

## DIÓXIDO DE TITANIO MESOPOROSO MODIFICADO, COMO FOTOCATALIZADOR ACTIVO BAJO LUZ VISIBLE EN LA REMOCIÓN DE IBUPROFENO DE MATRICES ACUOSAS

Ochoa Rodríguez Pablo<sup>a</sup>; Vaschetto Eliana<sup>a</sup>; Elías Verónica<sup>a</sup>; Eimer Griselda<sup>a</sup>  
<sup>a</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET). Córdoba, Argentina  
pablo\_alejandro21@hotmail.com

### Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio mesoporosas autodopadas con carbono empleando un método de síntesis amigable con el medio. Los materiales fueron caracterizados con distintas técnicas, entre ellas estudios de profundidad de los sólidos mediante XPS. Éstos, permitieron dilucidar avances sobre la naturaleza de las especies de carbono responsables de la fotosensibilidad de los materiales, pudiendo distinguir entre el carbono superficial y el carbono que forma parte de la matriz de titanía. Se estudió el efecto de la calcinación en términos de la respuesta de los sólidos a luz visible LED, para degradar ibuprofeno (IBU) en soluciones acuosas. La mayor degradación se alcanzó empleando el fotocatalizador autodopado con carbono y tratado a 200 °C. Se propuso que la generación de nuevos estados electrónicos, responsables de reducir la banda prohibida del TiO<sub>2</sub>, debido a la presencia de carbono en distintos sitios en la red, es la responsable de este comportamiento.

### Abstract

Self-doped carbon mesoporous titanium dioxide nanoparticles were synthesized using an environment-friendly synthesis method. The materials were characterized with different techniques, including solid depth studies using XPS. These made it possible to elucidate advances on the nature of the carbon species responsible for the photosensitivity of materials, being able to distinguish between the surface carbon and the carbon that is part of the titania matrix. The effect of calcination was studied in terms of the response of solids to LED visible light, to degrade ibuprofen (IBU) in aqueous solutions. The highest degradation was achieved using the photocatalyst carbon self-doped and treated at 200 °C. It was proposed that the generation of new electronic states, responsible for reducing the forbidden band of TiO<sub>2</sub>, due to the presence of carbon in different sites in the network, is responsible for this behavior.

**Palabras clave:** titanía mesoporosa, autodopado, radiación visible, LED, remediación ambiental.

### INTRODUCCIÓN

Para resolver el problema de la contaminación del agua con sustancias emergentes como los fármacos se han desarrollado nuevas tecnologías como los Procesos Avanzados de Oxidación. La fotocatálisis es una de las técnicas más simples, ya que sólo involucra la presencia de un

semiconductor sólido que puede ser activado con energía de cierta frecuencia [1]. El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es uno de los fotocatalizadores más utilizados por sus propiedades, sin embargo, debe ser dopado con metales y/o no metales, para poder ser activado con luz visible o solar, además que su naturaleza es no porosa. La

presencia de los elementos dopantes puede contribuir a disminuir la banda prohibida y, además, pueden actuar como atrapadores de electrones, evitando la recombinación de las especies fotogeneradas que desencadenan las reacciones fotocatalíticas [2].

En este sentido, en este trabajo se propone la obtención de sólidos de  $\text{TiO}_2$  mesoporosos de elevada área específica, empleando rutas no convencionales, que no utilizan agentes plantillas para lograr esta característica, y que a su vez permitiría que los materiales resulten autodopados con trazas de carbono al poder utilizar calcinaciones en condiciones más suaves ( $< 400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Por ello, es que se evalúa el impacto de la temperatura como tratamiento final en la mayor o menor respuesta de los catalizadores frente a luz visible emitida por módulos LED.

