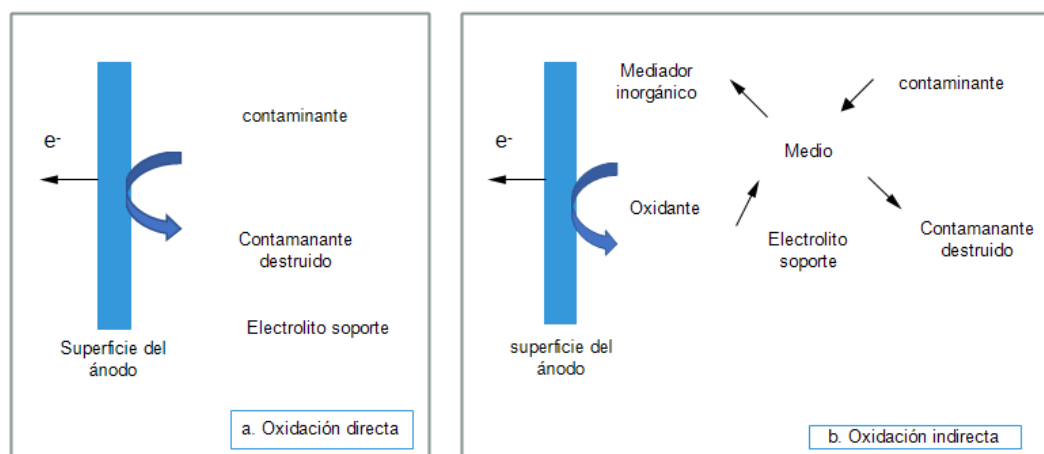


Figura 3a y 3b. Esquemas generales de la oxidación directa e indirecta de contaminantes orgánicos (Panizza et al., 2009)

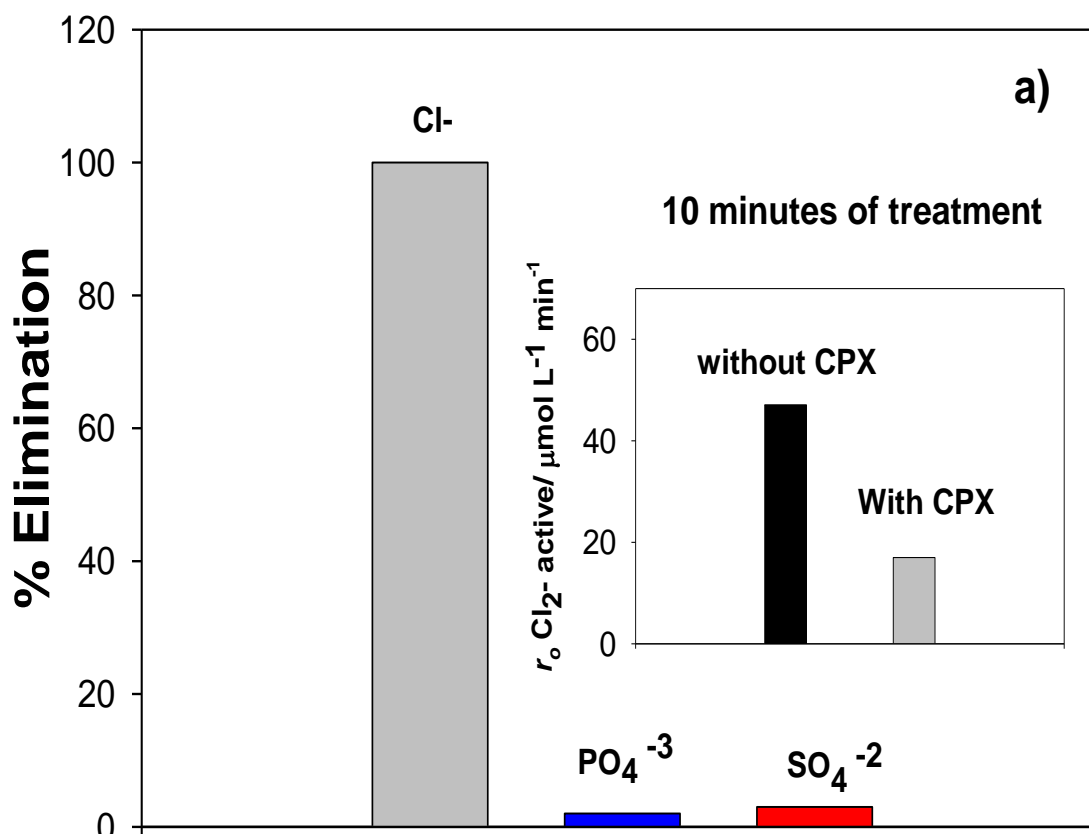
La figura 3a muestra que las reacciones la transferencia de oxígeno a los compuestos orgánicas se pueden dar por electrólisis directa a través de especies oxidantes que son absorbidos en la superficie del electrodo que luego degradan los contaminantes. También en la figura 3b se observa que se puede dar en el seno de la solución con la mediación de especies de oxidantes electrogeneradas anódicamente.

El electrolito soporte tiene la función de crear un medio conductor para el sistema y obtener bajos potenciales a una densidad de corriente utilizada.

Reportes han mostrado que ciertos electrolitos tienen una gran influencia en el mecanismo de oxidación de la materia orgánica.

Estudios demuestran además que el uso de ánodos activos tipo DSA promueve la formación de especies oxidantes a partir de los iones cloruro como resultado de la electro-catálisis en la superficie del ánodo. Se sabe también que el Cl_2 , el HOCl y el OCl^- son especies que pueden oxidar la materia orgánica, y a un pH natural el HOCl es la especie que más predomina (Chen et al., 2013).

Para evaluar el efecto del electrolito soporte y determinar además un posible camino para la degradación de la CPX en presencia de NaCl , se determinó la formación de oxidantes en presencia y en ausencia de la CPX utilizando NaCl y otras sales (Na_2SO_4



y Na_3PO_4) presentes normalmente en las aguas residuales. La figura 4 muestra los resultados obtenidos.

Figura 4. Efecto de electrolito soporte para CPX $86\mu\text{mol L}^{-1}$ con $\text{NaCl } 0.05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ y $\text{Na}_3\text{PO}_4 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ con el ánodo $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ por 10 min a 6mA. Figura insertada a. ensayo de degradación de formación de oxidantes en ausencia y en presencia de CPX

De la figura 4 se observa una gran diferencia entre las sales utilizadas, ya que la degradación que se presenta con el NaCl es mucho mayor, y luego de 5min 100% de la CPX fue eliminada, mientras que al utilizar Na_2SO_4 y Na_3PO_4 sólo el 2% y 5% de la CPX fue eliminado respectivamente.

Se observa además en la figura 4a insertada, que la velocidad inicial de formación de especies de Cl_2 -activo fue más baja en presencia que en ausencia de la CPX en la solución, mostrando valores aproximados 22 ± 0.1 y $48 \mu\text{mol min}^{-1} \pm 0.1$ respectivamente. Esto muestra que los oxidantes que se formaron se consumieron para degradar la CPX presente, lo cual conlleva a que el principal camino de la degradación fue de manera indirecta, por medio de las especies de cloruro activo como se muestra en la figura 5.

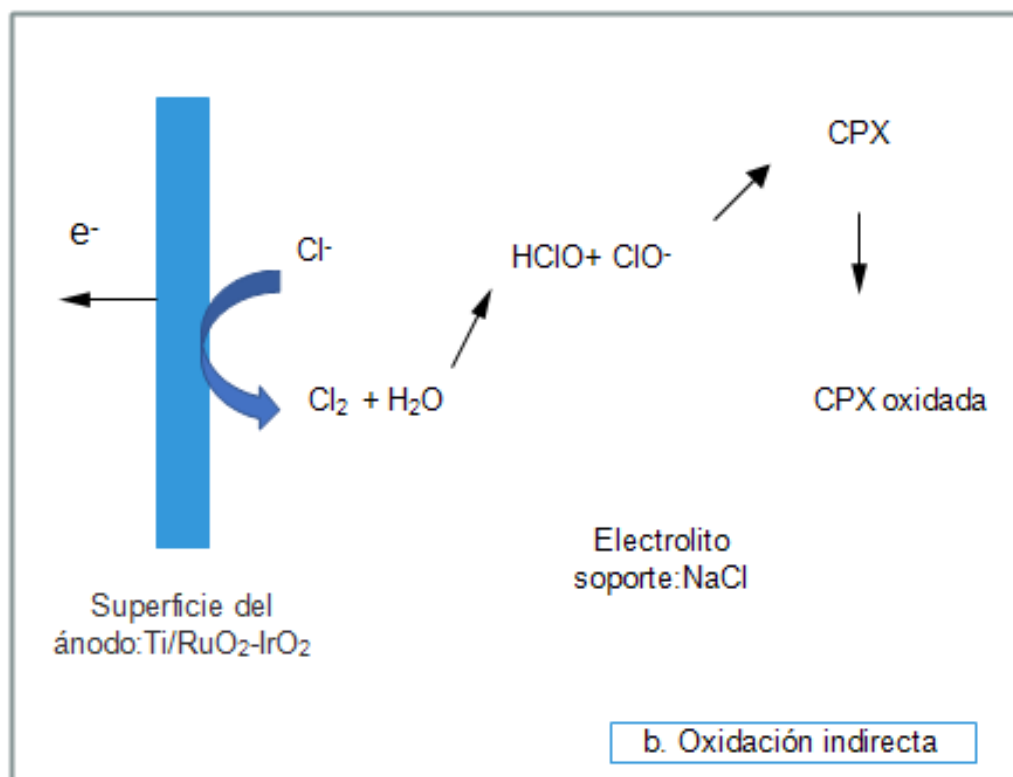


Figura 5. Vía de degradación de la CPX

La figura 5 muestra que la electroformación del Cl₂-activo se presenta debido a la oxidación de cloruro en la superficie del electrodo, el cual después pasa a ser HClO y ClO⁻. Y para corroborar lo anterior se realizó un ensayo con NaCl 0.05 mol L⁻¹, en presencia y en ausencia de CPX. la figura 6 muestra los resultados.

