

**DEGRADACION DE AMPICILINA, CATECOL Y EL COLORANTE NARANJA II, A PARTIR DE  
RESIDUOS DE CdS OBTENIDOS DE PRÁCTICAS CONVENCIONALES DE QUÍMICA  
INORGÁNICA**

**VICTOR ALFONSO VIDAL RUIZ**

**Director (a)  
YENNY AVILA TORRES**

**Universidad Santiago de Cali  
Facultad de Ciencias Básicas  
Programa de Química  
Cali, Colombia  
2019**

**DEGRADACION DE AMPICILINA, CATECOL Y EL COLORANTE NARANJA II, A PARTIR DE  
RESIDUOS DE CdS OBTENIDOS DE PRÁCTICAS CONVENCIONALES DE QUÍMICA  
INORGÁNICA**

**VICTOR ALFONSO VIDAL RUIZ**

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

**Director (a):  
YENNY AVILA TORRES**

**Línea de Investigación:  
QUIMICA SUPRAMOLECULAR  
Grupo de Investigación:  
QUIBIO  
Universidad Santiago de Cali  
Facultad de Ciencias Básicas  
Programa de Química  
Ciudad, Colombia  
2019**

## IMPACTOS

<b>IMPACTO</b>	<b>PRODUCTO</b>	<b>BENEFICIARIO(S)</b>
<b>Económico</b>		
<b>Responsabilidad social</b>		Se trataron dos tipos de residuos orgánicos e inorgánicos en función de generar agua de reuso.
<b>Tecnológico</b>		A partir de este trabajo se generan prácticas aplicando conceptos de química verde, ya que está orientada a mejorar la disponibilidad a darle valor agregado a los residuos.
<b>Ambiental</b>		Es una alternativa ambiental para los laboratorios de química orgánica e inorgánica del entorno.

# **DEGRADACION DE AMPICILINA, CATECOL Y EL COLORANTE NARANJA II, A PARTIR DE RESIDUOS DE CdS OBTENIDOS DE PRÁCTICAS CONVENCIONALES DE QUÍMICA INORGÁNICA**

Víctor Alfonso Vidal Ruiz, Melissa Suárez<sup>b</sup>, Yenny Ávila-Torres<sup>a\*</sup>

Grupo QUIBIO. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad Santiago de Cali, Cali, Pampalinda  
Grupo QCOAMMSB. Programa de Química Industrial, Universidad Tecnológica de Pereira

## **RESUMEN**

La eliminación del colorante Naranja II, Catecol y Ampicilina (productos presentes en los residuos de trabajos prácticos de química orgánica y bioquímica) fueron llevadas a cabo en presencia de Sulfuro de cadmio (CdS), como semiconductor. El material inorgánico que se obtuvo de los residuos de las prácticas de Pearson ácido-base en los laboratorios de química inorgánica y analítica. El Sulfuro de cadmio es un semiconductor con un GAP 2.4-2.6; apropiado para su uso como fotocatalizador en la región visible y mejorar su aplicación en la degradación de la materia orgánica. En este artículo, el residuo de CdS impuro se purificó y caracterizó como se informó anteriormente. Posteriormente, se obtuvieron los mejores parámetros a pH neutro para la eliminación de Naranja II. Este comportamiento se comparó con la transformación de catecol y ampicilina como moléculas neutras y zwitteriónicas. Se agregaron H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KI y acetonitrilo como disolvente para evaluar los efectos sinérgicos y establecer el papel del semiconductor en términos de h<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>. Se pudo observar el proceso de degradación significativo del semiconductor sobre la molécula de catecol. Este trabajo es una contribución a la química verde orientada a la reutilización de desechos en los laboratorios de enseñanza, que promueven el agua de recirculación contaminada con este tipo de compuestos orgánicos y que permite al estudiante diseñar protocolos experimentales que le contribuyan a usar dos tipos de desechos orgánicos e inorgánicos

## **DEGRADATION OF AMPICILLIN, CATECHOL AND ORANGE II DYE, FROM OF CdS RESIDUES OBTAINED FROM CONVENTIONAL PRACTICES OF INORGANIC CHEMISTRY**

