

Degradación de fármacos y colorantes por foto-Fenton con luz solar Degradation of pharmaceuticals and dyes by solar photo-Fenton

J. Ramírez-Moreno ^a, C. Romo-Gómez ^a, C. Camacho-López ^{a,*}, O. A. Acevedo-Sandoval ^a
J. B. Leyva-Morales ^a, C. A. González-Ramírez ^a

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

17 β -estradiol (E2), ampicilina (AMP), así como los colorantes sintéticos Rojo 40 y Amarillo 5, se han incluido en el grupo de contaminantes emergentes (CEs). Estos generan diferentes problemas ambientales como disrupción endocrina en biota acuática a concentraciones traza. Debido a su compleja estructura son difíciles de degradar por tratamientos convencionales. Los procesos de oxidación avanzada (POA) tipo Fenton han mostrado resultados prometedores en la oxidación de compuestos orgánicos en tiempos cortos de reacción. En este trabajo se evaluó un proceso foto-Fenton con luz solar para la eliminación de E2, AMP, colorantes Rojo 40 y Amarillo 5 en agua con H₂O₂ como agente oxidante y FeSO₄·7H₂O como catalizador. Se obtuvieron eficiencias de oxidación de E2, AMP, Rojo 40 y Amarillo 5 superiores al 90 % y la degradación siguió un modelo de reacción de primer orden. Por ello, los procesos de oxidación foto-Fenton resultan eficientes en la oxidación de E2 y AMP, así como la decoloración de rojo 40 y amarillo 5.

Palabras Clave: 17 β -estradiol, ampicilina, Rojo 40, Amarillo 5, foto-Fenton.

Abstract

17 β -estradiol (E2), ampicillin (AMP), as well as the synthetic dyes Red 40 and Yellow 5, have been included in the group of emerging contaminants (ECs). These generate different environmental problems such as endocrine disruption in aquatic biota at trace concentrations. Due to their complex structure, they are difficult to degrade by conventional treatments. Fenton-type advanced oxidation processes (AOP) have shown promising results in the oxidation of organic compounds in short reaction times. In this work, a photo-Fenton process was evaluated with sunlight for the elimination of E2, AMP, Red 40 and Yellow 5 dyes in water with H₂O₂ as an oxidizing agent and FeSO₄·7H₂O as a catalyst. Oxidation efficiencies of E2, AMP, Red 40 and Yellow 5 greater than 70% were obtained and the degradation followed a first-order reaction model. Therefore, photo-Fenton oxidation processes are efficient in the oxidation of E2 and AMP, as well as the decolorization of red 40 and yellow 5.

Keywords: 17 β -estradiol, ampicillin, Red 40, Yellow 5, photo-Fenton.

1. Introducción

El crecimiento exponencial de la población de los últimos años, ha contribuido al aumento en la descarga de contaminantes al medio ambiente. Los diferentes cuerpos de agua naturales son uno de los principales receptáculos de diferentes contaminantes como los contaminantes emergentes (CEs). Los CEs son sustancias químicas de distinto origen y naturaleza química (Kumar *et al.*, 2022). Su presencia en el medio ambiente no es nueva y hasta hace pocos años pasaban inadvertidos, dado que no se contaba con la tecnología para su detección y cuantificación a concentraciones traza

(Kaczorowska *et al.*, 2023). La lista de CEs incluye una variedad de compuestos con aplicaciones tanto domésticas como industriales, tales como productos farmacéuticos, retardantes de flama, productos de cuidado y uso personal, pesticidas, pero también otros contaminantes industriales como los colorantes sintéticos alimenticios e industriales, pinturas, entre otros (Vilar *et al.*, 2021).

Dentro de los contaminantes provenientes de la industria farmacéutica se encuentran los ansiolíticos, antibióticos, hormonas esteroideas, por mencionar algunos (Samal *et al.*, 2022; Kumar *et al.*, 2022). Son utilizados en el tratamiento de

*Autor para la correspondencia: cesar_camacho@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ra357284@uaeh.edu.mx (Jocelyn Ramírez-Moreno), claudiar@uaeh.edu.mx (Claudia Romo-Gómez), cesar_camacho@uaeh.edu.mx (César Camacho-López), acevedo@uaeh.edu.mx (Otilio Arturo Acevedo-Sandoval), jose_leyva@uaeh.edu.mx (José Belisario Leyva Morales), cramirez@uaeh.edu.mx (Cesar Abelardo González-Ramírez).

Historial del manuscrito: recibido el 17/04/2024, última versión-revisada recibida el 03/06/2024, aceptado el 07/06/2024, en línea (postprint) desde el 07/06/2024, publicado el DD/MM/AAAA. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v12i24.12781>



diversas enfermedades tanto en los seres humanos como en animales. Sin embargo, no se metabolizan por completo y la mayoría pueden ser excretados fisiológicamente a través de las heces y orina, por lo que pueden ser capaces de llegar hasta reservorios de agua para consumo humano por infiltración de aguas residuales (De Ilurdoz *et al.*, 2022). La presencia de este tipo de contaminantes en cuerpos de agua naturales ha ido en aumento, lo que ha generado una preocupación mundial no sólo por su efecto tóxico en la biosfera, sino también a su capacidad de desarrollar resistencia en patógenos (Camacho *et al.*, 2022).

El 17 β -estradiol (E2) y la ampicilina (AMP) pertenecen al grupo de los productos farmacéuticos y por muchos años, han sido utilizados para el tratamiento de enfermedades (Krishnakumar *et al.*, 2022). El E2 se utiliza comúnmente como componente de la píldora anticonceptiva oral y en la terapia de reemplazo hormonal en mujeres para el tratamiento de los síntomas relacionados con la menopausia (De Ilurdoz *et al.*, 2022; Roby, 2019). Es una hormona producida por los ovarios, por lo que su generación es de manera natural y es responsable del desarrollo de las características sexuales secundarias femeninas (Roby, 2019). Se caracteriza por contener en su estructura un anillo aromático que tiene una alta afinidad por los receptores de estrógeno en humanos, dos anillos de ciclohexano; y un anillo de pentano (Camacho *et al.*, 2022).

La AMP, es un antibiótico β -lactámico utilizado en el tratamiento de infecciones bacterianas en el ser humano y animales (Yu *et al.*, 2019). Es un derivado semisintético de la penicilina, que cuenta con la capacidad para actuar contra bacterias grampositivos como estafilococos, estreptococos, enterococos, así como bacterias gramnegativas (Ioannou-Ttofa *et al.*, 2019). Su estructura química está compuesta por un anillo betalactámico, un anillo tiazolidínico y un grupo amino en la cadena lateral unida a la estructura básica de la penicilina (Zango *et al.*, 2019). La ampicilina se utiliza ampliamente para terapias bacterianas en animales y humanos, así como en el tratamiento de infecciones bacterianas como neumonía, bronquitis e infecciones de oído, pulmones, y tracto urinario (Yu and Lai, 2018).