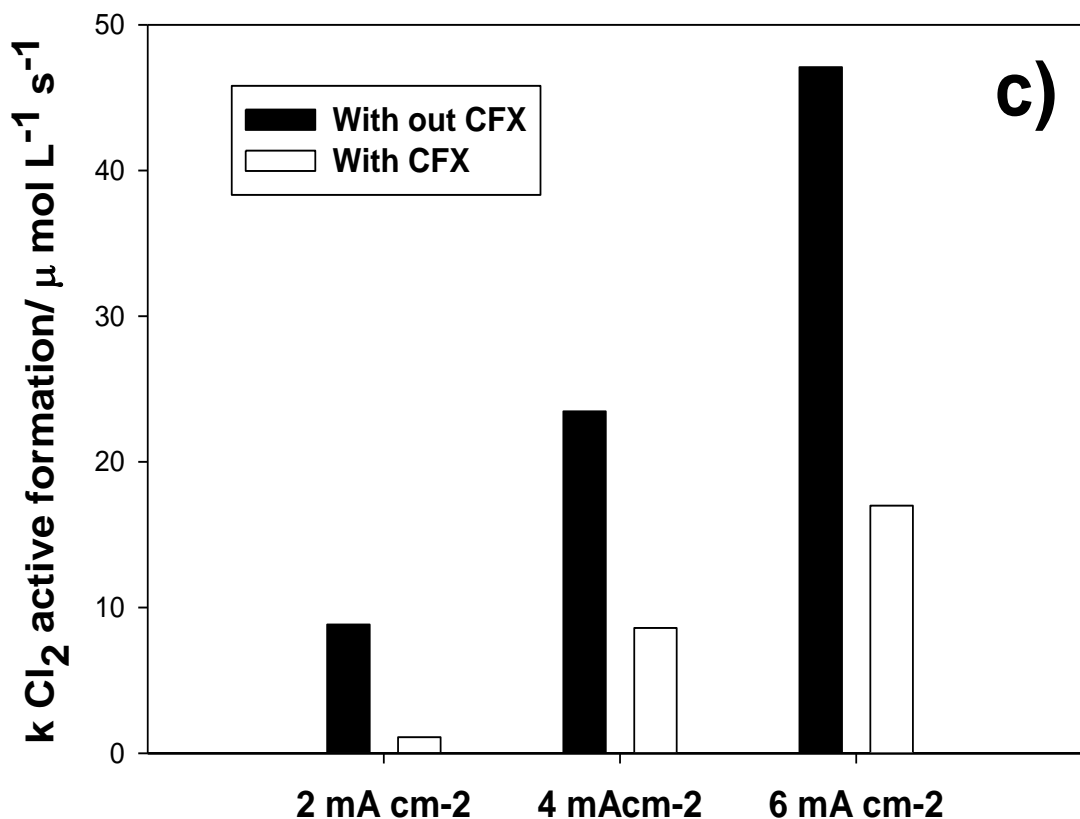


Figura 6. Formación de especies de cloruro activo, a diferentes densidades de corriente en presencia y ausencia de CPX de 30ppm a un pH 6

La figura 6 muestra una alta acumulación de oxidantes en ausencia del contaminante CPX para diferentes densidades de corriente, mientras que en presencia de este la formación de oxidantes disminuyó considerablemente. Estos resultados muestran que los oxidantes electrogenerados están siendo utilizados para oxidar la CPX, esto, vía HClO y ClO⁻ electro-generados. Estos resultados sugieren como se mencionó anteriormente que la presencia de iones cloruro, conllevan a la generación de especies de cloro electro-generadas que degradan el contaminante.

5.1.2 Análisis de COT, DBO₅, HPLC y actividad antimicrobiana.

Aunque se ha observado una alta efectividad del sistema para degradar la CPX, se conoce que la degradación electroquímica puede llevar a la formación de subproductos tóxicos, por esta razón se analizó el grado de mineralización de la materia orgánica a CO_2 a través del carbono orgánico total (COT) ya que valores de COT cercanos a cero garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes o intermediarios más tóxicos que los iniciales.

La figura 7 muestra que luego de 4 horas de tratamiento sólo 16% del TOC inicial fue eliminado.

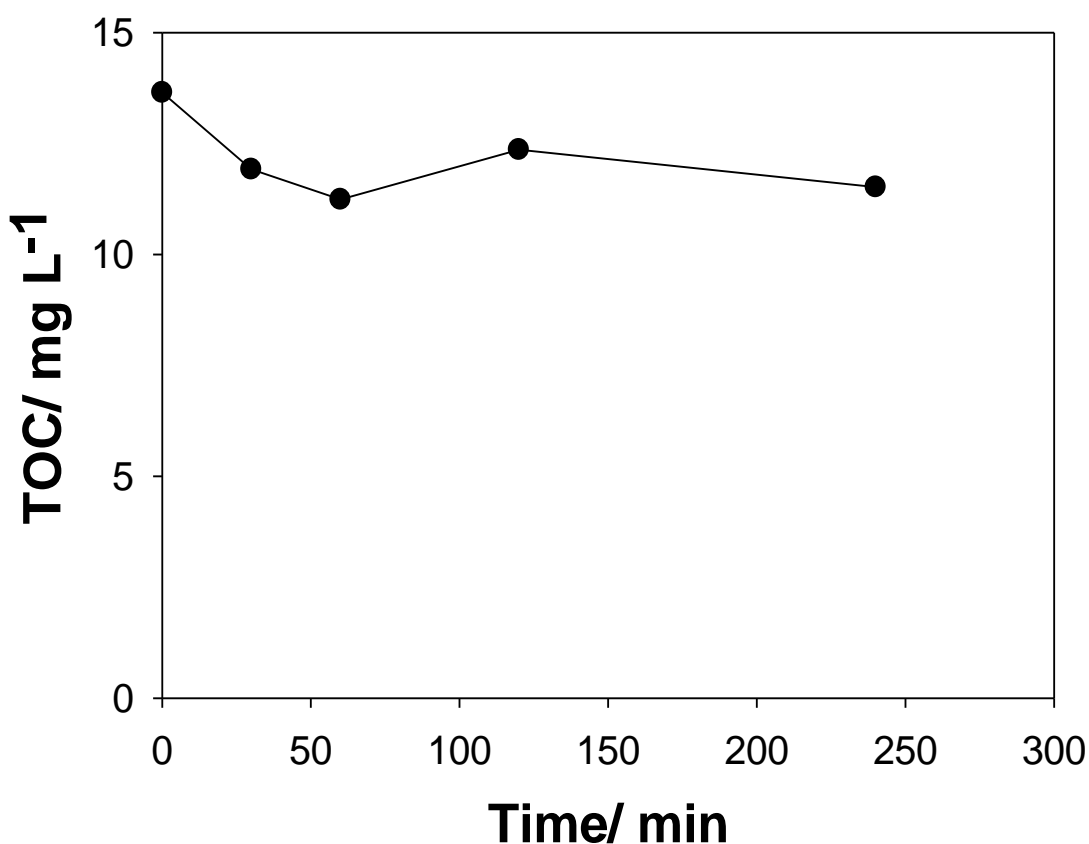


Figura 7. Remoción del carbono orgánico total (COT) para CPX $86\mu\text{mol L}^{-1}$, NaCl 0.05 mol L^{-1} , 6mA cm^{-2} , 0.030 A h L^{-1} , pH 6, en agua destilada.

Esto indica que los intermediarios formados son recalcitrantes a las especies de cloruro activo, es decir, que permanecen mayor tiempo en el ambiente sin ser degradados totalmente. Esto se resume en que el COT no fue totalmente eliminado, razón por la cual fue importante analizar otro parámetro conocido como la actividad

antimicrobiana (AA). Se determinó la actividad antimicrobiana de la solución tratada electroquímicamente, al medirla capacidad que tienen los microorganismos de inhibir y eliminar el crecimiento de los hongos y bacterias. En la figura 8b insertada se muestra el resultado obtenido.

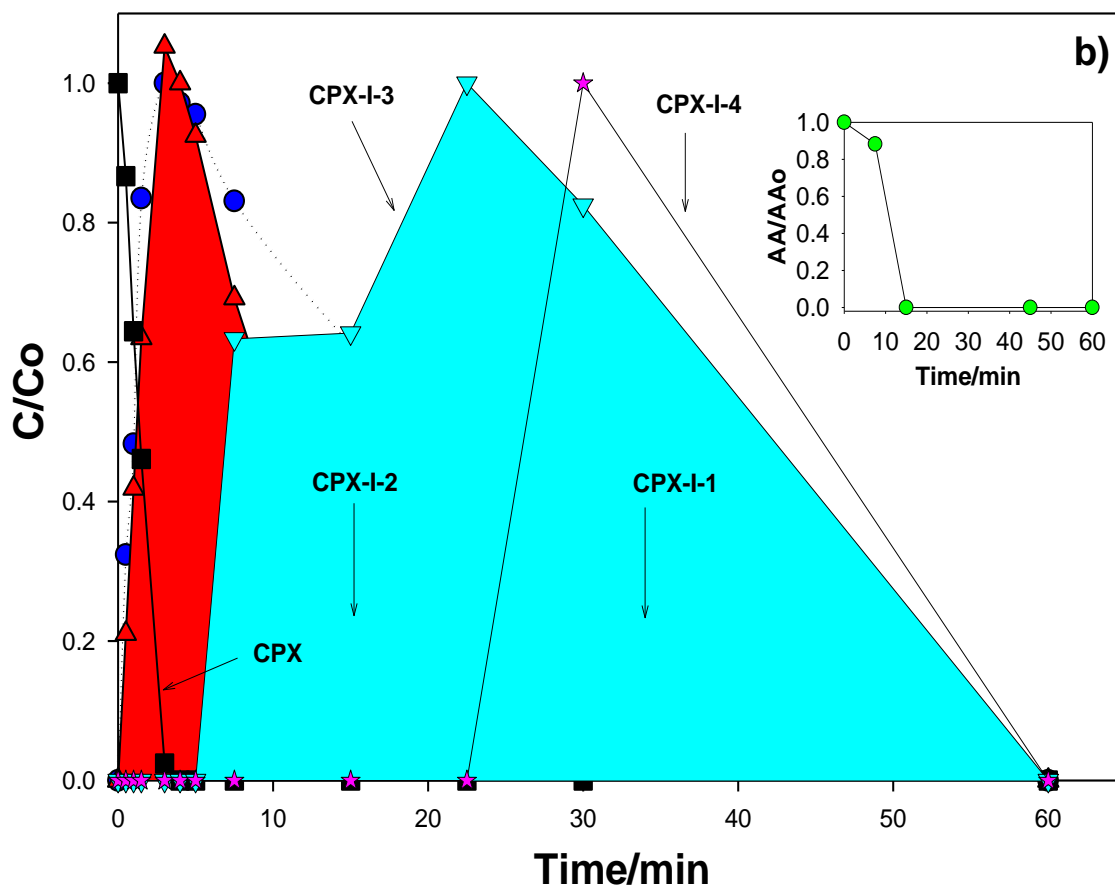


Figura 8. CPX e intermediarios CPX-1, CPX-2, CPX-3 y CPX-4, $86\mu\text{mol L}^{-1}$, 0.05 mol L^{-1} NaCl , 6mA cm^{-2} (0.05 A h L^{-1}) concentración normalizada en función del tiempo hasta los 30min del ensayo. La figura insertada 8b muestra la eliminación de la actividad antimicrobiana de la CPX.

Los intermediarios formados en la degradación electroquímica de la CPX fueron monitoreados e identificados utilizando HPLC-DAD y HPLC-MS. La figura 8 muestra que aunque el COT no fue totalmente removido una eliminación rápida de la CPX se logró a los 5 min, lo que indicaría aparentemente una cinética de primer orden. Se observa además una rápida aparición de los intermediarios CPX-1 y CPX-2. Por medio de UV-Vis (ver anexos, figura 19) se observó que estos intermediarios son virtualmente idénticos a la CPX, al observarse la banda de absorbancia

característica de la CPX localizada a 264nm. La figura 9 muestra esta información que soporta con una posible vía de degradación de la CPX.

