

Potencial de Degradação Fotocatalítica do Diclofenaco Potássico Utilizando Filmes Finos de Dióxido de Titânio Modificado com Escândio e Prata

R. A. Ciola*, C. T. Oliveira, S. A. Lopes, A. A. Cavalheiro
CPTREN/UEMS - Centro de Pesquisas Tecnológicas em Recursos Naturais
R. Emílio Mascoli, 275 – Centro. Naviraí/MS, CEP: 79.950-000
Unidade de Naviraí- Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Fone/Fax: (67) 3924-4300. *E-mail: rafaelciola@hotmail.com

RESUMO

O potencial de degradação fotocatalítica do medicamento diclofenaco potássico foi investigado utilizando filmes finos de dióxido de titânio modificados com dois tipos de modificadores, escândio e prata, preparados individualmente pelo método Sol-Gel. Foi demonstrado, através da análise por espectroscopia UV-Vis das soluções contendo o medicamento, sob irradiação de luz UV-A que a eficiência de degradação do fotocatalisador de dióxido de titânio (TiO_2) é dependente das características do semicondutor e a presença de escândio acelera a primeira etapa de degradação em relação à presença de prata. Este resultado parece estar ligado a mudanças no potencial redox do par elétron-buraco, já que o escândio gera um semicondutor tipo p. Os buracos extras atuam como eletrófilos e provocam a ciclização da molécula, com conseqüente eliminação do íon cloreto. Entretanto, as etapas seguintes da degradação do primeiro intermediário não são facilitadas por este tipo de dopagem, tornando a inserção de prata mais vantajosa.

Palavras-chaves: TiO_2 , escândio, prata, sol-gel, diclofenaco.

INTRODUÇÃO

Os níveis de poluição vêm aumentando continuamente por todo o planeta, com concentrações mensuráveis dos mais diversos micropoluentes^(1,2). Dentre eles fármacos como as drogas antiinflamatórias não esteroidais, por exemplo: o ibuprofeno, naproxeno, ácido acetil salicílico e diclofenaco, são presenças notórias e em grandes quantidades no meio hídrico. Dentre estas drogas, análises

identificaram que o diclofenaco, consumido globalmente (940 toneladas por ano)⁽³⁾, é o mais persistente fármaco ativo presente no ciclo da água, apesar de não apresentar-se como composto perigoso, é não biodegradável, e a intensa utilização e os subprodutos formados acarretam em riscos perceptíveis de contaminação^(4,5).

O presente trabalho busca através de materiais cerâmicos avançados o tratamento destes meios aquáticos. Através da fotocatalise heterogênea com o semicondutor TiO_2 , fotoativo na fase anatase (band gap em 3,2 eV)^(6,7), no qual há absorção de radiação na faixa do UV-A, ocorre-se assim uma excitação eletrônica no semicondutor, gerando pares elétron/buraco (e^-/h^+) responsáveis por uma série de reações subseqüentes que juntamente com o oxigênio do meio, formam os radicais livres, como o radical hidroxila, altamente oxidante e não seletivo⁽⁸⁾.

O processo Sol-Gel empregado para a síntese do material, foi escolhido por ser um processo que possui baixos custos, vantagens na fabricação de filmes finos por conter menor quantidade de matéria orgânica e apresenta controle da área superficial⁽⁹⁾. A busca por alternativas para melhorar as propriedades fotônicas do semicondutor encontra-se na formação de barreira Schottky, no qual se inseri um metal, no caso a prata que sozinha apresenta propriedades oligodinâmicas^(10,11) e junto ao semicondutor pode diminuir a recombinação dos pares elétron/buraco assim aumentando o efeito fotocatalítico⁽¹²⁾. Já a adição de um dopante tipo p como o escândio (Sc) geram maior número de lacunas na matriz aumentando assim a quantidade de elétrons livres. Visando sempre o maior aproveitamento da luz visível, permanecendo na fase fotoativa e melhora no processo oxidativo do material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes finos de TiO_2 modificados com escândio ou prata foram obtidos pelo método Sol-Gel. Primeiramente, adiciona-se o ácido acético glacial (HAc) PA, da marca F. MAIA, em um béquer. Sob agitação, adiciona-se tetraisopropóxido de titânio IV 97% (TIPT), marca ALDRICH, com razão molar Ti:HAc de 1:4. Após homogeneização desta mistura, adiciona isopropanol P.A., marca QUEMIS, de modo a dobrar o volume da mistura em agitação. O escândio é inserido convertendo previamente uma massa de óxido de escândio 99,9%, marca ALDRICH, em nitrato de escândio, mediante ataque com HNO_3 P.A., marca F. MAIA, de modo a resultar

em uma concentração de 2mol%. Para a inserção de prata, a massa nitrato de prata AgNO_3 PA, marca TecLab, é dissolvida previamente em água destilada com algumas gotas de ácido nítrico, de modo a resultar em uma razão mássica de 2 % em relação a massa da matriz de óxido. Cada solução de modificador é adicionada individualmente a uma solução de titânio após agitação por 1 hora. Após a adição dos modificadores, cada solução foi deixada em agitação por mais 1 horas^(5,13).

