

DESARROLLO DE REACTORES BASADOS EN PELÍCULAS DE MATERIALES MESOPOROSOS PARA LA DESTRUCCIÓN DE NITRATOS DISUELTOS EN AGUA

S. M. Zambrano, A. Zelcer y M. G. Bellino

Gerencia de Química-Centro Atómico de Constituyentes – CNEA. ARGENTINA.

E-mail (autor de contacto): szambrano@cnea.gov.ar

RESUMEN

Se sintetizaron y estudiaron films mesoporosos de TiO₂ para la eliminación fotocatalítica de nitratos de agua. Los films se prepararon sobre sustratos de vidrio, combinando reacciones sol-gel y Autoensamblado Inducido por Evaporación y se caracterizaron estructuralmente por diversas técnicas. Se estudió el efecto del grosor, de la introducción de nanopartículas de plata y del dopaje con bismuto en la capacidad fotocatalítica. Los films más efectivos para realizar fotocatalisis y eliminar nitratos fueron aquellos a los cuales se introdujeron nanopartículas de plata, los cuales poseen una capacidad de eliminar nitratos de alrededor de 7,2 ppm/cm²h.

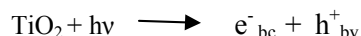
Tópico: Tópico 6: Innovación.

Palabras clave: fotocatalisis, nitratos, óxido de titanio, nanopartículas de plata.

1. INTRODUCCIÓN

Los nitratos disueltos en agua son perjudiciales para la salud, ya que éstos son uno de los causantes de la conversión de la hemoglobina a metahemoglobina en la sangre, la cual puede provocar graves trastornos en la salud incluyendo hipertensión y cáncer. Los niños menores de 6 meses resultan principalmente sensibles a la generación de metahemoglobina, produciéndose el llamado síndrome de niño azul, por el cual la coloración de la piel y mucosas se tornan azules debido a la existencia de un exceso de metahemoglobina en los glóbulos rojos. En cuanto a este hecho, la Organización Mundial de la Salud [1] establece que el valor de referencia para el nitrato en agua potable, debe ser de 50 mg/L, para proteger a los lactantes alimentados con biberón contra la acumulación de metahemoglobina.

Las principales fuentes de contaminación de aguas subterráneas y del agua potable por nitratos está dada por: fertilizantes, excrementos animales, desechos municipales, industriales y del transporte, aditivos en alimentos. Una alternativa sencilla y económica para el tratamiento de aguas contaminadas con nitratos es la fotoreducción con luz solar, mediante el uso de dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador. Este material semiconductor absorbe luz de la zona ultravioleta de baja energía (320-390 nm) del espectro solar, produciéndose la promoción de un electrón (e⁻) desde la banda de valencia (bv) a la banda de conducción (bc):[2]



Este par electrón-hueco (h⁺) puede participar en reacciones redox con diversas especies químicas, resultando el hueco es fuertemente oxidante y el electrón es moderadamente reductor.

Al ser un proceso de catálisis heterogénea es necesario el empleo de materiales con alta área superficial, siendo de uso extendido en las plantas de tratamiento polvo de TiO₂ con predominio de la fase anatasa, con tamaño promedio de partículas entre 50 y 100 nm. [3]. Si bien, la utilización de polvos de TiO₂ ha resultado una técnica muy efectiva, las etapas de recuperación del catalizador por filtrado o decantación resultan costosas, por lo que resulta interesante soportar al óxido sobre sustratos fijos. El uso de películas de TiO₂ resulta especialmente

adecuado, ya que poseen una gran superficie de intercambio con las soluciones y una gran área de absorción de luz. [3].

Para maximizar el área de contacto entre la solución y el catalizador, se pueden utilizar materiales *mesoporosos*. Estos materiales, de acuerdo a la IUPAC, son aquellos que presentan poros con diámetros comprendidos entre 2 y 50nm. [4]. Este tamaño de poro proporciona una gran superficie específica, y provee una fácil accesibilidad de las especies presentes en solución a su interior. Existen diversas técnicas para la preparación de este tipo de materiales, algunas de las cuales permiten obtener poros altamente ordenados de tamaño uniforme. Dos de la metodologías más utilizadas son el moldeado verdadero por cristales líquidos [5], y el Autoensamblado Inducido por Evaporación (AEIE) [6], siendo este último especialmente adecuado para la preparación de filmes delgados.