El E2 y la AMP no son completamente metabolizados y una parte de la dosis suministrada es desechada a cuerpos de agua residual a través de heces y la orina, encontrándose en cuerpos de agua natural a concentraciones de ng/L (Ioannou-Ttofa *et al.*, 2019). La presencia de E2 en cuerpos de agua natural ha generado diversos problemas en la biota acuática como la feminización de peces macho, reducción en la producción de semen y disminución de la población de peces (Ioannou-Ttofa *et al.*, 2019; Forghani *et al.*, 2018). En el caso de la AMP, se ha detectado la presencia de bacterias resistentes a los antibióticos en los cuerpos de agua natural (Rodríguez *et al.*, 2020). Lo que ha llevado a que más infecciones causadas por microorganismos resistentes no respondan al tratamiento convencional, incluso algunos antibióticos de última generación han perdido efectividad (Frieri *et al.*, 2017). Cabe mencionar que, E2 y AMP ya han sido detectados en agua para consumo humano y por tal motivo, se les ha asociado con algunas otras enfermedades (Forghani *et al.*, 2018).

Por otro lado, los colorantes Rojo 40 y Amarillo 5 son colorantes sintéticos considerados dentro del grupo de los colorantes azoicos (Barciela *et al.*, 2023). Estos últimos están compuestos por grupos aromáticos y cromóforos azoicos, por

lo que suelen contener uno o más enlaces azo, el cual hace referencia a un doble enlace entre átomos de nitrógeno ($-N=N-$) que, generalmente, unen anillos aromáticos con otros grupos funcionales presentes (Barciela *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2021). Se caracterizan por ser altamente solubles en agua y pueden tener propiedades anfóteras debido a la presencia de grupos funcionales hidroxilo, carboxilo, amino o sulfonilo (Barciela *et al.*, 2023). Rojo 40 y Amarillo 5 son ampliamente utilizados en la industria alimentaria como aditivo para las bebidas, dulces, postres, entre otros (Silva *et al.*, 2022). Además, tienen aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética y textil (Barciela *et al.*, 2023). Esto se debe a que estos sectores industriales utilizan importantes cantidades de colorantes y en ocasiones, son liberados hacia los cuerpos de agua natural a través de sus efluentes residuales (Streit *et al.*, 2019). El uso constante de colorantes sintéticos representa un riesgo para el medio ambiente, especialmente para la fauna acuática, dado que son persistentes y pueden llegar a bioacumularse (Kaczorowska *et al.*, 2023). Además, estos colorantes son considerados tóxicos, carcinógenos o pueden generar alergia (Micheletti *et al.*, 2023; Barciela *et al.*, 2023).

Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales no son eficientes y eficaces para la eliminación de este tipo de CE, ocasionando que sean fuentes de liberación hacia diferentes compartimentos ambientales. Por lo tanto, resulta conveniente el estudio y desarrollo de nuevos procesos que eliminen CE eficientemente, con el objetivo de reducir los problemas que provocan a fauna del medio ambiente (Cuerda *et al.*, 2019). Entre algunas de las alternativas para la eliminación de compuestos como el 17 β -estradiol y la ampicilina se encuentran los procesos de oxidación avanzada (POA) (Ameta *et al.*, 2018). Los POA son una alternativa de tratamiento de agua mediante la generación de radicales hidroxilos para la interacción con los compuestos orgánicos del medio, actuando como agentes oxidantes (Polo and Sánchez, 2021). Este tipo de procesos poseen la capacidad de mineralizar contaminantes orgánicos hasta CO_2 , iones inorgánicos y agua, con una reactividad poco selectiva con los compuestos (Cuerda *et al.*, 2019). Últimamente los POA han tomado mayor relevancia por su efectividad en el tratamiento de agua, se encuentran los procesos Fenton y foto-Fenton, los cuales se han aplicado a escala de laboratorio y planta piloto para la oxidación de algunos contaminantes. Además, han demostrado ser métodos efectivos, rentables y que no requieren equipos sofisticados para su operación (Ameta *et al.*, 2018). Los procesos foto-Fenton son asistidos por radiación UV (foto-Fenton) o radiación solar (foto-Fenton solar), en los cuales las sales de hierro actúan como catalizador y el H_2O_2 como un agente oxidante (Anjali y Shanthakumar, 2019). El proceso foto-Fenton se basa en la generación de radicales hidroxilos ($\bullet OH$) a partir del H_2O_2 , las sales de hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) y radiación. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo consistió en evaluar un proceso foto-Fenton con luz solar para la eliminación de 17 β -estradiol, ampicilina, rojo 40 y amarillo 5 en agua artificial usando H_2O_2 como agente oxidante y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ como catalizador.

2. Materiales y métodos.

2.1. Ensayos de referencia.

Se realizaron ensayos foto-Fenton en botellas serológicas de 60 mL, con un volumen de trabajo de 48 mL y el resto como espacio de cabeza. Los ensayos de referencia fueron realizados con (mg/L) C-CH₃COO⁻ (7, 9 y 10), FeSO₄·7H₂O (5 y 10) como catalizador y con H₂O₂ (10, 100 y 150). Las botellas fueron expuestas 60 minutos a la luz solar natural directa y se tomaron muestras cada 10 minutos para su posterior análisis. Cabe mencionar que todos los ensayos se realizaron por triplicado y se tomaron muestras a diferentes tiempos para su evaluación y cada botella fue una unidad experimental independiente y fue descartado después de haber tomado la muestra.

2.2. Ensayos con 17β-estradiol (E2) y ampicilina (AMP)

En el caso de los ensayos con E2 y AMP, se realizaron dos tipos de ensayos, el primero con (mg/L) C-E2 (2) como única fuente orgánica y el segundo con una mezcla de C-E2 (5) con C-AMP (5). A cada ensayo se añadió FeSO₄·7H₂O (5 y 10) como catalizador y con H₂O₂ (10 y 100), respectivamente. Las botellas fueron expuestas 60 minutos a la luz solar natural directa y se tomaron muestras cada 10 minutos para su posterior análisis.

2.3. Ensayos con colorantes Rojo 40 y Amarillo 5

Los ensayos con los colorantes Rojo 40 y Amarillo 5 se realizaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL, con un volumen de trabajo de 150 mL. Para cada colorante se realizaron 3 ensayos con 2.5, 5 y 7.5 mg/L de colorante, 10 mg/L de FeSO₄·7H₂O como catalizador y con 100 mg/L de H₂O₂, en medio acuoso. Las muestras fueron expuestas durante 60 minutos a la luz solar natural directa con agitación y se tomaron muestras cada 10 minutos para su posterior análisis.

