

EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TiO_2 Y 0,5%Ga/ TiO_2 EN LA DEGRADACIÓN Y MINERALIZACIÓN DE AMOXICILINA

E. Deza-Martí^a, A. Garrido Schaeffer^a, M. Faraldos^b

RESUMEN

La presencia de antibióticos en cuerpos de agua constituye un problema ambiental emergente debido a su persistencia y a los riesgos asociados al desarrollo de resistencia bacteriana. En este trabajo se evaluó la degradación fotocatalítica de la amoxicilina en solución acuosa empleando TiO_2 y 0,5 % Ga/ TiO_2 bajo irradiación UV, con el objetivo de analizar el efecto de la modificación con galio sobre la eficiencia del proceso. La concentración residual del antibiótico se determinó mediante espectroscopía UV-Visible utilizando curvas de calibración, mientras que la mineralización del sistema se evaluó mediante mediciones de carbono orgánico total (TOC).

Los resultados mostraron que el catalizador 0,5 % Ga/ TiO_2 presenta un desempeño fotocatalítico superior al del TiO_2 no modificado. El análisis cinético indicó que la degradación de la amoxicilina sigue un modelo de pseudo-primer orden, con una constante de velocidad mayor para el material modificado con galio. En términos de desempeño global, el TiO_2 alcanzó aproximadamente un 40 % de degradación y un 37 % de mineralización, mientras que el sistema 0,5 % Ga/ TiO_2 permitió incrementar la degradación hasta alrededor del 80 %, acompañada de un grado de mineralización cercano al 61 %.

En conjunto, los resultados indican que la presencia de galio mejora significativamente la degradación de la amoxicilina y favorece una mayor oxidación de la materia orgánica, aunque persiste la formación de productos intermedios. Esto resalta la importancia de evaluar simultáneamente la degradación y la mineralización en procesos fotocatalíticos.

Palabras clave: Fotocatálisis; amoxicilina; TiO_2 modificado con galio; degradación; mineralización.

PHOTOCATALYTIC EVALUATION OF TiO_2 AND 0,5%Ga/ TiO_2 FOR THE DEGRADATION AND MINERALIZATION OF AMOXICILLIN

ABSTRACT

The presence of antibiotics in water bodies constitutes an emerging environmental concern due to their persistence and the risks associated with the development of bacterial resistance. In this study, the photocatalytic degradation of amoxicillin in aqueous solution was evaluated using TiO_2 and 0.5% Ga/ TiO_2 under UV irradiation to analyze the effect of gallium modification on process efficiency. The residual antibiotic concentration was

^a Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM, Calle Germán Amezaga 375, Lima, Perú. edezam@unmsm.edu.pe

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica ICP-CSIC, Marie Curie, 2, 28049 Madrid, Spain.

determined by UV–Visible spectroscopy using calibration curves, while mineralization was assessed through total organic carbon (TOC) measurements.

The results showed that the 0.5% Ga/TiO₂ catalyst exhibits superior photocatalytic performance compared to undoped TiO₂. Kinetic analysis indicated that amoxicillin degradation follows a pseudo-first-order model, with a higher rate constant for the gallium-modified material. In terms of overall performance, TiO₂ achieved approximately 40% degradation and 37% mineralization, whereas the 0.5 % Ga/TiO₂ system increased degradation to about 80%, accompanied by a mineralization degree close to 61%.

Overall, the findings indicate that the presence of gallium enhances amoxicillin degradation and promotes a higher degree of organic matter oxidation, although intermediate products are still formed. These results highlight the importance of simultaneously evaluating degradation and mineralization in photocatalytic processes.

Keywords: Photocatalysis; amoxicillin; gallium-modified TiO₂; degradation; mineralization.

INTRODUCCIÓN

La presencia de antibióticos en cuerpos de agua ha sido reconocida en los últimos años como un problema ambiental emergente, debido a su uso masivo en medicina humana y veterinaria y a su eliminación incompleta en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Entre estos compuestos, la amoxicilina (AMX) destaca por su alta frecuencia de detección en aguas superficiales y residuales, así como por su estabilidad química y persistencia en el medio acuoso. La liberación continua de este antibiótico no solo contribuye a la contaminación ambiental, sino que también favorece la aparición y propagación de bacterias resistentes, lo que representa un riesgo importante para los ecosistemas y la salud pública^{1,2,3}.

En este contexto, la fotocatálisis heterogénea es una alternativa prometedora para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes, incluyendo fármacos y antibióticos.⁴ El dióxido de titanio (TiO₂) ha sido ampliamente estudiado como fotocatalizador debido a su estabilidad química, bajo costo, no toxicidad y elevada capacidad oxidante bajo radiación UV⁵. Sin embargo, su aplicación práctica se ve limitada por la rápida recombinación de los pares electrón–hueco fotoinducidos y por su baja eficiencia bajo radiación solar, lo que reduce la generación de especies reactivas responsables de la degradación de los contaminantes⁶.

