

INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA



**FACULTAD DE
CIENCIAS FORESTALES**
Ing. Néstor René Ledesma



**Facultad de Ciencias
Exactas y Tecnologías**



Universidad Nacional de Salta
**FACULTAD DE
INGENIERIA**



**Facultad de
Agronomía y
Agroindustrias**
Universidad Nacional de Santiago del Estero



**FACULTAD DE
INGENIERIA**
UNIVERSIDAD NACIONAL DE JUJUY

Síntesis, Caracterización y Actividad fotocatalítica de TiO₂ depositada sobre SiO₂-Fe₃O₄

Heredia, Carla L.¹; Farfán Torres, Mónica.^{1,3} y Sham, Edgardo^{1,2}

(1) Instituto de investigaciones para la industria química, CONICET-UNSa.
carlalheredia@gmail.com;

(2) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.
esham@gmail.com

(3) Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta

RESUMEN

El TiO₂ en fase anatasa obtenido mediante la técnica sol-gel, a baja temperatura se deposita sobre un sistema de óxidos conformados por núcleos magnéticos de Fe₃O₄ encapsulados en una red de SiO₂ mesoporosa, los cuales se incorporan mediante un surfactante catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), en la síntesis. Para favorecer la formación de la estructura mesoporosa, el CTAB es eliminado posteriormente por calcinación a 350 °C. Se estudiaron diferentes relaciones molares [CTAB]/[Si]. Los sólidos se caracterizaron mediante DRX y superficie específica de BET. La actividad fotocatalítica de los catalizadores fue evaluada en la degradación del colorante azoico artificial tartrazina, y también se analizó la efectividad de cada catalizador por unidad de masa, lo que comúnmente se conoce como *turnover rate*, determinándose de ese modo el mejor rendimiento fotocatalítico. Los resultados obtenidos indicaron que la deposición de la titania en sílice mesoporosa produce un catalizador con mayor actividad fotocatalítica.

ABSTRACT

TiO₂ anatase phase was obtained at low temperature by the sol-gel technique. TiO₂ has been deposited on a system of oxides made up of magnetic nuclei of Fe₃O₄ encapsulated by a mesoporous SiO₂ network, which have been achieved from the incorporation in the synthesis by a cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). To promote the formation of the mesoporous structure, the CTAB was subsequently removed by calcination at 350 °C. Different molar ratios [CTAB] / [Si] have been studied. The solids were characterized by XRD and specific surface BET. The photocatalytic activity of the catalysts was evaluated in the degradation of the artificial azo dye tartrazine, and the specific effectiveness of each catalyst was also analyzed, through turnover rate, thus obtaining the best photocatalytic performance. The observed results indicated that the deposition of titania on mesoporous silica results in a catalyst with improved photocatalytic activity.

Palabras claves: (tartrazina-fotodegradación-fotocatálisis heterogénea)

Keywords: (tartrazine- photodegradation-heterogeneous photocatalysis)

1. INTRODUCCIÓN

El TiO₂ es uno de los semiconductores más estudiados en fotocatálisis heterogénea, una de las técnicas de oxidación avanzadas (OAP), más utilizadas en la degradación de compuestos orgánicos en aguas (Litter, 2005). A pesar de las convenientes propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, alta fotoactividad y estabilidad

química del TiO₂, sigue siendo una limitación su uso en suspensión, dado que su pequeño tamaño de partícula requiere costosas tecnologías de separación sólido-fluido. Entre los soportes más destacados encontramos los núcleos magnéticos recubiertos con sílice (Beydoun y Amal, 2002). A su vez, una de las opciones también involucra la modificación de la red de sílice que se realiza mediante la incorporación de surfactantes iónicos,

para inducir la formación de una estructura híbrida mesoorganizada, luego de la remoción del solvente (Sen y Bruce, 2009, Zhang, 2012).

La fotocatalisis heterogénea es un proceso complejo en el cual tanto los sitios superficiales como la red cristalina en su totalidad, son responsables del rendimiento fotocatalítico. En cualquier punto del retículo cristalino la absorción de los fotones incidentes, conducirán a la formación de los huecos y electrones excitados, mientras que estos pares en la superficie serán los sitios activos dónde se lleven a cabo las reacciones fotocatalíticas. Además, en el caso particular del TiO_2 , bien se conoce que la fase más fotoactiva es la anatasa, que generalmente se obtiene por tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Por otra parte, existen diferentes parámetros que permiten describir cuan bien funciona un catalizador en una determinada reacción. Estos parámetros aportan cierto grado de entendimiento sobre la contribución de los sitios activos superficiales (área superficial, número de sitios activos fotocatalíticos expuestos), o la red cristalina (tamaño de partícula, cristalinidad) del fotocatalizador, al proceso fotocatalítico (Wachs *et al.*, 2013).

