



# Degradación fotocatalítica de tetraciclina-antibiótico bajo irradiación de luz ultravioleta mediante nanoarquitectura jerárquica de TiO<sub>2</sub> soportada

## *Photocatalytic degradation of tetracycline-antibiotic under ultraviolet light irradiation using supported TiO<sub>2</sub> hierarchical nanoarchitecture*

Juan José Hinostroza Mojarro <sup>1</sup>, Francisco Javier García Picazo <sup>1</sup>, Mirza Mariela Ruiz Ramirez <sup>1</sup>, Karen Melisa Luque López <sup>1</sup>, Balter Trujillo Navarrete <sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Tecnológico Nacional de México/IT de Tijuana/ Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Col. Otay Tecnológico, Tijuana, B.C. 22510, México.

\***Autor de correspondencia:** Dr. Balter Trujillo Navarrete, Centro de Graduados e Investigación en Química. E-mail: [balter.trujillo@tectijuana.edu.mx](mailto:balter.trujillo@tectijuana.edu.mx). ORCID: [0000-0002-0196-1001](https://orcid.org/0000-0002-0196-1001).

**Recibido:** 22 de Junio del 2021

**Aceptado:** 7 de Octubre del 2021

**Publicado:** 14 de Octubre del 2021

**Resumen.** - Se sintetizaron nanoflores de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) fase rutilo similares a crisantemo sobre la superficie de anillos de borosilicato Raschig (BRRs). La nanoarquitectura jerárquica se investigó usando varias técnicas fisicoquímicas: microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva (EED), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-TR), espectroscopia de reflectancia difusa (ERD), potencial zeta (ζ). Los TiO<sub>2</sub>-BRR fueron usados como columna empacada en un reactor fotocatalítico, y evaluada su actividad catalítica en la degradación de un antibiótico bacteriostático: tetraciclina (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). El fotocatalizador eliminó el 91% del contaminante emergente logrando una eficiencia energética del 68% con una carga optimizada de 75 TiO<sub>2</sub>-BRR y un pH de 4 a 25 °C; sin variación significativa en al menos tres ciclos de fotodegradación. Esta información se puede utilizar para el desarrollo de fotocatalizadores soportados de TiO<sub>2</sub> dirigidos a eliminar contaminantes emergentes, ofreciendo una alternativa viable.

**Palabras clave:** Fotocatálisis; TiO<sub>2</sub>; Tetraciclina; Radiación UV; Reactor tipo Batch.

**Abstract.** - Chrysanthemum-like rutile phase titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) nanoflowers were synthesized on the surface of Raschig borosilicate rings (BRRs). The hierarchical nanoarchitecture was investigated using several physicochemical techniques: scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (IR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), zeta potential (ζ). TiO<sub>2</sub>-BRR were used as a packed column in a photocatalytic reactor, and their catalytic activity in the degradation of a bacteriostatic antibiotic: tetracycline (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) was evaluated. The photocatalyst removed 91% of the emerging contaminant achieving an energy efficiency of 68% with an optimized loading of 75 TiO<sub>2</sub>- BRR and a pH of 4 at 25 °C; without significant variation in at least three photodegradation cycles. This information can be used to develop supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts aimed at eliminating emerging contaminants, offering a viable alternative.

**Keywords:** Photocatalysis; TiO<sub>2</sub>; Tetracycline; UV Radiation; Batch type reactor.

## 1. Introducción

El crecimiento acelerado de la población ha incrementado el deterioro y la disponibilidad de agua superficial y/o subterránea, contribuyendo al detrimento de la calidad de vida [1]. Donde las causas principales han sido el desarrollo industrial y el avance tecnológico para satisfacer el consumo masivo de bienes y servicios, generándose cantidades enormes de residuos. Un grupo de contaminantes que han adquirido relevancia son los contaminantes emergentes (CE's). Estos son asociados con el manejo de sustancias químicas utilizadas en la vida cotidiana, generando descargas de agua residual en concentraciones variadas desde ng/L hasta mg/L [2].

Actualmente, los efectos adversos en el ambiente y la salud humana de los CE's son poco conocidos, careciendo de un marco regulatorio confiable [3]. Dentro de los CE's, los fármacos han generado una mayor preocupación debido al aumento de su consumo y su disposición inadecuada. Por ejemplo, la persistencia y toxicidad de los antibióticos en medio acuoso, han causado problemas ambientales graves en las cadenas tróficas, representando una amenaza para la salud pública y los ecosistemas [4-6]. Por ello, se requieren estrategias que permitan su eliminación efectiva para preservar el recurso hídrico y la calidad de vida de la población.

Las técnicas fisicoquímicas convencionales para la eliminación de CE's, estrictamente transfieren los contaminantes de una fase a otra sin destruirlos, p. ej., la adsorción, floculación, ósmosis inversa y extracción [7-8]. En las últimas décadas, los procesos de oxidación avanzada (POAs) muestran resultados prometedores para la eliminación de los CE's, p. ej., la

fotocatálisis heterogénea. En este proceso, la luz incidente interactúa con el fotocatalizador, generando pares de huecos y electrones ( $e^-/h^+$ ) si la energía es igual o superior a la banda prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor [9-11].

Dentro de los semiconductores más estudiados como fotocatalizadores sobresale el óxido de titanio ( $TiO_2$ ) [12-13], debido a su excelente estabilidad química y propiedades ópticas es un candidato idóneo para aplicaciones fotoquímicas, además no es tóxico, de bajo costo y fácil de sintetizar [14]. Uno de los nanomateriales actuales más eficientes del proceso fotocatalítico es el polvo de  $TiO_2$  P25 Degussa [15]. El cual presenta en su composición dos fases cristalinas de  $TiO_2$ : anatasa y rutilo (80 y 20% respectivamente), la estructura anatasa presenta la mayor actividad fotocatalítica, mientras que rutilo es la fase más estable [16-17].