Para superar estas limitaciones, se propone la modificación de TiO₂ con iones metálicos trivalentes los cuales han demostrado ser efectivos para mejorar la actividad fotocatalítica⁷. La incorporación de iones Ga³⁺ puede inducir cambios en la estructura electrónica y superficial del material, favoreciendo la separación de cargas y promoviendo la formación de especies reactivas como huecos fotogenerados y radicales hidroxilo. Estas modificaciones pueden generar una mayor eficiencia fotocatalítica y en rutas de oxidación más efectivas para la degradación de contaminantes orgánicos complejos, como los antibióticos β-lactámicos⁸.

En los últimos años, los procesos fotocatalíticos basados en TiO₂ se han consolidado como una de las tecnologías sostenibles más estudiadas dentro de los procesos de oxidación avanzada para la eliminación de antibióticos en matrices acuosas. Diversos trabajos han demostrado su capacidad para transformar compuestos farmacéuticos

persistentes mediante la generación de especies reactivas de oxígeno, principalmente radicales hidroxilo y especies superóxido. No obstante, la literatura reciente destaca que la evaluación del desempeño fotocatalítico debe ir más allá de la simple disminución de la concentración del contaminante, incorporando parámetros como el grado de mineralización del carbono orgánico, la posible formación de productos intermedios y la estabilidad del material durante el proceso. Asimismo, se ha señalado que la comparación entre distintos sistemas sigue siendo limitada debido a las diferencias en las condiciones experimentales, los métodos de síntesis y las métricas empleadas, lo que pone de manifiesto la necesidad de estudios integrales bajo condiciones controladas^{9,10}.

En este marco, el desarrollo de materiales basados en TiO_2 modificado ha sido una de las principales estrategias para mejorar la eficiencia fotocatalítica en el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos orgánicos, incluyendo fármacos y antibióticos. La incorporación de metales trivalentes se ha reportado como una vía efectiva para modificar la estructura electrónica del TiO_2 , reducir la recombinación de cargas y favorecer la generación de especies reactivas. En particular, la adición de galio ha despertado interés debido a su capacidad para influir en propiedades estructurales y superficiales del material, así como para inducir defectos que facilitan la separación y migración de portadores de carga. Aunque diversos estudios han reportado mejoras en la degradación de contaminantes orgánicos empleando sistemas Ga/ TiO_2 , aún es limitada la información que evalúa de manera conjunta la cinética de degradación y el grado de mineralización alcanzado, especialmente en el tratamiento de antibióticos β -lactámicos como la amoxicilina^{11,12}.

En este trabajo se evalúa la degradación fotocatalítica de amoxicilina empleando TiO_2 y 0,5 % Ga/ TiO_2 bajo radiación UV. El estudio se basa en la comparación del desempeño fotocatalítico de ambos materiales, el análisis cinético del proceso y la evaluación de la mineralización mediante carbono orgánico total.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y materiales

La amoxicilina (AMX \geq 98 %) fue utilizada como contaminante modelo y adquirida de Sigma-Aldrich. El precursor de titanio empleado para la síntesis de los fotocatalizadores fue isopropóxido de titanio (IV) ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 97 %, Sigma-Aldrich), mientras que el galio fue incorporado utilizando óxido de galio (III) (Ga_2O_3 , 99,99 %, Sigma Aldrich) como fuente dopante. Las soluciones acuosas fueron preparadas utilizando agua ultrapura. Todos los reactivos se utilizaron tal como fueron recibidos, sin purificación adicional.

Síntesis de fotocatalizadores

El TiO_2 fue sintetizado mediante el método hidrotermal. El precursor de titanio se dispersó en agua ultrapura bajo agitación constante a 65 °C obteniéndose una suspensión, la cual se mantuvo bajo agitación durante 3 horas. Posteriormente, la suspensión se colocó en un autoclave y se sometió a tratamiento hidrotermal a 200 °C durante 18 horas, luego se realizaron lavados sucesivos con agua ultrapura (resistividad 18.2 MΩ·cm, 25 °C) hasta obtener el pH neutro. El sólido obtenido se secó a 80 °C y se calcinó a 400 °C durante 2 horas (Figura 1a)^{12, 13}.

El TiO_2 con óxido de galio (Ga/TiO_2) se sintetizó de manera análoga al procedimiento anterior con la incorporación de una cantidad adecuada de óxido de galio (III) a la suspensión, de modo que la concentración nominal de galio correspondiera a 0,5 % en masa respecto al TiO_2 , luego se mantuvo todo el procedimiento, con el fin de garantizar condiciones de síntesis comparables.

Técnicas de caracterización

Los photocatalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja.

Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se empleó para determinar las fases cristalinas de los photocatalizadores y analizar la conservación de la estructura anatasa tras la modificación con galio, utilizando el difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro Malvern Panalytical con una configuración $\theta:\theta$. Radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA), detector rápido X'Celerator, filtro de Ni. El rango de la medida fue realizado en $4 - 90^\circ$ con un paso de $0,04^\circ$ y un tiempo de acumulación de 50 segundos.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó esta técnica para identificar las vibraciones características de los enlaces $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ presentes en los photocatalizadores y evaluar posibles modificaciones en el entorno estructural de los materiales sintetizados, utilizando el espectrómetro FTIR 4600, Jasco realizando las medidas de las muestras en polvo en un accesorio ATR con cristal de diamante.

Sistema photocatalítico:

Los ensayos de degradación photocatalítica se llevaron a cabo en un reactor batch de vidrio de 1L de capacidad, a temperatura constante de 25°C , estabilizada con baño termostático, y con un sistema de agitación magnética continua para asegurar una dispersión homogénea del photocatalizador durante el proceso. El sistema photocatalítico se muestra en la Figura 1b. En cada experimento se emplearon 1000 mL de una solución acuosa de amoxicilina con una concentración inicial de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a la cual se adicionó el photocatalizador TiO_2 y 0,5 % Ga/TiO_2 en una dosis de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.



Figura 1. Proceso de síntesis (a) y sistema photocatalítico (b)

Antes de iniciar la irradiación, la suspensión se mantuvo en agitación durante 30 min en condiciones de oscuridad con el fin de alcanzar el equilibrio de adsorción–desorción entre la amoxicilina y la superficie del catalizador. Posteriormente, el sistema fue irradiado utilizando una lámpara UV de mercurio de 125 W, ubicada a una distancia fija y

concéntrica al reactor. Durante el proceso fotocatalítico se extrajeron alícuotas del medio de reacción a intervalos de tiempo definidos.

Con el objetivo de evaluar la contribución de procesos no catalíticos, se realizaron ensayos de control correspondientes a la fotólisis directa de la amoxicilina (sin catalizador) y a la adsorción en oscuridad (con catalizador, sin irradiación). Las condiciones experimentales empleadas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones experimentales del proceso fotocatalítico.

Parámetro	Valor
Contaminante modelo	Amoxicilina (AMX)
Conc. inicial de AMX	20 mg·L ⁻¹
Volumen de reacción	1000 mL
Tipo de reactor	Batch (vidrio Pyrex®)
Fotocatalizador	TiO_2 / 0,5 % Ga/ TiO_2
Dosis de fotocatalizador	0,5 g·L ⁻¹
Fuente de irradiación	Lámpara UV Hg
Potencia de la lámpara	125 W
Tiempo de adsorción en oscuridad	30 minutos
Tiempo total de irradiación	300 minutos
pH inicial	Natural (\approx 6,5)
Temperatura	(25 °C, termostatizada)
Agitación	Magnética continua
Método de análisis	UV-Visible, TOC

Análisis y tratamiento de datos

La concentración de amoxicilina durante el proceso fotocatalítico se determinó con el Espectrómetro UV-Vis-NIR Cary 5000, Agilent. Para ello se elaboró una curva de calibración en el rango de 1-100 mgL⁻¹ (Figura 2) obteniéndose una relación lineal entre absorbancia y concentración descrita por la ecuación:

$$A = 0,02382C + 0,00599$$

con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,9991$, lo que evidencia la linealidad en el rango estudiado.

Las mediciones se realizaron a una longitud de onda de 230 nm. Antes del análisis, tanto las disoluciones patrón de amoxicilina como las muestras fueron filtradas mediante filtros tipo jeringa de PTFE hidrofilico, con un tamaño de poro de 0,22 μ m, con el fin de eliminar las nanopartículas de TiO_2 y evitar interferencias por dispersión de luz.

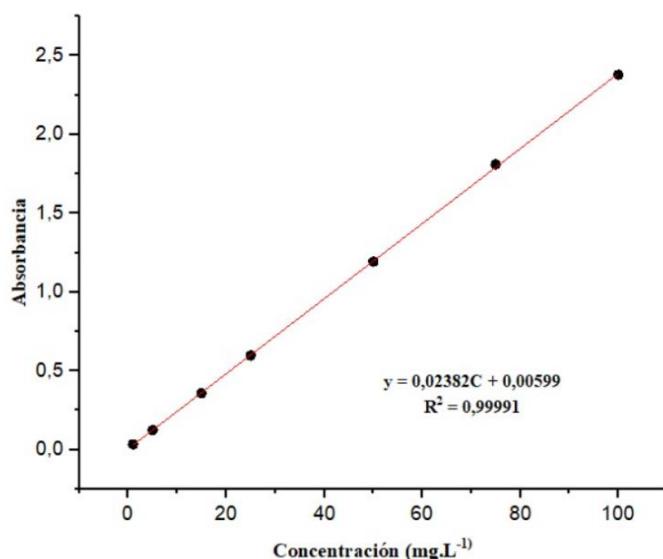


Figura 2. Curva de calibración de amoxicilina en solución acuosa en el rango 1-100 mg. L⁻¹.