Aunque ya se han investigado los efectos de la presencia de carbono en la titania [3], existe poca información sobre qué especies o entorno químico son los que realmente inducen la mejora de la actividad con la luz visible. Si bien algunos autores [4] indican que se trata del carbono en posiciones de sustitución en la red del óxido quien induce ese efecto fotosensibilizador, otros sostienen que se trata del carbono intersticial o bien una conjunción de ambos [5]. A su vez, también se debe considerar el carbono adventicio, medioambiental, dado que puede presentar interferencias en la distinción del carbono intersticial por presentar señales en la misma región en los estudios de XPS. Por ello, el objetivo principal de este trabajo fue indagar sobre las especies de carbono formadas en la matriz de titania luego de aplicar diferentes temperaturas de calcinación y a través de distintos niveles de profundidad, mediante estudios de decapado con espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Finalmente, y con el objetivo de desarrollar procesos de remediación ambiental ecocompatibles, se decidió reemplazar las lámparas de mercurio convencionales por los ya mencionados módulos LED [6] como fuentes de radiación visible. La evaluación fotocatalítica se realizó utilizando el fármaco ibuprofeno (IBU) como contaminante modelo, tratando de correlacionar los resultados de la actividad lograda con las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores estudiados.

## EXPERIMENTAL

Se estudió la capacidad de absorber radiación de diferentes energías midiendo los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DR) obtenidos en un espectrofotómetro Jasco V-650 con esfera integradora (Jasco International, Tokio, Japón). Las mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se realizaron en un equipo Thermo Scientific K-alpha con una fuente de rayos X Al K $\alpha$  y un analizador hemisférico con doble enfoque de  $180^\circ$  (XPS, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, EE. UU.). Se realizó un análisis de perfil de profundidad XPS a través de un plato de disco duro incluido en el sistema, que incluye un haz de iones de argón de 500 eV en un área de 2 mm por 4 mm. Las energías de enlace de los fotoelectrones se determinaron asumiendo que la energía de los electrones del carbono 1s era de 284,7 eV.

## SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Los materiales se sintetizaron disolviendo 6 mL de la fuente de titanio (n-butóxido de titanio) en etanol, y luego se agregó a otra solución compuesta por 17 mL de etanol, 0,4 mL de ácido nítrico (63% P/P) y 1,6 mL de agua. El sistema resultante se dejó reposar 48 h y luego se llevó a tratamiento hidrotérmico durante 10 h bajo presión autogenerada en autoclave a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . El sólido recuperado mediante filtración se somete luego a un proceso de secado a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Los catalizadores fueron denominados TP-x, donde "x" indica la temperatura de calcinación posterior aplicada ( $200$  o  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ). La ausencia de "x" significa que el material no fue calcinado.

## ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS

La degradación fotocatalítica del fármaco, bajo radiación visible, se realizó en un foto-reactor LED construido en el laboratorio. Consiste en un recipiente de vidrio de borosilicato de 100 mL aireado a través de un difusor. El medio de reacción se homogeneizó usando un agitador magnético. El sistema está montado dentro de una estructura metálica con ventiladores para mantener la temperatura ambiente, y en cuyos lados hay barras disipadoras de calor, donde se ubican ocho módulos LED en total (de 10 W de potencia cada uno). En el reactor se introduce una

suspensión formada por 100 mL de la solución de fármaco de concentración 20 mg/L, junto con 1 g/L de catalizador. Previamente, el sólido y la solución fueron puestos en contacto durante 45 min sin luz, para asegurar el equilibrio adsorción-desorción. Se consideró concentración inicial ( $C_0$ ) a la correspondiente al momento en que el sistema toma contacto con la radiación proveniente de las lámparas ya estabilizadas. A intervalos regulares de tiempo, las muestras de reacción se filtraron y analizaron. La concentración de ibuprofeno se determinó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La fase móvil se compone de 40% de agua acidificada (3% V/V con ácido acético) y 60% de acetonitrilo (con un tiempo de retención de aproximadamente 3 min).

## RESULTADOS

### Difracción de Rayos X

Para determinar la composición de la fase cristalina de los materiales sintetizados se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) (no presentado). Todos los patrones muestran picos en  $2\theta = 25,3; 37,8; 48,0; 53,8; 54,9; 62,8; 68,9; 69,8; \text{ y } 75,0^\circ$  que son característicos de los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215) asociados a la fase cristalina de anatasa [7]. No se registraron picos correspondientes a la fase de rutilo.