### **ABSTRACT**

The elimination of orange dye, catechol and ampicillin (products present in waste from practical work of organic chemistry and biochemistry), was carried out with cadmium sulfide (CdS). This inorganic material was obtained from residues of acid-base Pearson's practices in the laboratories of inorganic and analytical chemistry. Cadmium sulfide is a semiconductor with a GAP 2.4-2.6 ; which allows its use as a photocatalyst in the visible region and enhances its application in the degradation of organic matter. An important source of this type of materials are the conventional practices at the laboratory level, where it is possible to obtain residues such as PbS and CdS; which are generally underutilized. In this article, the impure CdS residue was purified and characterized as was reported, previously. Subsequently, organic labs and has obtained the best parameters at pH neutral for the elimination of orange II. This behavior was compared with the transformation of catechol and ampicillin as neutral and zwitterion molecules. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KI and acetonitrile as solvent, were added in to order to evaluate synergistic effects and establish the role

of the semiconductor, (huecos)  $h^+$  and  $OH^-$ . This work is a contribution to the reuse of waste in teaching laboratories, which promote the recirculation water contaminated with this type of organic compounds and allows for the student to design experimental protocols that allow him to use two types of organic and inorganic waste.

**Keywords:**

Reuse materials, reuse of water, semiconductor, and transformation.



## 1. INTRODUCCIÓN

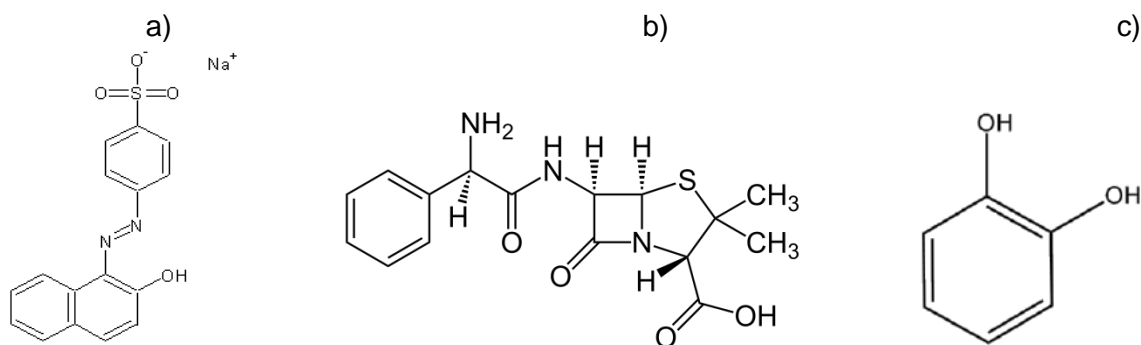
La industria química y farmacéutica evacúa un amplio rango de xenobioquímicos y polímeros sintéticos [14]. En este caso la ampicilina y el catecol, son compuestos aromáticos que debido a su presencia y toxicidad el ambiente constituyen un serio problema [15]. Dentro de los procesos biológicos, algunas plantas y animales pueden modificar la naturaleza del anillo aromático, pero usualmente los procesos biológicos no alcanzan la mineralización. La eficiencia de la degradación depende de la cantidad de oxígeno presente en el medio. El catecol hace parte de los materiales usados como reveladores fotográficos e inhibidores de polimerización con un gran impacto ambiental [16]. La agencia internacional en investigación para el cáncer calificó estas sustancias como potencialmente cancerígenas a los humanos. Por otro lado la ampicilina es un producto farmacéutico, el cual es absorbido por el tracto intestinal y causa hemólisis, insuficiencia renal y acumulación en los huesos [17].

Diversos residuos son generados con implicaciones directas en el ambiente. En algunos casos; estos son tratados de manera independiente y en otras situaciones son vertidos a las fuentes de agua generando contaminación. En el contexto de las prácticas de laboratorio, los estudiantes han sintetizado los colorantes azo, con el objetivo de ubicarlos en la industria textil, alimentos, cosméticos y medicamentos. Estos representan más de los 70% de los colorantes utilizados durante la tinción de telas. La descarga de colorantes Azo, arrojados al medio ambiente genera implicaciones para la salud pública y el ecosistema. De hecho, muchos colorantes azoicos y sus productos de degradación pueden generar alergias, cáncer o mutaciones [1-3]. Además la descarga de estos contaminantes a los ecosistemas se ha reportado limitación en el desarrollo de las plantas acuáticas. Los colorantes como el naranja II son reactivos comúnmente utilizados, debido a la presencia del grupo azo lo que confiere a estos productos químicos una resistencia a la luz, ácidos, bases y oxígeno [4-7].