El límite de detección (LDD) y el límite de cuantificación (LOQ) se estimaron a partir de la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la recta de calibración, obteniéndose valores de 0,74 mg·L⁻¹ y 2,23 mg·L⁻¹, respectivamente. Estos valores indican que las concentraciones determinadas durante el proceso de degradación se encuentran dentro del rango cuantificable de la técnica.

El seguimiento de la degradación se realizó a partir de la variación de la concentración relativa (C/C_0), donde C_0 corresponde a la concentración inicial y C a la concentración a un tiempo determinado.

El análisis cinético se llevó a cabo mediante un modelo de pseudo-primer orden, tras comprobar la linealidad de acuerdo con la expresión $\ln(C_0/C) = kt$, donde k corresponde a la constante aparente de velocidad.

La mineralización del contaminante se evaluó mediante mediciones de carbono orgánico total (TOC) con el Analizador TOC VCSH/CSN, Shimadzu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de catalizadores:

Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3 se observan los difractogramas de rayos X correspondientes a TiO_2 y 0,5 % Ga/ TiO_2 . En ambas muestras se identifican las reflexiones características de la fase anatasa (JCPDS21-1272), destacándose el pico intenso alrededor de 25,3° (plano (101)), junto con las reflexiones en ~37,8°, 48,0°, 54,0° y 62,7°, en concordancia con la tarjeta correspondiente a la fase anatasa. Además, en ambos patrones de difracción se observan señales, poco intensas, a 31°, 36,5° y 42,5°, características de la fase brookita (b) en concordancia con la tarjeta JCPDS 29-1360. Sin embargo, esta fase minoritaria tiene una menor presencia en el photocatalizador 0,5 % Ga/ TiO_2 , indicando que la incorporación de Ga en la composición de la muestra preserva la fase mayoritaria de anatasa en la estructura del TiO_2 .

La ausencia de picos adicionales atribuibles a fases cristalinas de Ga_2O_3 sugiere que no se forma una fase segregada detectable dentro del límite de detección de la técnica. Asimismo, no se observan cambios significativos en la posición de los máximos de difracción, lo que indica que la estructura anatasa se conserva tras la adición del galio. Se aprecian ligeras variaciones en la intensidad relativa y el ancho de algunos picos en la muestra 0,5 % Ga/ TiO_2 , lo cual podría estar asociado a modificaciones sutiles en el tamaño de dominio cristalino o a la introducción de defectos estructurales. El bajo contenido de galio puede situarse por debajo del límite de detección del DRX, esto explica la ausencia de señales independientes atribuibles a Ga_2O_3 . Estos efectos han sido reportados en sistemas TiO_2 modificados con iones trivalentes y pueden influir en el comportamiento fotocatalítico del material^{7,14,15}.