El AEIE consiste en la formación y ordenamiento de micelas mediante la evaporación de un solvente volátil a partir de una solución precursora, utilizando surfactantes como agentes moldeantes. El uso de precursores inorgánicos y de reacciones *sol-gel* [7] puede acoplarse a esta técnica, permitiendo obtener materiales cerámicos mesoporosos a temperaturas relativamente bajas, compatibles con el uso de sustratos de vidrio. [8].

En la búsqueda de obtener una mejor degradación de contaminantes en agua haciendo uso de fotocatalisis, se puede optimizar la absorción de fotones y disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco. Una forma de aumentar el tiempo de vida del par electrón-hueco es dopando al TiO_2 con iones metálicos.[8]. Se ha reportado que la inclusión de Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} a niveles entre 0,1 y 0,5% incrementa significativamente la fotoreactividad tanto para la oxidación como para la reducción. Choi y colaboradores encontraron una fuerte dependencia de la fotoreactividad con la naturaleza, concentración y distribución del dopante. [9].

El presente trabajo presenta la síntesis y caracterización de materiales mesoporosos basados en óxido de titanio, óxido de titanio dopado con bismuto y nanocompuestos de óxido de titanio mesoporoso y plata, y la utilización de los mismos en fotocatalisis para la eliminación de nitratos disueltos en agua.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

Para la preparación de los filmes se empleó tetracloruro de titanio (TiCl_4) y etanol provistos por Merck, utilizando como agente moldeante el surfactante Pluronic F127, provisto por Sigma-Aldrich. Para preparar films dopados se utilizó nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con grado analítico (Sigma-Aldrich) y AgNO_3 (Mallinckrodt). Los ensayos de fotocatalisis se realizaron utilizando ácido fórmico y KNO_3 de grado analítico (Merck). Se utilizó agua MiliQ para la preparación de todas las soluciones.

2.2 PREPARACIÓN DE LOS FILMES

El depósito de los filmes se realizó por inmersión-sustracción (*dip-coating*), utilizando en todos los casos una velocidad de sustracción de 1mm s^{-1} . Los vidrios empleados como sustratos se lavaron con detergente, luego con agua MiliQ y finalmente se secaron en la estufa a 130°C . Inicialmente se depositó sobre los sustratos una capa de TiO_2 no mesoporoso, utilizando una solución de TiCl_4 : Etanol: H_2O en relaciones molares 1:40:10. Este film se calentó a 2°C min^{-1} hasta una temperatura de 350°C , y se mantuvo a esta temperatura por 120 minutos. El depósito de esta capa no mesoporosa se efectúa para ayudar a obtener una mejor cristalización de las capas siguientes.

Los filmes mesoporosos se prepararon realizando depósitos sucesivos hasta obtener el grosor deseado. Las capas mesoporosas se depositaron utilizando una solución precursora de TiCl_4 , Pluronic F127 y H_2O en etanol, en relación molar TiCl_4 : Etanol: H_2O : F127 de 1:40:10:5 $\times 10^{-3}$. El depósito se realizó a una humedad controlada de 50% de humedad relativa (HR), y los films se mantuvieron a esta HR durante 24 horas para permitir un mejor orden de los mesoporos. Se efectuó a continuación un tratamiento térmico que consistió en una rampa de calentamiento de 1°C min^{-1} hasta sucesivas temperaturas de plato: 60°C , 95°C , 130°C , 165°C permaneciendo por 270 min en cada una de ellas, luego a la misma velocidad de calentamiento se elevó la temperatura hasta

200°C por 120 min. En el caso de la última capa, para eliminar el surfactante, la temperatura final del tratamiento térmico fue de 350°C permaneciendo a dicha temperatura durante 120 minutos. Este tratamiento térmico diferencial conserva el agente moldeante de las capas intermedias, evitando que los poros se tapen al depositar las siguientes capas. [10].