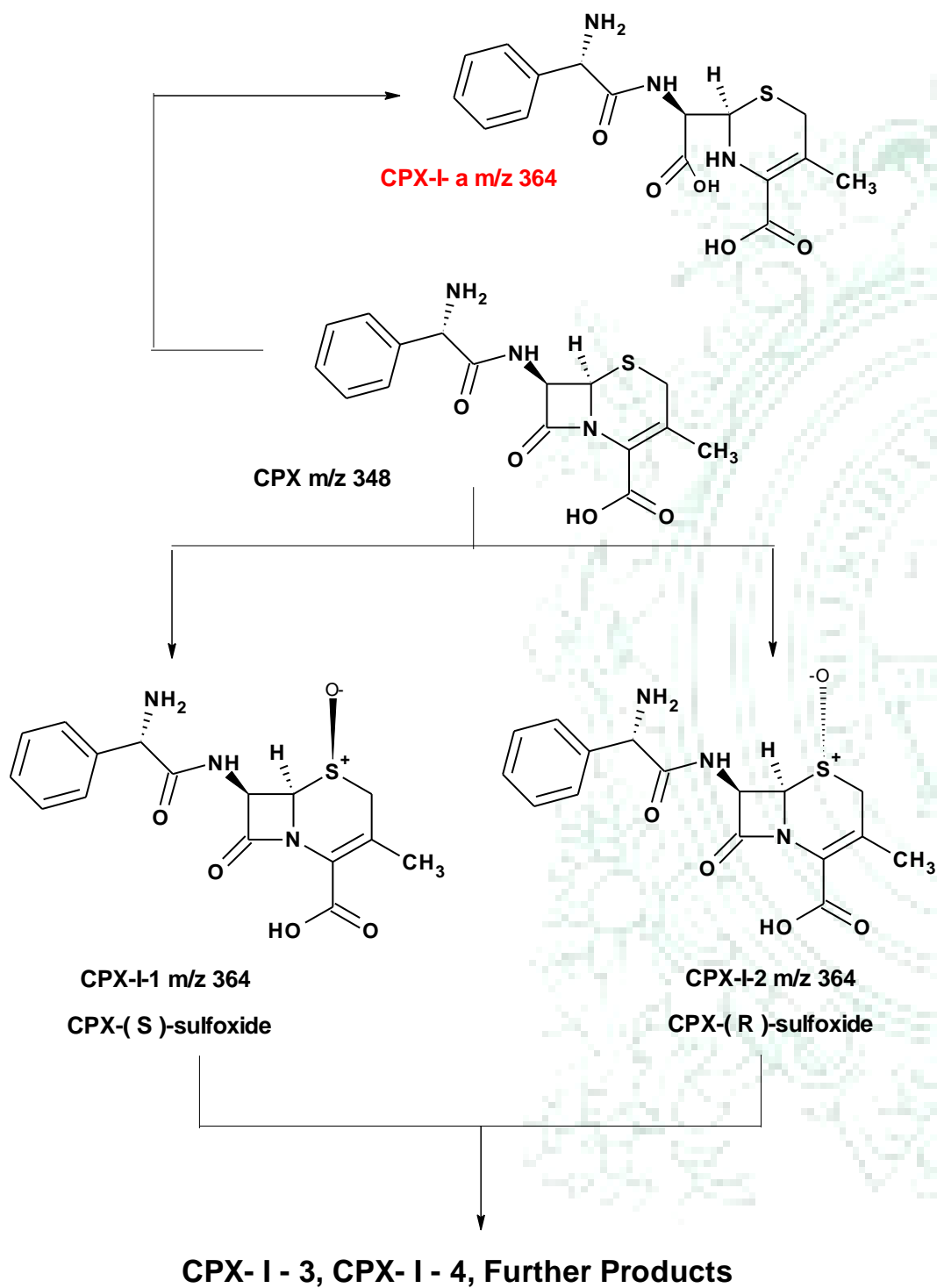


Figura 9. Vía de degradación propuesta para CPX utilizando especies activas con Cl₂ electrogeneradas en Ti / RuO₂-IrO₂. CPX-I-a se obtuvo por HPLC-MS.

Los datos de MS dieron como resultado masas teóricas idénticas (CPX-I-1 364.0 y CPX-I-2 364.1). Los espectros de MS exhibieron resultado en el mayor pico (fragmento M+H, pico a m/z 346), que corresponde a la pérdida de agua. Los resultados arrojaron que CPX-1 y CPX-2 son sulfóxidos estereoisómeros de la CPX; CPX-1-(S) y CPX-2-(R) (ver anexos, figuras 18a, b y c). Estos se formaron por el ataque de las especies de Cl₂-activo en el sitio activo más susceptible de la CPX, este es un resultado que está de acuerdo con lo reportado por la literatura cuando se realiza transformación con agentes antibacteriales en los compuesto β-lactama en medio acuoso (Serna Efraím et al., 2017).

La actividad antimicrobiana mostró una eliminación de 40 y 86% para CPX-1 y CPX-2 respectivamente, esto debido a que el CPX-2-(R)-sulfóxido tiene una actividad antimicrobiana mucho mayor que CPX-1-(s)-sulfóxido. Además de CPX-1 y CPX-2, otros intermediarios aparecieron luego de 15 minutos (ver figura 8b), para estos (CPX-3 y CPX-4) no fue posible encontrar la masa o la estructura, pero a través del espectro con UV-Vis (ver anexos, figuras 19) se observó la falta de la banda de absorbancia de 264nm, esta es una característica de los sistemas de ácidos alqueno-carboxílicos conjugados de la CPX, por lo que se clasificaron dentro de este grupo. De la figura 8 se observa que después de 60 min estos intermediarios son consumidos por lo que no se tendrían inconvenientes ambientales con los subproductos formados.

Para determinar el grado de biodegradabilidad de los productos finales, se analizó la demanda biológica de oxígeno DBO₅ en agua destilada, en la que se utilizó como test de control una solución de sacarosa. Los resultados se muestran en la figura 10.

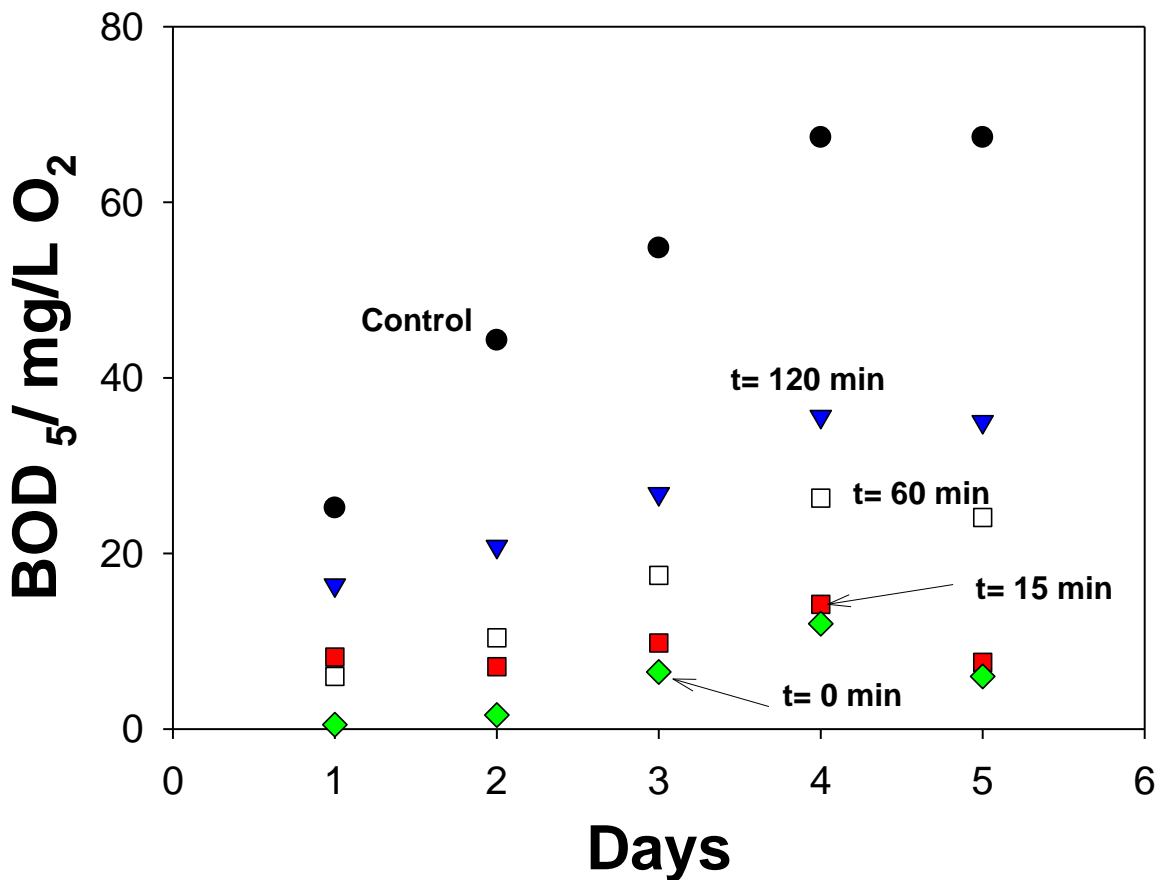


Figura 10. Demanda biológica de oxígeno (DBO_5) CPX $86\mu\text{mol L}^{-1}$, 0.05 mol L^{-1} NaCl en agua destilada a 6mA cm^{-2} (0.05 A h L^{-1}) y pH6, con solución de sacarosa para test.

Las soluciones finales (tratada por 120 min), luego de los cinco días de prueba mostraron un alto consumo de O_2 , indicando que la bacteria removió fácilmente la sacarosa. El aumento de la DBO_5 , indicó un incremento de la biocompatibilidad de los subproductos formados durante la degradación.

5.2 Efecto del pH.

El pH es otro parámetro importante a tener en cuenta en la degradación electroquímica, ya que dependiendo de su valor, afecta fuertemente la estructura del contaminante, la velocidad inicial de degradación y la formación o no de especies de cloro activo (Anglada Ángela et al., 2009).

Para estudiar el efecto del pH inicial en la degradación de la CPX, se realizaron ensayos durante 7.5min para tres soluciones a pH de 2,6 y 9, para CPX

$86\mu\text{mol L}^{-1}$, 0.25 M NaCl a condiciones de 4mA cm^{-2} , 0.030 A h L^{-1} . La figura 11 muestra los resultados obtenidos.