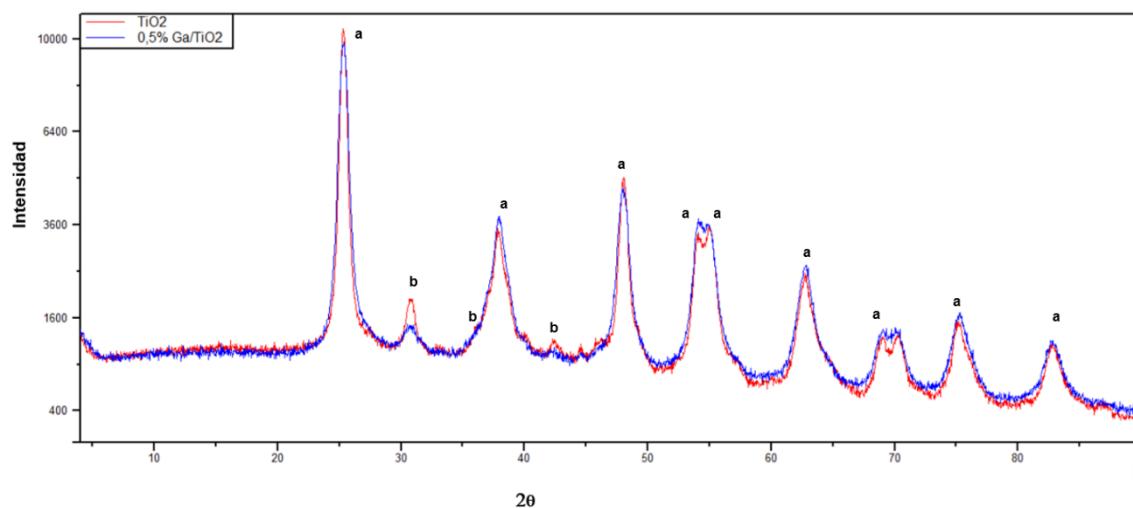


Figura 3. Diffractogramas de rayos X de TiO_2 y 0,5 % Ga/ TiO_2

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 4 presenta los espectros FTIR de TiO_2 y 0,5 % Ga/ TiO_2 . En ambos casos se observa una banda intensa en la región inferior a 900 cm^{-1} , centrada en 700 cm^{-1} , asociada a las vibraciones de estiramiento Ti–O–Ti características de la red del dióxido de titanio. No se detectan bandas adicionales atribuibles a fases cristalinas de Ga_2O_3 , en concordancia con los resultados obtenidos por DRX. Se observa un ligero incremento de la intensidad y desplazamiento del centroide del pico a 750 cm^{-1} para el material modificado con galio, esto sugiere que podría estar relacionado con cambios en el entorno local de los enlaces metal–oxígeno, reducciones de la simetría local inducida por vacantes de oxígeno o con modificaciones superficiales inducidas por la presencia del ion trivalente¹⁶.

Si bien FTIR no permite confirmar directamente la sustitución estructural, los resultados obtenidos, junto con el análisis por DRX, proporcionan evidencia indirecta de una modificación estructural asociada a la presencia de galio, sin formación de fases secundarias cristalinas detectables.

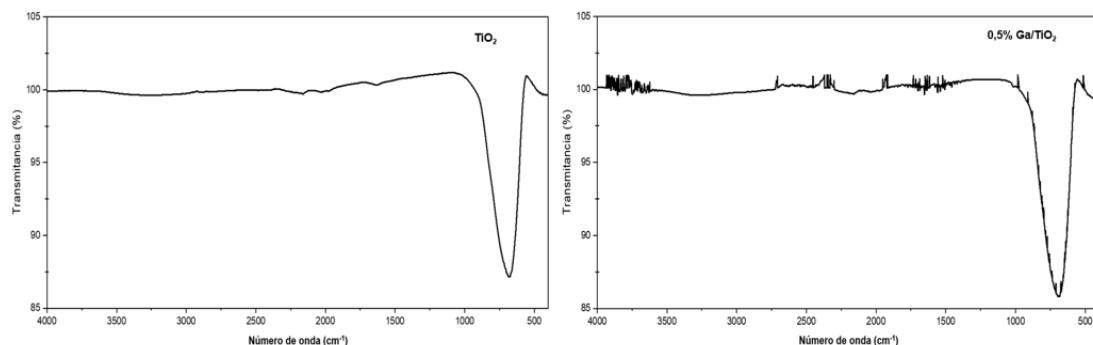


Figura 4. Espectros FTIR de TiO_2 y 0,5 % Ga/TiO_2

Actividad fotocatalítica:

La actividad fotocatalítica de TiO_2 y 0,5 % Ga/TiO_2 se evaluó mediante la degradación de una solución acuosa de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de amoxicilina bajo irradiación UV. La figura 5 muestra la evolución de la concentración relativa (C/C_0) en función del tiempo. Los valores corresponden al promedio de tres ensayos independientes \pm desviación estándar.

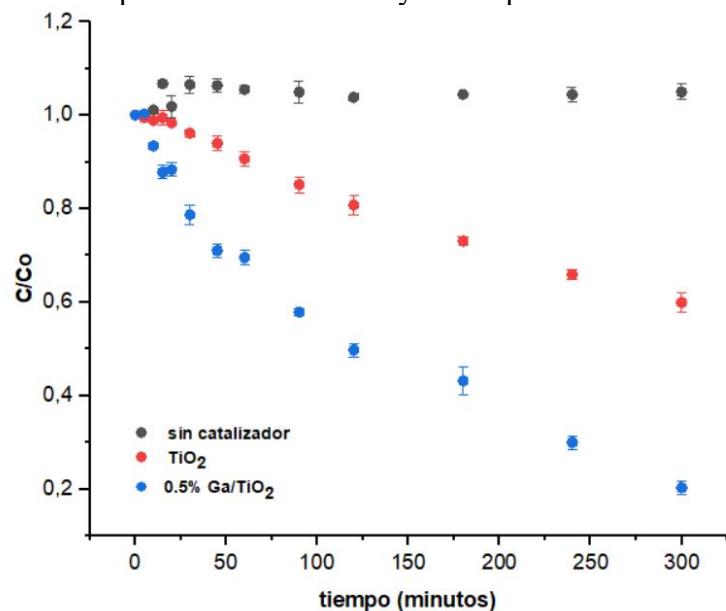


Figura 5. Degradación de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de amoxicilina en función del tiempo de irradiación

En ausencia de fotocatalizador, la concentración de amoxicilina no mostró variaciones significativas, indicando que la fotólisis directa bajo las condiciones experimentales no es eficiente. La presencia de TiO_2 provoca la degradación de AMX, observándose una disminución progresiva de la concentración, que alcanza un valor de $\text{C}/\text{C}_0 = 0,6 \pm 0,03$ tras 300 min de irradiación. Por su parte, el fotocatalizador 0,5 % Ga/TiO_2 presentó una mayor degradación de AMX, con un valor final de $\text{C}/\text{C}_0 = 0,20 \pm 0,01$.