La preparación de los films de óxido de titanio dopado con bismuto ($\text{TiO}_2\text{-Bi}$) se realizó utilizando condiciones similares, empleando como solución precursora un sol equivalente, conteniendo 1% en masa de Bi en relación al Ti. El tratamiento de los filmes luego del depósito fueron los mismos que los realizados a los filmes sin dopaje.

La introducción de nanopartículas de plata, se realizó utilizando un método de impregnación-fotoreducción. Para ello se colocó el film con agitación constante por 30 minutos en una solución de nitrato de plata 10 mM disuelta en una mezcla en proporciones iguales de agua/etanol. Posteriormente, para eliminar el exceso de iones adsorbidos en la superficie se sumergió el film en una mezcla en proporciones iguales de agua/etanol con agitación constante por 30 minutos. Finalmente, se irradió la muestra (sumergida en la solución agua/etanol), con una lámpara UV ($\lambda=365\text{nm}$) durante 54 minutos. La presencia y crecimiento de las nanopartículas fue monitoreada por espectrofotometría UV-visible observando el crecimiento del plasmón superficial típico de las nanopartículas de plata. [11].

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS FILMS

Los films se caracterizaron estructuralmente utilizando diversas técnicas. El espesor de los filmes y el tamaño de poro se midieron utilizando elipsoporosimetría, [12,13], por la cual se obtuvo el tamaño promedio de poro y cuello, el espesor y el volumen poroso. El arreglo poroso se determinó por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), sobre pequeñas secciones del sustrato, en un equipo Carl Zeiss SUPRA40 (CMA-FCEyN-UBA), y por Microscopia Electrónica de Trasmisión (TEM) de muestras obtenidas raspando el film y depositándolo sobre grillas de Cu cubiertas con carbón, en un equipo Philips EM 301 operado a 200kV (CAC-CNEA).

2.4 ENSAYOS DE FOTOCATÁLISIS

Para realizar las pruebas de fotocatalisis se prepararon soluciones de distintas concentraciones usando nitrato de potasio y ácido fórmico en una relación molar 1:10. Las muestras fueron colocadas con agitación constante bajo radiación UV ($\lambda=365\text{ nm}$) por un tiempo aproximado de 3 horas. Posteriormente se determinaron las concentraciones de nitratos y nitritos mediante el uso de cromatografía iónica, utilizando detección inversa UV ($\lambda=265\text{nm}$), eluyendo con una fase móvil de 4,5mM de Biftalato de potasio (Riedel de Häen) a un flujo de 1 mL/min y una columna de intercambio aniónico PRPX-100, con un límite de detección de 3 ppm de nitrato.

3. RESULTADOS

Se prepararon films de distintos espesores depositando 1, 5 y 8 capas de óxido de titanio mesoporoso. Los resultados de porosimetría (figura 2) arrojaron valores de porosidad de entre 34 y 58% en volumen, con una porosidad mayor en los filmes más gruesos. La distribución de tamaños de poros obtenidos de las ramas de absorción y desorción muestran que los poros tienen poca dispersión de tamaño, siendo el tamaño medio ligeramente mayor a los 8nm, mientras que el tamaño de los cuellos uniendo los poros es de alrededor de 5nm. Los resultados de las medidas elipsométricas se resumen en la tabla 1.

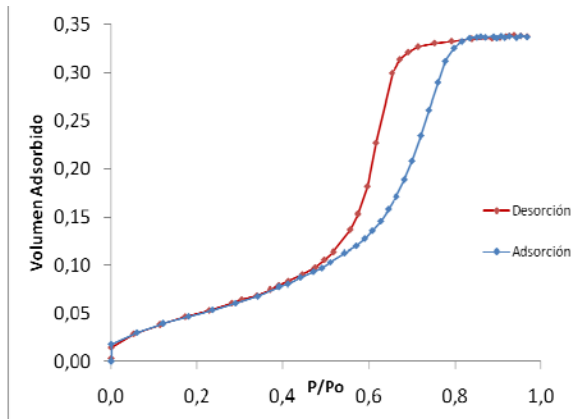


Figura 2. Fracción de volumen adsorbido de film mesoporoso de 1 capa de óxido de titanio