2.4. Métodos analíticos.

El análisis de las concentraciones de AMP y E2 se realizó por medio de un Cromatógrafo de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC, por sus siglas en inglés) marca Perkin Elmer Series 200, equipado con un detector UV-Visible y una columna Symmetry C18 (4.6 x 75 mm, 3.5μm). Para el análisis de ampicilina, se estableció una longitud de onda (λ) de 230 nm. Se utilizó una fase móvil compuesta por 10% en volumen de acetonitrilo, 9% de metanol y 0.6% de solución fosfato monobásico de potasio 1M, con flujo de 1mL/min, de acuerdo con el método reportado por Ramírez *et al.* (2020). Para 17β-estradiol, se estableció una longitud de onda (λ) de 230 nm y se utilizó una fase móvil compuesta por una solución de metanol-agua (70:30 v/v) con un flujo de 1mL/min.

El carbono total (TC) y carbono inorgánico (IC) fueron cuantificados mediante un analizador de carbono orgánico total (TOC-Analyzer) marca Shimadzu, de acuerdo con lo reportado por Camacho *et al.* (2022). Para cuantificar TC, la muestra fue introducida al tubo de combustión de TC, en el cual se realiza una oxidación catalítica de la muestra a 680 °C

y es alimentado con aire a un flujo de 150 mL/min. El CO₂ resultante de la calcinación de la muestra en el tubo de combustión es llevado al detector no dispersivo infrarrojo. En el caso del análisis de IC, la muestra fue acidificada con HCl (1N) a pH de 3, donde todos los carbonatos disueltos son desprendidos y convertidos a dióxido de carbono para ser llevados al detector no dispersivo infrarrojo. La diferencia entre el carbono total y carbono inorgánico es la concentración de carbono orgánico total presente en la muestra.

Las concentraciones de rojo 40 y amarillo 5 fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-visible marca Thermo Scientific Serie GENESYS 10S a una longitud de onda (λ) para amarillo de 428 nm y para rojo de 505 nm (Khan *et al.*, 2021; do Nascimento *et al.*, 2020).

2.5. Variables de respuesta

Para cada ensayo, se calcularon las eficiencias de degradación (E) del E2, AMP y los colorantes mediante la ecuación 1, donde C₀ es la concentración inicial de cada analito y C_{tx} es concentración de E2, AMP o colorante en el tiempo.

$$\%E = \frac{C_0 - C_{tx}}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Los rendimientos de los productos generados (Y) se determinaron utilizando la ecuación 2, donde C_p es la concentración del producto generado y C₀ es la concentración del reactivo consumido o compuesto que se degradó.

$$Y = \frac{C_p}{C_0} \quad (2)$$

Se evaluó el ajuste de los datos experimentales obtenidos a un modelo de reacción de primer orden, estimando las constantes cinéticas (k) mediante la ecuación (3).

$$\ln[C_{tx}] = kt + \ln[C_0] \quad (3)$$

3. Resultados

3.1. Ensayos de referencia con acetato.

Los resultados obtenidos de la degradación de acetato a diferentes concentraciones se presentan en la Figura 1, estos se tomaron como referencia para los ensayos de oxidación con E2, AMP y los colorantes. En el ensayo con (mg/L) acetato (7), FeSO₄·7H₂O (5) y H₂O₂ (10) (Figura 1a), muestra que la concentración del compuesto orgánico disminuyó 1.623 % y 1.317 % a los 20 y 40 minutos de tiempo de experimentación, respectivamente. A pesar de ello, se cuantificó una producción de HCO₃⁻ de 0.11 mg/L. Por lo que las concentraciones de acetato que disminuyeron fueron oxidadas hasta HCO₃⁻, no se precipitaron.

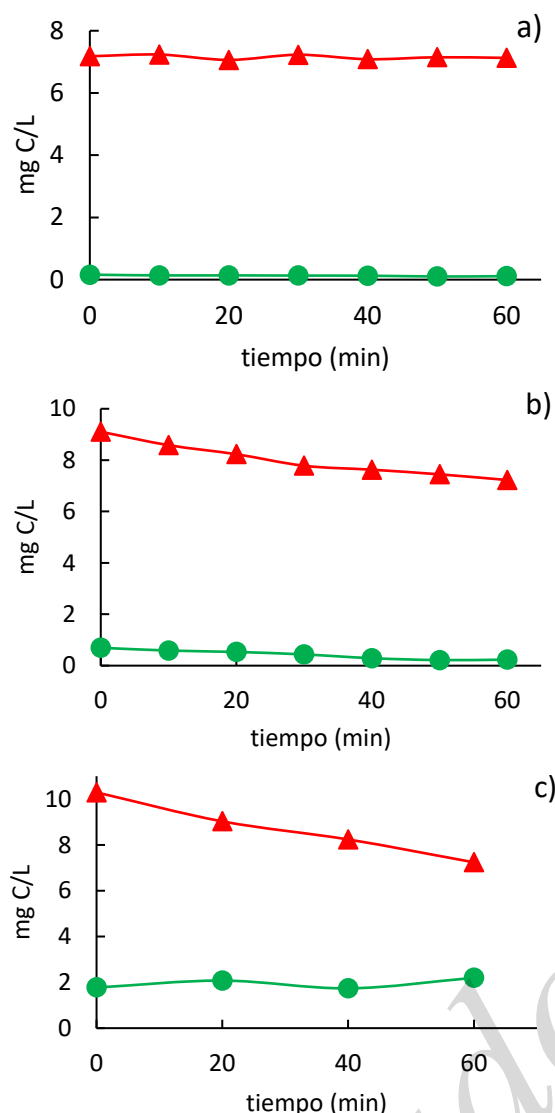


Figura 1: Perfil cinético obtenido en los ensayos en lote con (mg/L) a) C-CH₃COO⁻ (7), FeSO₄·7H₂O (5) y H₂O₂ (10); b) C-CH₃COO⁻ (9), FeSO₄·7H₂O (10) y H₂O₂ (100) y c) C-CH₃COO⁻ (10), FeSO₄·7H₂O (10) y H₂O₂ (150). (●) C-HCO₃⁻, (▲) C-CH₃COO⁻.

En el caso de los resultados obtenidos del ensayo con (mg/L) acetato (9), FeSO₄·7H₂O (10) y H₂O₂ (100), mostrado en la Figura 1b, la concentración de acetato disminuyó de 9 hasta 7.22 mg/L, bajo un comportamiento lineal en los 60 min de prueba. En este experimento, se obtuvo una E_{C-CH₃COO⁻} del 15.38 ± 1.19 % y un Y_{C-HCO₃⁻} de 0.15 ± 0.04. La eficiencia fue mayor que la obtenida en el ensayo con 7 mg/L de C-CH₃COO⁻, el aumento se atribuyó al incremento de la concentración inicial de catalizador y H₂O₂. Por lo anterior, se realizó otro ensayo con (mg/L) C-CH₃COO⁻ (10), FeSO₄·7H₂O (10) y se aumentó la concentración de H₂O₂ (150), obteniéndose el perfil cinético mostrado en la Figura 1c. La reducción de la concentración de C-CH₃COO⁻ fue mayor a la de los ensayos anteriores, con una eficiencia de degradación del 24.81 ± 6.85 % y un Y_{C-HCO₃⁻} de 0.78 ± 0.09.