Estos resultados indican que la presencia de galio en el material mejora la eficiencia del proceso fotocatalítico, posiblemente relacionada con una mayor separación de cargas fotoinducidas y, en consecuencia, con una generación más eficiente de especies reactivas responsables de la oxidación de la amoxicilina.

La comparación entre ambos catalizadores muestra que el sistema 0,5 % Ga/ TiO_2 presenta una mayor velocidad de degradación y un mayor grado de eliminación de AMX en comparación con el TiO_2 no modificado. Estos resultados indican que la presencia de galio mejora la eficiencia global del proceso fotocatalítico y aumenta el potencial del material para la eliminación de antibióticos en sistemas acuosos.

Cinética de degradación fotocatalítica

Los datos experimentales de degradación fotocatalítica de la amoxicilina se ajustaron al modelo cinético de pseudo-primer orden, de acuerdo con la relación $\ln(C_0/C) = kt$. Los parámetros cinéticos calculados se resumen en la Tabla 2.

En ausencia de fotocatalizador, la fotólisis directa presentó un ajuste deficiente ($R^2 = 0,1987$) y una constante cinética del orden 10^{-4} min^{-1} , confirmando que la radiación UV por sí sola no es efectiva.

Los sistemas TiO_2 y 0,5 % Ga/ TiO_2 mostraron un excelente ajuste al modelo cinético ($R^2 > 0,98$). El fotocatalizador 0,5 % Ga/ TiO_2 presentó la mayor constante de velocidad ($k = 5,02 \pm 0,18 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, aproximadamente 2,8 veces superior a la del TiO_2 no modificado ($k = 1,80 \pm 0,09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

En concordancia con estos resultados, el tiempo de vida media de la amoxicilina se redujo un 64 % al emplear 0,5 % Ga/ TiO_2 ($t_{1/2} = 138 \pm 5 \text{ min}$), en comparación con TiO_2 ($t_{1/2} = 385 \pm 19 \text{ min}$), lo que es consistente con un efecto positivo asociado a la incorporación del galio en el TiO_2 generando rutas de degradación más rápidas y eficientes¹⁴.

Tabla 2. Parámetros cinéticos para la degradación fotocatalítica de la amoxicilina

Sistema	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$t_{1/2} \text{ (minutos)}$
TiO_2	$(1,80 \pm 0,09) \times 10^{-3}$	0,997	385 ± 19
0,5 % Ga/ TiO_2	$(5,02 \pm 0,18) \times 10^{-3}$	0,987	138 ± 5

Degradación y mineralización de la amoxicilina

La Figura 6 compara los porcentajes de degradación y mineralización de la amoxicilina obtenidos tras el proceso fotocatalítico empleando TiO_2 y 0,5 % Ga/ TiO_2 .

En el caso del TiO_2 no modificado, se observa que el porcentaje de degradación del antibiótico alcanzó $41,4 \pm 0,8 \%$ mientras que el grado de mineralización determinado mediante TOC fue de $37,4 \pm 0,8 \%$. La diferencia moderada entre ambos valores sugiere que, bajo las condiciones experimentales empleadas, la degradación del antibiótico está acompañada de una oxidación total los diferentes compuestos orgánicos generados durante el proceso fotocatalítico; al final de la reacción solo queda un 4% de productos intermedios que no son completamente mineralizados.