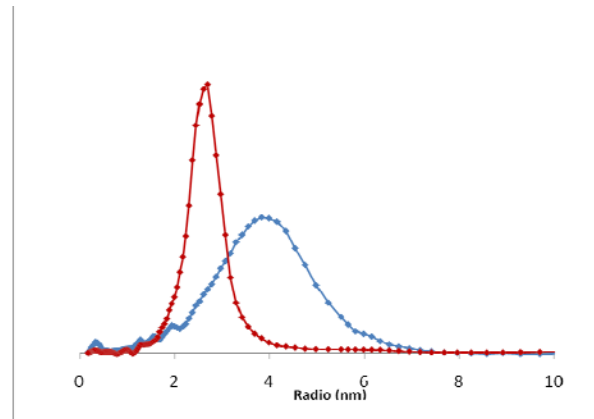


Figura 3. Distribución de tamaño de cuello y poro de films mesoporosos de óxido de titanio

Tabla 1. Resultados obtenidos por elipsorosimetría de films con distintos espesores

N° capas mesoporosas	Espesor (nm)	% Volumen poroso	Diámetro de cuello (nm)	Diámetro de poro (nm)
1	125	34	5	9
5	554	45		
8	825	56		

La observación por SEM y TEM permitió corroborar los datos obtenidos por elipsorosimetría con observaciones directas, y confirmar la integridad mecánica de los films, así como estudiar la geometría de los arreglos de poros. La figura 4 muestra una típica imagen de la superficie de un filme, en donde se pueden observar los poros ordenados de tamaño consistente con el determinado por porosimetría, mientras que en la figura 5 puede observarse la misma muestra lateralmente. Se diferencian claramente el sustrato, la capa no mesoporosa y la capa mesoporosa con un espesor coincidente con el determinado por elipsometría. La figura 6 muestra una imagen obtenida por TEM de un filme mesoporoso de TiO_2 , en donde se puede observar el arreglo ordenado de poros.

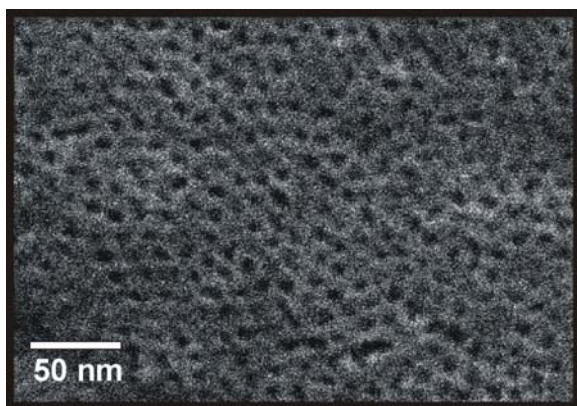


Figura 4. Imagen de SEM de la superficie de film mesoporoso de TiO_2 de 5 capas.

