

Remediaci3n fotocatal3tica de aguas residuales simuladas contaminadas con tetraciclina

Photocatalytic Remediation of Simulated Wastewater Contaminated with Tetracycline

Jonathan Calder3n Pe3a¹, David Esteban Bello Hern3ndez², Pilar Delgado Ni3o³

¹orcid.org/0000-0002-9483-1862 Universidad Libre, Bogot3, Colombia, jonathan.calderonp@unilibre.edu.co

²orcid.org/0000-0003-3141-0187 Universidad Libre, Bogot3, Colombia, davide.belloh@unilibre.edu.co

³orcid.org/0000-0002-6166-4025 Universidad Libre, Bogot3, Colombia, pilar.delgadon@unilibre.edu.co

Fecha de recepci3n: 16/05/2019. Fecha de aceptaci3n del art3culo: 20/08/2019



Esta obra est3 bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-No comercial-SinObraDerivada 4.0 internacional.

DOI: <https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.1.5385>

Como citar: J. Calder3n Pe3a, D. E. Bello Hern3ndez, y P. Delgado ni3o, Remediaci3n fotocatal3tica de aguas residuales simuladas contaminadas con tetraciclina, Avances, vol. 16, n.º 1, 2019. doi: <https://doi.org/10.18041/1794-4953/avances.1.5385>

Resumen

La tetraciclina (TC) es un antibi3tico ampliamente utilizado en medicina humana y veterinaria. A causa de esto y de que su absorci3n es muy pobre en seres humanos y en animales, se excreta parcialmente en el medio ambiente, lo que est3 causando una creciente problem3tica. Con la finalidad de presentar una soluci3n, se plante3 el estudio de la cin3tica por medio de un procedimiento de fotocatal3sis heterog3nea a escala laboratorio, en el cual se prepararon tres soluciones de TC con diferentes concentraciones (30, 40 y 50 ppm). El proceso fotocatal3tico const3 del uso del di3xido de titanio como fotocatalizador a una concentraci3n de 80 ppm, un pH de 4,5, una l3mpara UV-VIS de 60 W y un tiempo de irradiaci3n de 40 mins. De la reacci3n se hall3 que la cin3tica es de orden 1, por lo que la soluci3n de 30 ppm mostr3 mejores resultados en cuanto a la degradaci3n representada por la disminuci3n del carbono org3nico total y por espectrofotometr3a UV-VIS.

Palabras clave: antibi3tico, cin3tica de reacci3n, degradaci3n, fotocatalizador, tetraciclina.

Abstract

Tetracycline (TC) is an antibiotic widely used in human and veterinary medicine. Because of this and because its absorption is very poor in humans and animals, it is partially excreted into the environment, which is causing a growing problem. In order to present a solution to this problem, The study of kinetics was proposed by means of a laboratory-scale heterogeneous photocatalysis procedure, in which three CT solutions with different concentrations (30, 40 and 50 ppm) were prepared. The photocatalytic process consisted of the use of titanium dioxide as a photocatalyst at a concentration of 80 ppm, a pH of 4.5, a UV-VIS lamp of 60 W and an irradiation time of 40 minutes. From this reaction, kinetics were found to be order 1, so the 30 ppm solution showed better results in terms of degradation represented by the decrease in total organic carbon and by UV-VIS spectrophotometry.

Keywords: antibiotic, degradation, photocatalyst, reaction kinetics, tetracycline.

Introducción

La tetraciclina es un antibiótico comúnmente utilizado en cuadros infecciosos de humanos y de animales. En este último grupo, quizás en los porcinos, se aplica con mayor frecuencia [1], [2]. Los mecanismos de asimilación de este fármaco en los mamíferos conducen a que solo un 40% se utilice para la inactivación bacteriana y la cantidad restante se desecha por vía urinaria y defecación [3]. En hallazgos relacionados con el uso excesivo de este fármaco, este se ha encontrado en aguas residuales y tejido animal [4]. Los principales responsables de desechos con altos contenidos de antibióticos y otros fármacos en el medio ambiente son las industrias farmacéuticas [2], los efluentes de agua residual municipal, la agricultura intensiva, los residuos de excreción humana, la lixiviación y la escorrentía de tierras agrícolas fertilizadas con estiércol animal y nutrición en acuicultura [3]. Estas descargas afectan la salud humana, en razón a que la familia de las tetraciclinas son fármacos difíciles de degradar mediante tratamientos biológicos de aguas residuales convencionales (filtración aireada, reactores biológicos, sedimentación, etc.).