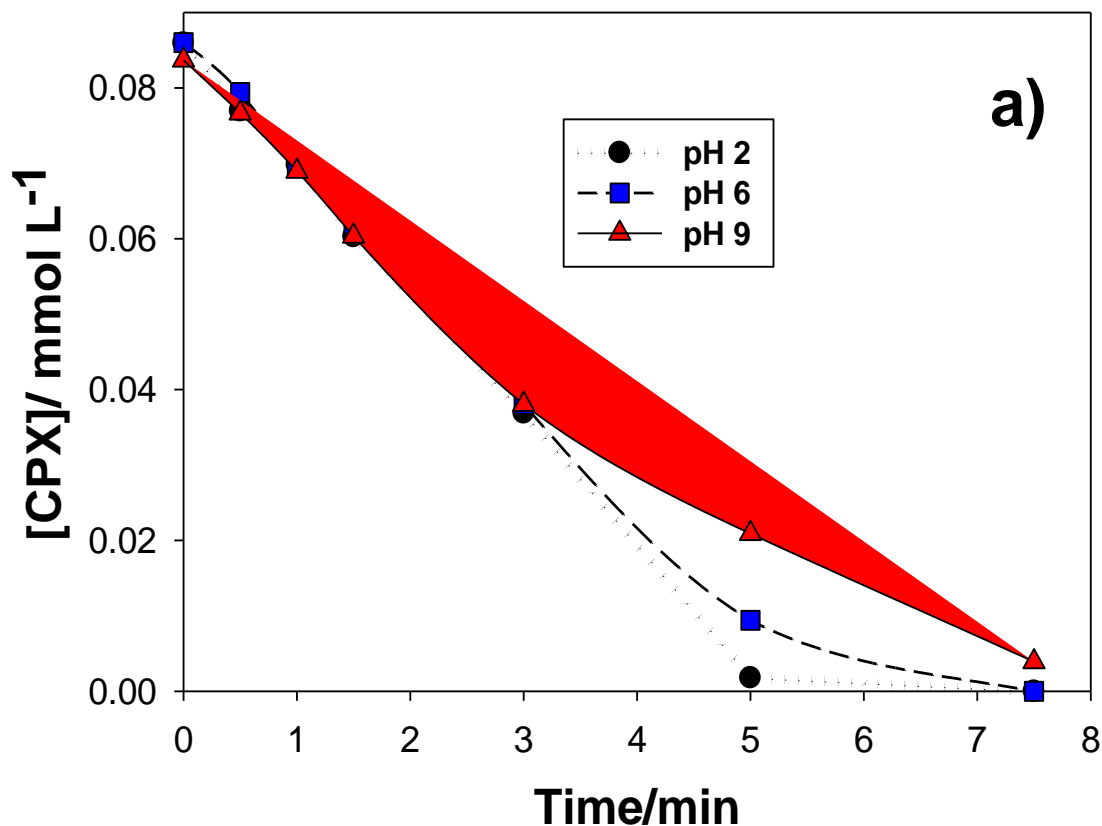


Figura 11. Efecto del pH para CFX $86\mu\text{mol L}^{-1}$, 0.25 M NaCl a condiciones de 4mA cm^{-2} , 0.030 A h L^{-1} , 7.5 min pH 2, 6 y 9

En la figura 11 se observa inicialmente una eliminación de CPX similar para los tres pH, pero luego de 3min se llega a una mayor eliminación a pH 2 en comparación con los pH de 6 y 9. Esto demuestra el efecto del pH en la degradación de la CPX. Para un análisis más profundo en la figura 8 se muestran los perfiles de los cromatogramas a pH 2, 6 y 9.

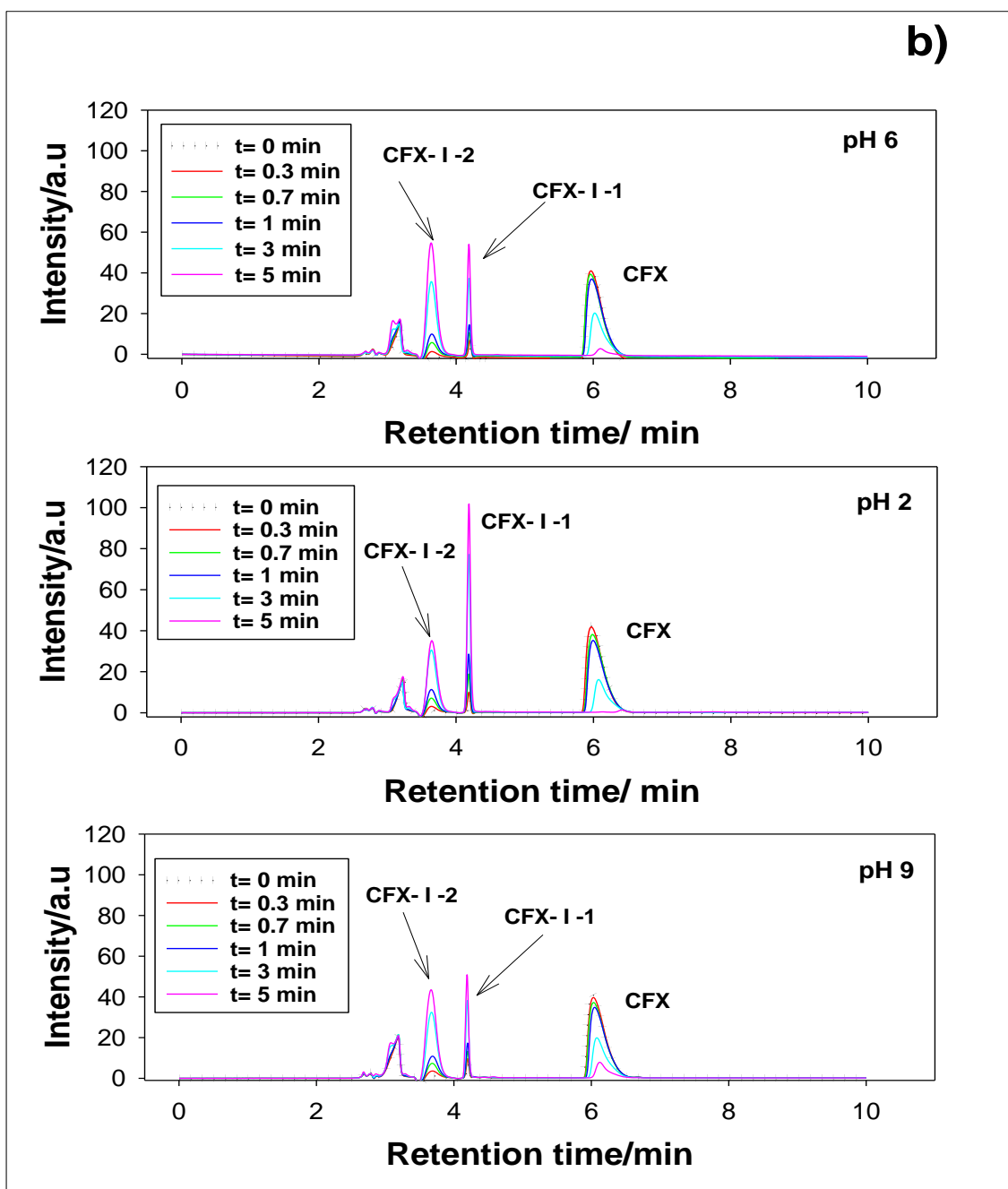


Figura 12. Cromatografía líquida de alta resolución para CPX $86\mu\text{mol L}^{-1}$, 0.25 M NaCl a condiciones de 4mA cm^{-2} , 0.030 A h L^{-1} , 7.5 min pH 2,6 y 9

De esta figura, se puede notar una intensidad dos veces mayor para el pico de la primera transformación de la CPX a CPX I-1 a los 3 minutos, con pH 2 que con pH 6 y 9. Por otro lado se observa una menor acumulación en la

transformación a CPX 1-2, lo que indica una eliminación o poca formación de subproductos que se generan a pH más ácido. Este comportamiento se explica porque que al utilizar un pH ácido se mejora la rápida formación de especies oxidantes de Cl_2 , (El Sayed Zakaria, 2013) esto conlleva una mayor formación de la especie HClO , la cual posee el mayor potencial redox ($E_{\text{redox}} = 1.49 \text{ V/SHE}$) comparada con sus especies homologas, ClO^- ($E_{\text{redox}} = 0.89 \text{ V/SHE}$), y Cl_2 ($E_{\text{redox}} = 1.36 \text{ V/SHE}$) (Martínez-Huitile, EnricBrillas, 2015).

5.3 Efecto la densidad de corriente.

Como ya se mencionó la densidad de corriente es de los parámetros más importantes a tener en cuenta dentro la degradación electroquímica, esta corresponde a la intensidad de corriente aplicada por unidad de área, y es un parámetro estrechamente relacionado con la eficiencia de la corriente lo cual se traduce en costos del proceso. En la figura 13 se observan los resultados para los la voltametría cíclica realizada.

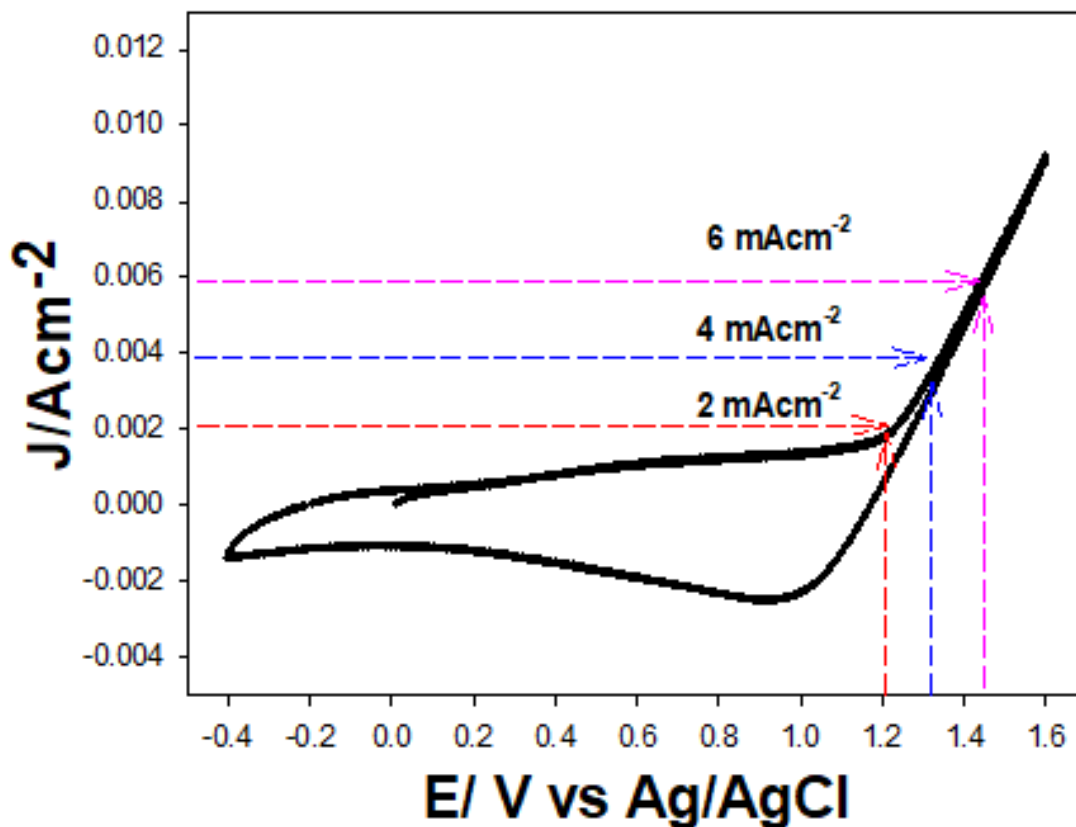


Figura 13. Voltametría cíclica para CPX 30ppm con NaCl 0.1 mol L⁻¹, 20m V s⁻¹ en dirección anódica, con área de 3cm², a pH natural =6

Esta figura muestra la voltametría cíclica realizada en presencia de la CPX en el rango de la de la región anódica. Los resultados del análisis de la densidad de corriente se muestran en la figura 14.