El  $TiO_2$  se ha utilizado en forma de partículas pequeñas dispersas para obtener un gran número de sitios activos y superficie activa en los fotorreactores, dificultando su recuperación y reutilización [18-19]. Conjuntamente, la radiación en suspensión es limitada, ya que las partículas cercanas a la fuente de radiación generan sombras que no permiten la iluminación de las más apartadas. Una solución viable a estas limitaciones es la inmovilización de  $TiO_2$  en un soporte [20-21]. Sin embargo, esta opción tecnológica ofrece nuevos desafíos, p. ej., la adhesión al soporte, el tipo de reactor y la distribución de la radiación. Esto permite ofrecer un número mayor de sitios activos para las reacciones de oxidación/reducción igual o mayor a la dispersión de partículas en medio acuoso [22].

En el presente trabajo, se sintetizaron nanoflores de TiO<sub>2</sub> fase rutilo similares a crisantemo sobre la superficie de BRR's. La nanoarquitectura jerárquica se investigó usando varias técnicas fisicoquímicas. Los TiO<sub>2</sub>-BRR fueron usados en una columna empacada introducida en un reactor fotocatalítico, estudiando su actividad catalítica en la degradación de un antibiótico bacteriostático: tetraciclina (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, TC).

## 2. Metodología

### 2.1 Síntesis de nanomateriales

Todos los productos químicos, se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional y se compraron a Sigma-Aldrich® y Spectrum®: isopropóxido de titanio (IV) (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, 99.9%, conocido como TTIP), ácido clorhídrico (HCl, 37%), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 98%), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 70%), hidrócloruro de tetraciclina (TC, 95%), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%) y TiO<sub>2</sub> (IV) fase rutilo (TiO<sub>2</sub>, 99.9%) como material de referencia. BRR (7 mm x 7 mm x 1 mm) como material de soporte. Todas las soluciones se prepararon usando agua calidad MilliQ® (18 MΩ·cm<sup>-1</sup>, Millipore®).

La síntesis de la nanoestructura de TiO<sub>2</sub> se realizó por el método hidrotérmico. Se inició con una solución acidulada preparada con la misma proporción de H<sub>2</sub>O/HCl (v/v). Se agregaron 0.8 mL de TTIP a temperatura ambiente, manteniéndose en agitación magnética constante por 10 min. La solución resultante se transfirió a un vial de teflón colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable a una temperatura de 150 °C

por 2.5 h en un horno de convección. Previamente, una carga de 20 BRR's tratados fueron colocados en el interior del vial de teflón. Los TiO<sub>2</sub>-BRR fueron lavados con etanol para eliminar residuos de iones Cl<sup>-</sup>. Estos fueron secados a 60° C por 2 h y almacenados a temperatura ambiente para su uso posterior.

### 2.2. Caracterización fisicoquímica

La forma del semiconductor TiO<sub>2</sub>-BRR fue estudiada por MEB usando un microscopio electrónico (Tescan®, Vega) en modo alta resolución operado a 15 kV. La composición química elemental fue identificada empleando un detector estado sólido de silicio Quantax (Bruker®, Nano GmbH) acoplado al MEB (Tescan®, Vega). La fase cristalina se investigó utilizando un difractor de rayos-X (X'Pert-Pro MPD, Panalytical) operado a 40 kV y 35 mA.

Las propiedades ópticas fueron determinadas usando un espectrofotómetro de UV- VIS (Varian, Cary 100 conc) acoplada con una esfera de integración. La banda prohibida fue determinada usando la teoría de Kubelka-Munk. La carga superficial se midió empleando un analizador de dispersión de luz dinámica (Anton Paar, Litesizer 500), con una fuente de luz dual de 40 mV y un diodo láser con λ de 658 nm. Se empleó un equipo de espectroscopia IR-TF (PerkinElmer®, Spectrum 400) para evidenciar el mecanismo de adsorción del contaminante.

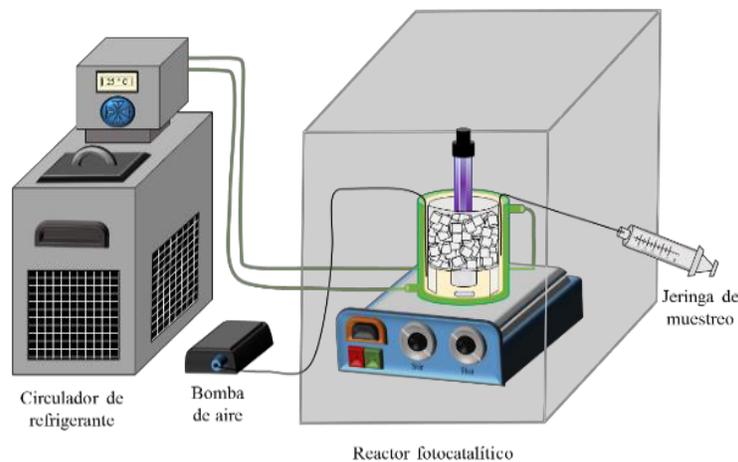
### 2.3. Experimentos de fotocatalisis

El rendimiento de los TiO<sub>2</sub>-BRR fue evaluado, utilizando un reactor por lotes (**Figura 1**). Se preparó una solución de TC a 20 ppm y un pH de 4.0. Previo a la radiación UV, la suspensión se agitó por

0.5 h en la oscuridad (FO). Inmediatamente, la suspensión se expuso a la radiación UV (lámpara de inmersión de 13 W y  $\lambda$  de 254 nm) (FR) en agitación constante y temperatura constante por 1.5 h. Se tomaron alícuotas de 1.5 mL de la muestra cada  $\frac{1}{4}$  h.

