



APLICAÇÃO DE FOTOCATÁLISE SOLAR UTILIZANDO UM FILME DE TiO_2 MODIFICADO EM UM REATOR PILOTO PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES E FÁRMACOS

Gustavo Garção Lanna ¹; Karla Moreira Vieira ²Márcio Takeshi Sugawara ³; Isabela Araujo Fioravante ⁴

1 Gustavo Garção Lanna, Bolsista (IFMG), Curso Engenharia Elétrica, IFMG Campus Ipatinga, Cidade - MG; Gustavolana1602@gmail.com

2 Karla Moreira Vieira, Pesquisadora, UFOP-JM, João Monlevade – MG

3 Márcio Takeshi Sugawara, Pesquisador, IFMG, Ipatinga – MG

4 Isabela Araujo Fioravante: Pesquisadora do IFMG, Campus Ipatinga; isabela.fioravante@ifmg.edu.br

RESUMO

Uma nova classe de contaminantes orgânicos tem poluído as águas superficiais e subterrâneas, gerando uma preocupação com o futuro desse bem tão precioso para os seres vivos, devido a sua presença nestes corpos d'água. Dentre estes contaminantes orgânicos, destacam-se os medicamentos, como hormônios e os antimicrobianos, conhecidos também como contaminantes emergentes e acarretam efeitos negativos na saúde de organismos aquáticos e na saúde humana. Alguns desses contaminantes orgânicos são também chamados disruptores endócrinos por interferirem de modo irreversível no sistema hormonal dos seres humanos. Outra classe de contaminantes são os corantes e sua presença na água reduz a penetração da luz solar, prejudicando a fotossíntese das plantas aquáticas e o ciclo de vida de organismos que dependem da luz. Diante dessa problemática, torna-se necessária uma gestão eficiente do tratamento de efluentes industriais contaminado com poluentes orgânicos. Neste projeto foi desenvolvido um material filme utilizando TiO_2 dopado com sais de metal de transição, este filme foi depositado na superfície de tipos de reatores (laminar e tubular) e posteriormente calcinados. Para deposição dos filmes, foram desenvolvidos dois equipamentos de dip-coating: um para lâminas e outro para tubos de vidro. Um efluente simulado contaminado com 10mg/L do corante azul de foi submetido a um ensaio de fotodegradação por 72h. A concentração do corante foi monitorada pelo método de varredura do espectrofotômetro de absorção UV-Visível antes e após 72h. Foram testados três tipos de filme: Oxalato de Níbio, Nitrato de Prata, Sulfato de cobre e Sulfato Ferroso, os filmes dopados com TiO_2 dopado com Fe^{+3} , Ni^{+5} e Ag^{+1} apresentaram elevada eficiência de degradação do corante. Os resultados demonstraram que o reator tubular apresentou maior eficiência de degradação em relação ao reator laminar, evidenciando que a dopagem do TiO_2 foi eficiente para arrastar sua atividade fotocatalítica do TiO_2 da região do ultravioleta para a região da luz visível. A fotocatalise na região do visível é uma importante ferramenta de remoção de poluentes de efluentes contaminados utilizando a luz do sol, pois é uma energia limpa, renovável e amplamente disponível no Brasil em todas as épocas do ano. As etapas futuras deste projeto já em andamento são: otimização das condições do reator laminar e quantificar a degradação de efluentes contaminados com corantes e fármacos, utilizando técnicas analíticas de quantificação: Espectrofotômetro UV-Vis e GC-MS e a caracterização dos filmes por difração de raios X.

PALAVRAS CHAVES: Fotocatálise, Luz solar, Degradação, Corantes, Fármacos



1- INTRODUÇÃO:

Atualmente, o problema de escassez, uso inadequado e falta de tratamento de esgoto e de efluentes industriais, está se tornando uma ameaça à saúde humana. A má gestão dos recursos hídricos, associada a um aumento populacional e avanços na área têxtil, médica e farmacêutica, levaram a um crescimento na produção e uso de medicamentos e vestuário, surgindo, portanto, uma nova classe de contaminantes orgânicos, os produtos farmacêuticos e os corantes. Dentre estes contaminantes orgânicos, destacam-se os medicamentos, como hormônios e os antimicrobianos, conhecidos também como contaminantes emergentes e acarretam efeitos negativos na saúde de organismos aquáticos e na saúde humana, pois têm sido frequentemente encontrados as águas subterrâneas e superficiais. Já os corantes, podem atingir os corpos d'água e reduzindo a penetração da luz solar, prejudicando a fauna e flora local que dependem da luz, além disso os corantes podem conter metais pesados e possuir elevada toxicidade a saúde humana. (KUMAR, 2012) (AWFAD. M. ATEIA, 2018)