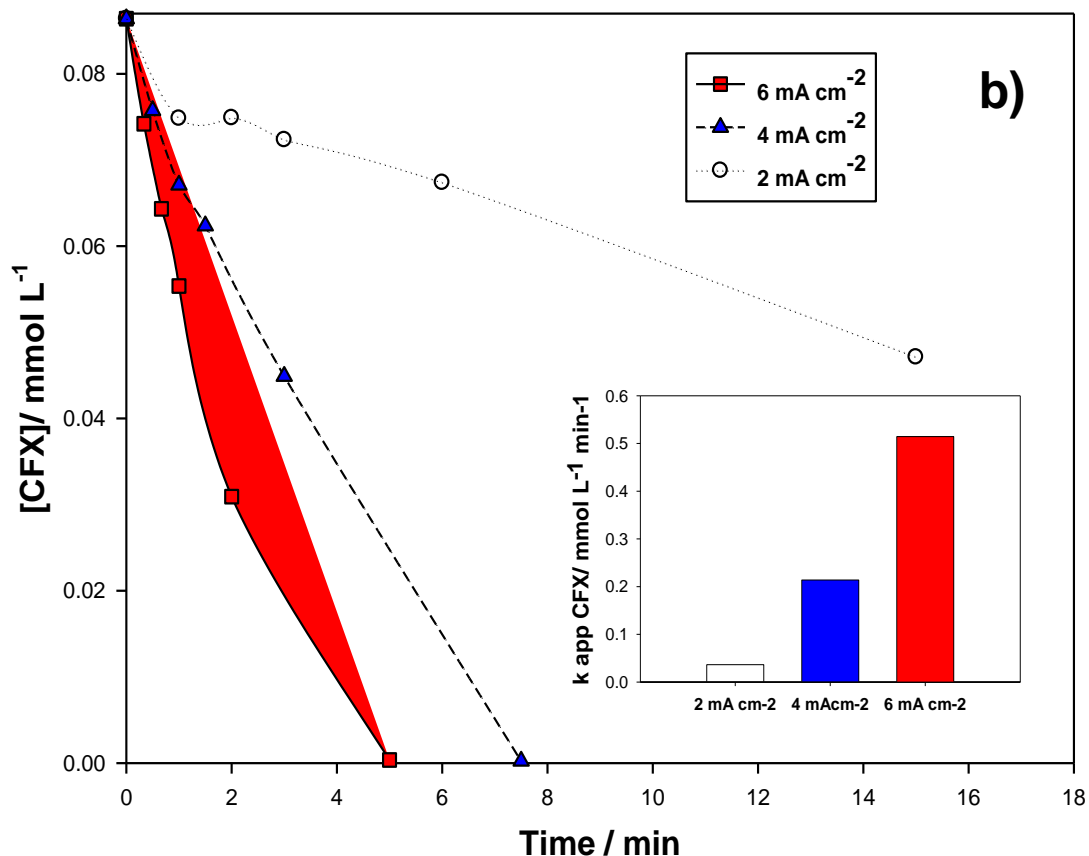


Figura 14. Composición de la CFX a diferentes condiciones de corriente. para 30 ppm CPX (30 mmol L⁻¹), 0.05 mol L⁻¹ NaCl, a pH 5.5.

Los resultados obtenidos muestran que a mayor densidad de corriente la velocidad de degradación de la CPX fue mucho mayor, lo cual indica que para 6mA cm⁻² se necesitaría menor tiempo para una degradación completa (100% de degradación en 5min a 6mA cm⁻², 100% en 7.5min a 4mA cm⁻² y sólo 40% a 2mA cm⁻²). Esto se debe a que al ser una degradación indirecta el sistema depende del transporte de masa de los iones de cloruro hacia el electrodo para formar Cl₂, con lo que al incrementar la densidad de corriente en el sistema a una concentración de NaCl y una velocidad de agitación, se

aumenta el potencial para la generación de Cl_2 / HClO , favoreciendo la evolución de estas especies, y con esto también la velocidad de degradación.

En la figura 15 se corroboró el aumento en la densidad de corriente no implica necesariamente un aumento en la eficiencia de la degradación.

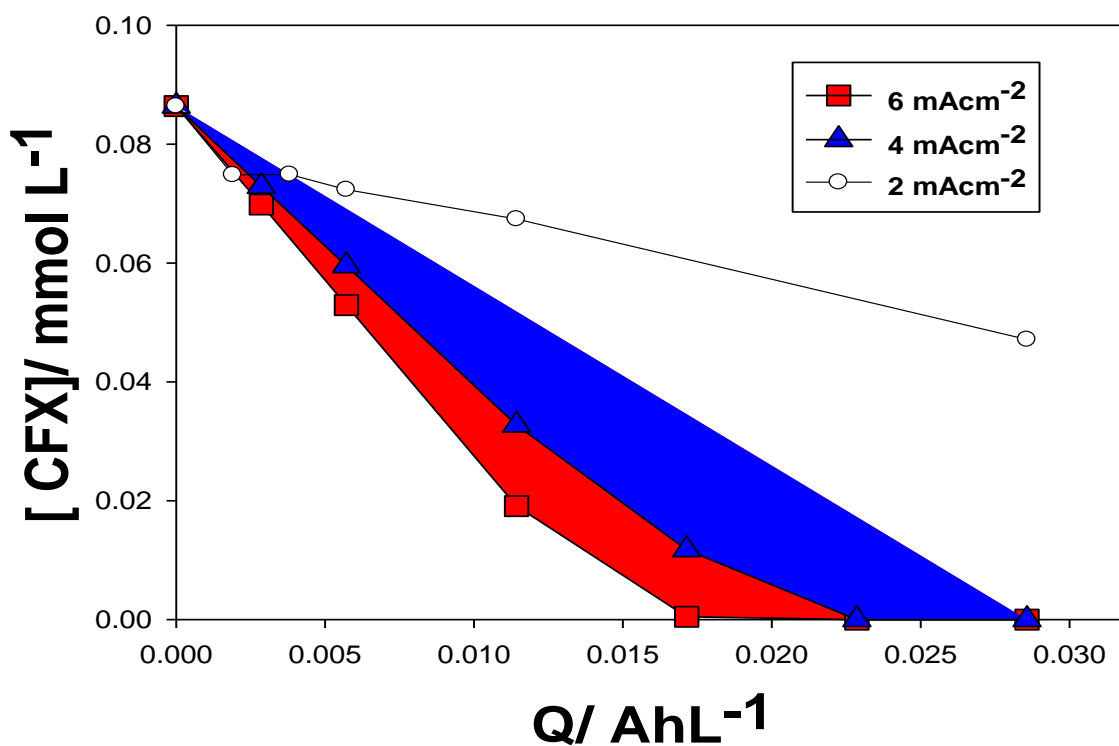


Figura 15. Composición de CFX a diferentes condiciones de corriente en función de la carga. para 30 ppm CPX (30 mmol L⁻¹), 0.05 mol L⁻¹ NaCl, a pH 5.5.

En este punto se encontró que el menor consumo de energía se obtuvo con 4mA cm⁻²(3.31V) que con 6mA cm⁻² (3.96V), ya que para una completa remoción de la CPX el consumo de energía fue de 0.088 y 0.105 KW h m⁻³ para 4 y 6 mA cm⁻² respectivamente (ver figura 15).

5.4 Efecto matriz

Para analizar la degradación de la CPX en una matriz real, se realizaron experimentos en tres matrices con una gran cantidad de iones y diferentes pH. Estas representan matrices donde generalmente se encuentran este tipo de antibióticos como la orina y agua residual municipal (MWW), el ensayo se realizó también en agua destilada. La figura 16 muestra los resultados obtenidos.

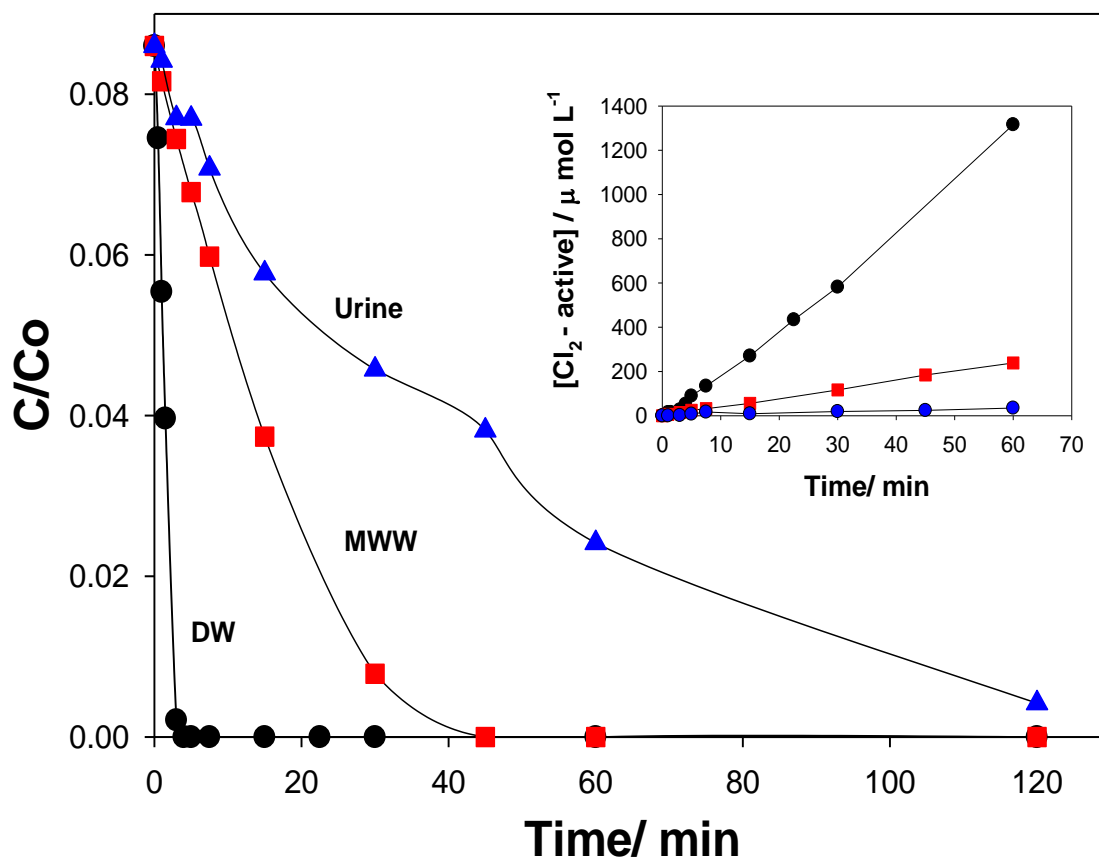
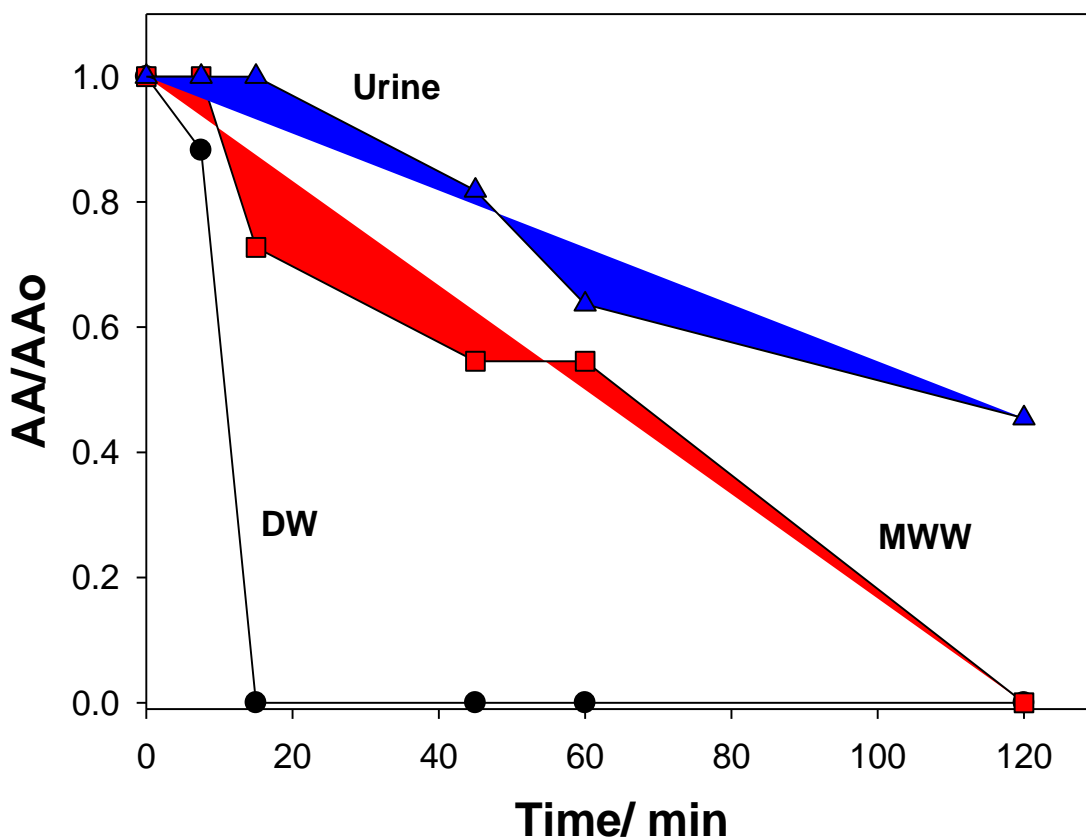