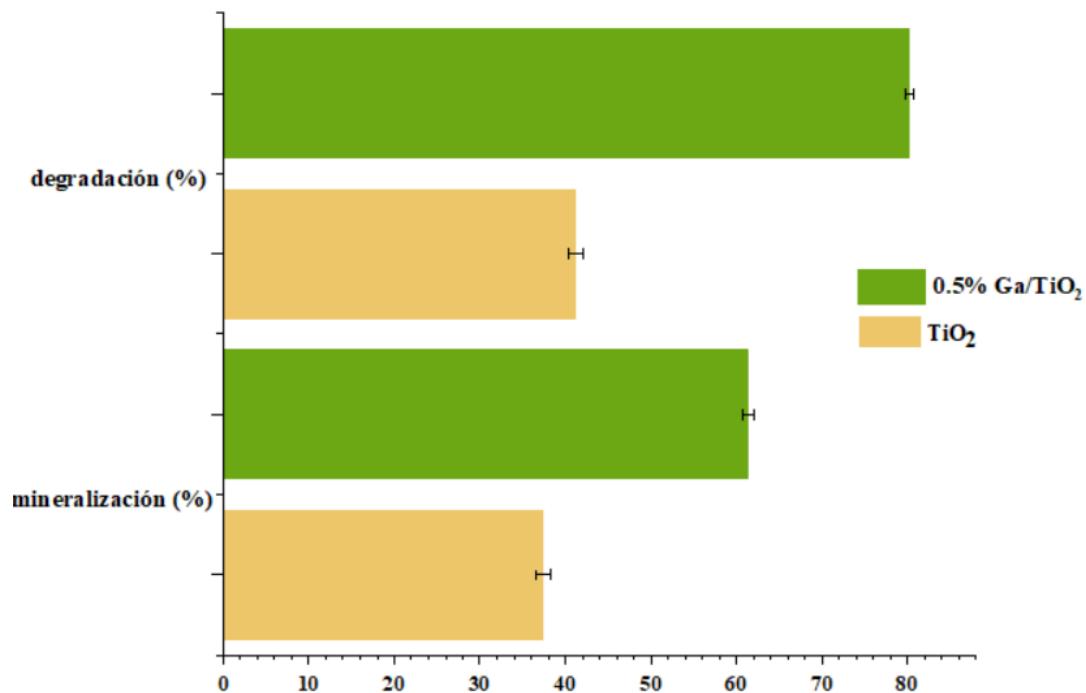


Figura 6. Comparación de los porcentajes de degradación y mineralización de la amoxicilina obtenidos luego del proceso photocatalítico empleando TiO₂ y 0,5 % Ga/TiO₂ bajo irradiación UV.

En contraste, el sistema 0,5 % Ga/TiO₂ presenta un desempeño superior, con una degradación de $80,2 \pm 0,5\%$ y una mineralización de $61,4 \pm 1,6\%$. La diferencia entre ambos parámetros indica que, si bien el material modificado favorece la transformación de la molécula de amoxicilina, una fracción del carbono orgánico permanece en solución en forma de intermedios que requieren etapas adicionales de oxidación para su completa mineralización^{17,18}.

La comparación entre ambos photocatalizadores muestra que la presencia de galio en el sistema incrementa significativamente la eficiencia global del proceso photocatalítico. Mientras que el TiO₂ no modificado conduce principalmente a una degradación parcial del antibiótico, el sistema 0,5 % Ga/TiO₂ promueve una transformación 2 veces más extensa de AMX y un grado de mineralización 64% mayor. Este comportamiento es consistente con una posible mejora en la dinámica de separación de cargas fotoinducidas, favoreciendo la generación de especies oxidantes responsables de la oxidación del contaminante.

En conjunto, los resultados confirman que la modificación con galio mejora el desempeño photocatalítico del TiO₂ tanto en términos de degradación como de reducción del carbono orgánico total. No obstante, la diferencia entre degradación y mineralización pone de manifiesto la complejidad del proceso y resalta la importancia de evaluar ambos parámetros de manera conjunta para una correcta interpretación de la eficiencia del tratamiento photocatalítico y reducción de la toxicidad final del efluente.

CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó la degradación fotocatalítica de la amoxicilina en solución acuosa empleando TiO_2 y 0,5 % Ga/ TiO_2 bajo irradiación UV, con el objetivo de analizar el efecto de la modificación con galio sobre la eficiencia del proceso. Los resultados obtenidos muestran que la presencia de galio en el material influye de manera significativa en su desempeño fotocatalítico, favoreciendo tanto la transformación del antibiótico como el grado de oxidación de la materia orgánica de los intermedios de reacción en la solución.

El análisis cinético indicó que la degradación de la amoxicilina se ajusta adecuadamente a un modelo de pseudo-primer orden para ambos sistemas fotocatalíticos. El catalizador 0,5 % Ga/ TiO_2 presentó una constante de velocidad superior a la del TiO_2 no modificado, así como un menor tiempo de vida media, evidenciando una aceleración del proceso asociada a la presencia de galio.

Desde el punto de vista de la eficiencia global, el TiO_2 alcanzó valores de degradación cercanos al 41 % y una mineralización aproximada del 37 %, mientras que el sistema 0,5 % Ga/ TiO_2 permitió alcanzar alrededor del 80 % de degradación y un 61 % de mineralización. Estos resultados indican una transformación más extensa del antibiótico y una oxidación más profunda de la materia orgánica en el sistema modificado.