Recientes avances en la purificación del agua han sido reportados, los cuales permiten usar varias tecnologías disponibles para tratar los colorantes entre los cuales se pueden mencionar los siguientes: físico-químicos, adsorción, coagulación-floculación, oxidación avanzada y membranas de filtración. Dentro de los métodos químicos existen procesos catalíticos o fotoquímicos con generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\cdot$ ) en las reacciones de Fenton.

Igualmente, entre el amplio grupo de semiconductores, el sulfuro (CdS) es un semiconductor de los grupos II-VI de la tabla periódica. Dos estructuras cristalinas han sido observadas en estado sólido. El GAP es de 2.42 eV para la fase cúbica y 2.5 eV para la fase hexagonal [8-13]. El semiconductor CdS se genera en prácticas analíticas e inorgánicas con relación en el análisis cualitativo de los cationes. Los alumnos utilizan el criterio de Pearson para clasificar los cationes en grupos denominados I, II, III, IV y V, con sus respectivos contraiones, tales como: cloruros, sulfuros, hidróxidos y carbonatos

. En este estudio reportamos el uso del residuo de CdS obtenido de las prácticas, el cual ha sido previamente caracterizado; evaluando la transformación de catecol, ampicilina con respecto al colorante naranja II, **figura 1** estableciendo mecanismos de reacción. Se utilizaron variables que permitieron establecer las condiciones óptimas tales como: temperatura, medio ácido y básico, porcentaje de decoloración y absorción UV-Vis en disolución.



**Figura 1.** Estructura de las moléculas usadas como desecho en los laboratorios de química orgánica; a) colorante naranja II, b) ampicilina y c) catecol.

## 2. ANTECEDENTES

La industria química y farmacéutica evacúa un amplio rango de xenobioquímicos y polímeros sintéticos [14]. En este caso la ampicilina y el catecol, son compuestos aromáticos que debido a su presencia y toxicidad en el ambiente constituyen un serio problema [15]. Dentro de los procesos biológicos, algunas plantas y animales pueden modificar la naturaleza del anillo aromático, pero usualmente los procesos biológicos no alcanzan la mineralización. La eficiencia de la degradación depende de la cantidad de oxígeno presente en el medio. El catecol hace parte de los materiales usados como reveladores fotográficos e inhibidores de polimerización con un gran impacto ambiental [16]. La agencia internacional en investigación para el cáncer calificó estas sustancias como potencialmente cancerígenas a los humanos. Por otro lado la ampicilina es un producto farmacéutico, el cual es absorbido por el tracto intestinal y causa hemólisis, insuficiencia renal y acumulación en los huesos [17].

El compuesto sulfuro de cadmio fue obtenido del  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ . Este fue caracterizado Hernández y colaboradores en 2015, usando técnicas espectroscópicas y difracción de rayos X. En este compuesto se reportaron los modos vibracionales correspondientes a las fases  $\alpha$ -Cds  $\beta$ -CdS. Las bandas para las estructuras hexagonales y cúbicas son observadas aproximadamente a  $300 \text{ cm}^{-1}$ . El ancho de la banda de fondo corresponde a una señal de fotoluminiscencia superpuesta [16]. Las micrografías mostraron la morfología de la superficie caracterizada por agregados. En todos los casos, el grano tiene dimensiones nanométricas. La superficie no fue homogénea y esto podría estar asociado a los procesos de nucleación controlados. El proceso puede estar regido por la nucleación del tipo ion por ion. Se observaron mezcla de cristales hexagonales y cúbicos distorsionados. Esto corresponde a la fase metaestable. El crecimiento hexagonal fue asociado con wurtzite policristalina ( $\alpha$ -Cds). Se determinó por EDS (-Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) los elementos predominantes en el compuesto



Cd 49% y S 49%; y residuos menores de Pb y C cerca del 2%. Este resultado fue consistente con la síntesis que reveló que el cadmio y el sulfuro están en proporción de 1:1.

El espectro de reflectancia mostró transiciones asociadas a la baja energía con el Gap (470nm), correspondiente a 2.6 eV usando el método de Kubelka Munk. [16]

## 2. MATERIALES Y METODOS

### Medidas físicas

Fotorreactor con fuentes de luz y procedimientos de irradiación: reactor por lote con 4 lámparas visibles de 12w; OPALUX T8-20W BLB 110 V IRC: 69 % LM : 1200 fue puesto dentro recipiente cilíndrico Pyrex.