Figura 16. Degradación de la de CPX $86\mu\text{mol L}^{-1}$, 0.05 mol L^{-1} NaCl utilizando diferentes matrices: orina, agua residual municipal (MWW) y agua destilada a 4mA cm^{-2} . El inserto muestra la acumulación de cloruro activo

En la figura 16, los resultados presentan una completa eliminación a los 8, 45 y 120 min luego del tratamiento electroquímico para agua destilada, agua residual municipal (MWW) y orina respectivamente. Esto indica que la complejidad de la matriz afecta la eficiencia de la degradación electroquímica,

relacionada con la acumulación de especies de cloruro activo durante la degradación, que dieron valores de 22.5 , 3.9 y $0.576 \mu\text{mol L}^{-1}$ para agua destilada, agua residual municipal y orina respectivamente. Por esta razón la remoción de la CPX se le atribuye a las especies de cloro activo que se formaron durante la degradación. El grado de la remoción en las matrices más complejas puede atribuirse a que los iones de urea presente se pueden oxidar parcialmente a nitrógeno en la superficie del electrodo causando



envenenamiento al bloquear los sitios activos para el cloruro y la evolución de oxígeno. Finalmente se realizó la prueba de la actividad antimicrobiana para las matrices en la siguiente figura se exhiben los resultados.

Figura 17. Actividad antimicrobiana de la CPX $86 \mu\text{mol L}^{-1}$, con $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, utilizando diferentes matrices: orina, agua residual municipal (MWW) y agua destilada a 4 mA cm^{-2} .

En concordancia con los resultados anteriores, se obtuvo una alta eliminación en poco tiempo para el agua destilada. Mientras para las matrices más complejas se obtuvo

una eliminación total de la actividad antimicrobiana para el agua municipal a los 120min, mientras que para la orina la máxima remoción fue de 56%.

6 Conclusiones

La degradación de la cefalexina con $86\mu\text{mol L}^{-1}$ con el ánodo Ti/RuO₂-IrO₂, mostró una alta acumulación de oxidantes utilizando como electrolito NaCl 0.05 mol L^{-1} , frente a otras sales como Na₂SO₄ 0.05 mol L^{-1} y Na₃PO₄ 0.05 mol L^{-1} , esto se reflejó también al mostrar una mayor degradación de la CPX, lo que muestra que su elección como electrolito fue adecuada.

La evaluación de parámetros electroquímicos arrojó que las mejores condiciones para degradar la CPX fue a un pH ácido de 2 y aunque a una densidad de corriente de 6mA cm^{-2} se obtuvo una rápida degradación de la cefalexina la degradación fue más eficiente con 4mA cm^{-2} al tener un menor consumo de energía 0.08 KW h m^{-3} (para $4\text{ cm}^{-2}\text{mA}$) frente a 0.105 KW h m^{-3} (para $6\text{ cm}^{-2}\text{mA}$).

Se realizó seguimiento a los intermediarios en el proceso de degradación de la CPX, por medio de la formación de especies de cloro activo. Se identificaron dos estereoisómeros CPX-1-(S) y CPX-2-(R) y dos ácidos alqueno-carboxílicos conjugados de la CPX (CPX-3 y CPX-4). Estos intermediarios a pesar de que la eliminación del carbono orgánico total fue baja, fueron degradados a los 60 minutos y mostraron además una biocompatibilidad al analizar la demanda biológica de oxígeno.

La oxidación indirecta de la CPX, fue evaluada en diferentes matrices. De los resultados obtenidos se observó que la complejidad de las matrices afecta la oxidación electroquímica ya que se observaron acumulaciones de especies de cloro activo para agua destilada, agua residual municipal y orina de 22.5 , 3.96 y $0.576\mu\text{mol L}^{-1}\text{ m}^{-1}$, respectivamente. Esta degradación es entonces atribuida a las especies de cloro activo, electro-generadas por la oxidación de cloruro (Cl⁻) presente.

7. Lista de referencias

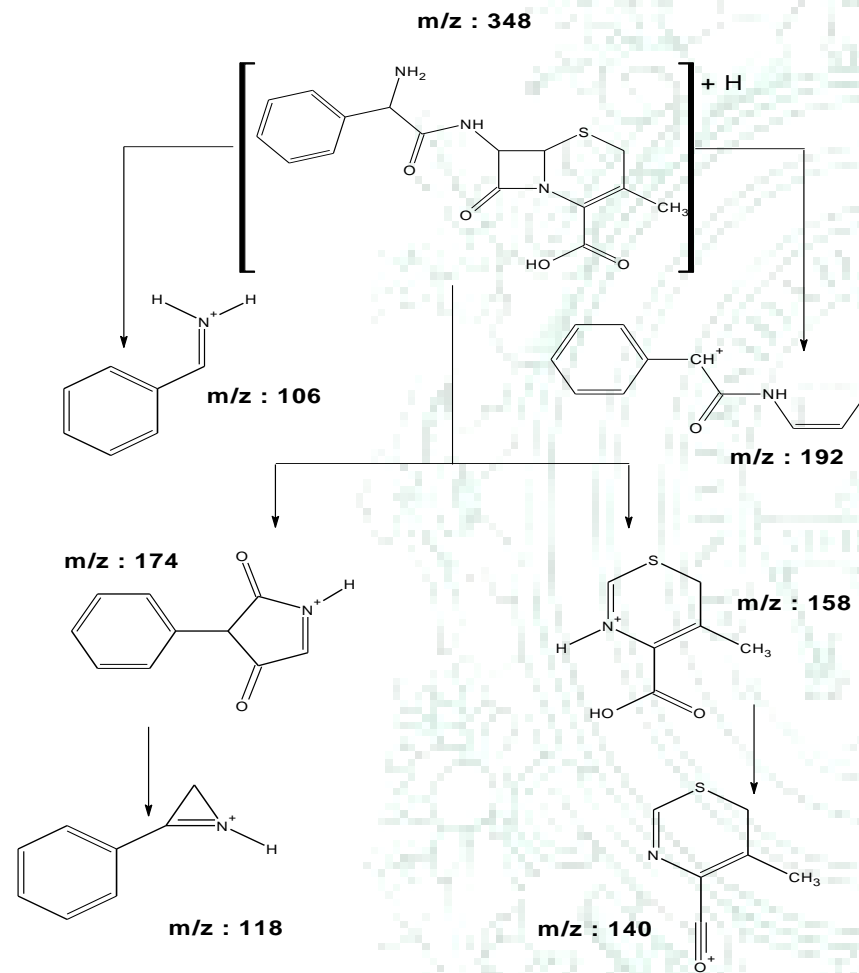
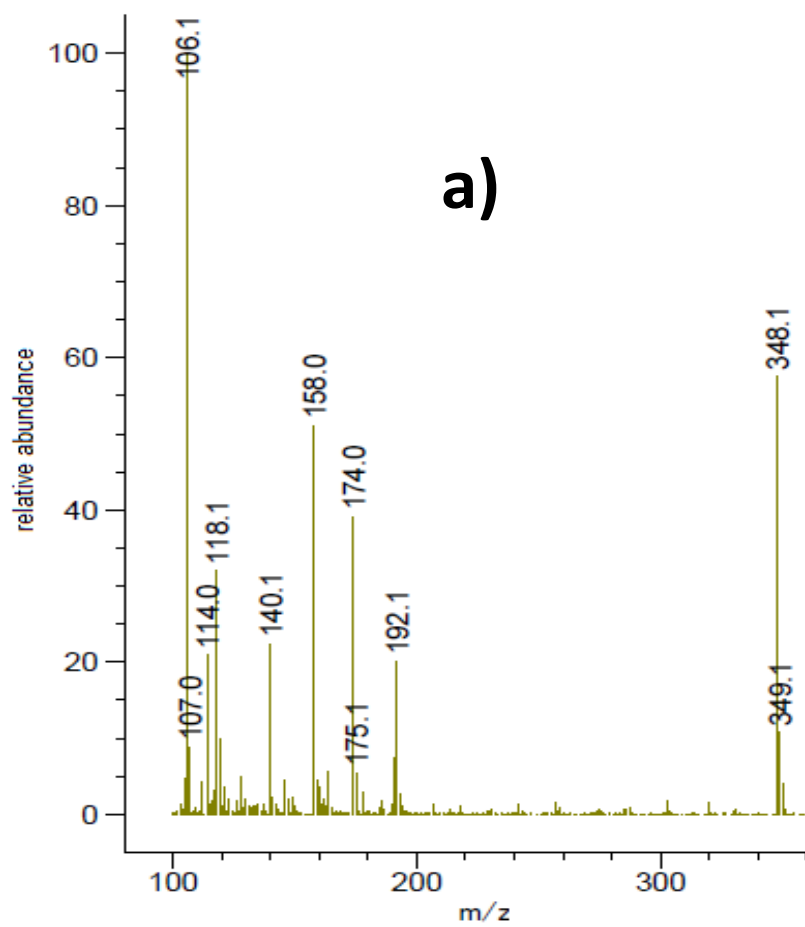
- A.Martínez-Huitle, Enric Brillas Carlos. 2015. "Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods. An Updated Review." *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167: 603–43.
- Al., Watkinson et. 2009. "The Occurrence of Antibiotics in an Urban Watershed: From Wastewater to Drinking Water." *Sci. Total Environ* 407(8): 2711–23.
- Ángela Anglada, Ane Urtiaga, Inmaculada Ortiz. 2009. "Contributions of Electrochemical Oxidation to Waste-water Treatment: Fundamentals and Review of Applications." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84(12): 1747–55.
- Cerisola, Marco Panizza and Giacomo. 2009. "Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants." *Chem. Rev.* 109(12): 6541–6569.
- D5905, Active Standard ASTM. 2018. *Standard Practice for the Preparation of Substitute ASTM D5905 - 98 Wastewater Standard Practice for the Preparation of Substitute Wastewater*. <https://www.astm.org/Standards/D5905.htm>.
- E.A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A.L. Giraldo, O.A. Flórez, R.A. Torres-Palma. 2016. "Comparison of Route, Mechanism and Extent of Treatment for the Degradation of a β -Lactam Antibiotic by TiO₂ Photocatalysis, Sonochemistry, Electrochemistry and the Photo-Fenton System Chem. Eng. J., 284 (2)." *Chemical Engineering Journal* 284: 953–62.
- Efraím A. Serna-Galvis Karen E. Berrio-Perlaza Ricardo A. Torres-Palma. 2017. "Electrochemical Treatment of Penicillin, Cephalosporin, and Fluoroquinolone Antibiotics via Active Chlorine: Evaluation of Antimicrobial Activity, Toxicity, Matrix, and Their Correlation with the Degradation Pathways." *Environmental Science and Pollution Research* 24(30): 23771–23782.
- Efraim A.Serna-Galvis, Javier Silva-Agredo, Ana L. Giraldo, Oscar A.Flórez-Acosta, Ricardo A.Torres-Palmaa. 2016. "Comparative Study of the Effect of Pharmaceutical Additives on the Elimination of Antibiotic Activity during the Treatment of Oxacillin in Water by the Photo-Fenton, TiO₂-Photocatalysis and Electrochemical Processes." *Science of The Total Environment* 541: 1431–38.
- El-Ashtoukhy, El Sayed Zakaria. 2013. "Removal of Indigo Carmine Dye from Synthetic Wastewater by Electrochemical Oxidation in a New Cell with Horizontally Oriented Electrode." *International Journal of Electrochemical Science* 8: 846–58.
- Homem Vera, Lúcia Santos. 2011. "Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices--a Review." *Journal of Environmental Management* 92(10): 2304–47.
- Iris Panorel , Sergei Preis , Iakov Kornev, Henry Hatakka & Marjatta Louhi-Kultanen. 2012. "Oxidation of Aqueous Pharmaceuticals by Pulsed Corona Discharge." *Environmental Technology* 34(7): 923–30.
- James C. Young (chair), George T. Bowman, Sabry M. Kamhawy, Terry G. Mills, Marlene Patillo, Ray C. Whittemore. 2001. "(5210), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater." *AGGREGATE ORGANIC CONSTITUENTS* 5000: 5–13. https://beta-static.fishersci.com/content/dam/fishersci/en_US/documents/programs/scientific/technical-documents/white-papers/apha-biochemical-oxygen-demand-white-paper.pdf.
- Janssen L.J.J, L. Koene. 2002. "The Role of Electrochemistry and Electrochemical Technology in Environmental Protection. Chemical Engineering Journal." *Chemical Engineering Journal* 85(2–3): 137–46.
- Jobany Castro Espinosa, Luís Fernando Molineros Gallón. 2016. "Consumo de