Se ha establecido que su acumulación excesiva produce artropatía, nefropatía, alteraciones del sistema nervioso central, anomalías en espermatogénesis, mutaciones y fotosensibilidad en seres humanos [1], [3]; así mismo, en microorganismos que entran en contacto con los antibióticos, generan alta resistencia hacia ellos [5]-[8]. Por lo anterior, esta acumulación de la tetraciclina es una amenaza a la salud pública, toda vez que por el ciclo biológico estos microorganismos pueden ser huéspedes de mamíferos, aves y omnívoros, que serán fuente de alimento de los seres humanos [9]-[12]. Así, en 2017, la Organización Mundial de la Salud alertó sobre la reaparición de la influenza y la tuberculosis, luego de revelar estudios en los cuales se registraron altos niveles de resistencia de estas cepas, e instó a presentar soluciones para controlar los contaminantes emergentes en efluentes [13].

Por la complejidad y estabilidad de la tetraciclina, es necesario emplear tecnologías alternativas, como la degradación por ozonización, la degradación fotocatalítica [14] o procesos de fotocatalisis heterogénea, que reducen u oxidan los compuestos adsorbidos en la superficie del catalizador [15].

Uno de los compuestos más usados en la degradación fotocatalítica de algunos antibióticos es el dióxido de titanio (TiO_2), debido a que es un compuesto comercial y eficiente como fotocatalizador, al ser sometido a luz ultravioleta. Por esta razón, varios investigadores lo han usado para degradar diferentes fármacos como sulfametazina, amoxicilina, acetaminofén, ofloxacina y fenazona [16]. Además, junto con estas investigaciones, se han generado propuestas en relación con la activación de este semiconductor por luz solar, asociada a variaciones en los octaedros de titanio, lo que, en algunos casos, favorece la fase rutilo frente a la proporción de anatasa y al tamaño nanométrico de sus granos y cristales [17]-[20]. Aunque estos compuestos presentan un tamaño de partícula muy pequeño < 20 nm, lo cual pese a que se ha destacado como una ventaja en los procesos fotocatalíticos porque aumenta el área efectiva de adsorción, su interacción con el entorno puede impactar el medio ambiente, ya que no es fácil de recuperar en fase sólida y penetra el tejido celular de la flora en los acuíferos [21].

En este trabajo se presenta el estudio realizado al catalizador TiO_2 nanoestructurado en el proceso de degradación de la tetraciclina presente en aguas diseñadas en laboratorio con concentraciones semejantes a las usadas en trabajos recientes, en los que se han presentado

alternativas en la inmovilización de la tetraciclina con TiO_2 modificado [22]-[27], o en tricompositos heterogéneos, como es el caso de TiO_2 , BiOCl y sepiolita, donde los tamaños de grano son inferiores a 10 nm [28]. La actividad del TiO_2 presentado en este trabajo se puede equiparar con catalizadores de tamaño nanométrico inferior. En estos se requiere un complejo proceso de recuperación del catalizador y el resultado en la degradación de la tetraciclina se da en periodo mayores a 160 min con el uso de lámparas que demandan mayor potencia que las empleadas en el presente trabajo (60 W).

1. Procedimiento experimental

1.1 Materiales y métodos

Se sintetiza el catalizador TiO_2 , a partir de isopropóxido de titanio VI del 95% (alfa) con ácido acético glacial (sigma) en proporción molar 1:2. La adición se hace mediante goteo durante 3 h y posterior agitación en baño ultrasónico a 0 °C durante 30 min y se completa a 250 mL, manteniendo la temperatura. Después de 30 min se lleva a secado a 70 °C durante 24 h. Con el fin de promover el envejecimiento del gel y la extensión de la red polimérica se mantiene a 120 °C durante 12 h. Después de este tiempo se homogeneiza y se calcina en navcillas de alta alúmina a 600 °C por 6 h. En este proceso se eliminan residuos carbonosos [29]-[34].

Finalmente, se homogeneiza el grano y se determina la composición por difracción de rayos X, mostrado en la figura 1. Con el análisis semicuantitativo se determina una relación de 20% de rutilo y 80% fase anatasa. Los datos de difracción se tomaron con un equipo Rigaku, cuyo tubo con ánodo de cobre se operó a 45 KV. El registro de datos se tomó en el rango de 3,5° (2θ) a 70° (2θ), con tiempo por paso de 0,6 s; paso: 0,02035° (2θ), para un total de medida 30 min.

El sólido presenta un gap energético de 3,15e V determinado por reflectancia difusa en el equipo (Shimadzu UV-2600).