Los resultados de los ensayos de referencia se ajustaron a un modelo de reacción de primer orden y se obtuvieron constantes de velocidad (k) de (min⁻¹) 0.0002, 0.0038 y 0.0057, en los ensayos con 7, 9 y 10 mg/L de C-CH₃COO⁻, respectivamente (Figura 2a). Es importante destacar que las constantes aumentaron a medida que se incrementaron las

concentraciones iniciales de acetato (7, 9 y 10 mg/L y de peróxido de hidrógeno (10, 100 y 150 mg/L), como se muestra en la Figura 2b, en donde se obtuvieron coeficientes de determinación (R²) superiores a 0.99. Con estos resultados, se podrán predecir comportamientos cinéticos del proceso a fin de llevar una optimización del mismo. No obstante, es importante considerar que el incremento excesivo de la concentración de H₂O₂ puede mantener la formación de radicales libres •OH y •OOH, los que no son selectivos y generan daños colaterales en el proceso. Asimismo, la concentración de hierro debe ser menor a la concentración de peróxido, puesto que, con ello se promueve la generación de radicales hidroxilos (Rodríguez y Barrera, 2020).

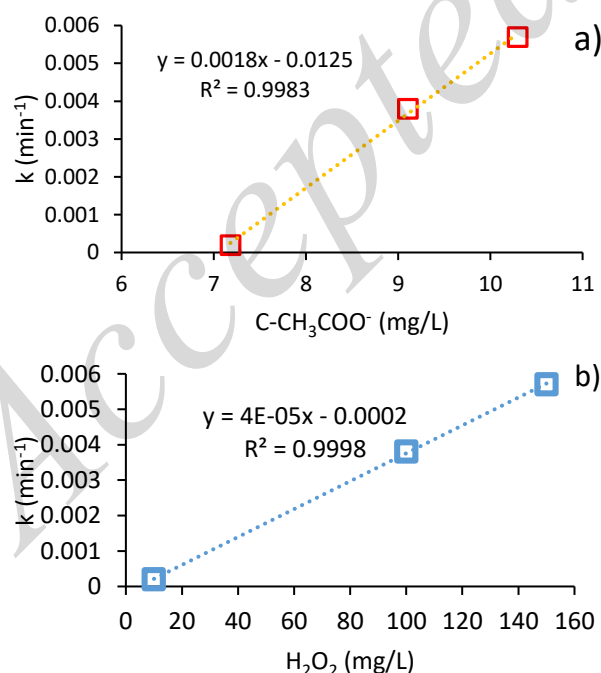


Figura 2: Regresión lineal de las constantes cinéticas obtenidas en los ensayos en lote con (a) 7, 9 y 10 mg C-CH₃COO⁻/L y con (b) 10, 100 y 150 mg/L de H₂O₂.

3.2. Degradación de E2.

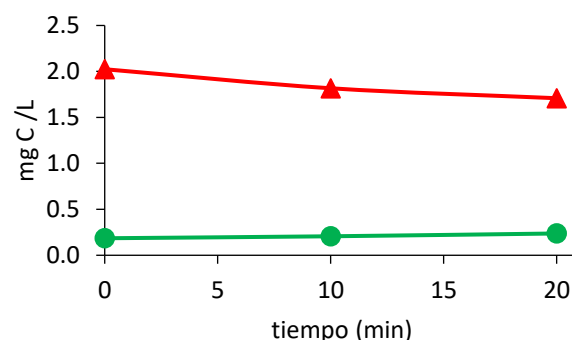


Figura 3: Perfil cinético obtenido en los ensayos en lote con (mg/L); C-E2 (2), FeSO₄·7H₂O (5) y H₂O₂ (10). (●) C-HCO₃⁻, (▲) C-E2.

Posterior a los ensayos de referencia, se evaluó la degradación de E2. Para este ensayo, se añadieron (mg/L) 17β-estradiol (2), FeSO₄·7H₂O (5) y H₂O₂ (10). Los resultados obtenidos se presentaron en la Figura 3. La duración de esta

prueba fue de 20 minutos, debido a que solo se estudió el comportamiento de la oxidación de E2 como única fuente de electrones. Los resultados obtenidos, mostraron E_{C-E2} de 10.22% y 15.58%, a los 10 y 20 minutos evaluados y a la par de la oxidación de E2, se generó una concentración de 0.23 mg/L de $C-HCO_3^-$ en los 20 min de la prueba. HCO_3^- no fue el único producto generado en el proceso, ya que, se observó la presencia de metabolitos secundarios en el cromatograma. Esto indicó que el proceso foto-Fenton no solo oxida completamente el E2 hasta especies simples como HCO_3^- , sino que genera otros productos cuya identificación y cuantificación requiere otro tipo de análisis (Rodríguez and Barrera, 2020). La formación de E1 es comúnmente reportado en procesos de oxidación de E2, por lo que, de los compuestos observados en los cromatogramas, estrona puede ser alguno de ellos. Los $\bullet OH$ generados pueden haber iniciado la degradación en el C-17 del anillo D en estradiol y transformarlo a E1 (Zhao et al., 2020)

3.3. Degradación de E2 y AMP.

Para los ensayos con la mezcla de (mg/L) C-E2 (5) y C-AMP (5), se añadió $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (10) y se aumentó la concentración de H_2O_2 hasta 100 mg/L, con la finalidad de garantizar la degradación de E2 y AMP. Los resultados se presentan en la Figura 4 y se obtuvo una E_{C-AMP} y E_{C-E2} de $99.75 \pm 0.36 \%$ y $98.85 \pm 0.096 \%$, respectivamente, en 60 minutos de prueba. En un estudio similar, Montoya et al., (2020) reportaron una eficiencia de degradación de 80 % en 60 minutos cuando se ensayó con 10.5 mg/L de ampicilina mediante Sono-foto-Fenton (ultrasonido con luz UV en presencia de iones de hierro). Los autores demostraron que una frecuencia de sonido de 375 kHz, fue el mayor promotor de la formación de radicales hidroxilos provenientes de H_2O_2 . Para ello, se utilizó una lámpara UV-A de 4 W, para promover la regeneración de los iones ferroso que reaccionaron con peróxido de hidrógeno dando lugar a la formación de más radicales hidroxilos. No obstante, en el presente trabajo, usando luz solar se logró obtener una eficiencia cercana a 100 %, sin el uso de ultrasonido.