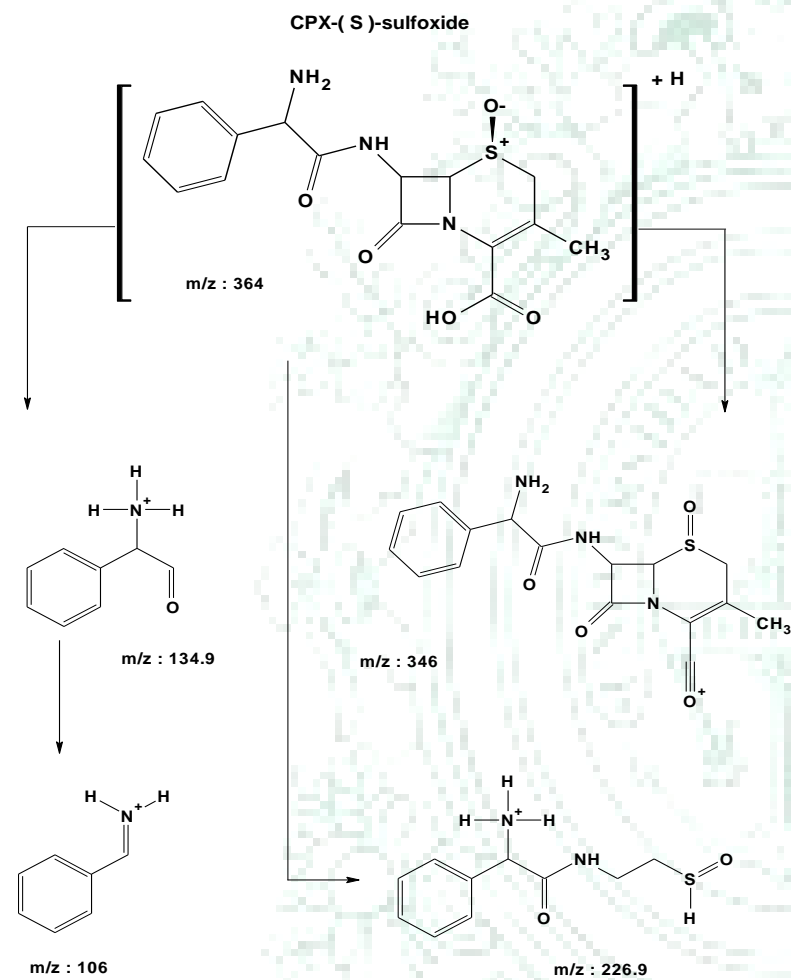
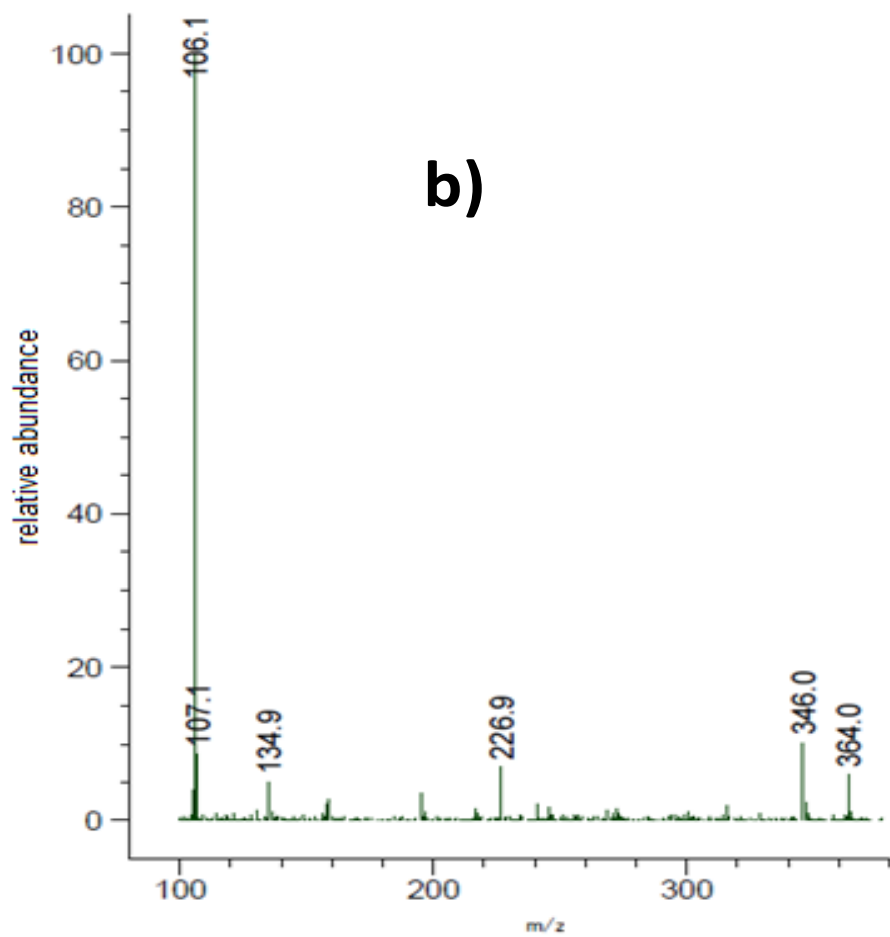
- Antibióticos a Partir de Las Ventas En Droguerías En Santiago de Cali, Colombia.” *Revista Cubana de Farmacia* 50(01).
<http://www.revfarmacia.sld.cu/index.php/far/article/view/7>.
- Jojoa-Sierra SD1, Silva-Agredo J1, Herrera-Calderon E2, Torres-Palma RA3. 2017. “Elimination of the Antibiotic Norfloxacin in Municipal Wastewater, Urine and Seawater by Electrochemical Oxidation on IrO₂ Anodes.” *Science of The Total Environment*, 575: 1228–1238.
- Jüttner K., Gallab U., Schmieder H. 2000. “Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry.” *Electrochimica Acta* 45(15): 2575–94.
- Kümmerer, K. 2009. “Antibiotics in the Aquatic Environment – a Review – Part I.” *Chemosphere* 75(4): 417–34.
- Kümmerer, Klaus. 2009. “Antibiotics in the Aquatic Environment – a Review – Part II.” *Chemosphere* 75(4): 435–41.
- Lubomira Rumlova, Jaroslava Dolezalova. 2012. “A New Biological Test Utilising the Yeast *Saccharomyces Cerevisiae* for the Rapid Detection of Toxic Substances in Water.” *Environmental Toxicology and Pharmacology* 33(3): 459–64.
- Marie, Deborde Urs, von Gunten. 2008. “Reactions of Chlorine with Inorganic and Organic Compounds During Water Treatment--Kinetics and Mechanisms: A Critical Review.” *Water Research* 42(1–2): 13–51.
- Organización Mundial de la Salud. 2017. “La OMS Publica La Lista de Las Bacterias Para Las Que Se Necesitan Urgentemente Nuevos Antibióticos.” *OMS*.
<https://www.who.int/es/news-room/detail/27-02-2017-who-publishes-list-of-bacteria-for-which-new-antibiotics-are-urgently-needed> (April 24, 2019).
- PEÑA DOMÍNGUEZ, VIVIANA CAROLINA. 2015. “EVALUACIÓN DEL USO DE ANTIBIÓTICOS EN EL MUNICIPIO DE CAJICÁ, CUNDINAMARCA, COLOMBIA.” UNIVERSIDAD DE CIENCIAS AMBIENTALES Y APLICADAS.
[https://repository.udca.edu.co/bitstream/11158/397/1/EVALUACIÓN USO DE ANTIBIÓTICOS EN CAJICÁ.pdf](https://repository.udca.edu.co/bitstream/11158/397/1/EVALUACIÓN%20USO%20DE%20ANTIBIÓTICOS%20EN%20CAJICÁ.pdf).
- R. E. Palma-Goyesa, J. Vazquez-Arenas, z, C. Ostos, R. A. Torres-Palmaa and I. González. 2016. “The Effects of ZrO₂ on the Electrocatalysis to Yield Active Chlorine Species on Sb₂O₅-Doped Ti/RuO₂ Anodes.” *The Electrochemical Society* 163(9): H818–25.
- R. Mirzaei, M. Yunesian, S. Nasseria, M. Gholamid, E. Jalilzadehe, & A. Mesdaghinia. 2008. “Occurrence and Fate of Most Prescribed Antibiotics in Different Water Environments of Tehran.” *Science of The Total Environment* 619–620: 446–59.
- R.E. Palma-Goyes, J. Vazquez-Arenas R.A. Torres-Palma, C. Ostos, F. Ferraro & I. González. 2015. “The Abatement of Indigo Carmine Using Active Chlorine Electrogenerated on Ternary Sb₂O₅-Doped Ti/RuO₂-ZrO₂ Anodes in a Filter-Press FM01-LC Reactor.” *Electrochimica Acta* 174(20): 735–44.
- Ricardo Palma, Jorge Vazquez Arenas, C. Ostos, Franklin Ferraro, Ricardo A Torres-Palma, Ignacio Gonzalez. 2016. “Microstructural and Electrochemical Analysis of Sb₂O₅ Doped-Ti/RuO₂-ZrO₂ to Yield Active Chlorine Species for Ciprofloxacin Degradation.” *Electrochimica Acta* ISSN: 0013-4686 213: 818 – 825.
- Ruiyong Chen, Vinh Trieu, Bernd Schley, Harald Natter, Jürgen Kintrup, Andreas Bulan, Rainer Weber, and Rolf Hempelman. 2013. “Anodic Electrocatalytic Coatings for Electrolytic Chlorine Production: A Review.” *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 227(5): 651–666.
- Salud, Organización Mundial de la. 2014. “El Primer Informe Mundial de La OMS Sobre La Resistencia a Los Antibióticos.” *OMS*.
<https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/amr-report/es/>.
- . 2018. “Resistencia a Los Antibióticos.” *OMS*. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/resistencia-a-los-antibióticos> (April 24, 2019).
- Torey, Sofia. 2014. “Contaminación Del Agua Por Actividades Industriales.” *nuestraesfera*. <http://nuestraesfera.cl/zoom/contaminacion-del-agua-por-actividades->