Nesta perspectiva, torna-se necessária uma gestão eficiente da água, que inclui tratamentos de água, esgoto e de efluentes industriais. Dentre os efluentes industriais, os efluentes têxteis e farmacêuticos representam uma fonte de contaminação importante dos mananciais levando danos a saúde humana e ao ecossistema aquático.

A legislação ambiental estabelece parâmetros inespecíficos para este tipo de contaminante, mas que mesmo em baixas concentrações, e dentro dos padrões de lançamento atuais, podem levar a danos ao meio aquático e ao homem. Desta forma a pesquisa de um tratamento deste tipo de efluente, de baixo custo, com alta eficiência de degradação ou mineralização deste tipo de compostos, tem se tornado uma preocupação não somente das áreas farmacêuticas industriais, mas também é objeto de preocupação em termos de saúde pública.

Desde 1970 pesquisadores se interessam pelo estudo do emprego da energia solar para a descontaminação de águas, mediante o uso de um fotocatalisador adequado (GIRALDO, FRANCO e ARANGO, 2004) Com isso, vários métodos de tratamento de resíduos de compostos orgânicos vêm sendo estudados, sendo os processos oxidativos avançados (POAs) os mais promissores, por serem sustentáveis em longo prazo. Entre os POA's, a fotocatalise utilizando-se luz ultravioleta e dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador, demonstrou resultados promissores na degradação de medicamentos farmacêuticos. No entanto, a absorção do semicondutor TiO_2 é baixa na luz visível, sendo necessário novas pesquisas para aumentar a eficiência do seu uso para aplicação em reatores que utilizam a luz solar. (SAPIA MURGOLO, 2021)

Diante dessa problemática, este projeto propôs a aplicação de um tratamento utilizando processos oxidativos avançados para desinfecção de um efluente têxtil e farmacêutico contaminados com corantes e fármacos, através de um sistema fotocatalítico. Este sistema fotocatalítico foi desenvolvido a partir da síntese de um filme de TiO_2 que foi suportado num reator utilizando a luz solar para a



degradação de compostos deste efluente. (GOPINATHK.P., 2020). Além disso, diferentes metais de transição foram adicionados ao nano filme depositado de TiO_2 . O filme de TiO_2 foi depositado na superfície do reator e as condições de fotocatalise foram otimizadas em laboratório utilizando um efluente simulado. A eficiência da aplicação de TiO_2 em nano partículas na fotocatalise como um material semiconductor demonstra um grande potencial para desenvolvimento tecnológico da química verde. O TiO_2 puro tem como vantagens, alta absorção na região do ultravioleta, com grande geração de radicais livres, gerando um meio fortemente oxidante. Por outro lado, o TiO_2 puro pois baixa eficiência de degradação usando luz solar, moderado bandgap (~ 3.2 eV). (AWFAD. M. ATEIA, 2018)

Nesta perspectiva, diferentes estratégias se tornam necessária para sua modificação através de dopagem com outros tipos de materiais, como por exemplo, os metais de transição, que além da mudança de estrutura cristalina, pode deslocar a absorção do TiO_2 para a região do visível. Além disso, o método de deposição do filme sol-gel, possibilita a formação de nano partículas nos filmes de TiO_2 para deslocar sua absorção para a região da luz visível. (BRINKER e SCHERER, 2013) (GOPINATHK.P., 2020)

As vantagens deste tipo de tratamento para uma aplicação em escala industrial são: seu baixo custo; o uso de da luz solar como fonte de energia; a da durabilidade e baixa perda do material devido ao fotocatalisador por estar suportado em um material de vidro; além de uma possível mineralização.