Por otro lado, Bennett et al. (2018) estudiaron el uso de una lámpara UV de mercurio de 1kW con 1 y 10 mg/L de H_2O_2 para la degradación de estrógenos 10 $\mu g/L$ de E1, E2 y E3 en mezcla, en agua sintética y agua proveniente de acuicultura. Los resultados mostraron eficiencias de eliminación de E1, E2 y E3 desde el 40 al 90%, en agua sintética, no obstante, en agua residual proveniente de acuicultura, las eficiencias disminuyeron hasta 40 %, lo que indicó que la materia orgánica y otros compuestos presentes en el agua proveniente de actividades acuícolas, interfiere con el proceso.

Al comparar los resultados anteriores con los obtenidos en el presente estudio, se identifica que las eficiencias de degradación en este estudio fueron 50 % mayores, a pesar de haber utilizado luz solar y agregar otro compuesto de diferente estructura química como lo es el antibiótico.

Estos resultados son prometedores para la degradación de E2 y AMP e incluso sobre algunos procesos biológicos en donde se han reportado eficiencias menores para el tratamiento del E2 y AMP, como el reportado por Ramírez et al. (2020), donde se evaluó la capacidad de un consorcio desnitrificante para la biotransformación de 10, 25 y 50 mg/L de ampicilina en cultivos nitrificantes en 24 h, obteniendo una eficiencia de

eliminación de ampicilina promedio de $70.5 \pm 3.7\%$. Incluso, se reportaron disminuciones de la concentración de ampicilina por factores abióticos (16,0 - 16,5%), por biosorción (23,2-47,0%) y por biotransformación (10,0-29,8%), pero sin llegar a su mineralización completa. Una diferencia de tiempo 24 veces mayor en comparación con el tiempo empleado en el presente estudio, además de una menor eficiencia de eliminación del antibiótico. Zhao et al., (2020) realizaron experimentos por lotes para la biodegradación de E2 a una concentración de 0.2 mg/L a través de un lodo granular anaeróbico en combinación con fuentes de hierro, reportando una eficiencia del 82.17% después de 4.5 días. Una diferencia de tiempo 108 veces mayor en comparación con el tiempo de los ensayos realizados en el presente estudio y con eficiencia de degradación de E2 superiores al 98 %. Esto demuestra que la oxidación por foto-Fenton con luz solar es una mejor alternativa para la degradación de fármacos como los de este estudio.

Por otro lado, para los ensayos anteriores se calculó una constante de cinética (k). En este sentido, para el E2 como única fuente de carbono fue k fue de 0.0085 min^{-1} , para las concentraciones de E2 y AMP cuando se estudiaron en mezcla la k fueron igual a 0.0794 y 0.0857, respectivamente. Las tres constantes cinéticas se ajustaron a un modelo de reacción de primer orden. Esto indicó que, durante la oxidación, E2 fue más difícil a la degradación, dado que en el ensayo de oxidación de E2 como única fuente de carbono, se obtuvo una constante cinética 9.34 veces menor que en mezcla con AMP. Debido a que AMP puede mejorar el transporte de electrones, tal como lo menciona De Carvalho et al., (2022). De manera que, la presencia de AMP y el incremento de la concentración de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y H_2O_2 , mejoraron la oxidación de E2.

Por otro lado, la degradación rápida de AMP, antes que E2, fue atribuida a la estructura de ambos compuestos. Esto porque los estrógenos como el 17β -estradiol cuentan con una estructura más compleja de un anillo aromático, dos anillos de ciclohexano; y un anillo de pentano, lo que lo hace más recalcitrante (Camacho et al., 2022). Mientras que la ampicilina cuenta con una estructura química compuesta por un anillo betalactámico, un anillo tiazolidínico y un grupo amino en la cadena lateral unida a la estructura básica de la penicilina con una fórmula molecular de $C_{16}H_{18}N_3NaO_4S$, lo que lo haría más susceptible a los ataques por radicales hidroxilos que E2 (Ioannou et al., 2019).

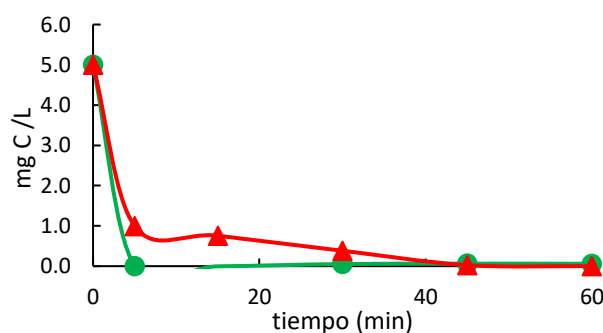


Figura 4: Perfil cinético obtenido en los ensayos en lote con (mg/L) C-AMP (5) en mezcla con C-E2 (5), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (10) y H_2O_2 (10). (●) C-E2, (▲) C-AMP.

3.4. Decoloración de Rojo 40 y Amarillo 5.

Los resultados obtenidos de la decoloración de (mg/L) Rojo 40 (2.5, 5, 7.5), con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10) y H_2O_2 (100), se muestran en la Figura 5. En estos ensayos, se obtuvieron eficiencias de decoloración de $100 \pm 0.01 \%$, $99.235 \pm 0.01 \%$ y $99.717 \pm 0.491 \%$ cuando se ensayó con 2.5, 5 y 7.5 mg/L, respectivamente. Estas eficiencias se alcanzaron en el ensayo con 2.5 mg/L de Rojo 40 a los 10 minutos, mientras con 5 mg/L en 20 minutos y 7.5 mg/L en 30 minutos. Herrera *et al.* (2020) realizaron dos tipos de procesos para la remoción de Rojo 40, en el primero empleó 0.25 g de carbón activado y 10 mg/L de colorante en donde obtuvieron una eficiencia de remoción de 99.87% a las 264 h del ensayo. No obstante, la remoción del colorante no garantiza que pueda desorberse en otra matriz ambiental, por lo que puede llegar a causar los mismos problemas, pero en otro ecosistema. Adicionalmente, los mismos autores, reportaron que en un proceso biológico donde emplearon cepas bacterianas *P. aeruginosa* y *B. subtilis* y 50 mg/L de Rojo 40 que después de 168 h de incubación se obtuvo una eficiencia del 92.13% y 88.21% en cada cepa. Es sabido que en los procesos biológicos existe una biotransformación de los compuestos y por lo tanto podrán llegar a su mineralización total. A pesar de ello, en el presente trabajo se obtuvieron mejores resultados con el proceso Foto Fenton usando luz solar, puesto que los tiempos de oxidación son 264 y 168 veces menores que lo ya reportado, por Herrera *et al.* (2020)

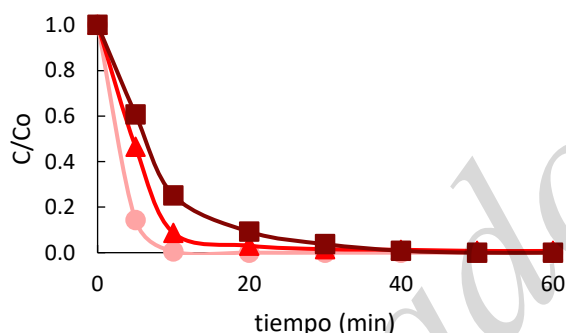


Figura 5: Degradación del colorante (mg/L) Rojo 40 (2.5, 5, 7.5), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10) y H_2O_2 (100). (■) 7.5 mg/L, (▲) 5 mg/L (●) 2.5 mg/L.