Utilizando um dip-coater da marca MARCONI MA765, para cada sistema de modificador, escândio e prata, um total de três substratos de vidro borossilicato foi recoberto com 2 deposições cada. Cada substrato fica imerso em cada solução alcóxido durante 30 segundos, sendo retirado a uma velocidade de $0,4 \text{ mm.s}^{-1}$. Após a primeira deposição em cada substrato, cada conjunto de 3 substrato/filme é pré-calcinado em forno mufla em atmosfera de ar estático por 30 minutos a 250°C , com o forno já pré-aquecido nesta temperatura. Após alcançar a temperatura ambiente, a segunda deposição é feita nas mesmas condições anteriores, incluindo a etapa de pré-calцинаção. Em seguida, o conjunto de 3 substratos modificado com escândio foi calcinado a 450°C por 4 horas em atmosfera de ar estático. Em etapa seguinte, o conjunto modificado com prata foi também calcinado nas mesmas condições^(14,15).

Os filmes foram caracterizados por difratometria de raios-X, utilizando um difratômetro da marca RIGAKU, modelo D/MAX-2100/PC, com radiação k-alfa de cobre e filtro de ferro. Após comparação do perfil de difração com a base de dados JCPDS para identificação de fases, os dados de difração foram usados no refinamento pelo método de Rietveld, software DBWS 9807, tendo como modelo estrutural o arquivo n° 94566 do banco de dados ICSD. Para caracterização espectroscópica, os filmes foram inseridos em um espectrofotômetro UV-Vis, marca ULTROSPEC, modelo 2000, e os dados de transmitância e absorbância foram coletados. Para o cálculo de espessura dos filmes, foi usado o método da contagem de franjas através do software FTG, versão 1.02d. Os testes fotocatalíticos foram feitos em um foto-reator mantido em temperatura constante a 28°C , sob borbulhamento de oxigênio (10 mL.min^{-1}) e irradiação de luz UV-A ($\lambda = 365 \text{ nm}$) oriunda de 4 lâmpadas de luz negra comerciais, com potência total de $4,7 \text{ mW.cm}^{-2}$. Soluções de diclofenaco potássico, procedente da empresa Galena, lote: 0510037003, com concentração de 50 mg.L^{-1} , foram inseridas no foto-reator e alíquotas da solução foram retiradas de tempos em tempos para caracterização espectroscópica, com o mesmo espectrofotômetro da caracterização dos filmes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão representados os difratogramas de raios-X para as amostras de dióxido de titânio modificadas com escândio e prata calcinadas a 450°C por 4 horas em atmosfera de ar estático. Há fase única anatase (estrutura com grupo espacial I41/amdZ) em ambas as amostras, mas a presença de escândio parece aumentar na cristalinidade do material, visualizado pelo pico principal em torno de 25 (2-teta) um pouco mais intenso que a amostra modificada com prata. O escândio parece ainda reduzir a componente amorfa do material, visualizado pelo menor background em alto ângulo. Este efeito observado para o escândio parece estar relacionado a uma maior difusão iônica no material, como consequência da presença de vacâncias de oxigênio, o que leva a um maior ordenamento estrutural e aumento da cristalinidade.