### Isotermas de adsorción-desorción con nitrógeno

Todas las muestras exhiben isotermas de tipo IV (no presentado), típicas de materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis de H2 que ocurre en el rango de presiones relativas de 0,6-0,9. La mesoporosidad surgiría de los espacios confinados entre las nanopartículas que resultan luego de los procesos de aglomeración e interconexión que tienen lugar durante el tratamiento hidrotérmico [8]. Pudo observarse que la calcinación a elevadas temperaturas da lugar a la obtención de sólidos de áreas específicas considerablemente menores en comparación al resto. Los valores de área para TP, TP-200 y TP-400 fueron 150, 139 y 93  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  respectivamente.

### Espectroscopia UV-Vis Reflectancia Difusa

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DR) de los sólidos sintetizados se muestran en la Fig. 1. Puede verse que la muestra de TP-400 no absorbe radiación más allá de 400 nm. En tanto que los sólidos TP y TP-200 demuestran tener una mejor capacidad de absorción a mayores longitudes de onda. Esto posiblemente se deba a la presencia de especies de carbono, en contraste con TP-400, de escaso contenido de carbono dada la alta temperatura de calcinación aplicada. La presencia del no metal (en forma de distintos tipos de carbono fotoactivo) podría introducir nuevos estados electrónicos dentro de la banda prohibida de la titania, lo que conduciría a una mejor adsorción en la región visible del espectro. Además, el tratamiento de calcinación a 200 °C podría estar favoreciendo la mejor difusión de las especies dopantes, aumentando el efecto fotosensibilizante y la absorción en esta región del espectro [9].

El *band gap* de cada material, determinado a partir de los espectros de UV-Vis DR utilizando el método basado en la ecuación de Kubelka-Munk, permitió verificar que los materiales de  $\text{TiO}_2$  calcinados a elevadas temperaturas presentaron los valores más cercanos a aquéllos que tienen los sólidos de titania pura (sin dopar), 3,2 eV. En tanto, que para los catalizadores TP y TP-200, el valor fue de 3,1 eV.

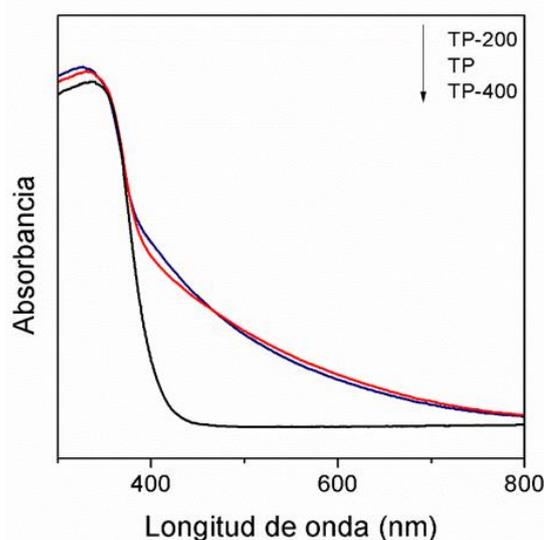


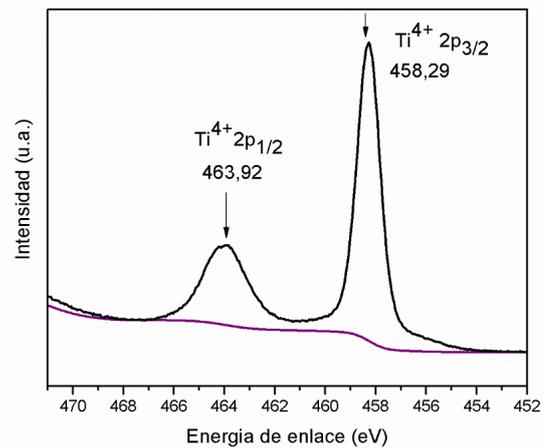
Figura 1: Espectros UV-Vis RD de los sólidos sintetizados.

### Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

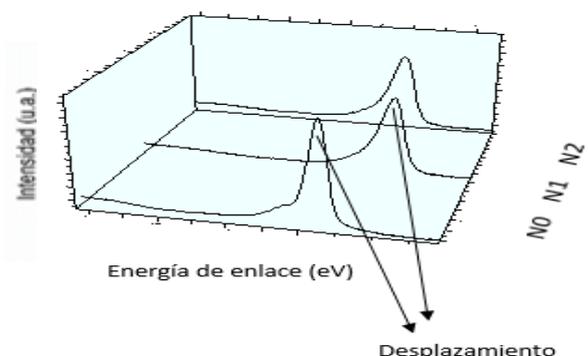
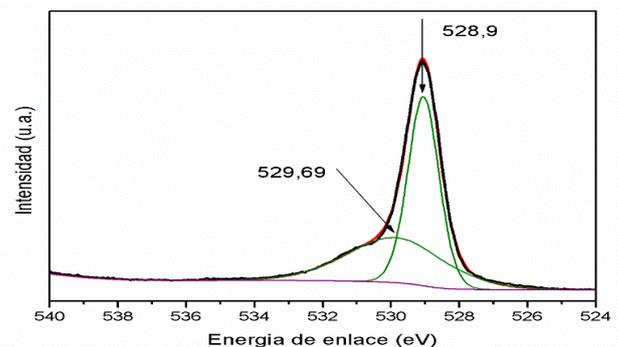
Con el fin de dilucidar las especies activas presentes en los sólidos y encontrar diferencias significativas entre ellas, se realizaron estudios de decapado mediante mediciones de XPS. La técnica de decapado consiste en penetrar capas más profundas en el sólido mediante la pulverización catódica con iones de argón para obtener información correspondiente a la superficie y niveles más profundos. Estos análisis se realizaron para todas las muestras y se estudiaron dos niveles de profundidad; así, en las siguientes figuras se pueden observar los espectros correspondientes al nivel netamente superficial-nivel 0 (N0), al nivel 1 (N1) y al nivel 2 (N2). Cabe señalar que el análisis del perfil de profundidad relaciona el tiempo (s) de decapado, para cada nivel, con la profundidad (nm) de penetración en el material.

La Fig. 2 muestra el espectro XPS para la muestra de TP-200 en la región de Ti 2p en L0. Esta muestra se tomó como representativa teniendo en cuenta que, en esta región, los espectros XPS en N0 son similares para las diferentes temperaturas de calcinación, lo que permite inferir la presencia de la misma especie de titanio para todos los materiales. Se pueden observar dos señales en el nivel de la superficie: una a aproximadamente 458 eV y otra a casi 464 eV. Se atribuyen a Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ti 2p<sub>1/2</sub> respectivamente. La existencia de estos picos principales indica la presencia de Ti<sup>4+</sup> en el entorno del óxido, lo que confirma la formación efectiva dióxido de titanio [10]. Los espectros XPS en la región del O1s se muestran en la Fig. 3, y corresponden nuevamente a la muestra TP-200. Se ha informado que para el TiO<sub>2</sub> sin dopar sólo se pueden observar dos señales alrededor de 530 y 532 eV. La primera corresponde al oxígeno en la red de titania y pertenece al enlace Ti-O. La otra señal está asociada a los grupos OH<sup>-</sup> adsorbidos en la superficie. En las muestras calcinadas a 400 °C las señales encontradas aparecen aproximadamente a esas mismas energías de enlace, indicando la ausencia de elementos dopantes. En cambio, en las muestras tratadas a 200 °C, y sin calcinar, se pueden notar pequeños desplazamientos para estos dos picos principales, los cuales se pueden atribuir a las

vacantes de oxígeno generadas por el autodopaje con carbono [11]. Además, se puede verificar un desplazamiento aún mayor de las señales a medida que se realiza el análisis del perfil de profundidad, corroborando así que los sólidos están efectivamente dopados con el no metal.