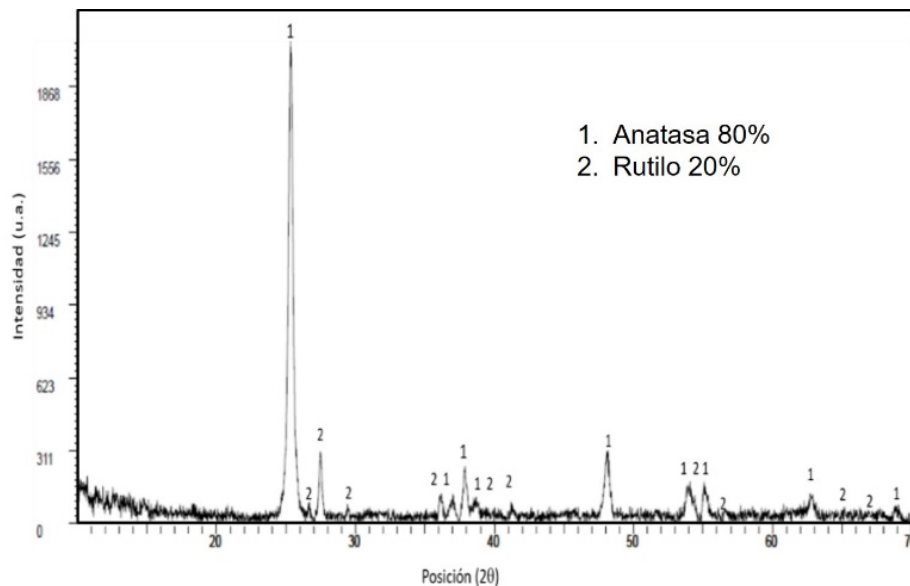


Figura 1. Patrón de difracción donde se identifica en composición mayoritaria la fase anatasa (1) y el rutilo (2) como una quinta parte en relación con la anatasa

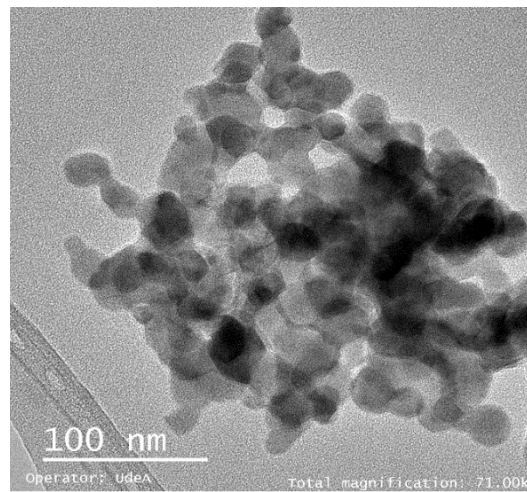


Figura 2. Morfología del TiO₂ en escala nanométrica con granos homogéneos

Las observaciones morfológicas se realizaron por microscopía electrónica de transmisión y, así, se determinó la conformación granular de dimensión nanométrica no inferior a 50 nm (figura 2). Estas se tomaron con un microscopio Tecnai F20 Super Twin TMP de FEI.

1.2 Reacción fotocatalítica

En los ensayos se usó la tetraciclina como contaminante (Chem Cruz) en 150 mL de agua desionizada y se dispuso en un reactor de cuarzo junto con el TiO₂ en proporción de 80 mg/L, y se ajustó el pH de 4,5 con 0,1 M de HCl (Merck). La reacción tiene ocurrencia en constante agitación a 450 r. p. m., con recirculación de agua en el recinto de la lámpara para mantener la temperatura a 24 °C. El proceso fotocatalítico se inicia con la activación del catalizador mediante la lámpara UV (390 nm) de 60 W de potencia y se irradió durante 40 min con alimentación permanente de oxígeno. La degradación de la tetraciclina se monitoreó cada 5 min, tomando alícuotas de 7 mL, centrifugadas a 900 r. p. m. durante 10 min para separar los sólidos. La solución se analizó en el espectrómetro UV-VIS (Shimadzu UV-2600) tanto cualitativa como cuantitativamente; de igual manera, se le hizo seguimiento al contenido del carbono orgánico total con ayuda del equipo Shimadzu TOC-L. Además, se le hizo seguimiento a la demanda química de oxígeno. Los sólidos presentes en la reacción se analizaron tanto al inicio como al final por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier, por medio del espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21.