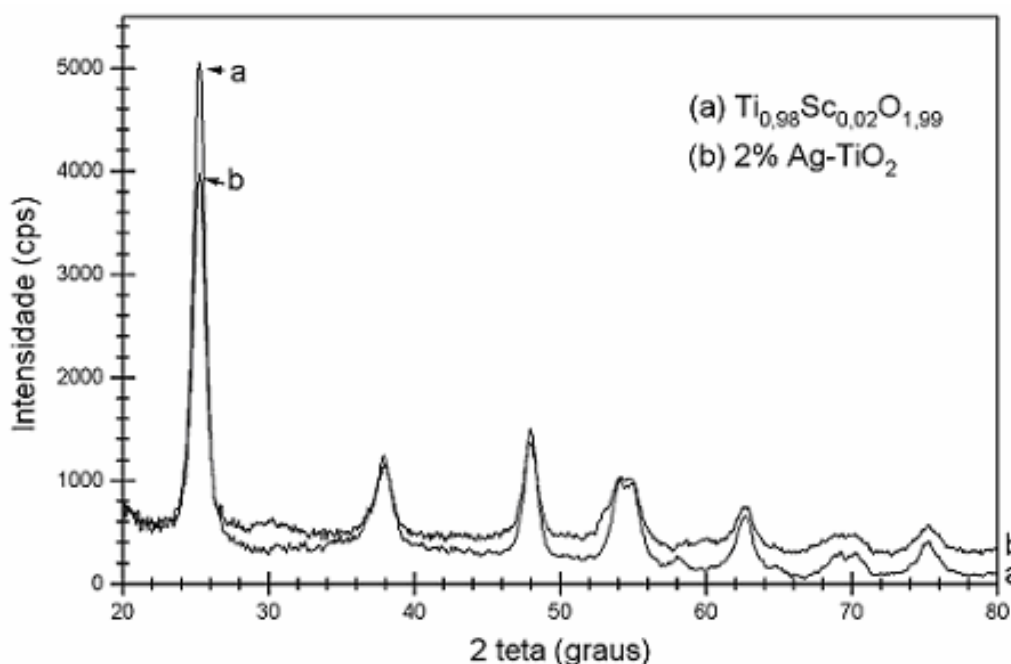


Figura 1. Difratogramas de raios-X obtidos para os filmes fino de Ti_{0,98}Sc_{0,02}O_{1,99} (a) e 2%Ag-TiO₂ (b) calcinados a 450°C por 4 horas.

Através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (Tabela I), foi possível analisar as variações estruturais da fase anatase como função da presença dos diferentes modificadores. Observando os valores de parâmetro de rede, verifica-se que o escândio provoca uma expansão volumétrica na cela unitária, tanto no

parâmetro a como no parâmetro c , resultando em um volume de cela de $136,9 \text{ \AA}^3$, contra um valor de $133,6 \text{ \AA}^3$ para a amostra modificada com prata. No entanto, esta expansão não é isotrópica, pois a tetragonalidade (c/a) para a amostra modificada com escândio é maior ($c/a = 2,505$) do que a observada para a amostra modificada com prata ($c/a = 2,467$). Entretanto, ambas as amostras apresentam tetragonalidade inferior ao valor de referência para a fase TiO_2 anatase (ICSD 93098), apresentado no rodapé da Tabela I ($c/a = 2,511$).

Este comportamento anisotrópico observado para as amostras modificadas significa que a cela unitária está menos alongada (menor tetragonalidade), o que pode levar a mudanças significativas na atividade fotônica do material, mas também torna a estrutura termodinamicamente mais estável, pois a transição de fase anatase-rutilo é marcada por um aumento de tetragonalidade na estrutura anatase, com conseqüente aumento no número de coordenação do íon titânio IV antes da conversão para a fase rutilo.

Tabela I. Dados estruturais da fase anatase obtidos pelo método de Rietveld das amostras de $\text{Ti}_{0,98}\text{Sc}_{0,02}\text{O}_{1,99}$ e $2\%\text{Ag-TiO}_2$ calcinadas a 450°C por 4 horas.

Amostra	R_{WP} (%)	S	a, b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	D (g.cm ⁻³)
$\text{Ti}_{0,98}\text{Sc}_{0,02}\text{O}_{1,99}$	3,01	1,14	3,7952	9,506	2,505	136,9	3,87
$2\%\text{Ag-TiO}_2$	2,97	1,13	3,7835	9,333	2,467	133,6	3,97

[†] ICSD 93098 (Anatase TiO_2): G.E. 141/amdZ, $a, b = 3,7840(7) \text{ \AA}$, $c = 9,500(2) \text{ \AA}$, $c/a = 2,511$, $V = 136,03 \text{ \AA}^3$ e $D = 3,90 \text{ g.cm}^{-3}$.

A explicação para esta expansão volumétrica na amostra modificada com escândio, com conseqüente redução da densidade da fase está relacionada à diferença de tamanho iônico. O íon escândio (III) tem raio iônico de $0,745 \text{ \AA}$, portanto, maior do que o raio iônico do íon titânio (IV), que é de $0,605 \text{ \AA}$. Como o escândio é ligeiramente mais leve que o titânio, a presença de 2mol% deste modificador aliado à expansão de volume de cela, acaba por reduzir a densidade do material $3,90 \text{ g.cm}^{-3}$ (referência ICSD 93098) para $3,87 \text{ g.cm}^{-3}$.

A prata, por sua vez, apresenta tamanho iônico incompatível com a substituição iônica no sítio da estrutura anatase e, aliado a seu potencial de redução muito positivo ($E^\circ = 0,80 \text{ V}$) leva a formação de um nanocompósito metal-cerâmica (Ag-TiO_2). Assim, o refinamento estrutural não mostra efeitos da presença de prata no sítio do titânio e nem nos interstícios. Por outro lado, também não mostra fase de

prata no difratograma, o que corrobora a formação de clusters de prata metálica na matriz de TiO_2 . Estes clusters de prata acabam por afetar a movimentação das paredes de domínio, o que acaba por reduzir o ordenamento estrutural, afetando a cristalinidade do material.