**Figura 2:** XPS en la región Ti2p, nivel cero, para la muestra de TP-200, tomada como representativa.



**Figura 3:** XPS en la región O1s para la muestra TP-200: nivel cero, arriba; estudio en profundidad, debajo.

Los espectros XPS en la región de C1s de los sólidos TP-200 y TP-400 se muestran en la Figura 4. Al igual que en la Fig. 3, los espectros para cada nivel (todos juntos en una misma gráfica) se pueden observar en la zona inferior. Los espectros individuales ajustados se encuentran en la parte posterior. Se realizó el análisis para cada nivel en particular con el objetivo de identificar el entorno químico, sobre todo para esta especie, considerada como la responsable de la fotosensibilidad. En los espectros de las muestras calcinadas a 200 °C, de similar comportamiento a las muestras sin calcinar (Figura 4 (I)) se pueden encontrar, en todos los niveles, cuatro señales correspondientes a distintas especies de carbono. El pico alrededor de 284 eV usualmente se asigna al carbono elemental relacionado con la presencia de especies carbonáceas (C-C), posiblemente incorporadas en sitios intersticiales y con una estructura similar al coque, y que pueden actuar como cromósféricas y desempeñar el papel de fotosensibilizadoras induciendo la respuesta a dicho tipo de luz. Sin embargo, es importante aclarar que a este mismo valor de energía de enlace también aparece la señal correspondiente al carbono adventicio del CO<sub>2</sub> ambiental, que no influye en la fotoactividad de los sólidos.

A su vez, las señales alrededor de 285-286 y 288 eV se atribuyen a los enlaces C-O-Ti y C=O-Ti, respectivamente. Los mismos indicarían la presencia de especies de carbonato que también podrían contribuir a una capacidad de absorción de luz visible incrementada, y que surgen cuando los átomos de carbono se incorporan en posiciones intersticiales [12].

Finalmente, la señal a 281-282 eV, presente incluso al nivel más externo (N0), podría surgir de enlaces C-Ti, indicando que el carbono ha logrado incorporarse a la red de titania reemplazando a un átomo de oxígeno [13] y, por lo tanto, ocupando sitios sustitucionales, y promoviendo la fotoactividad bajo luz visible.

Es importante señalar que, a nivel superficial o N0, resulta complicado definir qué especies de carbono realmente se encuentran en la red de titania, dado que la elevada presencia del carbono proveniente del medio ambiente (como CO<sub>2</sub>) incrementa notablemente la intensidad de la señal a 284 eV. Por lo tanto, es fundamental registrar o

indagar en la presencia de carbono a niveles más profundos mediante el estudio de decapado con XPS. De este modo, para los sólidos calcinados a 200 °C, a medida que se avanza desde la superficie hacia niveles más internos, la intensidad del pico a 284 eV (relacionado con las especies C-C fotoactivas y el CO<sub>2</sub> ambiental) parece disminuir ligeramente debido a la pérdida de carbono del ambiente (CO<sub>2</sub>), permaneciendo el carbono elemental e intrínseco del catalizador. Mientras tanto, la señal a 281-282 eV (relacionada con las especies fotoactivas de C-Ti), muy pequeña en N0, aumenta para los niveles más profundos.

Finalmente, el comportamiento de las muestras tratadas a 400 °C resulta bien distinto (Fig. 4 (II)). Aquí se puede observar una disminución drástica de la señal a 284 eV (pérdida de carbono) y la ausencia de las otras señales en los niveles 1 y 2. Además, se podría afirmar que sólo se detecta señal de ruido en el nivel 2.

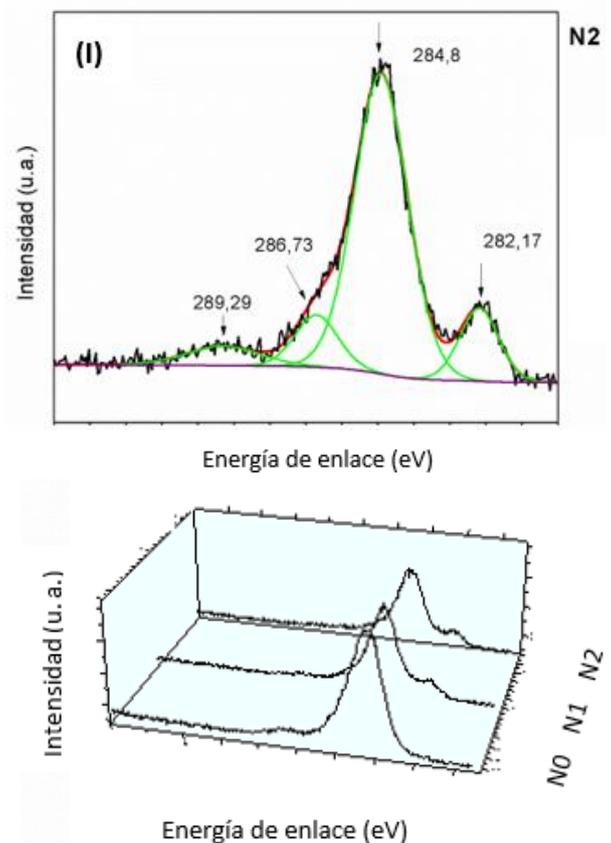


Figura 4 (I): XPS en la región C1s para las muestras TP-200 (nivel 2)