### Materiales

El sulfuro de cadmio fue obtenido de los desechos de las prácticas de química analítica e inorgánica. Esta mezcla estaba compuesta por plomo (II) y cadmio (II) fue purificada y precipitada en tioacetamida como CdS. El precipitado naranja obtenido fue puesto en un horno mufla a 450 °C para remover la materia orgánica [18-22]. Después de esto, el CdS fue recristalizado con agua destilada a 45 °C.

El colorante naranja II, catecol y ampicilina fueron sintetizados en las prácticas académicas de química orgánica. Los compuestos orgánicos fueron solubilizados en solución acuosa con concentraciones iniciales iguales a  $1 \times 10^{-4}$  M y los desechos de CdS y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con concentraciones iniciales iguales a  $1 \times 10^{-3}$  M.

Las condiciones de tratamiento fueron las siguientes: intervalo estequiométrico (1:1) con respecto a la materia orgánica, agentes oxidantes, temperatura 24-26 °C, tiempo de exposición a la luz 50 minutos y un medio neutro de pH= 6. Los procesos de transformación para el colorante naranja II, catecol y ampicilina fueron estimados a la longitud de onda correspondiente a la máxima absorbancia: 482 nm, 280 nm y 280 nm respectivamente. La cantidad de peróxido de hidrógeno fue estimada por yodometría. Los solventes usados como el acetonitrilo fueron suministrados de J. T Baker al igual que el yoduro de potasio.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

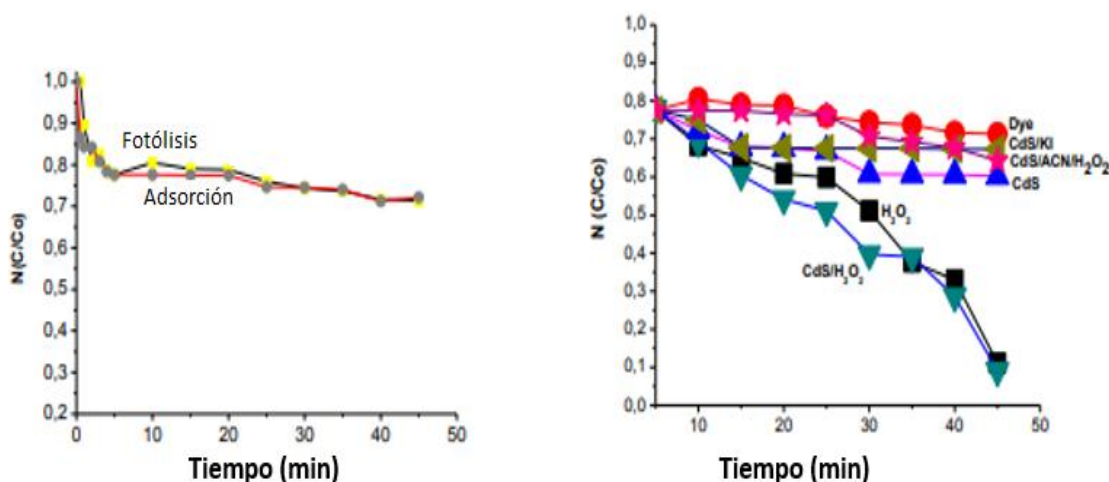
### Efecto oxidante en la transformación del naranja II, catecol y ampicilina.

Estructuralmente a un pH neutro, el naranja II es una molécula aniónica desprotonada por la acidez del ácido sulfónico. También presenta un grupo azo susceptible a la oxidación en fase aerobia y susceptible a la adición nucleofílica del anillo poliaromático. Por otro lado, los agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno en presencia de la luz UV por fotólisis directa, genera radicales OH• y después radicales de perhidroxilo en medio ácido a pH ácido. El potencial de reducción  $E^{\circ} = 1.78$  eV, más bajo que para el radical