Na Figura 2, observam-se os espectros de transmitância para os filmes finos de ambos os materiais. Nos quadros internos da figura estão os valores de espessura obtidos através do método de contagem de franjas. Observa-se que a amostra modificada com escândio é 10% mais espessa do que a amostra modificada com prata para filmes finos com mesmo número de deposições e nas mesmas condições de emersão. A expansão volumétrica ocorrida na cela unitária do material modificado com escândio parece ser a causa deste efeito, pois as soluções precursoras tiveram o mesmo ajuste de concentração molar. Observa-se que o desvio na determinação de espessura é muito baixo (<1%). As 3 amostras de filmes finos de cada modificador resultaram em espectros quase idênticos, com as curvas quase totalmente sobrepostas. As determinações de espessuras nas demais replicatas resultaram em valores idênticos aos apresentados nos quadros desta figura, apenas com pequenas variações de desvio (~0,05%).

Na Figura 3, as mesmas amostras caracterizadas na Figura 2 foram obtidas no modo de absorção. Por não apresentarem nenhum evento de absorção na região do visível, os espectros de absorção são mostrados apenas englobando as regiões do UV-B (290 a 320 nm) e UV-A (320 a 400nm). Observa-se que as bordas de absorção não apresentam diferenças significativas entre os dois modificadores, mas o perfil da absorção tem diferenças substanciais. Para o filme fino modificado com prata, há um aparente comportamento bimodal na absorção. Entretanto, a desconvolução da curva só foi possível assumindo-se 3 curvas gaussianas sobrepostas, cujas áreas e picos estão no quadro interno da Figura 3. A área de absorção total da amostra modificada com prata é praticamente a mesma da amostra modificada com escândio e o pico de maior contribuição (pico 2) está em 317 nm, coincidente com o pico único da amostra modificada com escândio. Isso mostra que o efeito da inserção da prata não é intrinsecamente homogêneo, havendo porções do material com band gap maior (pico 1) e menor (pico 3). Muito provavelmente, a componente amorfa e as regiões interfaciais da fase anatase com os núcleos de prata sejam as responsáveis pelos picos 1 e 3, respectivamente, devido às proporções entre estas e as áreas dos picos de absorção.