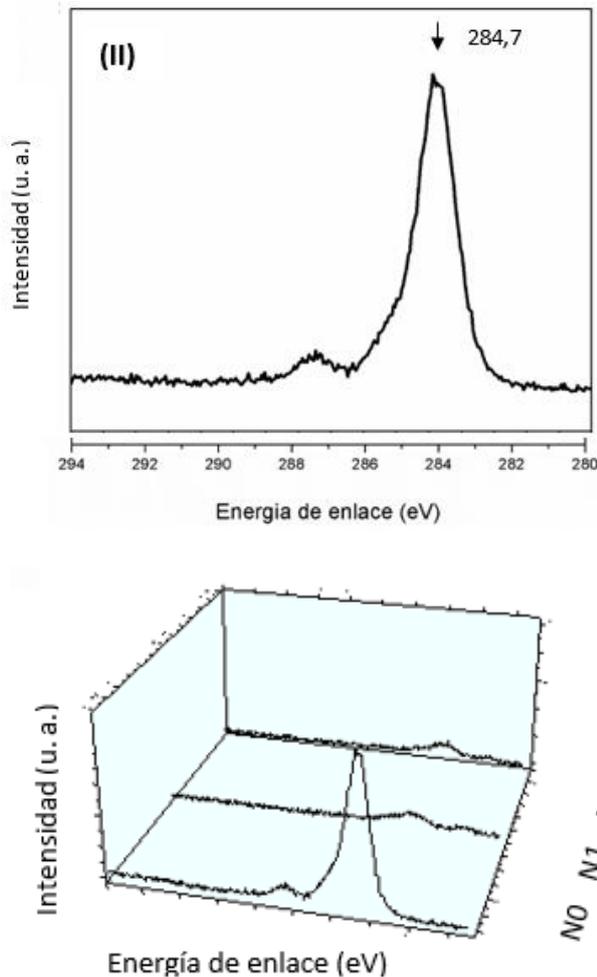


Figura 4 (II): XPS en la región C1s para las muestras TP-400 (nivel 0)

**Degradación fotocatalítica de ibuprofeno bajo radiación visible LED**

Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo al pH natural de la solución acuosa de IBU (pH = 5,2), condiciones bajo las cuales se garantiza un adecuado contacto sustrato-catalizador.

Previo a los ensayos fotocatalíticos propiamente dichos, los catalizadores y la solución de IBU se pusieron en contacto durante 45 min en condiciones de oscuridad para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción. Los resultados mostraron que los sólidos adsorbieron alrededor de un 30% de IBU, excepto los catalizadores calcinados a 400 °C, que mostraron una adsorción ligeramente menor (20%). Este hecho puede estar asociado a la menor área

específica disponible observada para los mismos. Sin embargo, para el resto de los materiales pudo verificarse una capacidad de adsorción razonable, lo cual constituye una condición necesaria en la eficiencia del proceso fotocatalítico.

En la Tabla 1 se pueden ver los resultados de degradación de IBU bajo radiación Visible LED después de cinco horas de reacción. Sin luz no se registró actividad, corroborando la necesidad de emplear un fotocatalizador. Con los materiales TP-400 se alcanzaron los porcentajes más bajos de degradación (6%), posiblemente debido a su poca o nula capacidad de absorción de luz visible, producto de no poseer carbono en su estructura a juzgar por los análisis de XPS (Fig. 4(II)). El porcentaje de degradación aumentó hasta un 71% usando los catalizadores TP y TP-200, precisamente por la presencia de las especies de carbono foto-activas en los distintos tipos de sitios dentro de la matriz mesoporosa (Fig. 4 (I)).