hidroxilo  $E^{\circ}=2.80$  eV, da lugar a la oxidación de la molécula orgánica. Si la concentración del peróxido de hidrogeno en la solución es equivalente a la del colorante, se lleva a cabo una reacción de competencia por los radicales  $\text{OH}\cdot$ ; inhibiendo el proceso [25-29]. Para el caso del colorante naranja II, el efecto más significativo fue la decoloración del naranja II con la adición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como se muestra en la **Figura 2**. Bajo los parámetros experimentales de estudio, el naranja II a pH neutro, se decoloro cerca del 90% en presencia de peróxido de hidrógeno, sugiriendo así un ataque inicial al grupo azo por la oxidación del grupo ( $-\text{NO}_2$ ), cambio que disminuye la aromaticidad y absorción en la región visible. Después de la adición del radical  $\text{OH}\cdot$  a una de las posiciones del anillo aromático continúa, la degradación del peróxido de hidrogeno en presencia de la luz [30-32]. El control usado (KI) con y sin medio acuoso (acetonitrilo) permitió controlar el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los resultados indicaron que el agua absorbida en el CdS contribuye a la generación de radicales  $\text{OH}\cdot$ , por lo tanto hay un efecto marcado de los huecos producidos en el semiconductor (CdS); lo que impide la directa degradación del colorante naranja II y la baja inhibición del proceso en presencia de KI.

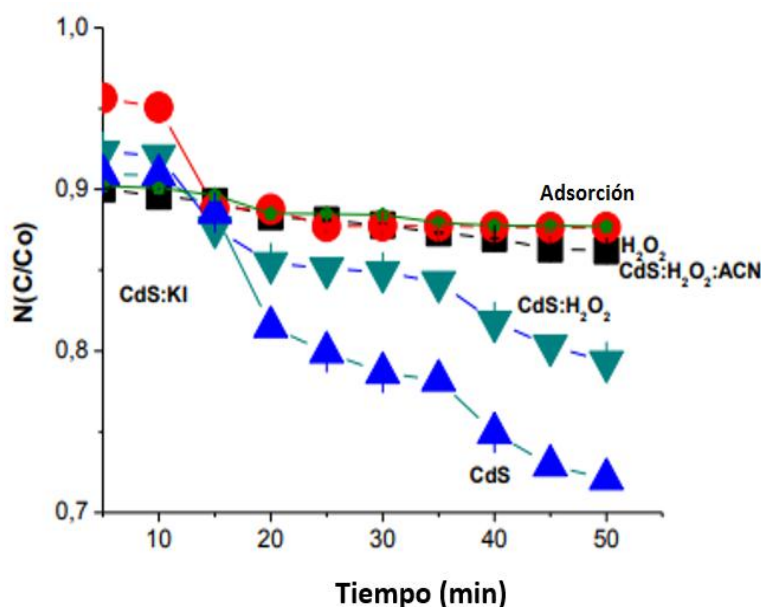


**Figura 2.** a) Efecto de la fotólisis y adsorción sobre el semiconductor por parte del colorante naranja II, b) Efecto de especies oxidantes y control en la decoloración de naranja II.

En el caso del catecol, el mejor tratamiento fue con el semiconductor de CdS, aplicando radiación sin ningún otro tratamiento, en el mismo ensayo. En la oscuridad, el catecol tiene un 7% de adsorción sobre CdS. A los 5 minutos no hay diferencias significativas entre los tratamientos, inestabilidad es observada. A los 50 minutos el 18% de catecol fue transformado CdS transformo en relación a la absorptividad. La inhibición observada en presencia de KI sugiere la participación de ( $\text{H}^+$ ), mientras la fuerte inhibición en el solvente acetonitrilo sugiere la participación de radicales hidroxilos. La molécula orgánica podría