1.3 Resultados y discusión

Con el fin de determinar la concentración de tetraciclina en la fase acuosa, se construyó una curva de calibración cuantitativa en el espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu UV-2600), establecida con estándares de 5 a 100 ppm de tetraciclina en agua, cuantificando la altura media del pico de absorción característico de la tetraciclina ubicada a una longitud de onda de 275 nm. Esta curva se usa para determinar la concentración en cada alícuota tomada durante el proceso. La actividad catalítica del TiO₂ se evaluó para soluciones con concentraciones de 30, 40 y 50 ppm, considerando las concentraciones reportadas por varios autores y las concentraciones reportadas en acuíferos [9], [11], [24], [27], [29], [30]. En la figura 3 se presenta la respuesta espectral de absorción de luz durante el proceso fotocatalítico en la solución contaminada con 30 ppm de tetraciclina (TC22).

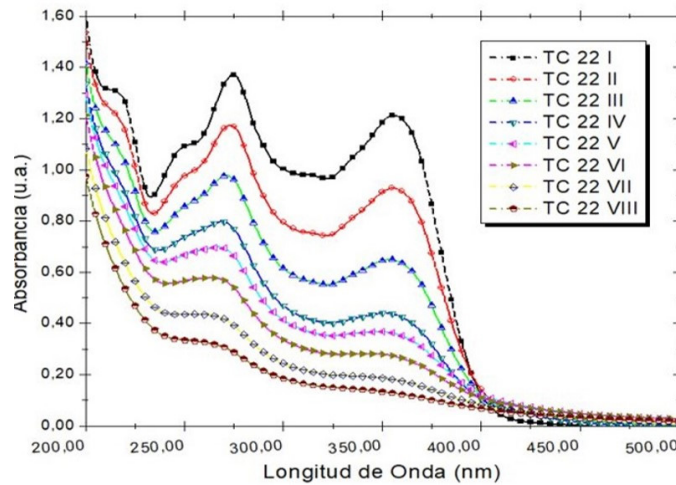


Figura 3. Espectros de absorción de la solución contaminada con 30 ppm de tetraciclina

La disminución de absorción de luz a 275 nm refleja que hay una tendencia decreciente en el tiempo de reacción, relacionada con la posible desactivación de la molécula de tetraciclina, al evaluar la concentración de tetraciclina de las alícuotas partiendo de 30 ppm se determina que al cabo de 40 min la concentración del contaminante en la solución es de 5 ppm. Para inferir en la cinética con que ocurre este proceso se preparan dos soluciones más: una de 40 ppm y otra de 50 ppm, llevadas a reacción bajo las mismas condiciones experimentales de la solución de 30 ppm. En todos los casos, en este experimento se encontró una tendencia decreciente en relación con la concentración de tetraciclina y el tiempo en que transcurre la reacción (como se puede observar en la figura 4). Así, se determinó que el porcentaje de remoción alcanzado por cada una de las soluciones al final del ensayo fue superior al 87 %, después de 40 min de reacción; tiempo relativamente bajo si se tiene en cuenta que la lámpara se alimentó con 60 W de potencia, a diferencia de los trabajos presentados por Hu et al. [28], en los cuales utilizaron lámparas por encima de los 150 W y lograron conversiones del 80 % en un tiempo mayor [13]-[23].

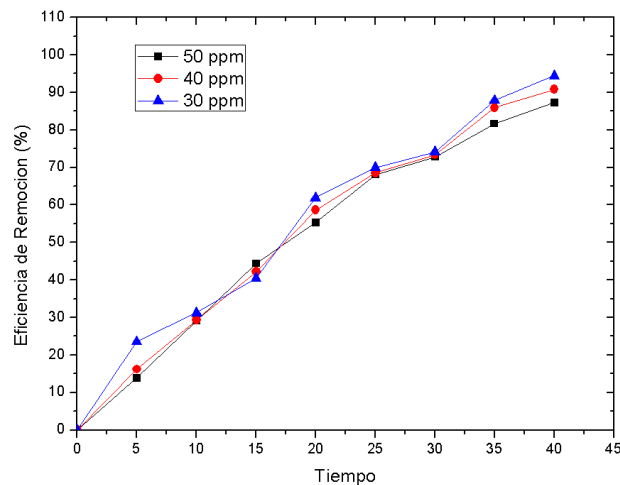


Figura 4. Degradación de tetraciclina por medio de TiO₂

La reactividad del TiO₂, favorecida por la presencia de oxígeno molecular, permite la transferencia efectiva de electrones desde el superóxido que, adsorbidos en la superficie del dióxido en el que la movilidad electrónica, se promueve desde la banda de valencia. De este modo, se estableció la

carga superficial necesaria para generar una ruptura eléctrica de las moléculas de tetraciclina adsorbidas en la superficie del catalizador, conduciendo de esta manera a su degradación [16], [17].