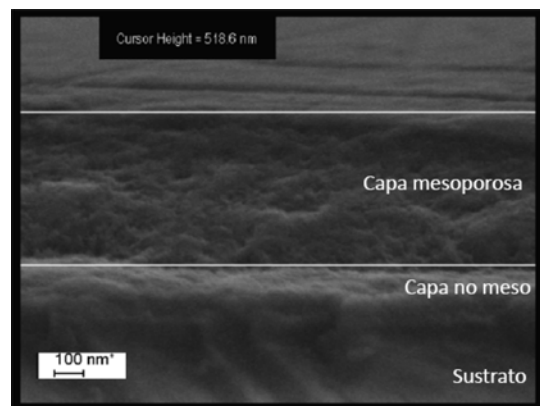


Figura 5. Imagen de SEM de perfil de film mesoporoso de TiO_2 de 5 capas

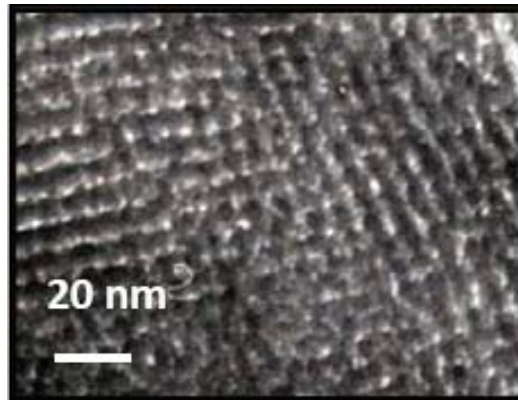


Figura 6. Imagen tomada por TEM de film mesoporoso de TiO_2

Una vez caracterizados los films, se procedió a realizar pruebas de fotocatalisis utilizando filmes de TiO_2 puro, filmes de TiO_2 dopado con bismuto y filmes de TiO_2 con inclusiones de nanopartículas de plata. Se estudió el efecto de distintas concentraciones de nitrato y del grosor del film, manteniendo constante una relación molar nitrato: ácido fórmico de 1:10. Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 2:

Tabla 2. Resultados de fotocatalisis.

NO_3^- (ppm)	$\text{CO}_2\text{H}_2(\text{M})$	Tiempo	Film	ppm/ cm^2h	Distancia lámpara-film (cm)
458	0,073	2h45min	8 capas (TiO_2)	3,7	3,5
458	0,073	2h45min	8 capas (Ag)	7,2	3,5
45	0,0073	3h00min	8 capas (TiO_2)	4,5	3,5
45	0,0073	3h00min	8 capas (Ag)	7,3	3,5
50	0,0073	3h00min	5 capas (TiO_2)	0,2	3,5
50	0,0073	3h00min	5 capas (Bi)	0,4	3,5
50	0,0073	3h00min	5 capas (Ag)	1,6	3,5
50	0,0073	3h00min	5 capas (TiO_2)	0,2	5
50	0,0073	3h00min	5 capas (Bi)	0,3	5
50	0,0073	3h00min	5 capas (Ag)	1,0	5

4. DISCUSIÓN

La fotodegradación asistida por TiO_2 es un proceso de naturaleza heterogénea, por lo que es necesario utilizar materiales de gran área específica. En este trabajo se prepararon filmes mesoporosos de TiO_2 de gran área superficial y volumen accesible utilizando la técnica de Autoensamblado Inducido por Evaporación en combinación con reacciones sol-gel. Al utilizar reacciones en fase líquida, la técnica de sol-gel permitió preparar materiales dopados en forma directa, incorporando bismuto a la solución precursora. El uso de técnicas suaves y el depósito por *dip-coating* permitieron obtener films de calidad óptica de forma reproducible.

El espesor de las películas pudo ser controlado mediante el depósito de capas sucesivas de material mesoporoso a bajas velocidades de sustracción. De esta manera se minimiza la tensión introducida en el sistema con cada capa, a la vez que se puede estabilizar mecánicamente al film por calentamiento. El tratamiento térmico entre capas sucesivas fue seleccionado de tal manera que a la temperatura final se minimiza la degradación del surfactante y a la vez consolida la red inorgánica lo suficiente como para evitar su disolución durante la

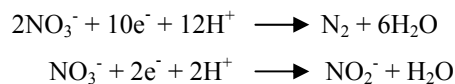
inmersión posterior en el sol precursor. La temperatura de calcinación 350°C fue seleccionada para eliminar el surfactante ya que a mayores temperaturas se produce un deterioro de la estructura mesoporosa. [10].

Las medidas elipsométricas demostraron que los films preparados presentan un gran volumen poroso accesible desde la solución, tal cual se requiere para usos en fotocatalisis. El volumen absorbido en función de la presión relativa de H₂O (figura 2) presenta cambios abruptos entre p/p₀ 0,55 y 0,65, correspondientes a la condensación y evaporación capilar del agua dentro de los mesoporos. Esta condensación puede modelarse utilizando la ecuación de Kelvin de forma de estimar una distribución de tamaño de poros, que se presenta en la figura 3. El diámetro de los poros (9nm) y de los cuellos (5nm) medidos por esta técnica es acorde a lo encontrado en bibliografía para el agente formador de poros empleado (Pluronic F127). [14].