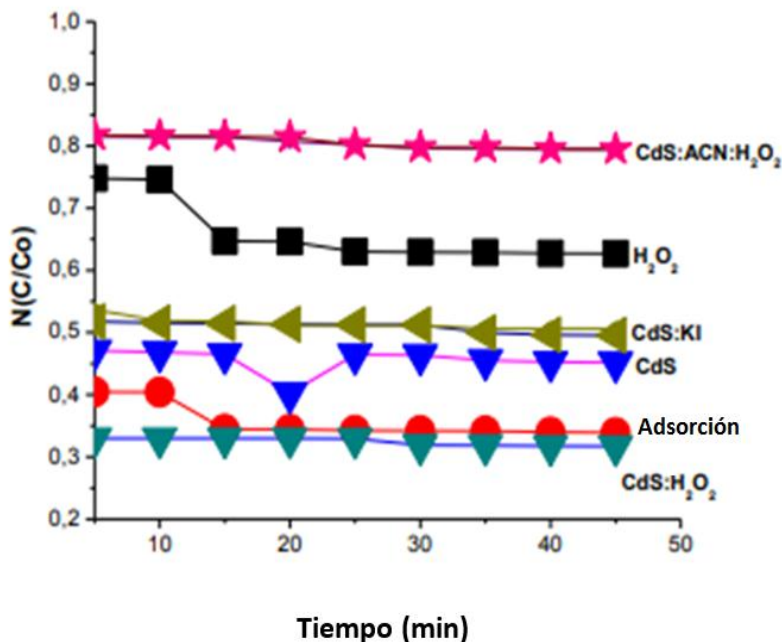


estar oxidándose, por esta razón los efectos del semiconductor son mejores para esta molécula que para el colorante naranja II, **Figura 3**. Por otro lado, no hay efectos significativos en la adición de  $H_2O_2$  con respecto al efecto fotolítico y de adsorción, pero sí una inhibición del proceso con el solvente acetonitrilo, sugiriendo la formación de radicales hidroxilos en el agua absorbida. El CdS podría tener un mejor efecto en el catecol que en el colorante naranja II, ya que el catecol es una molécula neutra y hay pocas especies compitiendo electrostáticamente con la superficie del CdS.



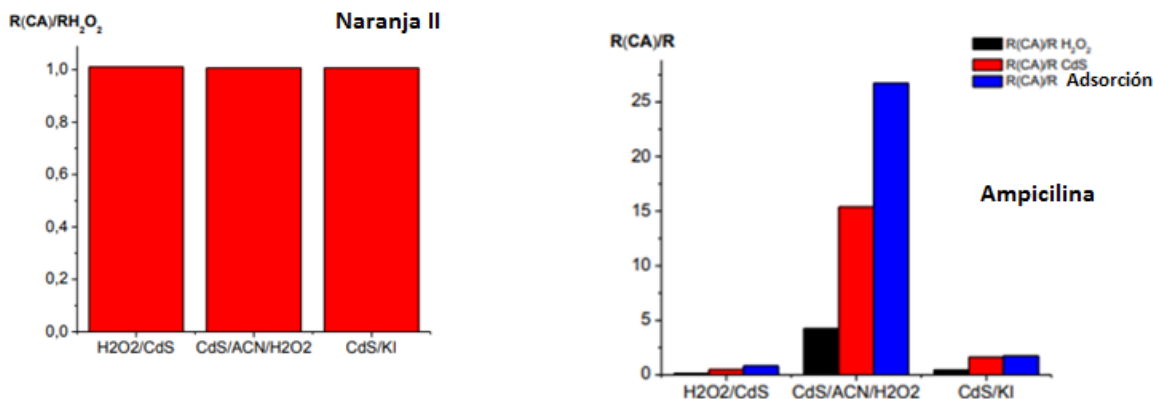
**Figura 3.** Efecto oxidante y control en la transformación del catecol

Finalmente, en el caso de la ampicilina, la adsorción es el efecto más significativo, evidenciando una pequeña degradación debido al proceso de oxidación. Ese comportamiento es debido a que la molécula es isoelectrónica a pH neutro y la interacción electrostática con el semiconductor es alta. El proceso de oxidación derivado de la activación del semiconductor está limitado por la adsorción. En el caso del oxidante  $H_2O_2$  no hay efectos significativos en la transformación de la molécula, ya que el primer ataque es al anillo betalactámico. La molécula es estable debido al grupo  $-NH_2$ , lo que genera una disminución en la nucleofilicidad de la cadena carbonílica. Para posteriores análisis se considera que, un medio básico podría generar un proceso de degradación diferente, ya que afecta directamente la adsorción. El medio acuoso favorece la estabilidad zwitteriónica de la ampicilina, la inhibición es alta y los procesos de absorción están en desventaja, **Figura 4**.