En cuanto, al colorante Amarillo 5, los resultados obtenidos de las concentraciones ensayadas con 10 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 100 mg/L de H_2O_2 (Figura 6), muestran que los porcentajes de decoloración fueron menores a los obtenidos con Rojo 40, dado que, las eficiencias fueron de $89.03 \pm 3.24 \%$, $80.61 \pm 2.88 \%$ y $71.25 \pm 4.32 \%$ para las concentraciones 2.5, 5 y 7.5 mg/L del colorante Amarillo 5, respectivamente, cabe mencionar que el tiempo de exposición fue de 60 minutos. Do Nascimento *et al.* (2020), evaluaron el proceso foto-Fenton utilizando UV-C para degradar los colorantes Amarillo Sunset y Amarillo 5 en mezcla, reportando degradaciones superiores al 95% y 78%, respectivamente, después de 180 minutos de ensayo. De acuerdo con Elsayed *et al.* (2020), la degradación del colorante aumenta con el tiempo de irradiación, incrementando su eficiencia. Si bien la radiación ultravioleta artificial emitida por una lámpara UV puede ofrecer una mayor tasa de degradación del colorante, el uso de luz solar es natural y reduce costos de operación para su implementación en sistemas reales (Ameta *et al.*, 2018), adicionalmente el tiempo

de exposición que los autores mencionan es 2 veces mayor que el tiempo del presente estudio.

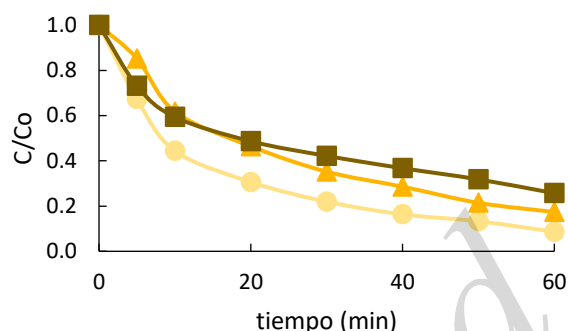


Figura 6: Degradación del colorante (mg/L) Amarillo 5 (2.5, 5, 7.5), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10) y H_2O_2 (100). (■) 7.5 mg/L, (▲) 5 mg/L (●) 2.5 mg/L.

De los resultados alcanzados, la mayor eficiencia de degradación se obtuvo en el colorante rojo 40, este resultado puede ser atribuido a la estructura de cada compuesto como sucedió con E2 y AMP. El colorante Amarillo 5 comprende una estructura más compleja de dos grupos p-sulfonilfenilo, uno unido directamente al grupo azo y otro a un anillo de hidroxilpirazol carboxilado unido al grupo azo (Pay *et al.*, 2023). El Rojo 40 consta de un grupo azo, dos grupos sulfonato, uno de ellos unido al grupo p-metil, p-metoxibenceno y el otro a un grupo naftol (Sharma *et al.*, 2022). En el caso del colorante rojo 40, a diferencia del Amarillo 5, consta de un grupo azo al que se une un naftaleno con un grupo altamente activante $\sim\text{OH}$ donando parte de su densidad electrónica y deslocalizándose en la estructura del naftaleno, de esta manera es más susceptible para reaccionar con los radicales hidroxilos, debido a que, estos suelen atacar sitios con alta densidad de electrones (Dostanić *et al.*, 2020).

Por otro lado, se calcularon las constantes de velocidad en donde con los resultados obtenidos se mostró que se ajustaron a una reacción de orden 1. En este sentido, se obtuvieron constantes de (min^{-1}) 0.5278, 0.2445 y 0.116, en los ensayos con 2.5, 5 y 7.5 mg/L de Rojo 40 (Figura 7a), respectivamente. Para Amarillo 5, se obtuvieron constantes de (min^{-1}) 0.0376, 0.0288 y 0.0199, en los ensayos con 2.5, 5 y 7.5 mg/L (Figura 7b). La decoloración por foto-Fenton se ajustó a una reacción de primer orden, con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.955 y 0.9999 para el colorante Rojo 40 y Amarillo 5, respectivamente. Las eficiencias y constantes cinéticas aumentaron cuando se empleó una menor concentración del colorante, de esta manera, los mejores resultados fueron con la concentración de 2.5 mg/L. Esto es contrario a lo obtenido en los ensayos de referencia con acetato, ya que las constantes cinéticas aumentaron cuando se incrementaron las concentraciones iniciales de reactivo. Lo anterior se debe a que las moléculas de colorantes son más recalcitrantes que estructuras sencillas como acetato, glucosa y sacarosa, las cuales pueden llegar a ser más fácilmente oxidadas por los ataques de radicales hidroxilos u otro tipo de radicales formados en el medio (Guerrero *et al.*, 2024; Arshad *et al.*, 2020)

Cabe mencionar que, en los ensayos con los colorantes, se mantuvo constante la concentración del agente oxidante y el metal fotocatalítico, comparado con los ensayos con acetato, por lo que una menor concentración del colorante significó una mayor eficiencia para su degradación. En este sentido Elsayed

et al. (2020), evaluaron la degradación del colorante Amarillo 5 en aguas residual bajo la influencia de ultrasonido con radiación UV, mediante un proceso sonoquímico y fotoquímico y reportaron que al aumentar 10 veces la concentración del colorante Amarillo 5 disminuyó la constante cinética en hasta 5 veces.

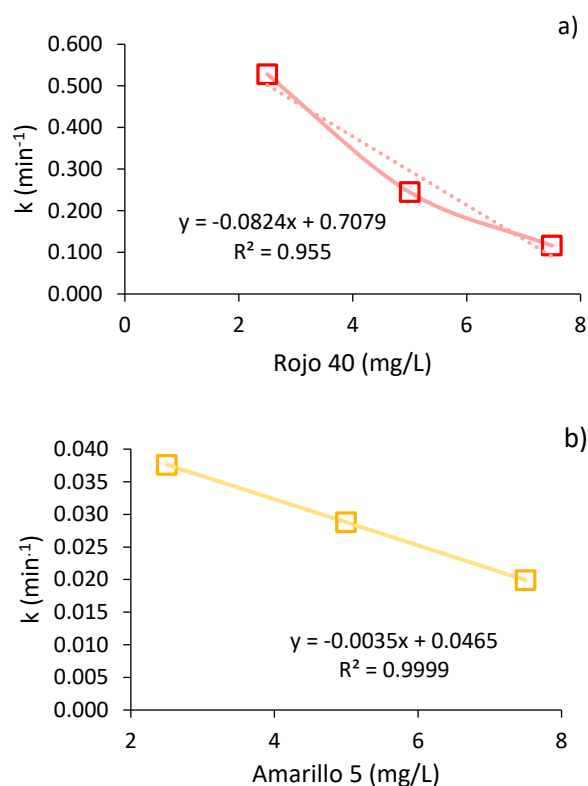


Figura 7: Regresión lineal de las constantes cinéticas obtenidas en los ensayos en lote con a) 2.5, 5 y 7.5 mg/L de Rojo 40 b) 2.5, 5 y 7.5 mg/L de Amarillo 5.