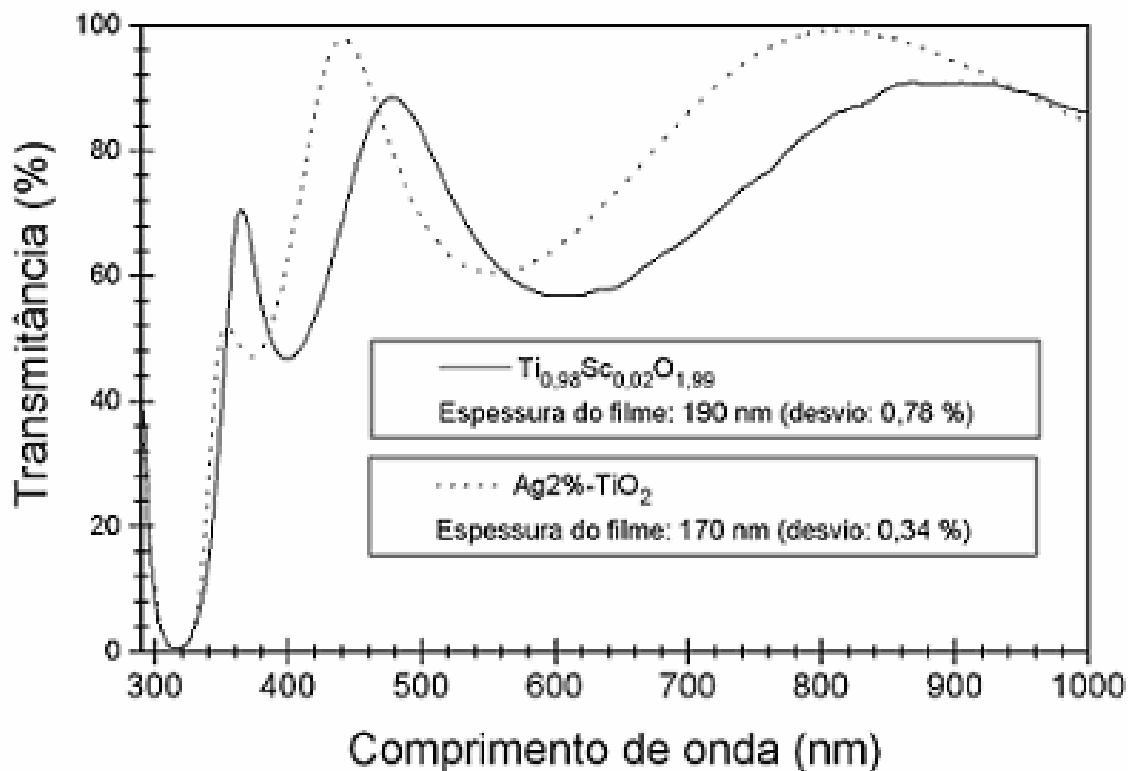


Figura 2. Espectros de transmitância UV-Vis obtidos para os filmes finos de $Ti_{0,98}Sc_{0,02}O_{1,99}$ e $2\%Ag-TiO_2$ calcinados a $450^\circ C$ por 4 horas.

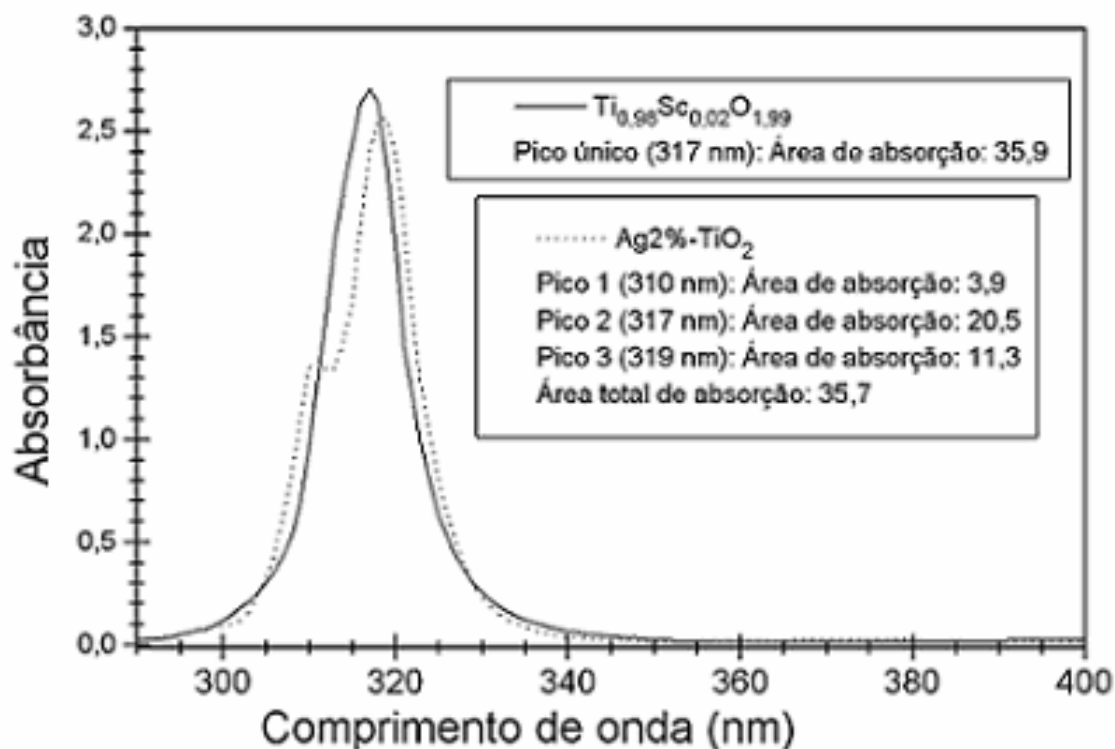


Figura 3. Espectros de absorbância UV-Vis obtidos para os filmes finos de $Ti_{0,98}Sc_{0,02}O_{1,99}$ e $2\%Ag-TiO_2$ e calcinados a $450^\circ C$ por 4 horas.

Na Figura 4 são visualizados os espectros de absorbância UV-Vis durante as 5 primeiras horas de fotodegradação da solução de diclofenaco potássico (DCFP). É possível observar que a banda de absorção em 285nm, referente ao DCFP, é reduzida em função do tempo para os dois tipos de fotocatalisadores. Entretanto, o material modificado com escândio, apresenta uma degradação mais rápida do DCFP, iniciando a degradação do primeiro intermediário de degradação, o composto 8-clorocarbazole-1-ácido acético (B) (Figura 5), em menor tempo.