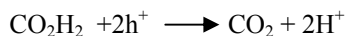
El espesor medido por esta técnica para los films de TiO₂ mesoporoso de 1, 5 y 8 capas es de 125 nm, 554 nm y 825 nm, respectivamente, por lo que se estima que cada capa genera un aumento de aproximadamente 110 nm en el espesor total del film. El espesor determinado por elipsometría pudo ser contrastado con medidas directas realizadas por SEM, encontrando concordancia entre ambas técnicas. Las microscopías electrónicas permitieron asimismo corroborar la estructura ordenada del arreglo de poros.

Las partículas de plata se produjeron *in situ* dentro de los poros de los films de TiO₂, mediante fotoreducción de Ag⁺ utilizando etanol como reductor. Para evitar depósito de partículas de plata en la superficie del film y evitar el que los poros se llenen completamente con plata metálica se empleó una estrategia de impregnación, que mantiene una concentración baja de Ag⁺ dentro de los poros antes de la reducción.

La degradación del ión nitrato se produce por reducción a nitrógeno gaseoso o a nitrito, según las siguientes hemireacciones:



Como reductor que acepte los huecos producidos en la absorción de luz, se añadió ácido fórmico, oxidándose según la siguiente semireacción:



La elección de este ácido como aceptor de huecos se debe a que su oxidación es completa, no generando productos secundarios. Por otra parte es el reductor más utilizado en bibliografía [15], lo que permite una comparación de los resultados con otros trabajos. El mecanismo de reacción no es bien conocido en este caso, aunque se ha sugerido que se inicia con una oxidación del ácido adsorbido sobre la superficie cerámica a un ión radical. Si bien algunos autores reportaron la reducción parcial a nitritos utilizando TiO₂ como fotocatalizador, no se ha detectado este ion en ninguno de los experimentos realizados.

Los ensayos de fotodegradación de nitratos disueltos en agua muestran una fuerte dependencia con el grosor de los films empleados (ver tabla 2): en condiciones similares de concentración de reactivos e irradiación, un film de 8 capas de TiO₂ mesoporoso descompone 23 veces más ppm/cm²h que un film de 5 capas, aún si su espesor es menos de dos veces mayor. Esta tendencia se observa, aunque en menor medida, en los ensayos realizados con nanopartículas de plata incluidas: en este caso el film de 8 capas degrada alrededor de 5 veces más ppm/cm²h que un film de 5 capas. Esta diferencia entre el espesor del film y la eficiencia de degradación puede deberse a la mayor absorción de luz UV por el film más grueso, o a una mejor accesibilidad a la solución gracias a su mayor porosidad.

Al comparar los valores obtenidos para los distintos films de TiO₂ puro, dopados con bismuto, y con nanopartículas de plata incluidas se observa que el Bi genera solamente un leve incremento en la eficiencia, mientras que las nanopartículas metálicas poseen la mayor actividad fotocatalítica. Aunque en la literatura no está esclarecido el por qué aumenta el poder fotocatalítico del óxido de titanio cuando éste está combinado con otros elementos, algunos autores sugieren que los dopantes actúan incrementando el tiempo de vida del par electrón-hueco, [9] con lo que hay más tiempo disponible para que ocurra la reacción fotocatalítica. En el caso de la inclusión de nanopartículas de Ag, la existencia de un plasmón incrementa la absorción de luz UV y genera campos eléctricos intensos que pueden favorecer la promoción de un electrón a la banda de conducción.