Se evaluaron dos factores con tres niveles en los experimentos fotocatalíticos: (1) el efecto de la carga (i.e., el número de  $\text{TiO}_2$ -BRR:  $x = 50, 75$  y  $100$  unidades); y (2) la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $x = 0, 7.5$  y  $15$  ppm),

considerando el mejor nivel del factor inicial analizado. Ambos experimentos se realizaron posterior a la FO. Previamente, se analizó la fotólisis de la TC sin el catalizador, únicamente con la radiación UV. Adicional, se realizó un experimento con el catalizador comercial  $\text{TiO}_2$  P25 Degussa (en nanopartículas dispersas), usando una concentración equivalente a la cantidad de catalizador depositado en 50  $\text{TiO}_2$ -BRR (1,135 ppm), el cual fue usado como referencia del desempeño de los catalizadores soportados.

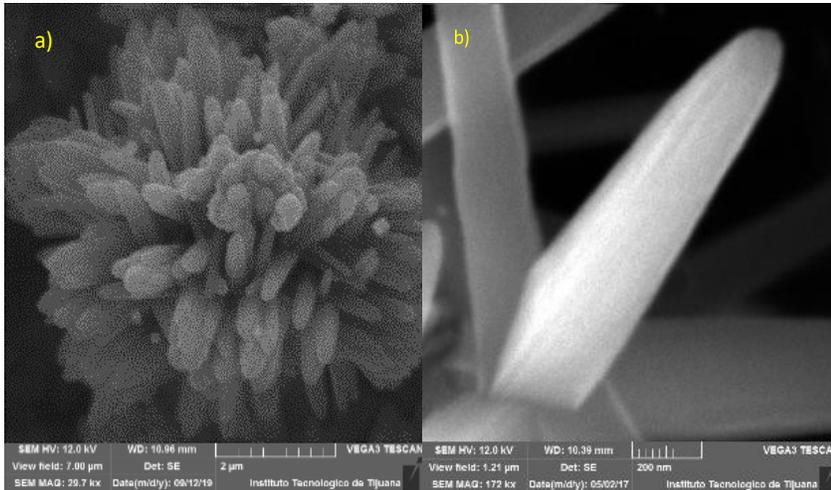


**Figura 1.** Configuración del sistema fotocatalítico del reactor tipo Batch.

### 3. Resultados

**Figura 2** muestra las micrografías de las nanoflores soportadas en la superficie BRR, a diferentes escalas. En detalle, se puede observar el crecimiento de estructuras en la dirección [001] al soporte BRR (**Figura 2a**). Igualmente, la **Figura 2a** muestra nanoflores con un diámetro promedio de  $9 \pm 0.5 \mu\text{m}$ , las cuales

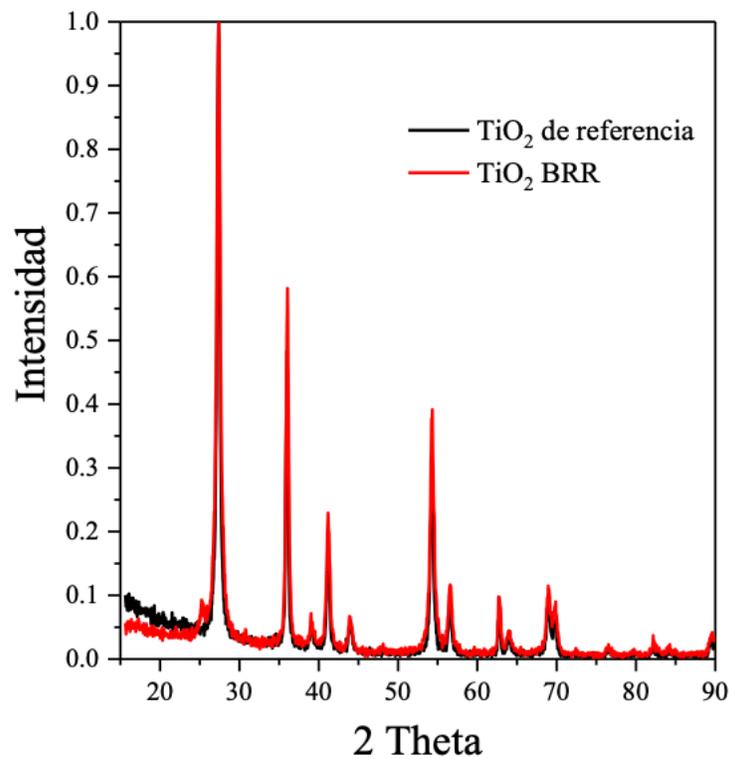
componen las nanovarillas con un espesor de  $743 \pm 20$  nm, previamente reportados por Trujillo *et al.* [23-24]. Donde el área de superficie expuesta de la varilla muestra una estructura de apariencia piramidal (**Figura 2b**). Además, el análisis elemental de  $\text{TiO}_2$ -BRR muestra la presencia Ti y O. El resultado indica que los  $\text{TiO}_2$ -BRR son libres de impurezas de Cl.



**Figura 2.** Micrografías MEB de nanoflores de un fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  a diferentes magnificaciones. a)  $\text{TiO}_2$  a 32.8 kx y b)  $\text{TiO}_2$  a 172 kx.

Figura 3 muestra el patrón de difracción de los  $\text{TiO}_2$ -BRR (rojo) y el estándar de  $\text{TiO}_2$  fase rutilo (negro) (archivos JCPDS No. de tarjeta 21-1276) en los valores  $2\theta$  ( $^\circ$ ) de: 27.5, 36.1, 39.2, 41.3, 44.2, 54.3 y 56.6

correspondientes a los planos cristalinos (110), (101), (200), (111), (210), (211) y (220), respectivamente [25]. Este resultado permite descartar la presencia de otras fases cristalinas.



**Figura 3.** Difractogramas de rayos-X: en rojo el patrón del  $\text{TiO}_2$ -BRR y en negro como referencia el patrón de rutilo.

Figura 4a muestra los espectros de reflectancia del TiO<sub>2</sub>-BRR (rojo) y el estándar de TiO<sub>2</sub> fase rutilo (negro), como referencia. Se observó una absorción de luz alrededor de los 400 nm, atribuido a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>. El cambio en el valor de reflectancia

(%) es debido al soporte BRR. La banda prohibida se determinó extrapolando la intersección con el eje de energía (Fig. 4b), obteniendo 2.92 eV para el estándar de TiO<sub>2</sub> y 2.90 eV para el TiO<sub>2</sub>-BRR, ambos son valores menores a lo reportado en la literatura (TiO<sub>2</sub> fase rutilo ~3.0 eV) [26-27].