**Figura 4.** Efectos oxidantes y control en la transformación el ampilina

Finalmente, la **Figura 5 a** muestra la relación numérica de las constantes de degradación para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CdS en procesos y controles, con respecto al proceso de degradación constante asociado solamente con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tratamiento. Como se concluyó anteriormente, la cinética del sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CdS es directa por el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la transformación del colorante naranja II; ya que sus valores están cercanos a  $R(CA)/R(H_2O_2) = 1$ . Por otro lado, en la **Figura 5 b**, se observa que la molécula de ampilina tiene una disminución de la absorbancia en función de procesos de adsorción, el sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CdS en segundo lugar y finalmente el tratamiento con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 5.a)** Proporción entre constantes  $R(CA)/R$  (CdS) para colorante naranja II, **b).** Proporción entre las constantes para  $R(CA)/R$  (CdS) para ampicilina

#### 4. CONCLUSIONES

Los residuos de CdS tienen una banda de 2.6 V y una estructura cristalina de wurtzita. Esta puede ser usada para la eliminación de componentes orgánicos en la región visible. Sin embargo, el papel de semiconductor fue significativo solamente con el catecol, con un sustrato neutro a pH 6.1. Por otro lado, para un sustrato aniónico tal como el colorante naranja II o zwitteriónico, tal como la ampicilina, la adsorción es mayoritaria. En la eliminación de catecol; tanto los huecos ( $H^+$ ), como los radicales hidroxilos ( $OH^-$ ) parecen estar involucrados en los procesos de oxidación. El porcentaje de otros residuos en el obtenido como CdS puede activar especies fotocatalíticas diferentes; las cuales hacen parte de los procesos de separación ácida de Pearson del grupo 2. Sin embargo, los sustratos neutros polifenólicos pueden ser removidos utilizando estos semiconductores, específicamente el CdS. Finalmente, este trabajo muestra que reusar los desechos puede contribuir en los procesos de recirculación de agua las prácticas de laboratorio. Es necesario continuar con los estudios de degradación que permitan los mejores parámetros de degradación y seguimiento de productos intermedios. En el caso del naranja II, la disminución en la concentración del compuesto está en función de la decoloración por la longitud de onda que fue estimada, para el catecol y la ampicilina solamente disminuye la concentración para longitudes de onda a la máxima absorbancia. Esto muestra que desde la sostenibilidad química se pueden desarrollar diferentes procesos en la transformación de desechos para favorecer el aprendizaje en la química ambiental; Por consiguiente los estudiantes podrán continuar con prácticas de este tipo determinando los productos de degradación con técnicas tales como HPLC, las cuales contribuyen su aprendizaje proactivo. Actualmente existe una problemática en las prácticas correspondientes a los laboratorios académicos de química orgánica e inorgánica



## CONFLICTO DE INTERES

Los autores declaran que no hay conflicto de intereses respecto a esta publicación

## 5. AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Santiago de Cali, grupo de investigación QUIBIO. A la Ms.C. Melissa Suarez por colaborar significativamente en la toma de muestras.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Prieto, O., Feroso, J., Nuñez, Y., Del Valle, J. L. and Irusta, R. "Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO<sub>2</sub>". *Solar Energy* 79, 376-383, 2005.
2. Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C. and Oturan, M. A. "Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process". *Environ. Chem. Lett.* 1, 38-44, 2003.
3. Golka, K., Kopps, S. and Myslak, Z. W. "Carcinogenicity of azo colorants: Influence of solubility and bioavailability". *Toxicol. Lett.* 151, 203-210, 2004.
4. Tanaka, K., Padermpole, K. and Hisanaga, T. "Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes". *Water Res.* 34, 327, 2000.11
5. Motia, S, Tomaszewska, M. and Morawski. A. W. "Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18". *Desalination* 185, 449-456, 2005.
6. Gomathi Devi, L, Girish Kumar, S., Mohan Reddy, K. and Munikrishnappa, C Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Intiuecnce of various reaction parameters and its degradation mechanism". *J Hazard Mater* 164, 459-467, 2009.
7. Lachheb, Hinda, Eric Puzenat, Ammar Houas, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, and Jean-Marie Herrmann. "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo ed, Methylene Blue) in water by uv-irradiated titania." *Applied Catalysis B. Environmental* 39, 75-90, 2002.
8. Zhang. Fenglei, Jincai Zhao, Tao Shen, Hisao Hidaka, Ezio Pelizzetti, and Nick Serpone. "TiO<sub>2</sub> assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO<sub>2</sub> dispersions under visible light irradiation." *Applied Catalysis B Environmental* 15: 147-156, 1998.
9. Kirakidou, F., Kondarides, D. I. and Verykios, X. E. "The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub> -doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes". *Catal. Today* 54. 119-130, 1999.
10. Sakthivel, S, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan. "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77, 65-82, 2003.
11. Guillard, Chantal, Hinda Lachheb, Amraar Houas. Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, and Jean-Marie Herrmann. "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>". *J Photochem Photobiol A Chem.* 158, 27-36, 2003.