Es una práctica común normalizar la productividad fotocatalítica por cantidad de componente activo de fotocatalizador por unidad de tiempo, lo cual informa la efectividad de un catalizador por unidad de masa. Esta cantidad tiene mucho valor desde el punto de vista industrial, donde la actividad catalítica está fuertemente relacionada a los costos económicos que dichos procesos implican, lo que, a su vez, determina la aceptación de un proceso dado (Parmon *et al.*, 2002). Este valor se conoce como *turnover rate* (TOR) o *turnover frequency* (TOF) y su uso permite la comparación de las velocidades de diferentes catalizadores en diferentes laboratorios. Las investigaciones previas sugieren que el valor del *turnover rate* depende fuertemente de la temperatura, la concentración inicial y tiempo de reacción. Por lo tanto, para obtener cantidades comparables de las actividades de varios catalizadores para un proceso determinado, deben fijarse en todos los casos, las mismas condiciones experimentales, como lo reportan Boudart, (1995), Serpone (2000), y Parmon, (2002).

Para evaluar el comportamiento fotocatalítico de los sólidos obtenidos se ha elegido la molécula de Tartrazina, uno de los colorantes artificiales más

utilizados en la industria tanto en la industria alimentaria, como en medicina, cosmética, industrias textiles. Su uso otorga un tono amarillo, más o menos anaranjado, dependiendo de la cantidad añadida, la cual está siendo objeto de estudio por potenciales efectos negativos en la salud, como alergias, diarreas, hiperactividad e incluso puede afectar el desarrollo intelectual de los niños (Zhou, 2019).

En el presente trabajo, se presenta un estudio comparativo del *turnover rate* de una serie de fotocatalizadores obtenidos a partir del TiO_2 anatasa, fase alcanzada a baja temperatura, y soportados en partículas magnéticas encapsuladas en una red de SiO_2 mesoporosa. La modificación en la red de sílice se logró mediante la incorporación en la síntesis del surfactante catiónico (CTAB), que, de acuerdo a lo reportado en numerosos trabajos, favorece ampliamente la formación de una estructura híbrida mesoorganizada luego de la remoción del solvente, y en consecuencia mayor área superficial, de la red de sílice (Deng *et al.*, 2007; Sen y Bruce, 2009). Se incluye en el análisis comparativo al fotocatalizador con mejor respuesta fotocatalítica obtenido y reportado previamente, Heredia, (2011), el cual no presenta ninguna modificación en la matriz de SiO_2 y el TiO_2 ha sido depositado directamente sobre la sílice.

En otros trabajos previos se ha reportado con éxito la obtención de Titania en fase anatasa a baja temperatura, soportadas en partículas magnéticas Heredia (2011, 2013) y su evaluación fotocatalítica en diferentes tipos de moléculas, tal como describen Montañez (2018), y Heredia (2012).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Experimental

Las partículas de magnetita comercial (Alfa Aesar), fueron recubiertas con SiO_2 mediante la técnica sol-gel en medio básico con la incorporación del surfactante CTAB, para la obtención del SiO_2 mesoporosa. Para ello, 1,000 g de magnetita se adicionaron a una mezcla de etanol-agua. Luego, se incorporaron 4 ml de NH_4OH y finalmente 2,5 ml de Tetraetil ortosilicato (TEOS), se adicionaron a la mezcla y se mantuvo en contacto, bajo agitación mecánica, durante 6 hs. El surfactante en solución alcohólica

se incorporó a la reacción de hidrólisis del TEOS utilizando dos relaciones molares, [CTAB]/[Si] = 0,05 y 0,1, para obtener los núcleos magnéticos NM1 y NM2, respectivamente.

Posteriormente, estos núcleos magnéticos fueron calcinados a 350 °C durante 2 hs, para asegurar la eliminación total del CTAB y favorecer la formación de la estructura porosa, dando lugar a sus pares calcinados NM1C y NM2C, los cuáles fueron utilizados para la posterior deposición de TiO₂ anatasa.

La formación y posterior deposición de la fase TiO₂ anatasa a baja temperatura, se realizó también mediante la técnica sol-gel tal como se describió en un trabajo reportado previamente (Heredia, 2011). El mejor de los fotocatalizadores obtenidos en la mencionada publicación, al que nombramos CM-A, ha sido comparado con los fotocatalizadores obtenidos a partir de los núcleos mesoporosos que se presentan en este trabajo.

En todos los casos, una porción de los fotocatalizadores obtenidos por las técnicas descriptas, fueron calcinados a 500°C para comparar el comportamiento catalítico de la fase anatasa obtenida a altas temperaturas también.

En tabla 1 se resumen los nombres de los fotocatalizadores obtenidos y la procedencia de estos, en cuanto a detalles de síntesis.

Tabla 1. Resumen de obtención de fotocatalizadores.