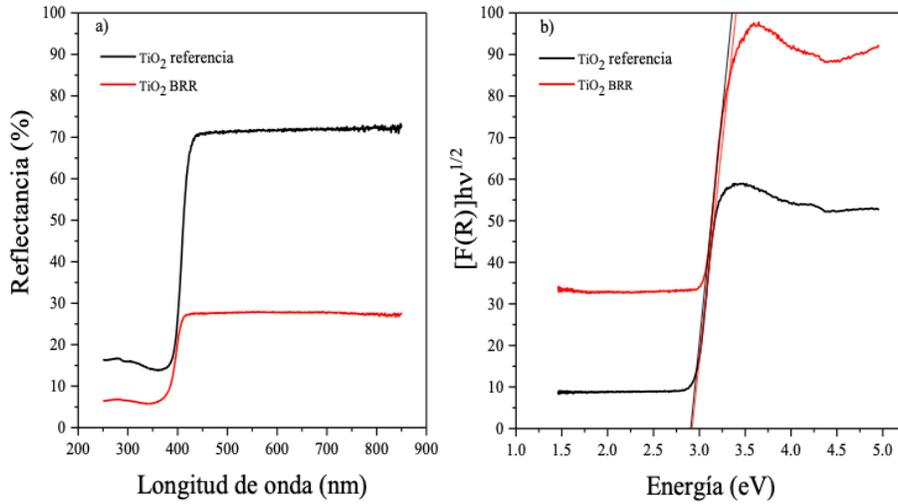


Figura 4. Espectro de reflectancia (a), y  $[F(R)]h\nu^{1/2}$  (b) de TiO<sub>2</sub> fase rutilo.

Figura 5 muestra la curva del  $\xi$  en función del pH de los TiO<sub>2</sub>-BRR fase rutilo, tienen un punto isoeléctrico (IEP) a un pH 2.54. Así mismo, se observa que a valores de pH menores del IEP se adquieren cargas

positivas en su superficie, en contraste, a valores de pH mayores al IEP y valores negativos de  $\xi$ , la superficie tiene cargas negativas [28-29].

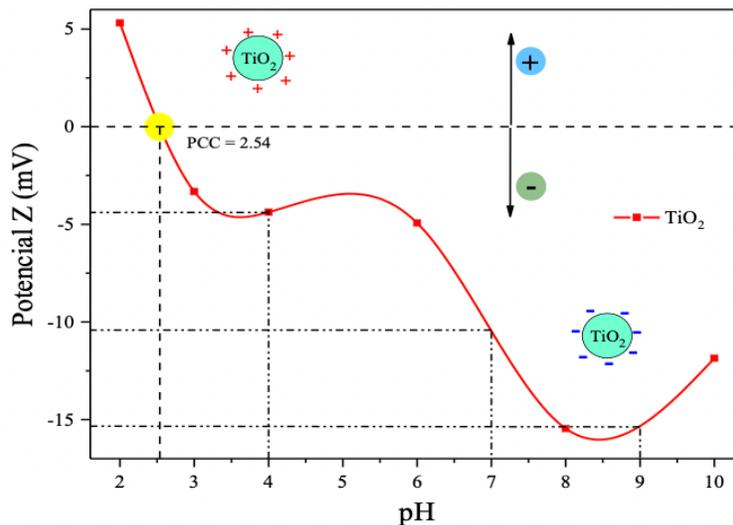
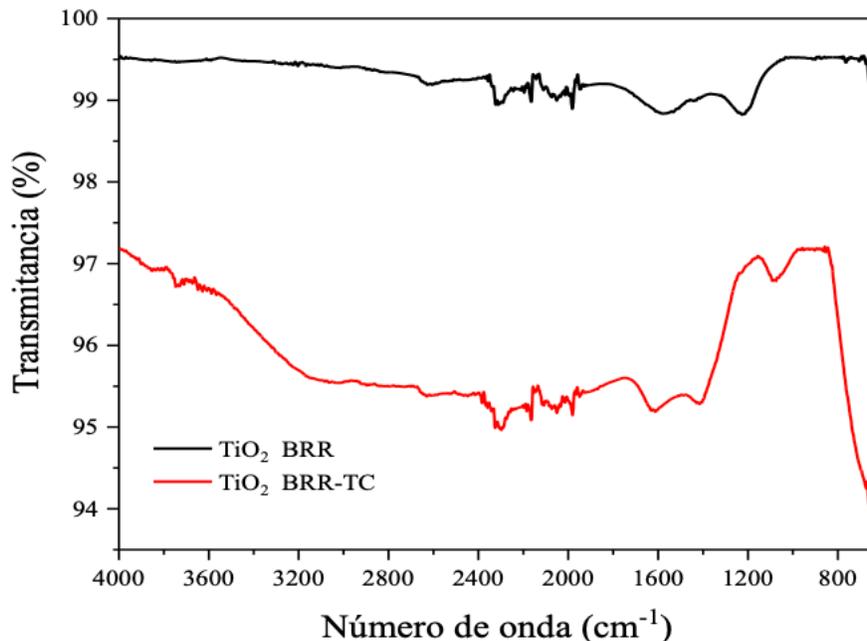


Figura 5. Potencial Zeta y punto isoeléctrico del TiO<sub>2</sub>-BRR fase rutilo.