Se puede apreciar en la tabla 2, que la intensidad de la radiación UV que llega al film influye en la cantidad de nitratos eliminados. Al comparar los resultados obtenidos para el film con plata de 5 capas, se observa que para una solución de igual concentración e igual tiempo de exposición, el film que recibe mayor intensidad UV

produce un mayor efecto fotocatalítico. Este resultado indica que en las condiciones del ensayo, la reacción no se encuentra limitada por la difusión de los reactivos sino que la cantidad de radiación juega un papel preponderante en la cinética de degradación. Esta suposición se verifica al cambiar la concentración de reactivos: el aumento en 10 veces de la concentración de nitrato en solución no genera un aumento en la cantidad de material fotodegradado. Si la difusión de reactivos fuese un factor importante en la velocidad de reacción debería esperarse un cambio en la cantidad de material degradado, por lo que puede suponerse que la velocidad de reacción está totalmente controlada por la cantidad de fotones incidentes, y que la cantidad de pares electrón-hueco que se recombina sin dar lugar a la fotodegradación es independiente de la concentración de reactivo.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron filmes óxido de titanio mesoporoso puro y dopado con bismuto y a partir de estos se prepararon nanocompuestos de óxido de titanio mesoporoso con nanopartículas de plata de una manera rápida y reproducible.

Se observó por primera vez que estos filmes son capaces de eliminar nitratos disueltos en agua, lo cual resulta de suma importancia como una nueva estrategia para la utilización de las propiedades fotocatalíticas del titanio. El sistema presentado resulta en una mejora respecto a los sistemas de fotodegradación en suspensiones de polvos de TiO_2 , permitiendo la utilización de estos films en sistemas en flujo continuo para la descontaminación de aguas.

Se encontró además que las propiedades fotocatalíticas de estos films mesoporosos de titanio fueron ampliamente incrementadas al dopar con bismuto y aún más al introducir nanopartículas de plata dentro de los nanoporos, formando novedosos nanocompuestos capaces de duplicar su performance respecto a la matriz mesoporosa.

REFERENCIAS

- [1] Guías para la calidad del agua potable. Primer apéndice a la tercera edición. Volumen 1. Organización Mundial de la Salud.
- [2] A. Wold, "Photocatalytic Properties of TiO_2 ", Chemistry of Materials, Vol. 5 (1993), p. 280-283.
- [3] M. A. Grela, B. Loeb, G. M. Restrepo, M. G. Lagorio, E. San Román, "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea", 2004, CIEMAT.
- [4] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids", Pure Applied Chemistry, Vol. 66 (1994), p. 1739-1758.
- [5] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica", Nature, Vol. 378 (1995), p. 366-368
- [6] C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, "Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy", Advanced Materials, Vol. 11 (1999), p. 579-585.
- [7] C. Jeffrey Brinker y George W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"; 1990, Scherer, Academic Press.
- [8] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, "Fundamental of mesostructuration through evaporation induced self-assembly", Advanced Functional Materials, Vol. 14 (2004), p. 309-322.
- [9] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics", Journal of Physical Chemistry, Vol. 98 (1994), p. 13669-13679
- [10] M. C. Fuertes. "Films delgados macro y mesoporosos: arquitecturas supramoleculares para el diseño de materiales avanzados". Tesis de maestría, UNSAM. 2005.
- [11] E. Martinez, M. G. Bellino, G. J. A. A. Soler-Illia, Patterned Production of Silver-Mesoporous Titania Nanocomposite Thin Films Using Lithography-Assisted Metal Reduction", ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 1 (2009), p. 746-749.
- [12] A. Bourgeois, Y. Turcant, Ch. Walsh and Ch. Defranoux, , "Ellipsometry porosimetry (EP): thin film porosimetry by coupling an adsorption setting with an optical measurement, highlights on additional adsorption results", Applied Surface Science, Vol. 256 (2009), p. S26-S29.

- [13] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, C. Sanchez, "Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry", *Langmuir*. Vol. 21 (2005), p. 12362-12371.
- [14] E.L. Crepaldi, G.J.D.A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, "Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂", *Journal of the American Chemical Society*, Vol 125 (2003), p. 9770-9786.
- [15] S. Rengaraj, X.Z. Li, "Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺ - TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger"; *Cremosphere*, Vol. 66 (2007), p. 930-938.