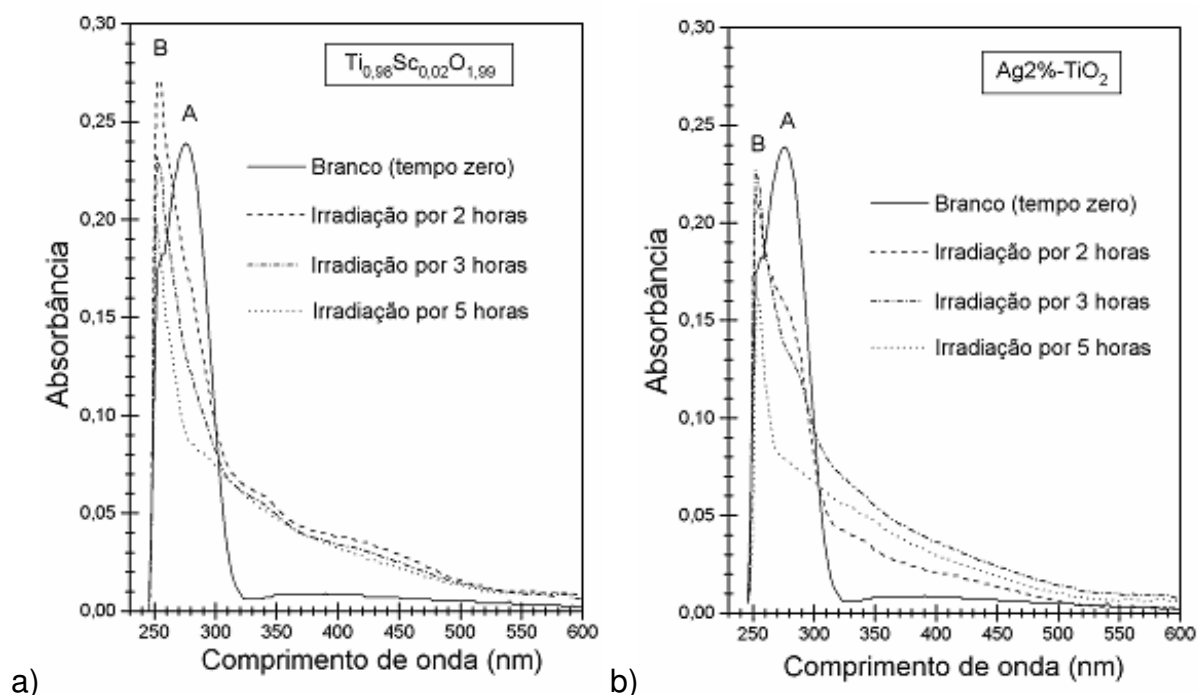


Figura 4. Espectros de absorbância UV-Vis da solução de diclofenaco potássico nas primeiras 5 horas de fotocatalise, com filmes de $Ti_{0,98}Sc_{0,02}O_{1,99}$ (a) e $Ag2\%-TiO_2$ (b).

O fotocatalisador modificado com prata tem velocidade menor para a degradação do DCFP, por isso a banda em 255nm, referente ao intermediário B não se apresenta tão intensa nem na primeira hora de degradação. Este intermediário B tem estrutura similar à droga fototóxica Carprofeno^(15,16), e é mais suscetível à degradação pelo fotocatalisador modificado com prata. Como esse primeiro estágio de degradação envolve somente ciclização e perda do átomo de cloro, como mostrado na Fig. 5, a molécula perde polaridade⁽¹⁵⁾. A presença dos núcleos de prata pode ter um papel importante na degradação deste intermediário, pois a adsorção deste tipo de composto é facilitada.

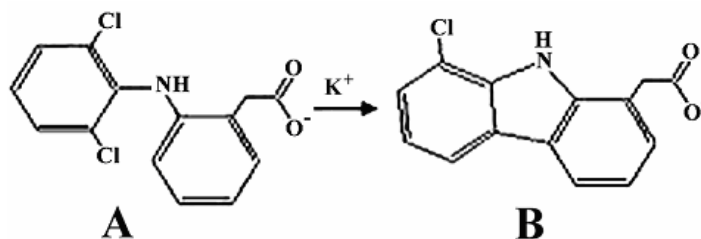


Figura 5: Primeira etapa de degradação do Diclofenaco Potássico (A), produzindo o intermediário 8-clorocarbazol-1-ácido acético (B).

Na Figura 6 são visualizados os espectros de absorbância UV-Vis entre 5 e 24 horas de fotodegradação da solução de diclofenaco potássico (DCFP). É possível observar uma grande diferença na taxa de degradação entre os dois tipos de materiais. O fotocatalisador modificado com prata promove acelerada degradação dos intermediários, atingindo uma baixa concentração de compostos já com 15 horas de irradiação. No mesmo tempo de irradiação, o fotocatalisador modificado com escândio exibe o dobro da absorção para os intermediários. A região em torno de 450 nm apresenta absorção residual associada aos íons inorgânicos contendo cloro e nitrogênio.