Figura 6 muestra los espectros IR-TF del TiO<sub>2</sub>-BRR antes y posterior a los experimentos de fotodegradación de la TC. En ambos espectros se observan bandas fuertes en el intervalo desde 1,200 hasta 650 cm<sup>-1</sup>, las cuales están asociadas con los modos vibracionales característicos del TiO<sub>2</sub> fase rutilo. También, se puede observar un pico entre 650 y 800 cm<sup>-1</sup> asignado al estiramiento del enlace O-Ti-O. Los picos observados a 3,400 cm<sup>-1</sup> y 1,600 cm<sup>-1</sup> son atribuidos a la absorción de OH-, correspondientes a los grupos hidroxilo y al H<sub>2</sub>O adsorbido química y físicamente en la superficie de

las nanopartículas del medio circundante [30-31]. En el espectro en rojo, además de los picos del TiO<sub>2</sub>, se observan los asociados a la TC: 1617 cm<sup>-1</sup> relacionado a las vibraciones de estiramiento del anillo bencénico, los picos entre 1457 y 1,400 cm<sup>-1</sup> relacionados a la presencia de aromáticos, 1,036 cm<sup>-1</sup> asociada a las vibraciones de estiramiento del grupo amino y las vibraciones de tensión de los enlaces OH en el intervalo de los 4,000 a 3,500 cm<sup>-1</sup> [32-33]. Los resultados sugieren la capacidad de adsorción de TC en la superficie del TiO<sub>2</sub>-BRR durante la FO.



**Figura 6.** Espectros IR-TF del TiO<sub>2</sub>-BRR con (rojo) y sin (negro) presencia de TC.

Figura 7 muestra los resultados obtenidos de los experimentos preliminares en el tiempo de degradación de TC. El inserto muestra las líneas de regresión lineal por mínimos cuadrados, sugiriendo una cinética de primer orden. En la Tabla 1, se enlistan los parámetros de remoción obtenidos, así como el valor de la eficiencia energética (EE) calculada del proceso de fotocatalisis. Los resultados

sugieren que la fotólisis no es una técnica viable para la eliminación de TC y que la presencia del fotocatalizador es necesaria para alcanzar una mayor degradación. De los fotocatalizadores evaluados, TiO<sub>2</sub> P<sub>25</sub> Degussa logró una mayor degradación frente al TiO<sub>2</sub>-BRR. Debido a que TiO<sub>2</sub> P<sub>25</sub> Degussa se presenta en forma de polvo tiene una mayor área de contacto, complicando las mediciones y su

recuperación. Esto se evita utilizando soportes de TiO<sub>2</sub>-BRR ya que no se desprende. Si solo consideramos el resultado de la FR, ambos catalizadores

logran valores similares (40%). Lo que permite considerar al TiO<sub>2</sub>-BRR como un catalizador prometedor.

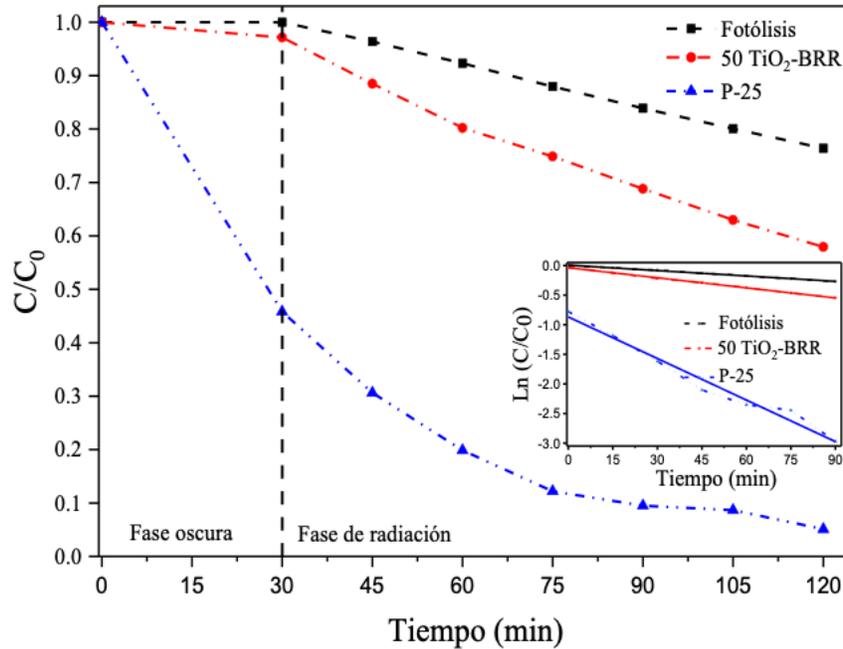


Figura 7. Comportamiento de la degradación de TC mediante fotólisis, TiO<sub>2</sub>-BRR y TiO<sub>2</sub> P-25 (negro, rojo y azul, respectivamente).

Tabla 1. Parámetros de la cinética de remoción de TC del fotocatalizador soportado.