O baixo custo do processo e o uso da energia solar (renovável) promete um avanço científico e tecnológico não somente das áreas têxteis farmacêuticas industriais, mas também em saúde pública. (GOPINATHK.P., 2020)

1- METODOLOGIA:

2.1- MATERIAIS

2.1.1- MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes azul de metileno 99% (Vetec), metanol grau HPLC (Vetec), , Isopropóxido de titânio (Degussa),), álcool isopropílico 99% (Sigma-Aldrich)e o tensoativo laurilsulfato de sódio (Sigma-Aldrich). Utilizou-se, em todos os experimentos, água deionizada para o preparo das soluções. Oxalato de Nióbio 99% (Vetec), Nitrato de Prata 99% (Vetec), Sulfato de cobre 99% (Vetec), Sulfato de Ferro 99% (Vetec)

2.2- MÉTODOS

2.2.1- SÍNTESE DO FILME DE TiO_2 DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO PELO MÉTODO SOL GEL

O processo sol gel é usado para produzir filmes finos. Foram adicionados 4,00 mL de isopróxido de titânio TTIP ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) com 99% de pureza Sigma Aldrich, adicionado a 20,00 mL de isopropanol. Esta mistura foi agitada por 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente 150,00 mL de água deionizada acidificada com 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) com pureza de 99,5% Vetec, foi adicionada gota a gota a uma temperatura de 60°C por 2 horas. (Figura 1) (BRINKER & SCHERER, 2013) (MOMA J., 2019)



Figura 1. Síntese do filme de TiO_2 dopado pelo método sol gel. Fonte:Autor

Os dopantes foram adicionados na proporção de molar de 1% em relação ao TiO_2 juntamente com a água deionizada e o ácido nítrico. O controle utilizado foi o filme de TiO_2 sem dopante. Foram testadas outras concentrações mas o filme obtido não foi uniforme e aderente ao reator. Portanto, as dopagens foram feitas a 1% de:

- 1) Oxalato de Nióbio
- 2) Nitrato de Prata
- 3) Sulfato de cobre
- 4) Sulfato de Ferro

Após 2 horas de agitação o filme foi tampado com papel alumínio com alguns furos para maturação e após 24 horas foi suportado nos substratos de vidro: lâminas e tubos de vidro.

Os substratos foram previamente limpos com uma solução 1:9 de detergente extran neutro com água deionizada por 24 h, enxaguados com água deionizada, em seguida, as lâminas e tubos de vidro foram mergulhadas em isopropanol grau HPLC por 10 minutos e secos em estufa a 40°C por 20 minutos.



Após o dip-coating os substratos foram calcinados por 4 horas a uma temperatura de 575°C. O dip coating foi realizado em dois diferentes tipos de substrato: lâminas de vidro para os reatores laminares e tubos de vidro para os reatores tubulares (MOMA J., 2019)

2.2.2- EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO:

A eficiência da degradação fotocatalise (TiO_2 / Vis) usando um filme modificado de TiO_2 foi testada o corante azul de metileno (1mg/L) para triagem do dopante com maior atividade fotocatalítica na região visível. Após essa triagem os filmes com maior atividade serão testados em uma segunda etapa deste projeto com: etinilestradiol, diclofenaco a uma concentração final de 1mg/L.

Os ensaios de degradação do azul de metileno foram conduzidos em triplicata dos frascos testes e controle. Nos frascos teste foram depositados os filmes de TiO_2 dopados e no frasco controle foi depositado o filme de TiO_2 não dopado. Um volume de 300mL efluente contaminado com concentração conhecida foi circulado, utilizado bombas de aquário, no sistema durante 72 horas de experimento no reator laminar e no tubular.

Os experimentos foram realizados em uma câmara escura equipada uma lâmpada de Xenônio 350 W equipada com filtro (420 nm-780 nm) e posteriormente testados em ambiente aberto utilizando a luz solar. (TALWAR, 2020)

As amostras foram coletadas no tempo zero do experimento e após 72H de experimento, as amostras foram analisadas em triplicata por Espectrofotometria de Absorção UV-Vis.

2.2.3- AVALIAÇÃO QUALITATIVA DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DE UV-VIS PARA MONITORAMENTO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA.