Para correlacionar la actividad catalítica con respecto a la concentración, los datos de absorbancia se trataron aplicando el modelo de Langmuir-Hinshelwood [34].

$$r = -\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (1)$$

En la ecuación 1, r describe la tasa de cambio de la concentración en el tiempo ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$); esta ecuación puede ser definida en términos de la concentración inicial de C_0 y en términos de la concentración de equilibrio C , definida en cada tiempo como concentración de equilibrio.

$$-\int_{C_0}^C \frac{(1 + K C)}{C} dC = k_r K \int_0^t dt \quad (2)$$

Las constantes k_r y K se calculan integrando la ecuación 1. El comportamiento del catalizador en los diferentes ensayos (observado en la figura 4) representa una reacción de pseudoprimer orden, donde es posible considerar que $K C \ll 1$, de forma tal que la ecuación 2 se reduce a:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k_r K \int_0^t dt \quad (3)$$

De manera tal que la velocidad de reacción puede establecerse al desarrollar la integral en la ecuación 3: $-\ln C_0/C = k_r K t$, donde k_r será k_1 y corresponde a la constante de adsorción (mg L^{-1}), es decir, a la velocidad con la cual disminuye la concentración. Estos valores se relacionan en la tabla 1.

Tabla 1. Valores de la constante de velocidad K

Solución (ppm)	K1 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$	K2 - 2 $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$
30	0,0450	0,1537
40	0,0440	0,1066
50	0,0434	0,0755

EL proceso de degradación en los tres ensayos tiene la misma tendencia que se ha analizado en dos rangos de tiempos, desde 5 hasta 30 min de reacción y de 30 a 45 min, con el fin de determinar la velocidad de reacción (figura 5). En la tabla 1 se presentan los valores de las constantes de adsorción.

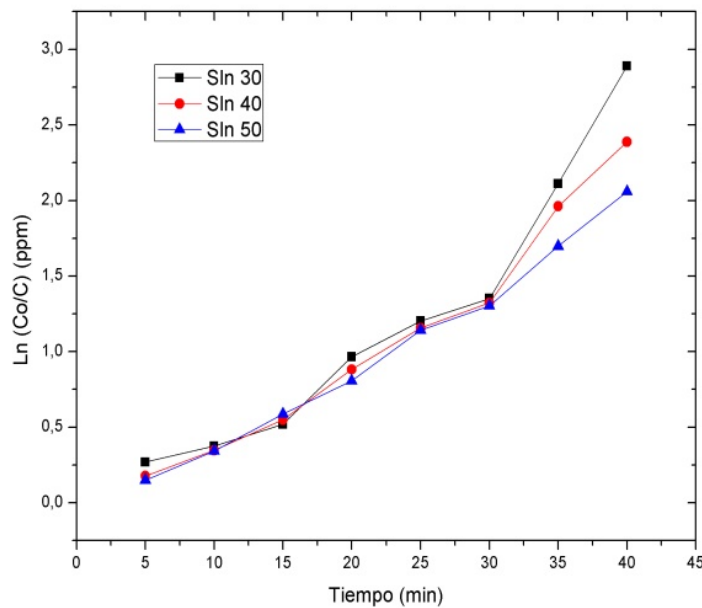


Figura 5. Cinética de reacci3n en el proceso de degradaci3n de tetraciclina

La combinaci3n de agitaci3n y oxigenaci3n ayuda a la movilidad de partículas en la soluci3n y evita que estas se aglomeren o precipiten. Ello propicia que el mayor número se sensibilice con la fuente, de forma tal que se aumentan los sitios activos. De esta forma, los autores consideramos que se puede justificar el tiempo que toma el proceso de degradaci3n del 85 % de contaminante, a diferencia de los hallazgos reportados en trabajos en los que el tamaño de partículas es inferior a 20 nm [26], [27].

Explorando el proceso de degradaci3n del contaminante (tetraciclina), se estudi3 la mineralizaci3n causada por la producci3n de hidroxilos, que serían los causantes de la destrucci3n oxidativa de la tetraciclina (de acuerdo con la figura 6), que se habría favorecido por la constante alimentaci3n de oxígeno durante el proceso, ya que durante la reacci3n el catalizador est3 en presencia de donante de electrones. Ello propicia la reactividad oxidativa, no la formaci3n del super3xido facilitando la mineralizaci3n.