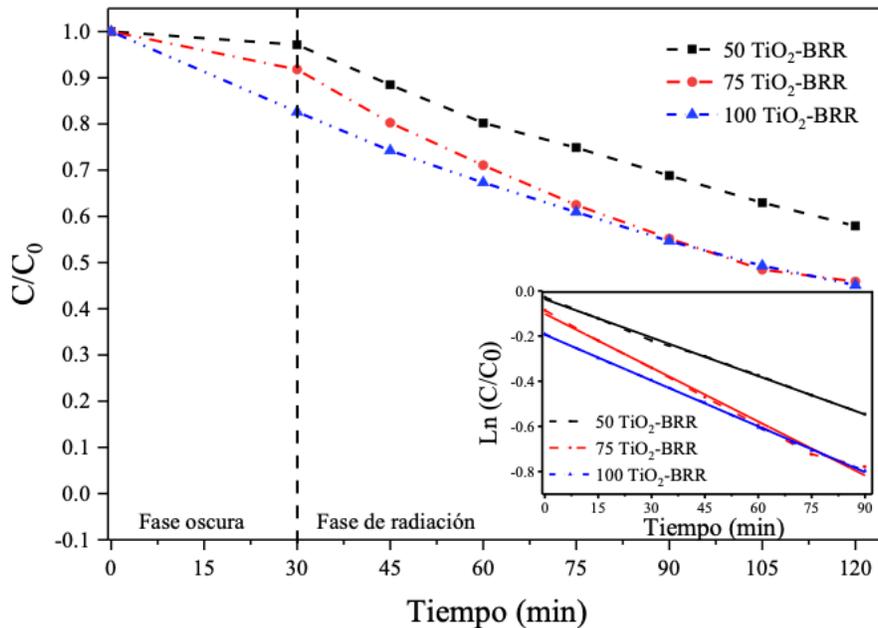
Preliminares	Adsorción	Degradación	<i>k</i>	R <sup>2</sup>	EE
<b>Fotólisis</b>	0%	23.6%	0.0029	99.85%	0.037
<b>50 TiO<sub>2</sub>-BRR</b>	2.87%	42.07%	0.0056	99.84%	0.061
<b>P<sub>25</sub></b>	54.18%	94.88%	0.0225	97.22%	0.247
<b>Evaluación del número de TiO<sub>2</sub>-BRR</b>					
<b>50 TiO<sub>2</sub>-BRR</b>	2.87%	42.07%	0.0056	99.84%	0.061
<b>75 TiO<sub>2</sub>-BRR</b>	8.22%	54.11%	0.0078	99.17%	0.089
<b>100 TiO<sub>2</sub>-BRR</b>	17.42%	54.90%	0.0066	99.95%	0.106
<b>Evaluación de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>					
<b>0 ppm</b>	8.22%	54.11%	0.0078	99.15%	0.089
<b>7.5 ppm</b>	9.58%	73.82%	0.0132	96.16%	0.154
<b>15 ppm</b>	21.695	90.47%	0.0225	97.32%	0.216

Figura 8 muestra las curvas de remoción para el primer factor: carga de anillos y sus

niveles: 50, 75 y 100 TiO<sub>2</sub>-BRR en ambas fases de la degradación de TC. En el

inserto muestra las líneas de regresión lineal por mínimos cuadrados, todas presentaron una cinética de primer orden. En la Tabla 1 se adicionan los parámetros de remoción obtenidos. A partir de los resultados se observa que el incremento en el número TiO<sub>2</sub>-BRR aumenta el número de sitios activos, pero también podría

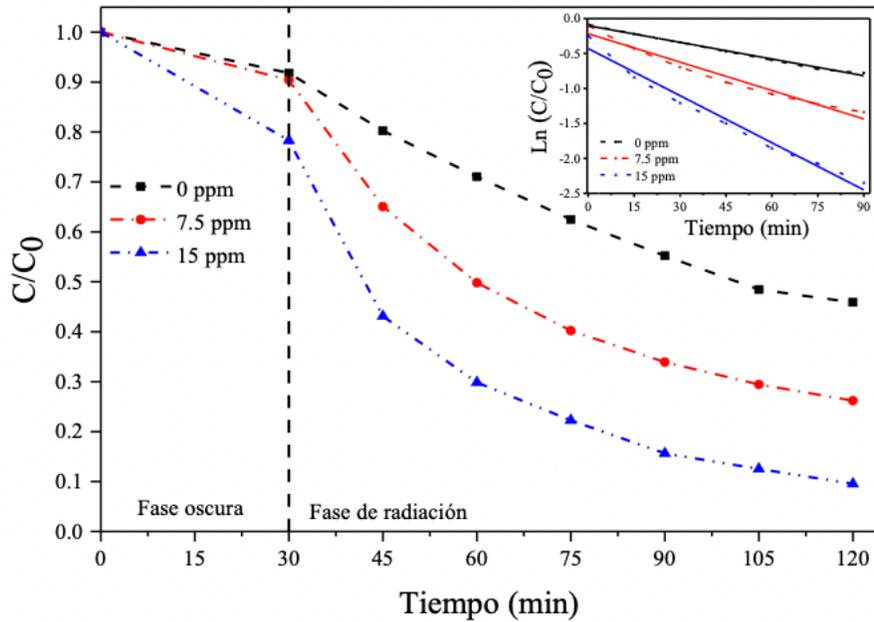
suponer una barrera para la radiación y provocar que el catalizador no sea excitado. Esto se refleja en el valor de degradación ( $\approx 54\%$ ) de 75 y 100 TiO<sub>2</sub>-BRR. Por lo tanto, se considera a la carga de TiO<sub>2</sub>-BRR la idónea para los siguientes experimentos, reduciendo el gasto de recursos.



**Figura 8.** Comportamiento de la degradación de TC mediante la carga de 50, 75 y 100 TiO<sub>2</sub>-BRR (negro, rojo y azul, respectivamente).

Figura 9 muestra las curvas de remoción para el segundo factor: la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sus niveles: 0, 7.5 y 15 ppm en ambas fases de la degradación de TC. En el inserto, se muestra el comportamiento cinético para los tres niveles, sugiriendo una cinética de primer orden. En la Tabla 1 se enlistan los parámetros de remoción obtenidos. En la degradación de TC se observó que al aumentar la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se logran porcentajes mayores de

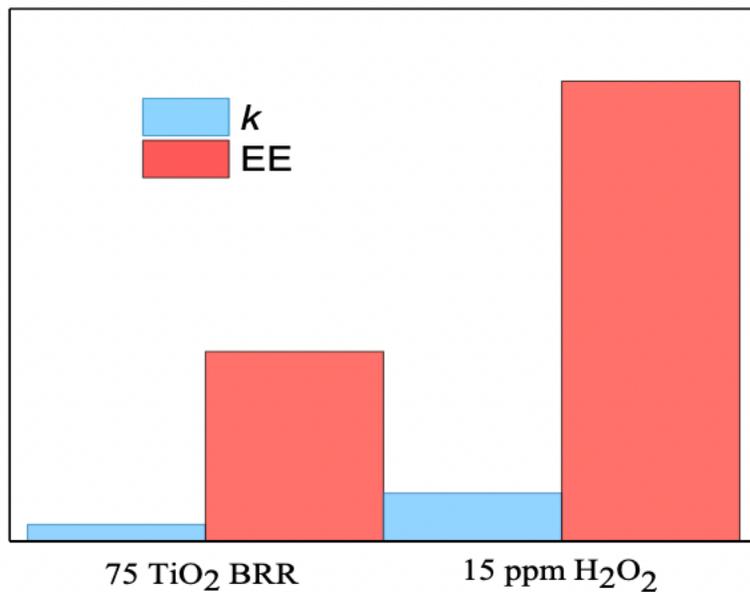
degradación y un aumento de la constante de velocidad (k). Debido a una mayor disponibilidad de radicales hidroxilos, mientras la TC se degrada en la superficie del catalizador, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lo hace en el seno de la solución. Pero debido a que el tiempo de vida del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es corto, es importante considerar la combinación del catalizador y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para mejorar el sistema fotocatalítico, logrando un mayor porcentaje de degradación de TC.