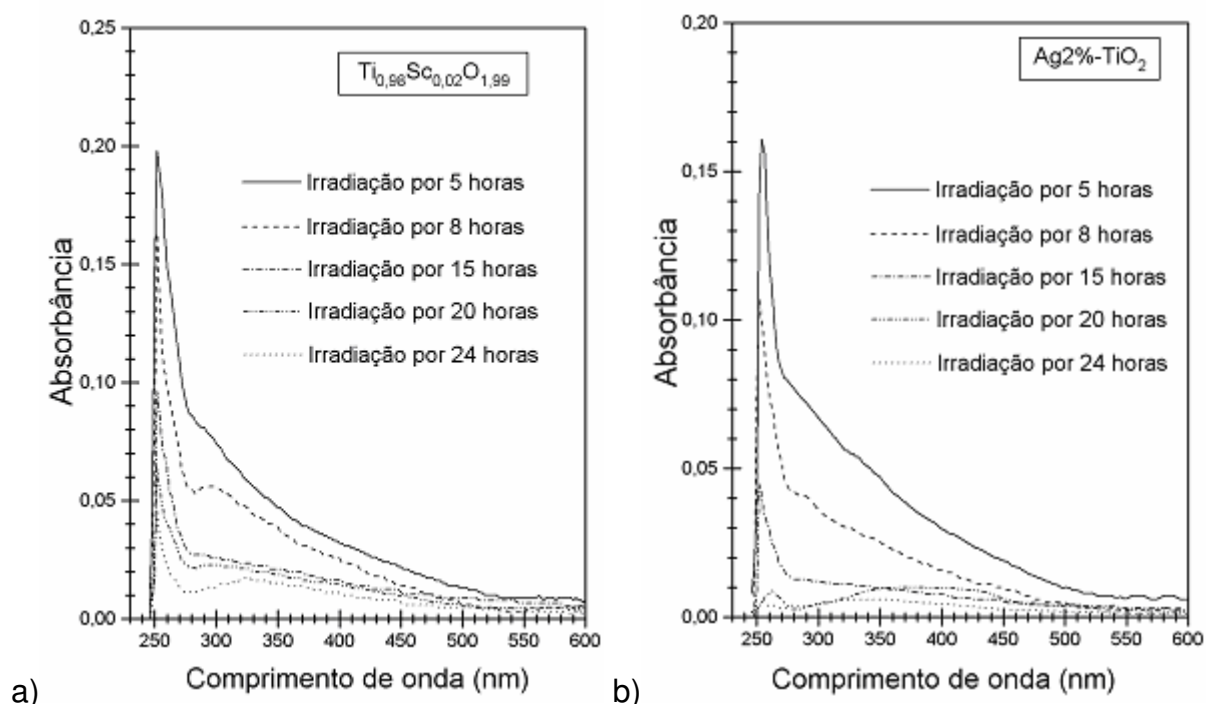


Figura 6. Espectros de absorbância UV-Vis da solução de diclofenaco potássico de 5 a 24 horas de fotocatalise, com filmes de $Ti_{0,98}Sc_{0,02}O_{1,99}$ (a) e $Ag2\%-TiO_2$ (b).

CONCLUSÕES

A inserção de escândio no dióxido de titânio provoca a expansão volumétrica da fase anatase e aumento da tetragonalidade, quando comparado com a inserção de prata. Análises por espectroscopia UV-Vis dos filmes finos mostraram que esse evento leva a deposição de filmes mais espessos. O teste fotocatalítico em soluções contendo de diclofenaco potássico 50 mg.L^{-1} , mostrou que a eficiência de degradação é dependente das características do semicondutor e a presença de escândio acelera a primeira etapa de degradação em relação à presença de prata. Este resultado parece estar ligado a mudanças no potencial redox do par elétron-buraco, já que a dopagem com escândio gera um semicondutor tipo p. Os buracos extras atuam como eletrófilos e levam a ciclização da molécula, com conseqüente eliminação de cloreto. Entretanto, as etapas seguintes da degradação do primeiro intermediário não são facilitadas por este tipo de dopagem, tornando a inserção de prata mais vantajosa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, pelas bolsas PIBIC e ao CNPq, através da Ação Transversal (Nanotecnologia) processo 577409/2008-5 pelo auxílio financeiro e bolsas de ITI.

REFERÊNCIAS

1. DE BONA, M. V.; SAUER, T.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Estudo da Cinética de Adsorção de Corante Sobre TiO_2 e Subseqüente Reação Fotocatalítica. In: XVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica, Itajaí, SC, 2003. **Anais do CRICTE**. p.1-5. Disponível em: <http://200.169.53.89/download/CD%20congressos/2003/CRICTE/trabalhos/Engenharia%20Qu%C3%ADmica%20PDF/13042.PDF> Acesso em: 30 de março de 2011.