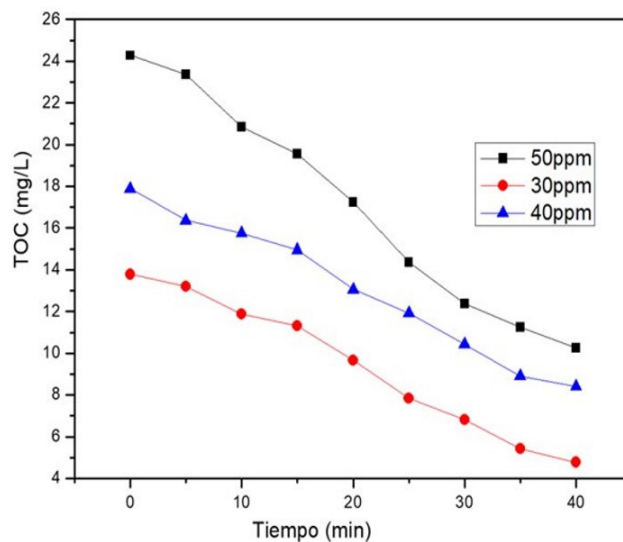


Figura 6. Mineralizaci3n de la tetraciclina con respecto al tiempo

En la figura 7 se destacan 3 espectros tomados al TiO_2 , a la tetraciclina y al residuo precipitado después de la reacción con concentración de 30 ppm de contaminante. Los sólidos se secaron previamente a 40°C y medidos bajo las mismas condiciones experimentales en proporción del 10% en relación con KBr. En el espectro en negro (tetraciclina), en 1617 cm^{-1} , se identificaron las vibraciones asociadas al anillo bencénico, seguido de una serie de picos entre 1457 y 1400 cm^{-1} asociados a la presencia de aromáticos. 1036 cm^{-1} se identificó con el grupo amino [27]-[29]. Al observar el espectro en azul que corresponde al residuo de la reacción iniciada con 30 ppm de tetraciclina, se puede evidenciar la presencia de grupos carboxilo entre 1200 y 1060 cm^{-1} , además de que no se determinó la presencia de grupos aromáticos y del grupo amino. Este resultado permite proponer una ruptura de la molécula de tetraciclina, representada a la izquierda de la figura 8, reforzado con el resultado de la lectura de carbono orgánico total medido durante el proceso de fotocatalisis.

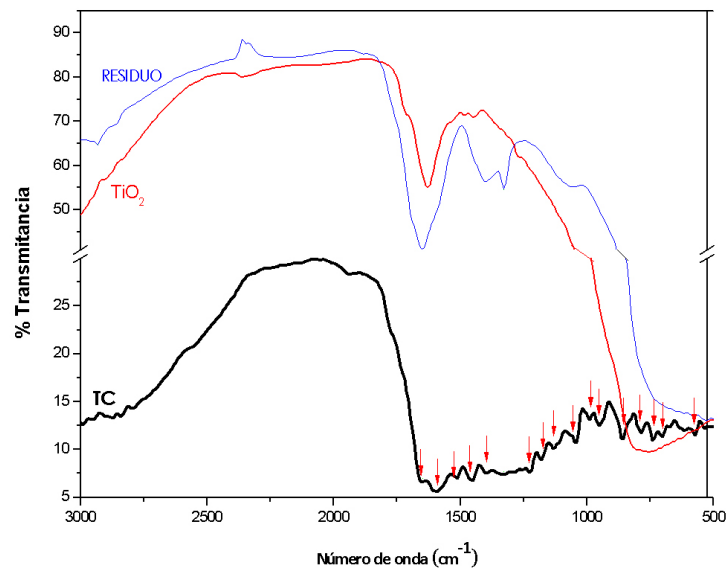


Figura 7. Espectro de infrarrojo, donde se han identificado las especies presentes para los sólidos

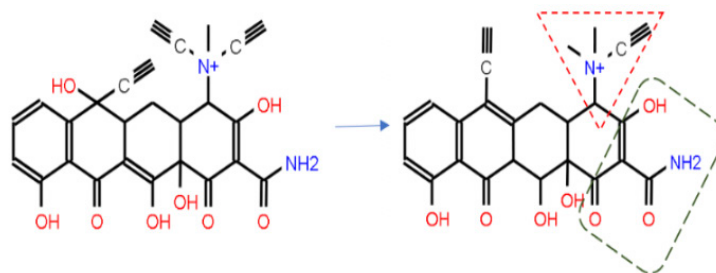


Figura 8. Posible vía de degradación fotocatalítica de la tetraciclina

No solo la nanoestructura que presenta el catalizador es la causante de la actividad catalítica [35]-[37]; es preciso considerar que la combinación de las dos fases del TiO_2 presentes, anatasa y rutilo. En la hipótesis no se sustentaron los cálculos del potencial electrostático entre la banda de conducción y la banda de valencias, que relacionan la presencia de las dos fases como causante del alto nivel de actividad fotocatalítica [38], donde la interconexión de estas dos bandas puede facilitar la transferencia para el electrón hueco, propiciando un mayor potencial en la superficie, es decir, la fase rutilo actuaría como un cocatalizador explicado por la sinergia entre las dos fases [38], [39].