**Figura 9.** Comportamiento de la degradación de TC mediante la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en concentraciones de 0 ppm, 7.5 ppm y 15 ppm (negro, rojo y azul, respectivamente).

Figura 10 muestra un gráfico comparativo de  $k$  y su correspondiente EE para los valores óptimos de cada factor. La adición de 15 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muestra el mejor desempeño. Mientras que el proceso de 75

TiO<sub>2</sub>-BRR presentó la EE más bajo de los dos factores, coincidiendo el orden de EE con los porcentajes de degradación para cada uno de los factores, como se muestra en la Tabla 1.



**Figura 10.** Comparativo de la  $k$  y la EE de la degradación de TC para 75 TiO<sub>2</sub>-BRR y la adición de 15 ppm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusiones

En el presente trabajo, se logró la adhesión de nanoflores de TiO<sub>2</sub> fase rutilo similares a crisantemo en un soporte de borosilicato. La caracterización físicoquímica indicó nanoestructura idéntica a las obtenidas en dispersión, reproduciendo las condiciones de síntesis sobre la superficie del soporte. El desempeño del fotocatalizador inmovilizado fue similar al de partículas libre para la remoción de TC. La adición de una cantidad mínima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al sistema permitió lograr un resultado similar a P<sub>25</sub> Degussa. A partir de los resultados reportados se puede indicar que el desarrollo de fotocatalizadores inmovilizados de TiO<sub>2</sub> son una alternativa viable para eliminar contaminantes emergentes.

#### 5. Agradecimientos

Al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento para realizar el proyecto No. 10089.21-P.

#### 6. - Reconocimiento de autoría

*Juan José Hinostroza Mojarro*: Redacción del borrador original; metodología; análisis e investigación; validación; revisión y edición; *Francisco Javier García Picazo*: metodología, análisis e investigación; *Mirza Mariela Ruiz Ramírez*: metodología, análisis e investigación; *Karen Melisa Luque López*: metodología; *Balter Trujillo Navarrete*: Conceptualización y metodología; análisis e investigación; escritura; revisión y edición; supervisión; y administración de proyecto.

#### Referencias

- [1] T. Larsen, W. Gujer, "The Concept of Sustainable Urban Water Management", *Water Science and Technology*. Elsevier, vol. 35, no. 9, pp. 3-10, 1997. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0326>
- [2] J. A. Jaimes Urbina y J. A. Vera Solano, "Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización", *Inf. tec.*, vol. 84, no. 2, pp. 249-263, 2020. <https://doi.org/10.23850/22565035.2305>
- [3] A. Pal, Y. He, M. Jekel, M. Reinhard, K. Gin, "Emerging Contaminants of Public Health Significance as Water Quality Indicator Compounds in the Urban Water Cycle", *Environment International*. Elsevier, vol. 71, pp. 46-62, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>
- [4] R. Ata, G. Yıldız Töre, "Characterization and Removal of Antibiotic Residues by NFC- Doped Photocatalytic Oxidation from Domestic and Industrial Secondary Treated Wastewaters in Meric-Ergene Basin and Reuse Assessment for Irrigation", *J. Environ. Manage.* Elsevier, vol. 233, pp. 673-680, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.095>
- [5] Q. Li, R. Jia, J. Shao, Y. He. "Photocatalytic Degradation of Amoxicillin via TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Coupling with a Novel Submerged Porous Ceramic Membrane Reactor", *J. Clean. Prod.* Elsevier, vol. 209, 755-761, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.183>
- [6] J. M. Stokes, A.J. Lopatkin, M.A. Lobritz, J.J. Collins. "Bacterial Metabolism and Antibiotic Efficacy". *Cell Metab.* Elsevier, vol. 30, no. 2, pp. 251-259, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cmet.2019.06.009>
- [7] Abu, H. Muhammad, M. Ismail, N, "A Review of Biological Drinking Water Treatment Technologies for Contaminants Removal from Polluted Water Resources". *Journal of Water Process Engineering*. Elsevier, 33, 101035, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101035>
- [8] H. Rajput, V. K. Sangal, A. Dhir. "Synthesis of Highly Stable and Efficient Ag Loaded GO/TiO<sub>2</sub> Nanotube Electrodes for the Photoelectrocatalytic

Degradation of Pentachlorophenol". J. Electroanal. Chem. Elsevier, vol. 814, pp. 118-126, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.053>

[9] Kumar, J. Bansal, A. "CFD Simulations of Immobilized-Titanium Dioxide Based Annular Photocatalytic Reactor: Model Development and Experimental Validation". Indian Journal of Chemical Technology. NISCAIR-CSIR, vol. 22, pp. 95-104, 2015.