2. AZEVEDO, J. **Poluição pela Indústria Têxtil**. 2010. Tese (Mestrado em Gestão Ambiental e Ordenamento do Território). Escola Superior Agrária de Ponte de Lima – IPVC, Refóios do Lima, Ponte de Lima, Portugal.
3. ZHANG, Y.; GEISSEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v.73, n.8, p.1151-1161, 2008.
4. AL-RAJAB, A. J.; SABOURIN, L.; LAPEN, D. R.; TOPP, E. The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenaco is readily biodegradable in agricultural soils. **Science of the Total Environment**, v.409, n.1, p.78-82, 2010.
5. CAVALHEIRO, A. A.; BRUNO, J. C.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O. Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**. v.516, n.18, p.6240-6244, 2008.
6. SILVA, CLAUDIA S. C. G. **Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants**. 2008. 195p. Tese (Doutorado em Química e Engenharia Biológica) Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto – Portugal.
7. AN'AMT, M. N.; RADIMAN, S.; HUANG, N. M.; YARMO, M. A.; ARIYANTO, N. P.; LIM, H. N.; MUHAMAD, M. R. Sol-gel hydrothermal synthesis of bismuth-TiO₂ nanocubes for dye-sensitized solar cell. **Ceramics International**, v.36, n.7, p.2215-2220, 2010.
8. BREZOVÁ, V.; VRECKOVÁ, Z.; BILLIK, P.; CAPLOVICOVÁ, M.; PLESCH, G. Photoactivity of mechanochemically prepared nanoparticulate titanium dioxide investigated by EPR spectroscopy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.206, n.2-3, p.177-187, 2009.
9. COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n.3, p.14-19, 2007.
10. BURG, G. Silver in health care: antimicrobial effects and safety in use. In: HIPLER, U-C.; ELSNER, P. (Eds.) **Biofunctional textiles and the skin v.33: current problems in dermatology**. Oh.: Livrery of Congress Cataloging, 2006. p.17-34.
11. ANTÃO, P. K. A.; SAEKI, M. J.; VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; SANTOS, J. M.; RALL, V. L. M. **Síntese e Caracterização**

- dos Filmes Ag-TiO₂.** p.2551-2554. Disponível em: http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_33292417805.pdf. Acesso 30 de março 2011.
12. LIN, Y. C.; LEE, H. S. Effects of TiO₂ coating dosage and operational parameters on a TiO₂/Ag photocatalysis system for decolorizing Procion red MX-5B. **Journal of Hazardous Materials**, v.179, n.1-3, p.462-470, 2010.
 13. CAVALHEIRO, A, BRUNO, J, SAEKI, M, VALENTE, J, FLORENTINO, A. Effect of Scandium on the Structural and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films. **Journal of Materials Science**. v. 43, n.2, p. 602-608, 2008.
 14. GOLDSTEIN, F. Film Thickness of 'Thick Thin Films' by Spectroscopy. **Society of Vacuum Coaters**. Meeting, Boston, MA. 1998.
 15. KOUTSOUBA, P.; DASENAKIS, M.; HISKIA, A.; TSIPI, D. Photochemical Studies of the anti-inflammatory drug diclofenac in aqueous solutions. In: 7th International Conference on Environmental Science and Technology, Ermoupolis, Syros Island, Greece. **Anais...** Ermoupolis, Ilha de Syros, seção 11 e 12, 2001. Disponível em: http://www.gnest.org/cest7/7CEST_oral_abstracts/posters_abstracts/34_234241_Koutsouba.pdf Acesso em: 08 de abril de 2011.
 16. QUINTERO, B.; MIRANDA, M. A. Mechanisms of photosensitization induced by drugs: A general survey. **Ars Pharmaceutica**, v. 41, n. 1, p. 27-46, 2000.

Potential for Photocatalytic Degradation of the Potassic Diclofenac Using Scandium and Silver Modified Titanium Dioxide Thin Films

ABSTRACT

The potential for photocatalytic degradation of the potassic diclofenac drug was investigated using titanium dioxide thin films modified with two modifier types, scandium and silver, both prepared by Sol-Gel method. It was demonstrated by UV-Vis spectroscopy analysis of the solutions containing the drug, under UV-A light irradiation that the degradation efficiency of the titanium dioxide photocatalyst is dependent of the semiconductor nature and that the scandium accelerates the first step of the degradation when compared to the silver. This result seems to be related to the redox potential of the electron-hole pair, once the scandium modifying sample generates a p type semiconductor that reduces the band gap. The extra holes attract more strongly the chlorine ion present in diclofenac and leading to the releasing more easily. However, after the first byproducts degradation the following steps are not facilitated, making the silver modifying more advantageous.

Key-words: TiO₂, scandium, silver, Sol-Gel, diclofenac.