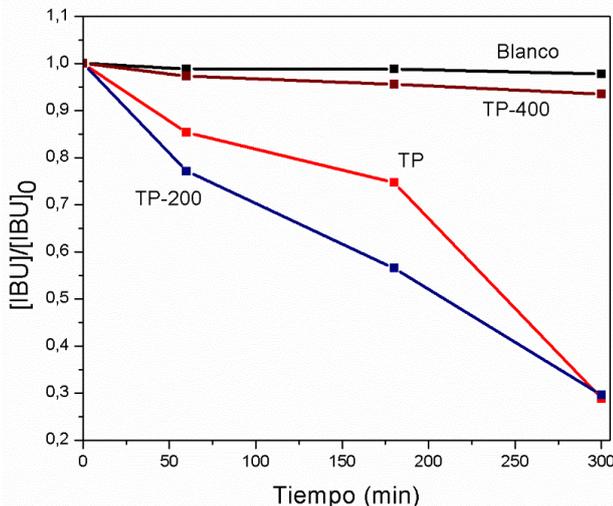
Tabla 1: Degradación (% X) de IBU, bajo radiación visible LED.

Fotocatalizador	% X
TP	71
TP-200	71
TP-400	6

La principal diferencia entre estos dos sólidos (TP y TP-200) radica en la velocidad con la que llega a alcanzar ese nivel de remoción. Con el sólido calcinado a 200 °C, la velocidad es visiblemente mayor, a juzgar por el perfil de degradación indicado en la Fig. 5.

La diferencia entre el comportamiento de TP y TP-200 puede atribuirse al efecto difusional de carbono dentro de la estructura de la titania causado por el tratamiento térmico a la temperatura intermedia de 200 °C. Este proceso conduce al carbono hacia sitios C-Ti sustitucionales e intersticiales C-C, aumentando su proporción en la red del óxido mesoporoso, contribuyendo en ambos casos a la creación de nuevos niveles electrónicos, ubicados por encima de la banda de valencia de O 2p [12]. De este modo, aunque la respuesta catalítica bajo luz Visible LED es similar con respecto al sólido sin calcinar, la mayor presencia de especies de carbono más fotosensibles en el sólido TP-200

podría estar dando cuenta de la mayor velocidad de degradación inicial observada para este catalizador (Fig. 5).



**Figura 5:** Perfil de actividad catalítica, bajo luz visible, de los sólidos sintetizados.

## CONCLUSIONES

Aplicando un método de síntesis amigable con el medio ambiente fueron sintetizadas partículas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  autodopadas carbono. A su vez, en concordancia con el desarrollo de procesos de remediación eco-compatibles, se evaluó la actividad fotocatalítica de las muestras bajo radiación visible emitida por módulos LED.

La existencia de una fase cristalina compuesta únicamente por anatasa, junto con la naturaleza mesoporosa de los sólidos, fue confirmada por DRX, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y TEM. La respuesta de los materiales a la luz Visible se analizó mediante espectroscopia UV-Vis RD. Luego el estudio de profundidad realizado mediante mediciones de XPS, permitió inferir cuáles son las especies de carbono que efectivamente contribuyen a mejorar la respuesta de los catalizadores frente a estas radiaciones de menor energía, y su desarrollo se relacionó con la temperatura de calcinación aplicada como tratamiento final durante la síntesis de los materiales. Hasta el momento poco se ha reportado en la literatura para poder diferenciar entre el carbono que realmente forma parte de la red (como carbono sustitucional o intersticial) y el carbono adventicio (proveniente del medio

ambiente) que interfiere en las mediciones. En la mayor parte de la literatura se reporta el análisis XPS convencional, el cual puede aportar información útil cuando se están analizando elementos distintos al carbono. En el caso particular de este no metal, esta última cuestión se torna compleja dada la dificultad que existe en distinguir entre el carbono netamente superficial proveniente del  $\text{CO}_2$  ambiental (interferencias) y el carbono que realmente ocupa posiciones en la red del  $\text{TiO}_2$  (fotoactivo). En este sentido, el análisis XPS convencional (que aporta información del nivel de superficie más expuesta de la muestra) puede conducir a conclusiones erróneas o confusas. El análisis de los resultados del estudio de decapado o en profundidad, permitió confirmar que la fotosensibilidad registrada para los sólidos no calcinados, o calcinados sólo a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , se asocia a la mayor proporción de especies carbonáceas intersticiales (enlaces C-C, señal a  $284\text{ eV}$ ) y especies de carbono en sitios sustitucionales (C-Ti, señal a  $281\text{ eV}$ ), que generan nuevos estados electrónicos, logrando reducir el band gap de los materiales, siendo más activos bajo luz visible. A su vez, se observó que el tratamiento de calcinación a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  promovería la difusión del dopante hacia los sitios sustitucionales o intersticiales. La sumatoria de todos estos factores explicaría la fotoactividad observada para el sólido TP-200, siendo eficiente el proceso de remoción de un contaminante como el ibuprofeno, de una solución acuosa. En cuanto al sólido TP-400, que según el análisis convencional de XPS también presentaría considerables trazas de carbono (N0), pudo verificarse que su nula actividad se debe precisamente a la pérdida de dopante debido a una calcinación más agresiva, y que puede verificarse por la ausencia del no metal en los niveles internos, donde puede leerse el carbono intrínseco del sólido (una vez eliminada la interferencia del carbono medioambiental).