A avaliação qualitativa da degradação dos fármacos foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular na região de UV-Vis. As análises foram realizadas em equipamentos Varian (modelos U-2010 e Cary 5G). As medidas de absorbância foram feitas de 190 a 700 nm, com correção da linha de base e intervalos de 0,5 nm. Foi utilizada uma cela de quartzo de caminho ótico de 1 cm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES:

3.1- DIP-COATING - EQUIPAMENTOS CONSTRUÍDOS PARA DIP-COATING PARA DEPOSIÇÃO DO FILME EM TUBOS E LÂMINAS

Neste projeto foram desenvolvidos métodos de deposição por dip-coating com equipamentos simples, mas que permitiram o controle da velocidade, tempo de imersão e espessura do filme como no

equipamento comercial para dip-coating, eliminando a necessidade de comprar um equipamento de dip-coating.

Para deposição do filme em reatores laminares um trilho de impressora foi o responsável pelo movimento ascendente e descendente de uma lâmina de vidro dentro da solução do filme sol-gel depositado. Este trilho foi alimentado por uma Ponte H e um microcontrolador, sendo foi possível programar e controlar a velocidade de imersão e emersão, tempo da lâmina dentro da solução e quantidade de imersões no frasco contendo o filme sol-gel. . (Figura 2)



Figura 2. . Projeto/Foto do equipamento de dip-coating para deposição em lâminas de vidro

As condições otimizadas para a deposição dos filmes dopados foram: velocidade de 2mm/segundo, tempo de imersão de 2 segundos e 3 repetições. Entre as repetições as lâminas foram secas em estufa a 40°C por 20 minutos. Desta forma foi possível obter um filme homogêneo, aderente e de espessura constante nas lâminas. (BRINKER & SCHERER, 2013) Para dip-coating tubular, foi desenvolvido um outro sistema para fazer o dip-coating na parte interna dos tubos de vidro. Desta forma foi utilizada uma bomba peristáltica, com a qual foi possível controlar a vazão do filme sol-gel no interior do tubo. Esta bomba foi alimentada por uma ponte H e através de um microcontrolador foi possível controlar: Imersão e tempo de submersão, deposição e drenagem Imersão e secagem. (Figura 3)

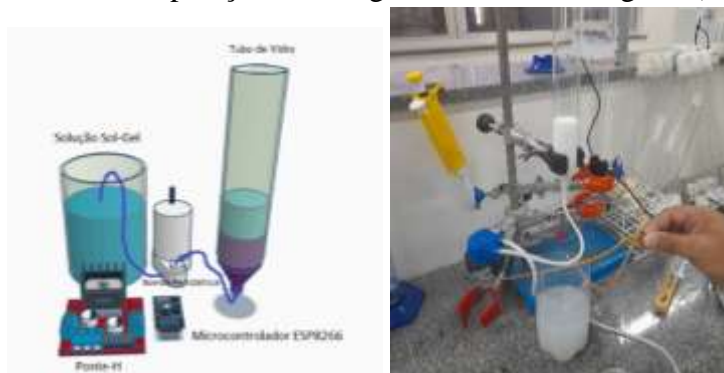


Figura 3. Equipamento de dip-coating para deposição do filme no reator tubular.

As condições otimizadas para a deposição dos filmes dopados nos tubos foram: velocidade de 1mm/segundo, tempo de submersão de 5 segundos e 3 repetições. Entre as repetições as lâminas foram secas em estufa a 40°C por 20 minutos..

Para controle do processo o microcontrolador é acessado via wi-fi e controlado pelo celular. A linguagem de programação cria um ponto de acesso wifi onde o usuário se conecta usando um celular, acessa o endereço 192.168.4.1 através do navegador onde será possível configurar os parâmetros de funcionamento como:

- velocidade de imersão
- ,tempo que ficara submergido,
- velocidade de emersão e
- número de repetições do processo.

Com as condições otimizadas, foi possível obter um filme homogêneo, aderente e de espessura constante no interior dos tubos . (Figura 4)



Figura 4.. Filme sol-gel homogêneo depositado no substrato tubular e laminar.