La diferencia observada entre los porcentajes de degradación y mineralización sugiere la formación de productos intermedios durante el proceso fotocatalítico, particularmente en el sistema modificado con galio. En conjunto, los resultados muestran que la modificación con galio mejora el desempeño del TiO_2 en la degradación de la amoxicilina y en la reducción del carbono orgánico total, destacando su potencial aplicación en procesos de tratamiento avanzado de aguas contaminadas con antibióticos.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el apoyo financiero del programa iCOOP del CSIC (ref. COOPA20443), y a la Unidad de Apoyo a la Investigación del ICP-CSIC (<https://icp.csic.es/es/servicios/servicios-de-apoyo-a-la-investigacion/unidad-de-apoyo/>) por el soporte en la caracterización de los materiales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lima, K. V., Jesus, J. H. D., & Nogueira, R. F. Occurrence of antibiotics in aqueous matrices: an outlook about the situation in Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2024; 35(3), e-20230196.
2. Chen, Y., Huang, Y., Chen, Y., Li, Y., Sidikjan, N., Lin, N., et. al. A systematic review of sources, occurrence, behavior and risks of global marine antibiotics. *npj Emerging Contaminants*, 2025; 1(1), 15.
3. Ehalt Macedo, H., Lehner, B., Nicell, J. A., Khan, U., & Klein, E. Y. Antibiotics in the global river system arising from human consumption. *PNAS nexus*, 2025; 4(4), pgaf096.
4. Intesar, A., Ramzan, A., Hafeez, S., Hussain, N., Irfan, M., Shakeel, N., ... & Jesionowski, T. Adsorptive and photocatalytic degradation potential of porous polymeric materials for removal of pesticides, pharmaceuticals, and dyes-based emerging contaminants from water. *Chemosphere*, 2023, 336, 139203.

5. Nagaraj, K., Radha, S., Deepa, C. G., Raja, K., Umapathy, V., Badgujar, N. P., ... & Uthra, C. Photocatalytic advancements and applications of titanium dioxide (TiO₂): Progress in biomedical, environmental, and energy sustainability. *Next Research*, 2025; 2(1), 100180.
6. Li, X., Zheng, H., Wang, Y., Li, X., Liu, J., Yan, K., ... & Zhu, K. Synergistic effect of Y doping and reduction of TiO₂ on the improvement of photocatalytic performance. *Nanomaterials*, 2023; 13(15), 2266.
7. Huang, L., He, G., Yuan, Y., Zhang, T. C., Wang, Y., & Yuan, S. Trivalent Metal Ions (Al, Ga, In)-Doped TiO₂ for Enhanced Photocatalytic Desulfurization of H₂S: Band Structure Regulation, Performance, and Mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024; 63(16), 7154-7165.
8. Singh, P. P., Pandey, G., Murti, Y., Gairola, J., Mahajan, S., Kandhari, et al. Light-driven photocatalysis as an effective tool for degradation of antibiotics. *RSC advances*, 2024; 14(29), 20492-20515.
9. Silerio-Vázquez, F. D. J., González-Burciaga, L. A., Antileo, C., Núñez-Núñez, C. M., & Proal-Nájera, J. B. Photocatalytic degradation of antibiotics in water via TiO_{2-x}: Research needs for technological advancements. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2024. 16, 100506.
10. Nannou, C., Maroulas, K. N., Tsamtzidou, C., Ladomenou, K., & Kyzas, G. Z. Photocatalytic degradation of veterinary antibiotics in wastewaters: A review. *Science of The Total Environment*, 2025, 966, 178765.
11. Jadhav, S., Navarro-Mendoza, R., Lozano-Sotomayor, P., Galindo-Esquivel, I. R., Serrano, O., & Peralta-Hernandez, J. M. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ modified with GaI toward environmental application. *Inorganic Chemistry*, 2019. 59(2), 1315-1322.
12. Wang, B., Ran, Y., Deng, C., Xu, Z., Zhong, J., Li, J., ... & Zou, M. Ga doped TiO₂ with enhanced photocatalytic degradation performance benefited from rich oxygen vacancies. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024. 165, 112569.
13. Cano-Casanova, L. Síntesis y caracterización de photocatalizadores nanoestructurados TiO₂ y TiO₂-C para su aplicación en la oxidación de COVs. tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias de Materiales, Universidad de Alicante, 2018.
14. Lee, K. H., Arfa, U., Arshad, Z., Lee, E. J., Alshareef, M., Alsowayigh, M. M., ... & Hamad, N. (2023). *The Comparison of Metal Doped TiO₂ Photocatalytic Active Fabrics under Sunlight for Waste Water Treatment Applications*. *Catalysts* 2023, 13, 1293.
15. Kim, J. Y., Biswas, S., & Kim, H. Evaluation of the impact of trivalent metal doping on the performance of titanium dioxide as an electron transport layer of Inverted-Structured organic solar cells. *Applied Surface Science*, 2023. 613, 156052.
16. Mohamed, H. H., Al Qarni, F., & Alomair, N. A. Design of porous Ga doped TiO₂ nanostructure for enhanced solar light photocatalytic applications. *Materials Research Bulletin*, 2021. 133, 111057.
17. Gao, L., Zhou, B., Wang, F., Yuan, R., Chen, H., & Han, X. Effect of dissolved organic matters and inorganic ions on TiO₂ photocatalysis of diclofenac: mechanistic study and degradation pathways. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(2), 2044-2053.
18. Rimoldi, L., Meroni, D., Falletta, E., Pifferi, V., Falciola, L., Cappelletti, G., & Ardizzone, S. Emerging pollutant mixture mineralization by TiO₂ photocatalysts. The role of the water medium. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2017. 16(1), 60-66.