[10] D. Vaya, P. K. Surolia, "Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview", Environmental Technology & Innovation. Elsevier, vol. 20, 101128, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101128>

[11] M. Tahir, S. Tasleem, B. Tahir, "Recent development in band engineering of binary semiconductor materials for solar driven photocatalytic hydrogen production", International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier, vol. 45, no. 32, pp. 15985-16038, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.071>

[12] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, S. C. Ameta. Photocatalysis. In Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment; Elsevier, pp. 135-175, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>

[13] C. Belver, J. Bedía, A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, J. J. Rodríguez. "Semiconductor Photocatalysis for Water Purification", In Nanoscale Materials in Water Purification. Elsevier, pp. 581-651. 2019 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>

[14] Alev, O. Şennik, E. Kılınç, N. Öztürk, Z. "Gas Sensor Application of Hydrothermally Growth TiO<sub>2</sub> Nanorods", Procedia Engineering. Elsevier, vol. 120, pp. 1162-1165, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.747>

[15] M. Hantusch, V. Bessergenev, M. C. Mateus, M. Knupfer, E. Burkel. "Electronic properties of photocatalytic improved Degussa P25 titanium dioxide powder", Catalysis Today. Elsevier, vol. 307, pp. 111-118, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.005>

[16] D. A Cruz Rodriguez. Relación Entre Las Propiedades Texturales de Los Recubrimientos de TiO<sub>2</sub> Con La Degradación Fotocatalitica de Ácidos Grasos. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.:

Chihuahua, 2016.

[17] V. G. Bessergenev, M. C. Mateus, A. M. B. do Rego, M. Hantusch, E. Burkel, "An improvement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 powder", Applied Catalysis A: General. Elsevier, vol. 500, pp. 40-50, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.002>

[18] V. Parvulescu, M. Ciobanu, G. Petcu, "Handbook of Smart Photocatalytic Materials". Elsevier, Estados Unidos de America, 1er edición 2020.

[19] F. de Brites, A. Polo, A. Benedetti, M. Leão, V. Slusarski-Santana, N. Fernandes, "Evaluation of Photocatalytic Activities of Supported Catalysts on NaX Zeolite or Activated Charcoal", Journal of Hazardous Materials. Elsevier, vol. 263, pp. 61-66, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.061>

[20] Sun, Z. Bai, C. Zheng, S. Yang, X. Frost, R. "A Comparative Study of Different Porous Amorphous Silica Minerals Supported TiO<sub>2</sub> Catalysts". Applied Catalysis A: General. Elsevier, 458, 103-110, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.035>

[21] B. Srikanth, R. Goutham, R. Badri Narayan, A. Ramprasath, K. P. Gopinath, A. R. Sankaranarayanan, "Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment", Journal of Environmental Management. Elsevier, vol. 200, pp. 60-78. 2017 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>

[22] K. P. Sundar, S. Kanmani, "Progression of Photocatalytic Reactors and It's Comparison: A Review", Chem. Eng. Res. Des. Elsevier, vol.154, pp.135-150, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.035>

[23] C. Silva, B. Trujillo, R. M.Felix, E. Reynoso, M. Ruiz, "Study of the structure and lattice distortion on the sensing properties of hierarchical rutile TiO<sub>2</sub> nanoarchitectures", Functional Materials Letters. World Scientific, vol. 11, no. 4, 2018. <https://doi.org/10.1142/S179360471850073X>

[24] M.M. Ruiz, C. Silva, J.J. Hinostroza, Y.Y. Rivera, P. Valle, B. Trujillo, "Electrochemical sensor for determination of nitrobenzene in aqueous solution based on nanostructures of TiO<sub>2</sub>/GO", Fuel. Elsevier, vol. 283, no. 119326, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119326>

[25] S. Ikram, J. Jacob, K. Mehboob, K. Mahmood, A. Ashfaq, A. Ali, U. Rehman, "A novel approach to simultaneously enhance the Seebeck coefficient and electrical conductivity in rutile phase of TiO<sub>2</sub> nanostructures", *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier, vol. 13, no. 8, pp. 6724-6729, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.026>

[26] A. C. Nkele, U. K. Chime, L. Asogwa, A. C. Nwanya, U. Nwankwo, K. Ukoba, F. I. Ezema, "A Study on Titanium Dioxide Nanoparticles Synthesized from Titanium Isopropoxide Under SILAR-Induced Gel Method: Transition from Anatase to Rutile Structure", *Inorganic Chemistry Communications*. Elsevier, vol. 112, no. 107705, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107705>

[27] J. Singh, S. Sharma, S. Sharma, R. C Singh, "Effect of tungsten doping on structural and optical properties of rutile TiO<sub>2</sub> and band gap narrowing", *Optik*. Elsevier, vol. 182, pp. 538-547, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.01.070>

[28] J. M Calatayud, "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> Dopadas Con Cationes de Metales de Transición. Aplicaciones Como Nanopigmentos y En Fotocatálisis", *Universitat de València: Valencia*, 2017.

[29] S. Estrada-Flores, A Martínez-Luévanos, L. A.

García-Cerda, C. M. Pérez-Berumen, T. E. Flores-Guia, E. Aguilera-González, "Síntesis de Partículas Mesoporosas de TiO<sub>2</sub> y Estudio Cinético de La Fotodegradación de Azul de Metileno", *Rev. Int. Investig. e Innovación Tecnológica*, vol. 7, no. 42, pp. 1-13, 2020.

[30] H. Rajput, V. K. Sangal, A. Dhir, "Synthesis of highly stable and efficient Ag loaded GO/TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes for the photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol", *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Elsevier, vol. 814, pp. 118-126, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.053>

[31] S. B. Wategaonkar, R. P. Pawar, V. G. Parale, D. P. Nade, B. M. Sargar, R. K. Mane, single step hydrothermal route and its characterization", *Materials Today: Proceedings*. Elsevier, vol. 23, pp. 444-451, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.065>

[32] T. Wan, S. Lu, W. Cheng, J. Ren, M. Wang, B. Hu, Y. Sun, "A spectroscopic and theoretical investigation of interaction mechanisms of tetracycline and polystyrene nanospheres Pollution. Elsevier, vol. 249, pp. 398-405, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.049>

[33] A. A. Mohammed, S. L. Kareem, "Adsorption of tetracycline from wastewater by using Pistachio shell coated with ZnO nanoparticles: Equilibrium, kinetic and isotherm studies", *Alexandria Engineering Journal*. Elsevier, vol. 58, no. 3, pp. 917-928, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2019.08.006>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)