Finalmente, se logró exitosamente reemplazar el uso de lámparas de mercurio emisoras de radiación  $\text{UV}_A\text{-Vis}$ , por módulos de alta potencia LED que sólo emiten radiación Visible, evitando de este modo el uso de dispositivos que además de costosos, resultan perjudiciales para el medio ambiente.

## AGRADECIMIENTOS

A CONICET y UTN-FRC por el soporte financiero.

## REFERENCIAS

- [1] Dalrymple, O. K.; Yeh D. H., Trotz M. A. (2007). Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82, 121-134.
- [2] Rossi G.; Pasquini L.; Catone D.; Piccioni A.; Patelli N.; Paladini A.; Molinari A.; Caramori S.; O'Keefe P.; Boscherini F. (2018). Charge carrier dynamics and visible light photocatalysis in vanadium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Applied Catalysis B Environmental*, 237, 603-612.
- [3] Lin Y. T.; Weng C. H.; Shiesh C. C.; Chen F. Y. (2013) Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO<sub>2</sub> catalyst. *Separation and Purification Technology*, 116, 114–123.
- [4] Gómez-Avilés A.; Peñas-Garzón M.; Bedia J.; Rodríguez J.; Bolver C. (2019). C-modified TiO<sub>2</sub> using lignin as carbon precursor for the solar photocatalytic degradation of acetaminophen, *Chemical Engineering Journal*, 358, 1574–1582.
- [5] Xiong Z.; Zhao X. S. (2012). Nitrogen-Doped Titanate-Anatase Core–Shell Nanobelts with Exposed {101} Anatase Facets and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity”, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 5754–5757.
- [6] Jo W.; Tayade, R. (2014) New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 2073–2084.
- [7] Moradi V.; Jun M. B.; Blackburn A.; Herring R. A. (2018). Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO<sub>2</sub> using an acid treatment process, *Applied Surface Science*, 427, 791–799.
- [8] El-Sheikh S.M.; Khedr T.M.; Hakki A.; Ismail A.A.; Badawy W.A.; Bahnemann D.W. (2017). Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen, *Separation and Purification Technology*, 173, 258–268.
- [9] Dong F.; Guo S.; Wang H.; Li X.; Wu Z. (2011). Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach. *Journal of physical chemistry C*, 115, 13285–13292.
- [10] Erdem B.; Hunsicker R. A.; Simmons G. W.; Sudol E. D.; Dimonie V. L.; El-Aasser M. S. (2001). XPS and FTIR Surface Characterization of TiO<sub>2</sub> Particles Used in Polymer Encapsulation, *Langmuir*, 17, 2664–2669.
- [11] Zhang Y.; Zhao Z.; Chen J.; Cheng L.; Chang J.; Sheng W.; Hu C.; Cao S. (2015). C-doped hollow TiO<sub>2</sub> spheres: in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 715–722.
- [12] Klaysri R.; Ratova M.; Praserttham P.; Kelly P. (2017). Deposition of Visible Light-Active C-Doped Titania Films via Magnetron Sputtering Using CO<sub>2</sub> as a Source of Carbon”, *Nanomaterials (Basel)*, 5, 113.
- [13] Dozzi M.; Selli E. (2013). Doping TiO<sub>2</sub> with p-block elements: Effects on photocatalytic activity”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 14, 13-28.