Conclusiones

En el TiO₂ los electrones pueden ser fotoexcitados a la banda de conducción por la irradiación de luz blanca, favorecidos por el tamaño de grano, que permite un camino medio más corto para la transmisión del fotón que permite su activación.

En los TiO₂ conformados granularmente a escalas cercanas a los 100 nm aún es posible lograr una actividad fotocatalítica que permite obtener la degradación de la tetraciclina en corto tiempo, en relación con los obtenidos con tamaños de grano exageradamente pequeños. Esto permitiría una recuperación del catalizador y se inhibiría la absorción de este por la flora presente en los cuerpos de aguas contaminadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la decanatura de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Libre seccional Bogotá, por la financiación de esta investigación mediante el proyecto 11300137. Agradecemos también al personal de laboratorios, por su colaboración, en especial al señor Edward Villamil.

Referencias

- [1] S. Vaz Jr., *Analytical Chemistry Applied to Emerging Pollutants*. New York: Springer International Publishing, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-74403-2_1
- [2] T. Heberer, "Occurrence fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment a review of recent research data", *Toxicol Lett.*, vol. 131, pp. 5-17, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- [3] C. Reyes et al., "Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalysis", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 184, pp. 141-146, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.007>
- [4] C. Adams y J. Kuzhikannil, "Effects of UV/H₂O₂ preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants", *Water Res.*, vol. 34, n.º 2, pp. 668-672, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00186-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00186-4)
- [5] J. M. Pépin, *Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement*. Quebec: Université of Sherbrooke, 2006 [en línea]. Disponible: <http://hdl.handle.net/11143/7379>
- [6] M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow y C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review", *Water Res.*, vol. 44, pp. 2997-3027, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- [7] N. C. Klein y B. A. Cunha, "Tetracyclines", *Med. Clin. N. Am.*, vol. 79, pp. 789-801, 1995. [https://doi.org/10.1016/S0025-7125\(16\)30039-6](https://doi.org/10.1016/S0025-7125(16)30039-6)
- [8] Y. Ji, C. Ferronato, A. Salvador, X. Yang y J.-M. Chovelon, "Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics", *Sci. Total Environ.*, vol. 472, pp. 800-808, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.008>
- [9] K. Kummerer, "Antibiotics in the aquatic environment– a review – Part I", *Chemosphere*, vol. 75, n.º 4, pp. 417-434, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
- [10] F. G. Calvo-Flores, J. I.-García y J. A. Dobado, *Emerging Pollutants, Origin, Structure and Properties*. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2018.