4. Conclusiones

En los ensayos de referencia con $C-CH_3COO^-$, se obtuvieron $E_{C-CH_3COO^-}$ de 0.588 ± 0.20 , 15.38 ± 1.19 y 24.81 ± 6.85 % con 7, 9 y 10 mg/L de $C-CH_3COO^-$, respectivamente. Las constantes cinéticas obtenidas fueron de 0.0002, 0.0038 y 0.0057, en los ensayos con 7, 9 y 10 mg/L de $C-CH_3COO^-$, con 10, 100 y 150 mg/L de H_2O_2 , respectivamente.

Los resultados de los ensayos con (mg/L) E2 (5) en mezcla con AMP (5), alcanzaron E_{E2} y E_{AMP} de 98.85 ± 0.096 % y 99.75 ± 0.36 %, y constantes cinéticas de 0.0794 y 0.0857 min⁻¹, respectivamente. Asimismo, la eficiencia y constante de oxidación más alta fue la obtenida con AMP lo cual fue atribuido a que la estructura molecular de E2 que resulta ser más compleja.

En cuanto a los colorantes las eficiencias obtenidas fueron $E_{Rojo\#40}$ de 100 ± 0.01 %, 99.235 ± 0.01 % y 99.717 ± 0.491 %, en los ensayos con 2.5, 5 y 7.5 mg/L de rojo 40 y constantes cinéticas de 0.5278, 0.2445 y 0.116 min⁻¹, en los ensayos con 2.5, 5 y 7.5 mg/L de colorante.

Por lo que respecta amarillo 5, se obtuvieron $E_{Amarillo\#5}$ de 89.031 ± 3.247 %, 80.612 ± 2.886 % y 71.259 ± 4.329 % en los ensayos con 2.5, 5 y 7.5 mg/L, respectivamente. Se obtuvieron constantes cinéticas de 0.0376, 0.0288 y 0.0199 min⁻¹, en los ensayos con 2.5, 5 y 7.5 mg/L de amarillo 5, respectivamente.

De acuerdo con los resultados de la decoloración de colorantes, amarillo 5 fue más recalcitrante que rojo 40, puesto que se obtuvieron constantes cinéticas 14 veces menores que las obtenidas con rojo 40.

Las cinéticas de fotodegradación en todos los casos se ajustaron a un modelo de reacción de primer orden y las constantes cinéticas obtenidas aumentaron cuando la concentración inicial de los contaminantes estudiados se disminuyó.

Con los resultados obtenidos de la aplicación del proceso de oxidación foto-Fenton con luz solar para la oxidación de los compuestos orgánicos ensayados E2, AMP, amarillo 5 y rojo 40, se concluye que este proceso es una alternativa fácil, rápida y de infraestructura sencilla para la descontaminación de agua. Cabe mencionar que la formación de radicales libres pueda generar daños colaterales, y se tendrá que tomar en cuenta a fin de que se pueda aplicar en puntos estratégicos de tratamiento de agua residual para minimizar el daño.

Referencias

- Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. En *Advanced oxidation processes for wastewater treatment*. Elsevier Inc., 49-76. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
- Anjali, R., Shanthakumar, S. (2019). Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 246, 51-62. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.090>
- Arshad, R., Bokhari, T., Javed, T., Bhatti, I., Rasheed, S., Iqbal, M., Nazir, A., Naz, S., Khan, M.I., Khosa, M. K. K., Iqbal, M., Zia-ur-Rehman, M. (2020). Degradation product distribution of Reactive Red-147 dye treated by UV/H₂O₂/TiO₂ advanced oxidation process. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3), 3168-3178. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.062>
- Barciela, P., Perez-Vazquez, A., Prieto, M. A. (2023). Azo dyes in the food industry: Features, classification, toxicity, alternatives, and regulation. *Food and Chemical Toxicology*, 178, 113935. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2023.113935>
- Bennett, J. L., Mackie, A. L., Park, Y., Gagnon, G. A. (2018). Advanced oxidation processes for treatment of 17 β -Estradiol and its metabolites in aquaculture wastewater. *Aquacultural Engineering*, 83, 40-46. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2018.08.003>
- Camacho-López, C., Romo-Gómez, C., Otazo-Sánchez, E. M., Acevedo-Sandoval, O. A., García-Nieto, E., Juárez Santacruz, L. (2022). Biotransformation of 17 β -Estradiol through a Denitrifying Sludge. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(20), 13326. Doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph192013326>
- Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., Fernández-González, C. (2019). Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. *Water*, 12(1), 102. Doi: <https://doi.org/10.3390/w12010102>
- De Carvalho, C. B., Rosa, I. R., Del Vecchio, P., Dávila, I. V., Nunes, K. G., Marcilio, N. R., Féris, L. A. (2022). Degradation of ampicillin by combined process: Adsorption and Fenton reaction. *Environmental Technology & Innovation*, 26, 102365. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102365>
- De Ilurdoz, M. S., Sadhwani, J. J., Reboso, J. V. (2022). Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102474. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102474>
- do Nascimento, G. E., Cavalcanti, V., O., M., Santana, R., M., R., Sales, D., C., S., Rodríguez-Díaz, J., M., Napoleão, D., C., Duarte, M., M., M. B. (2020). Degradation of a Sunset Yellow and Tartrazine Dye Mixture: Optimization Using Statistical Design and Empirical Mathematical Modeling. *Water Air & Soil Pollution*, 231(254). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04547-5>
- Dostanić, J., Huš, M., Lončarević, D. (2020). Effect of substituents in hydroxyl radical-mediated degradation of azo pyridone dyes: Theoretical approaches on the reaction mechanism. *Journal of Environmental Sciences*, 98, 14-21. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.05.022>