12. Aguedach, A., Brosillon, S., Morvan, J. and Lhadi, E. K. "Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO<sub>2</sub> coated on non woven paper with SiO<sub>2</sub> as a binder". J. Hazard. Mater. 150, 250-256, 2008.
13. Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A. R. "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>". J. Photochem. Photobiol. A Chem. 162, 317-322, 2004
14. Li. Yifei, Guibing Zhu, Wun Jern Ng, and Soon Keat Tan. "A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism." Science of the Total Environment 468: 908-932, 2014.
15. Shiraz, Afrouz Delavaran, Afshin Takdastan, and Seyed Mehdi Borghei. "Photo-Fenton like degradation of catechol using persulfate activated by UV and ferrous ions: Influencing operational parameters and feasibility studies. Journal of Molecular Liquids 249; 463-469 2018
16. Fuiimoto, Hiroshi, and Masato Taniguchi. "Color development processing method of lide color photographic material using a color developer where the color developing Silver agent concentration and processing temperature are a function of bromide ion concentration. U.S. Patent 5,344,750, issued September 6, 1994
17. Aronson, J. K. "Penicillins, cephalosporins, other beta-lactam antibiotics, and tetracyclines." In Side Effects of Drugs Annual, 34, pp. 385-397. Elsevier, 2012,
18. Hernandez, N; Ramirez, Y. Evaluación de la fotodegradación del colorante naranja II, reutilizando sulfuro de cadmio (Cds) obtenido como residuo. Universidad tecnológica de Pereira, 2015.
19. Stolz, A. "Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes". Appl. 61 Microbiol Biotechnol 56, 69 80, 2001.
20. Khanna, P. K., R. R. Gokhale, V. V. V. S. Subbarao, Narendra Singh, K-W. Jun, and B. K. Das. "Synthesis and optical properties of CdS/PVA nanocomposites". Mater. Chem. Phys. 94, 454-459, 2005.
21. Nanda, K. K., Sarangi, S. N., Sahu, S. N., Deb, S. K. and Behera, S. N. "Raman spectroscopy of CdS nanocrystalline semiconductors". Phys. B Condens. Matter 262, 31-39, 1999
22. Ibhaddon, A. and Fitzpatrick, P. "Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications". Catalysts 3, 189-218, 2013.
23. Ramirez, J. Herney, Filipa M. Duarte, F. G. Martins, Carlos A. Costa, and Luis M. Madeira. "Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: from batch to continuous reactor operation." Chemical engineering journal 148: 394-404, 2009.
24. Rosales, E., M. Pazos, M. A. Longo, and M. A. Sanromán. "Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment." Chemical Engineering Journal 155: 62-67, 2009
25. Nidheesh, P. V., and R. Gandhimathi. "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview." Desalination 299: 1-15, 2012.
26. Giraldo-Aguirre, Ana L., Efraím A. Serna-Galvis, Edgar D. Erazo-Erazo, Javier Silva-Agredo, Héctor Giraldo-Ospina, Oscar A. Flórez-Acosta, and Ricardo A. Torres- Palma. "Removal of B-lactam. antibiotics from pharmaceutical wastewaters using photo- Fenton process at near-neutral pH." Environmental Science and Pollution Research 25, 20293-20303, 2018



27. Homem, Vera, and Lúcia Santos. "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review." *Journal of environmental management* 92: 2304-2347,2011
28. Elmolla, Emad S., and Malay Chaudhuri. "Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis." *Desalination* 252: 46-52, 2010.
29. Homem, Vera, and Lúcia Santos. "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review." *Journal of environmental management* 92: 2304-2347,2011
30. Arabatzis, I. M., T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S. G. Neophytides, and P. Falaras. "Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for azo-dye degradation." *Journal of Catalysis* 220: 127-135, 2003.
31. Sakthivel, S., B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V Murugesan. "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77: 65-82, 2003.
32. Konstantinou, Ioannis K., and Triantafyllos A. Albanis. "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review." *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1-14, 2004