- [11] M. Klavarioti, D. Mantzavinos y D. Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environ. Int.*, vol. 35, n.º 2, pp. 402–417, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>
- [12] T. A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.-J. Brauch, B. Haist-Gulde et al., "Removal of Pharmaceuticals during drinking water treatment", *Environ. Sci. Tech.*, vol. 36, pp. 3855–3863, 2002. <https://doi.org/10.1021/es015757k>
- [13] J. A. Díaz Peromingo, I. Villamil Cajoto y L. Buján de Gonzalo, "Adecuación de la disponibilidad farmacológica en un Servicio de Medicina Interna a la lista de medicamentos esenciales de la OMS", *Med. Interna*, vol. 24, n.º 4, pp. 173–176, 2007 [en línea]. Disponible: http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_abstract&id=S0212-71992007000400004
- [14] S. Kaniou, K. Pitarakis, I. Barlagianni y I. Poullos, "Photocatalytic oxidation of sulfamethazine", *Chemosphere*, vol. 60, pp. 372–380, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.069>
- [15] D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya y S. Preis, "Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin", *Catalysis Today*, vol. 151, pp. 39–45, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.015>
- [16] X. Zhang, F. Wu, X. Wu, P. Chen y N. Deng, "Photodegradation of acetaminophen in TiO₂ suspended solution", *J. Hazard Mater.*, vol. 157, pp. 300–7, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.098>
- [17] T. Hirakawa y Y. Nosaka, "Selective production of superoxide ions and hydrogen peroxide over nitrogen and sulfur-doped TiO₂ photocatalysts with visible light in aqueous suspension systems", *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n.º 40, pp. 15818–15823, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp8055015>
- [18] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, y K. Hashimoto, "Generation and deactivation processes of superoxide formed on TiO₂ film illuminated by very weak UV light in air or water", *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n.º 20, pp. 4934–4938, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp9942670>
- [19] H. C. Zeng, "Preparation and integration of nanostructured titanium dioxide", *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 1, n.º 1, pp. 11–17, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2011.07.002>
- [20] G. S. Falka, M. Borlafa, M. J. López-Muñoz, J. B. Rodrigues Neto, R. Moreno, "Photocatalytic activity of nanocrystalline TiNb₂O₇ obtained by a colloidal sol-gel route", *Ceram. Int.*, vol. 44, pp. 7122–7127, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.153>
- [21] V. Kumar, N. Dasgupta y S. Ranjan, *Environmental Toxicity of Nanomaterials*, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018.
- [22] R. Molinari, F. Pirillo, V. Loddo, y L. Palmisano, "Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor", *Catalysis Today*, vol. 118, pp. 205–213, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.091>
- [23] Si Li y Jiangyong Hu, "Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline: Effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms", *J. Hazard. Mat.* vol. 318, pp. 134–144, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.100>
- [24] J. Lyu, Z. Zhou, Y. Wang, J. Li, X. Wei, "Platinum-enhanced amorphous TiO₂-filled mesoporous TiO₂ crystals for the photocatalytic mineralization of tetracycline hydrochloride", *J. Hazard. Mat.*, vol. 373, 5 July 2019, pp. 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.096>
- [25] A. Tiwari, A. Shukla, Lalliansanga, D. Tiwari, S.-M. Lee, "Au-nanoparticle/nanopillars TiO₂ meso-porous thin films in the degradation of tetracycline using UV-A light", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 69, n.º 25 January 2019, pp. 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.027>
- [26] L. Rimoldi, D. Meroni, G. Cappelletti y S. Ardizzone, "Green and low-cost tetracycline degradation processes by nanometric and immobilized TiO₂ systems", *Catalysis Today*, vol. 281, part 1, 2017, pp. 38–44, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.015>
- [27] A. Nezamzadeh-Ejehiehy A. Shirzadi, "Enhancement of the photocatalytic activity of ferrous oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles

- towards photodegradation of tetracycline”, *Chemosphere*, vol. 107, pp. 136–144, 2014. . <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.015>
- [28] X. Hu, Z. Sun, J. Song, G. Zhang, C. Li, S. Zheng, “Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO₂/sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline”, *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 533, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.077>
- [29] X.-D. Zhu, Y.-J. Wang, R.-J. Sun, D.-M. Zhou, “Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂”, *Chemosphere*, vol. 92, pp. 925–932, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.066>
- [30] S. A. Amin, M. Pazouki y A. Hosseinnia. “Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*”. *Powder Tech.*, vol. 196, pp. 241-245, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.07.021>.
- [31] R. Azizi, S. Rasouli, N.Ahmadi, A. Kolaei y M. A. Azizi, “Systematic investigation of experimental conditions on the particle size and structure of TiO₂ nanoparticles synthesized by a sol-gel method”, *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 13, pp. 164–169, 2012.
- [32] U. G. Akpan y B. H. Hameed, “The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts”, *Applied Catalysis A: General* vol. 375, pp. 1–11, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.023>
- [33] V. Murugesan, N. Venkatachalam y M. Palanichamy, “Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance”, *Mat. Chem. Phys.*, vol. 104, pp. 454–459, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.04.003>
- [34] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi y F. Rocha, “Langmuir-Hinshelwood kinetics: A theoretical study”, *Catal. Commun.*, vol. 9, pp. 82–84, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.019>.
- [35] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria y J. Y. Ying, “Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 252, 1998. <https://doi.org/10.1021/jp982948+>
- [36] C. Rath, P. Mohanty, A. C. Pandey y N. C. Mishra, “Oxygen vacancy induced structural phase transformation in TiO₂ nanoparticles”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, 2009.
- [37] W. Singheiser y W. Auer, “Study on the titanium (IV) oxide (Rutile) defects using conductivity and transport measurements”, *Ber. Bunsen-Gesellschaft*, vol. 81, n.º 1167, 1977.
- [38] F. Amano, O. O. Prieto-Mahaney, N. Murakami, R. Abe, y B. Ohtani, “Correlation between photocatalytic activities and structural and physical properties of titanium (IV) oxide powders”, *Chem. Lett.*, vol. 38, n.º 3, 2009. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.238>
- [39] R. K. Wahli, Y. Liu, J. C. Falkner y V. L. Colvin, “Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, pp. 530-536, 2006.