- Elsayed, M. A., Awaad, M. I., Tantawy, H. R. (2020). Advanced Oxidations of tartrazine Azo-dye. *Advanced Materials Letters*, 11(6), 1-5. Doi: <https://doi.org/10.5185/amlett.2020.031492>
- Forghani, M., Sadeghi, G., Peyda, M. (2018). The Presence of 17 Beta-Estradiol in the Environment: Health. *International Journal of Epidemiologic Research*, 5(4), 151-158. Doi: <http://dx.doi.org/10.15171/ijer.2018.31>
- Frieri, M., Kumar, K., Boutin, A. (2017). Antibiotic resistance. *Journal of Infection and Public Health*, 10(4), 369-378. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2016.08.007>
- Guerrero, Y. A., Romo, C., Camacho, C., Acevedo, O. A., González, C. A., Montiel, S. (2024). HCO₃⁻ production from 17 β -estradiol oxidation by photo-Fenton as a strategy to avoid the generation of greenhouse gases. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 23(2), IA24118. Doi: <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA24118>
- Herrera-García, S., Aguirre-Ramírez, M., Torres-Pérez, J. (2020). Comparison between Allura Red dye discoloration by activated carbon and azo bacteria strain. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 29688–29696. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09584-5>
- Ioannou-Tfofa, L., Raj, S., Prakash, H., Fatta-Kassinos, D. (2019). Solar photo-Fenton oxidation for the removal of ampicillin, total cultivable and resistant *E. coli* and ecotoxicity from secondary-treated wastewater effluents. *Chemical Engineering Journal*, 355, 91-102. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.057>
- Kaczorowska, M. A., Bozejewicz, D., Witt, K. (2023). The Application of Polymer Inclusion Membranes for the Removal of Emerging Contaminants and Synthetic Dyes from Aqueous Solutions—A Mini Review. *Membranes*, 13(2), 132. Doi: <https://doi.org/10.3390/membranes13020132>
- Khan, M., Khan, A., Khan, H., Ali, N., Sartaj, S., Malik, S., Nauman, A., Khan, H., Shah, S., Bilal, M. (2021). Development and characterization of regenerable chitosan-coated nickel selenide nano-photocatalytic system for decontamination of toxic azo dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 866-878. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.192>
- Krishnakumar, S., Singh, D. S., Godson, P. S., Gnana Thanga, S. (2022). Emerging pollutants: impact on environment, management, and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 72309–72311. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22859-3>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D. K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., Saraswat, A. (2022). A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100219. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.csee.2022.100219>
- Micheletti, D. H., Andrade, J. G., Porto, C. E., Alves, B. H., Carvalho, F. R., Sakai, O. A., Batistela, V. R. (2023). A review of adsorbents for removal of yellow tartrazine dye from water and wastewater. *Bioresource Technology Reports*, 24, 101598. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101598>
- Montoya-Rodríguez, D. M., Serna-Galvis, E. A., Ferraro, F., Torres-Palma, R. A. (2020). Degradation of the emerging concern pollutant ampicillin in aqueous media by sonochemical advanced oxidation processes - Parameters effect, removal of antimicrobial activity and pollutant treatment in hydrolyzed urine. *Journal of Environmental Management*, 261, 110224. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110224>
- Pay, R., Sharrock, A. V., Elder, R., Maré, A., Bracegirdle, J., Torres, D., Malone, N., Vorster, J., Kelly, L., Ryan, A., Josephy, P. D., Vercoe, E., Ackerley, D. F., Keyzers, R. A., Harvey, J. E. (2023). Preparation, analysis and toxicity characterisation of the redox metabolites of the azo food dye tartrazine. *Food and Chemical Toxicology*, 182, 114193. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2023.114193>
- Polo-López, M. I., Sánchez-Pérez, J. A. (2021). Perspectives of the solar photo-Fenton process against the spreading of pathogens, antibiotic-resistant bacteria and genes in the environment. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 27, 100416. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100416>
- Ramírez-Muñoz, J. J., Cuervo López, F. de M., Texier, A. (2020). Ampicillin biotransformation by a nitrifying consortium. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 36(21). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11274-020-2798-3>
- Roby, K. (2019). 17 Beta Estradiol. Reference Module in Biomedical Sciences. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.98019-X>
- Rodríguez, D. C., Ahammad, Z. S., Peñuela, G. A., Graham, D. W. (2020). Effect of β -lactamases associated to the resistance of β -lactam antibiotics on the treatment of wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 102247. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.006>
- Rodríguez, M., & Barrera, C. E. (Agosto de 2020). Procesos de oxidación en el tratamiento de agua. Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Samal, K., Mahapatra, S., Hibzur, M. (2022). Pharmaceutical wastewater as Emerging Contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus*, 6, 100076. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>
- Sharma, P., Swarnkar, M., Shahani, L. (2022). Effect of food colorant allura red on hematological, biochemical & antioxidant parameters of Swiss albino male mice. *Materials today: Proceedings*, 69, A12-A17. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.097>
- Silva, M. M., Reboredo, F. H., Lidon, F. C. (2022). Food Colour Additives: A Synoptical Overview on Their Chemical Properties, Applications in Food Products, and Health Side Effects. *Foods*, 11(3), 379. Doi: <https://doi.org/10.3390/foods11030379>
- Streit, A. F., Côrtes, L. N., Druzian, S. P., Godinho, M., Collazzo, G. C., Perondi, D., Dotto, G. L. (2019). Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, 660, 277 - 287. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.027>
- Vilar, D. d., Torres, N. H., Bharagava, R. N., Bilal, M., Iqbal, H. M., Salazar-Banda, G. R., Barrios, K. I., Ferreira, L. F. (2021). Emerging contaminants in environment: occurrence, toxicity, and management strategies with emphasis on microbial remediation and advanced oxidation processes. *En Mediated Remediation of Environmental Contaminants*, 1-14. Doi: <https://doi.org/10.1016/C2019-0-01782-7>
- Yu, N., Zhao, C., Ma, B., Li, S., She, Z., Guo, L., Zhang, Q., Zhao, Y., Jin, C., Gao, M. (2019). Impact of ampicillin on the nitrogen removal, microbial community and enzymatic activity of activated sludge. *Bioresource Technology*, 272, 337-345. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.048>
- Yu, Z., Lai, R. Y. (2018). A reagentless and reusable electrochemical aptamer-based sensor for rapid detection of ampicillin in complex samples. *Talanta*, 176, 619-624. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.057>
- Zango, U. U., Ibrahim, M., Shawai, S. A. A., Shamsuddin, I. M. (2019). A review on β -lactam antibiotic drug resistance. *MOJ Drug Design Development & Therapy*, 3(2), 52-58. Doi: <https://doi.org/10.15406/mojddt.2019.03.00080>
- Zhang, C., Chen, H., Xue, G., Liu, Y., Chen, S., Jia, C. (2021). A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 321, 128971. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128971>
- Zhao, B. H., Sun, Q., Chen, J., Zhang, J., Zhang, X. Y., Liu, B.-J., Li, J. (2020). 17 beta-estradiol biodegradation by anaerobic granular sludge: Effect of iron sources. *Scientific Reports*, 10, 7777. Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64557-5>