3.2- REATORES LAMINARES E TUBULARES

Os substratos usados para deposição e calcinação dos filmes foram:

- Lâminas de vidro boro silicato para os reatores laminares
- Tubos de vidro boro silicato para os reatores tubulares

Os projetos dos reatores laminares e tubulares foram desenvolvidos e projetados com auxílio da impressão 3D. Os suportes foram projetados de forma a permitir a circulação do efluente numa maior área de contato com o substrato contendo o fotocatalisador. (Figura 6)

Nos reatores laminares (Figura 5) quatro lâminas com substrato calcinado foram encaixadas em uma estrutura impressa na impressora 3D com inclinação de 15°, na parte superior o efluente é esguichado nas lâminas através de micro furos na região tubular superior. O reator tubular foi projetado para 4 tubos com o substrato calcinado e na tampa superior foram feitos micro furos nas laterais para que o efluente tivesse maior contato com o filme depositado . (Figura 5)



Figura 5. Impressão 3D reator laminar/Projeto 3D do reator tubular/Impressão 3D reator laminar

O efluente contaminado foi circulado em contato com o filme depositado utilizando uma bomba de aquário, 300mL de efluente contaminado foi adicionado em um béquer, no fundo do mesmo foi fixada a bomba de aquário, que foi conectada através de uma mangueira de silicone na entrada tubular do reator laminar. O mesmo esquema foi utilizado no reator tubular. (Figura 6)



Figura 6. Circulação do efluente em reator laminar e tubular.

3.2.3- EXPERIMENTO DE DEGRADAÇÃO AZUL DE METILENO

A eficiência da degradação fotocatalítica (TiO_2/Vis) usando um filme modificado de TiO_2 foi testada o corante azul de metileno (1mg/L) para triagem de dopante com maior atividade fotocatalítica na região visível. Foram testados os seguintes filmes:

- TiO_2 dopado Fe^{+3}
- TiO_2 dopado Ag^{+1}
- TiO_2 dopado Sn^{+2}
- TiO_2 dopado Ni^{+5}

Os ensaios de degradação do azul de metileno foram conduzidos em triplicata dos frascos testes e controle (TiO_2 puro, sem dopante). O ensaio foi realizado por 72h e foram coletadas amostras no

tempo zero e após 72h de ensaio. Os experimentos foram realizados em uma câmara escura equipada uma lâmpada de Xenônio 350 W equipada com filtro (420 nm-780 nm) e futuramente serão testados em ambiente aberto utilizando a luz solar. As amostras coletadas foram submetidas à análise de varredura espectral para acompanhamento do perfil de absorção do azul de metileno. Este corante possui três picos de absorção: absorção em 665nm, que corresponde ao cromóforo do corante, a ligação dimetilamino; absorção em 290 e 245nm devido a presença dos anéis benzeno.

Os resultados da Figura 7 demonstraram que após 72 de ensaio de degradação do corante, o frasco controle com TiO_2 puro ainda apresenta o espectro de absorção típico do azul de metileno, demonstrando que a degradação na luz visível não foi efetiva. Resultado esperado, pois, este foto catalisador não apresenta atividade nesta região do espectro eletromagnético, possuindo boa atividade fotocatalítica na região do ultravioleta. (GOPINATHK.P., 2020)

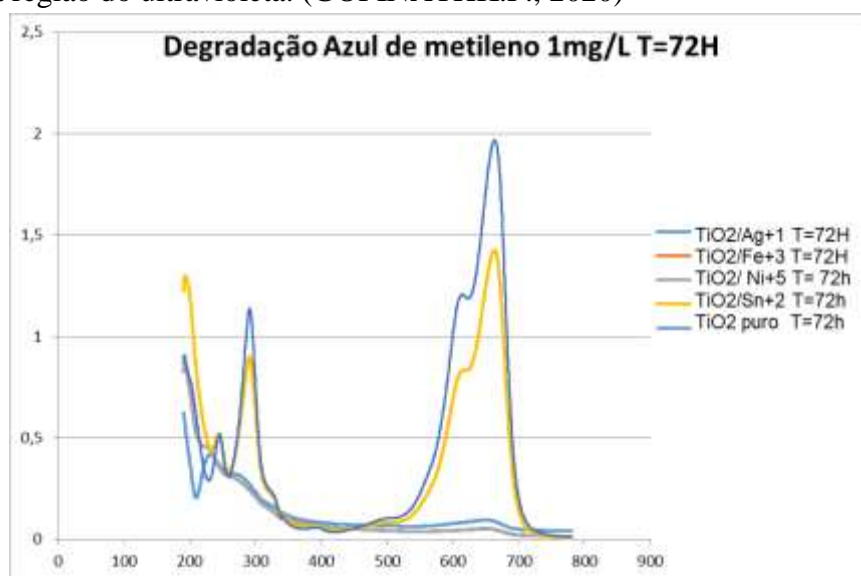


Figura 7. Resultado do ensaio de degradação após 72h.