- industriales/ (September 20, 2004).
- Udert KM1, Larsen TA, Gujer W. 2003. "Estimating the Precipitation Potential in Urine-Collecting Systems." *Water Res* 37(11): 2667–77.
- Uribe, Ricardo Palma Juliana Macías Ignacio Gonzalez Ricardo A Torres-Palma. 2013. "Tratamiento De Aguas Residuales Provenientes De La Industria Textil Mediante Oxidación Electroquímica." *Revista Colombiana De Materiales* 4: 93–108.
https://www.researchgate.net/publication/236162517_TRATAMIENTO_DE_AGUAS_RESIDUALES_PROVENIENTES_DE_LA_INDUSTRIA_TEXTIL_MEDIANTE_OXIDACION_ELECTROQUIMICA.



8 Anexos





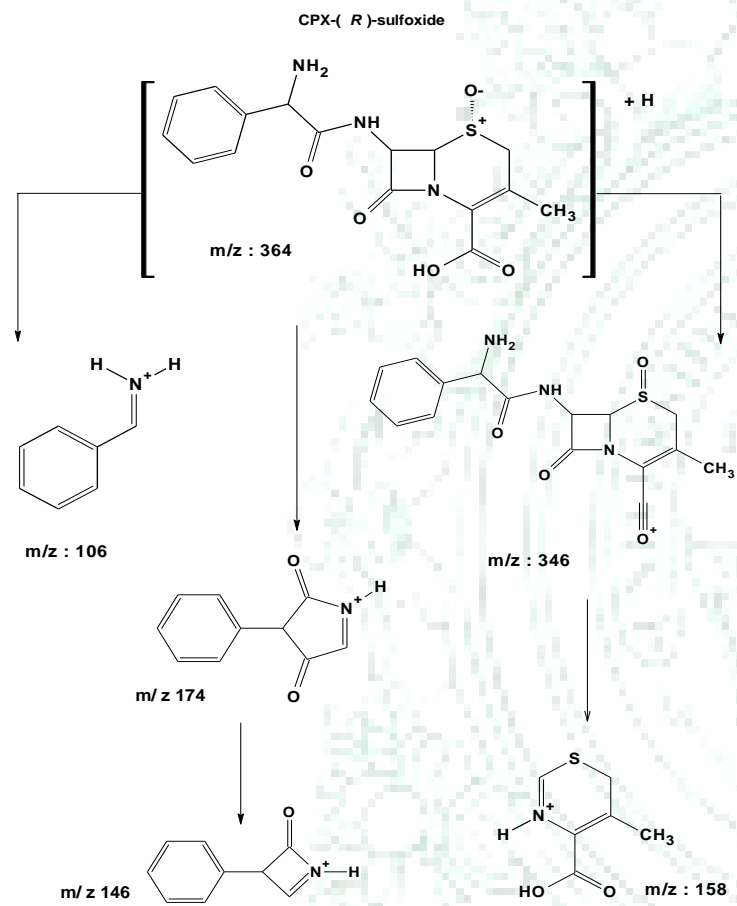
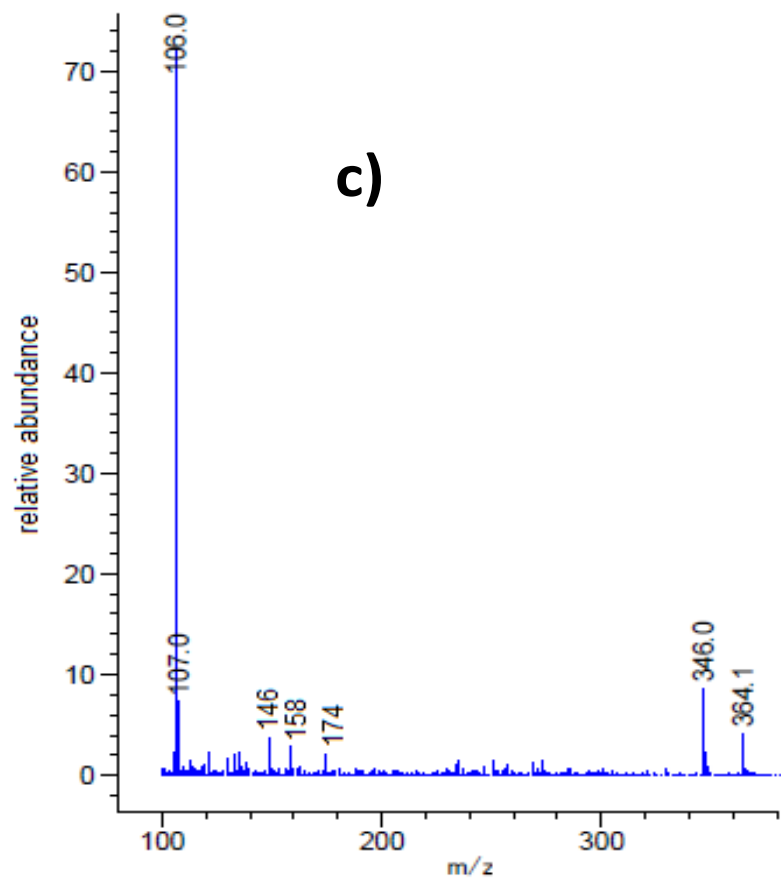


Figura 18. Ionización por electroespray espectrometría de masas (MS-ESI+), espectro para la CPX y los subproductos generados en el tratamiento electroquímico en medio de cloruro. a) CPX, b) intermediario CPX-I-1 (CPX-(S)-sulfóxido) y c) intermediario CPX-I-2 (CPX-(R)-sulfóxido)



1 8 0 3

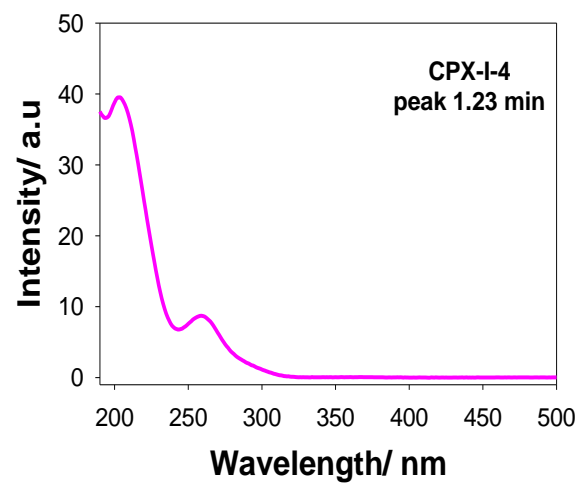
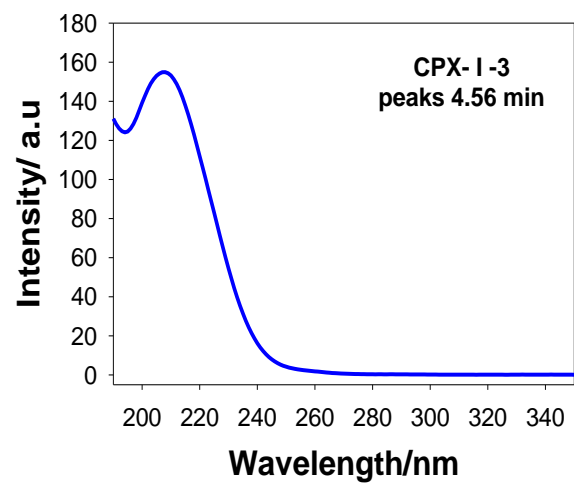
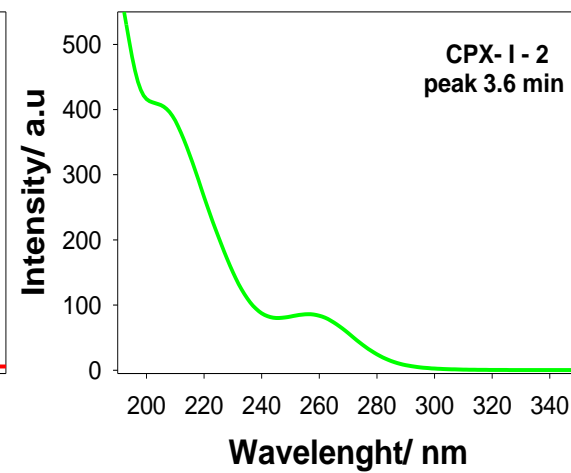
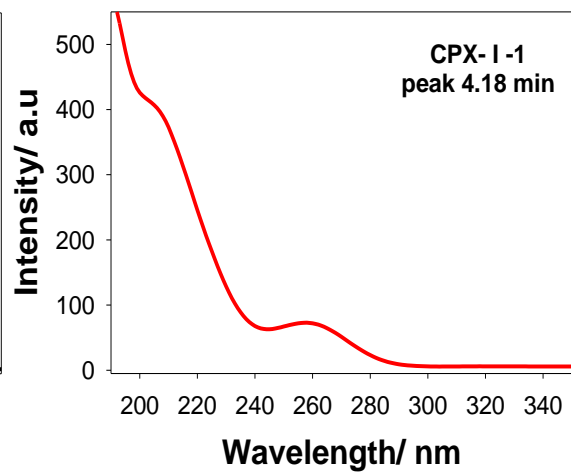
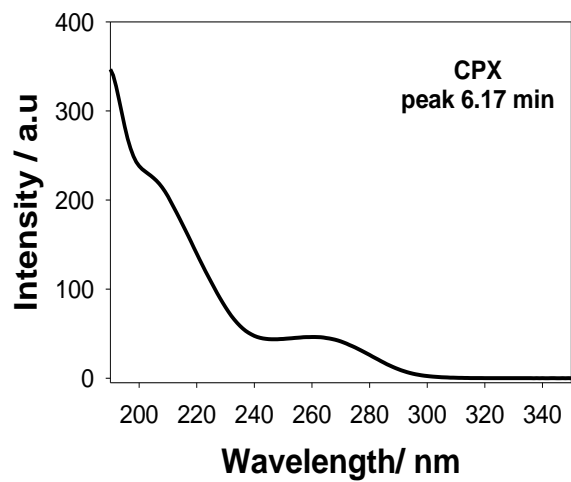


Figura 19. Espectro UV-Vis obtenido por análisis de HPLC para la CPX y los subproductos generados en el tratamiento electroquímico en medio de cloruro





1803