O TiO_2 dopado com Sn +2, não apresentou redução significativa nos picos máximos de absorção do azul de metileno (Figura 17). Em contrapartida o TiO_2 dopado com Fe+3, Ni+5 e Ag+1 observou-se que após 72h uma redução da amplitude e intensidade dos picos identificados. A diminuição da banda de absorção a 665 nm pode ser atribuído a N-desmetilação corante. Observou-se também redução significativa dos picos 245 e 290 nm e foi observada a formação de novas na bandas, indicando que pode ter havido a mineralização do corante (LIANG, ZHONG, *et al.*, 2012) Quando os corantes presentes na água sofrem degradação fotocatalítica, existem dois mecanismos possíveis pelos quais sua fotodegradação pode ser explicada. O primeiro é o mecanismo indireto, em que o corante sofre excitação devido à energia fornecida a ele pela luz visível, o que o leva a entrar em seu estado tripleto excitado, e é então convertido em um radical semi-oxidado através da injeção de elétrons na banda

de condução de dióxido de titânio (AWFAD. M. ATEIA, 2018). A segunda via pela qual os corantes sofrem fotodegradação é o mecanismo direto, no qual as moléculas do corante interagem com os radicais hidroxila produzidos, bem como com os elétrons e buracos formados devido à excitação na banda de condução, que levam à redução e oxidação dos corantes. Esta atividade fotocatalítica depende da absorção de energia pelo fotocatalisador. Portanto como houve degradação o TiO_2 dopado com Fe^{+3} , Ni^{+5} e Ag^{+1} arrastou a atividade fotocatalítica do TiO_2 para a região do visível, possibilitando a degradação de poluentes orgânicos usando a luz solar. (BYRNE G., 2018) (FELTRIN, 2013) (GOPINATHK.P., 2020)

Os métodos de degradação de poluentes orgânicos tradicionais como floculação, filtração por adsorção e diálise têm sido utilizados no tratamento de efluentes. No entanto, esses métodos muitas vezes falham na degradação estrutural e remoção de cor pode ser incompleta. A liberação destes efluentes em nos corpos d'água levam a uma contaminação das águas subterrâneas e do lençol freático (KUMAR, 2012). Uma alternativa tem sido a aplicação de nanoestruturas de TiO_2 devido aos seus conhecidos aspectos positivos, como excelente capacidade catalítica e alta área superficial., sua única desvantagem seria sua maior atividade fotocatalítica ocorrer na região ultravioleta, necessitando de irradiação artificial luz, sendo a radiação UV da luz solar insuficiente para ativação do TiO_2 .

O mecanismo de redução da energia do intervalo de banda do TiO_2 com dopagem do metal é mostrado na Figura 8. A fotocatalise é o um tipo de POA (Processo Oxidativo Avançado) no qual um elétron de um semiconductor (TiO_2) é promovido, pela luz, da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação de radicais superóxidos (H_2O_2) e hidroxilas (OH^-). O princípio da fotocatalise envolve a formação de semiconductor, onde as reações fotocatalíticas redox se processam segundo as seguintes etapas:

- excitação com a luz de energia maior que o “band gap” do semiconductor;
- geração de pares de elétrons (BV)/lacunas/(BC) (e^-/h^+) ;
- reações redox entre espécies adsorvidas e cargas fotogeradas; e
- dessorção dos produtos da reação redox com a consequente regeneração do semi-condutor

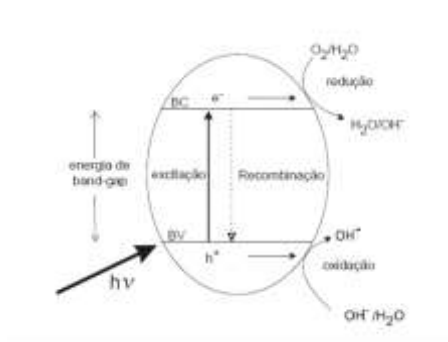


Figura 8 Mecanismo da fotoativação do semiconductor. Adaptado de (ETACHERI V, 2015)



Acredita-se que a dopagem do TiO_2 com metais resulta em uma sobreposição dos orbitais Ti 3d com os níveis d dos metais, causando uma mudança no espectro de absorção para comprimentos de onda mais longos, o que, por sua vez, favorece o uso de luz visível para fotoativar o TiO_2 .

A dopagem de TiO_2 com metais de transição como Cr, Co, Fe, Ni, Mn, V, Ni e Zn, tem sido estudada por diferentes grupos de pesquisa. (AWFAD. M. ATEIA, 2018) (ETACHERI V, 2015) (FELTRIN, 2013) (MOMA J., 2019) Estes estudos demonstraram que a dopagem de TiO_2 com metais de transição melhora a atividade fotocatalítica, devido a uma mudança na estrutura eletrônica, resultando na mudança da região de absorção de UV para luz visível. Resultante da transferência de carga entre os elétrons d dos metais de transição e a banda de condução ou valência das nanopartículas de TiO_2 . (MOMA J., 2019)

Desta forma o resultado deste trabalho corrobora com os resultados obtidos na literatura demonstrando resultados promissores com novos materiais dopados e suportados desse fotocatalisador.

4- CONCLUSÕES:

A dopagem do TiO_2 com metais de transição demonstrou resultados promissores para degradação de poluentes usando a luz solar. O baixo custo do processo e o uso da energia solar (renovável) promete um avanço científico e tecnológico não somente das áreas têxteis farmacêuticas industriais, mas também em saúde pública. Uma segunda etapa deste projeto está em andamento e apresenta e como objetivos a otimização das condições do reator laminar e quantificar a degradação de efluentes contaminados com corantes e fármacos, utilizando técnicas analíticas de quantificação: Espectrofotômetro UV-Vis e GC-MS e a caracterização dos filmes por difração de raios X.

5- REFERÊNCIAS:

AWFAD. M. ATEIA, M. F. M. S. J. C. Y. 2.-4. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: a critical review of recent literature.

Water Res, 2018. 26-45.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel**. [S.l.]: Academic press, 2013.

BYRNE G., S. S. C. P. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **J Environ Chem Eng**, 6, 2018. 3531-3555.

ETACHERI V, D. V. C. S. J. B. D. P. S. Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments.. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, 2015. 1-29.



FELTRIN, J. & S. M. & D. N. J. A. & B. A. & H. D. & L. Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates: Part I: Synthesis, structure and photoactivity.. **Cerâmica**, 2013. 620-632.

GIRALDO, L. F.; FRANCO, E. A. M.; ARANGO, J. J. S. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. **Revista Lasallista de investigación**, 1, 2004. 83-92.

GOPINATHK.P., N. V. M. A. K. R. M. G. R. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: a review. **J Environ Manag**, 270, 2020. 110906.

KUMAR, P. S. . R. S. & S. K. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. **Korean J. Chem. Eng.**, 2012.

LIANG, X. et al. The contribution of vanadium and titanium on improving reaction catalyzed by their co-doped magnetite. **Journal of Hazardous**, 2012.

MOMA J., B. J.. Modified titanium dioxide for photocatalytic applications. **Photocatal Appl Attrib**, 2019.

SANTOS, L. H. . E. A. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **J Hazard Mater**, 175, 2010. 45- 95.

SAPIA MURGOLO, C. D. C. C. D. I. G. M. Novel TiO₂-based catalysts employed in photocatalysis and photoelectrocatalysis for effective degradation of pharmaceuticals (PhACs) in water: A short review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 30, 2021.

TALWAR, S. Synergistic degradation employing photocatalysis and photo-Fenton process of real industrial pharmaceutical effluent utilizing the Iron-Titanium dioxide composite. **Process Safety and Environmental Protection**, 46, 2020. 564-576.