Núcleo	[CTAB]/ [Si]	Catalizadores	
		75 °C	500 °C
NMSS	0	CM-A	CM-AC
NM1C	0,05	CM-B	CM-BC
NM2C	0,1	CM-C	CM-CC

2.2 Caracterización de sólidos

La superficie específica BET (N₂) fue obtenida por adsorción de N₂ en sortómetro de punto simple, en equipo Flow Sorb II Micromeritics y para el análisis de la porosidad las isothermas fueron obtenidas desde un sortómetro Micromeritics ASAP 2020.

Los difractogramas de los sólidos preparados en el presente trabajo fueron obtenidas en un Difractómetro Brucker AXS D8 Discover, usando radiación de cobre (Cu-Kα), 40 mV, 40 mA en un rango de 2θ de 20-60°.

2.3 Actividad fotocatalítica

Para realizar los ensayos de fotoactividad de los sólidos se utilizó un fotoreactor de tipo batch, que consistió en un vaso de vidrio provisto de agitación mecánica e iluminación vertical directa con lámpara policromática, marca Osram Ultra Vitalux de 300 W. La fotoactividad de los sólidos sintetizados fue probada en una disolución del colorante tartrazina, con una concentración inicial de 2.10⁻⁵ M. El % de degradación fue calculado como indica la ecuación (1):

$$\% \text{ de degradación} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

dónde C₀ es la concentración inicial y C_t corresponde a la concentración de la solución del colorante a diferentes tiempos de reacción

El *turnover rate*, que se define como la concentración (en moles) o el número de moléculas por unidad de área en un tiempo determinado, de los sólidos, fue calculado mediante la ecuación (2):

$$TOR = \frac{dc}{dt} \times \frac{1}{S} \quad (2)$$

Donde C, corresponde a la concentración de moléculas convertidas a producto, t es tiempo en horas, y S el número de sitios activos superficiales. Puesto que este último valor es difícil de determinar en catálisis heterogénea, una aproximación válida es reemplazar dicho valor por el cociente entre los moles de TiO₂ por unidad de área superficial para cada fotocatalizador.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización

En la tabla 2 se presentan los valores de superficie específica de los sólidos, determinados mediante adsorción de nitrógeno utilizando el método BET de punto simple, utilizando una temperatura de desgasado de 100°C y un tiempo de residencia de 30 minutos.

Como se desprende de la tabla, para los núcleos magnéticos sintetizados con incorporación de surfactante (NM1 y NM2), la superficie específica de BET presenta valores muy bajos mientras el surfactante se encuentra aún en la red. Luego del tratamiento térmico a 350 °C se produce un importante incremento del área

superficial de los mencionados núcleos, tal como se aprecia en las muestras NM1C y NM2C. Las superficies específicas obtenidas después del proceso de calcinación para la eliminación del surfactante se incrementaron 10 veces para el núcleo con menor contenido de CTAB en la red, NM1C, y 33 veces para el núcleo con mayor contenido de surfactante, NM2C, respecto de sus núcleos precursores.

Tabla 2. Superficie específica de BET en m^2/g .

Núcleo Magnético	BET	Fotocatalizadores	BET
Fe_3O_4	7,4	CM-A	119,17
		CM-AC	83,63
NM1	4,2	CM-B	157,0
NM2	5,3	CM-BC	124,0
NM1C	43,0	CM-C	255,0
NM2C	176,3	CM-CC	190,3

Esto se debe a que el tratamiento a la temperatura de calcinación provoca la eliminación del surfactante en la red inorgánica (SiO_2) conduciendo a la formación de una fase porosa. A su vez también se observó un notable cambio de coloración del óxido de hierro, que pasó del negro al rojizo, indicando la oxidación de la fase magnetita a maghemita. Esta transformación de fases del óxido de hierro no es deseable, puesto que Fe_3O_4 presenta mayor susceptibilidad magnética que $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de modo que la recuperación magnética de estos sólidos es más difícil.

Para un análisis más detallado de la estructura porosa adquirida por los núcleos magnéticos una vez eliminado el surfactante, es decir para los sólidos NM1C y NM2C, se obtuvieron sus respectivas isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, las que se presentan en la figura 3.1.

Puede observarse que para el sólido NM1C la isoterma obtenida es de tipo IV irreversible y con ciclo de histéresis del tipo H3, que es característica de sólidos mesoporosos constituidos por partículas en forma de placas.

Para el caso del núcleo NM2C, también se observa una isoterma del tipo IV, pero presenta un ciclo de histéresis del tipo H4. Este tipo de histéresis es característico de materiales que tienen poros estrechos, en forma de rendijas y distribución de tamaño de poros uniforme.

En ambos casos, la forma de la isoterma a bajas presiones indica la presencia de microporos, puesto que a estas presiones se completa la adsorción de la monocapa, siendo mayor la fracción de microporos presentes en el núcleo NM2C.

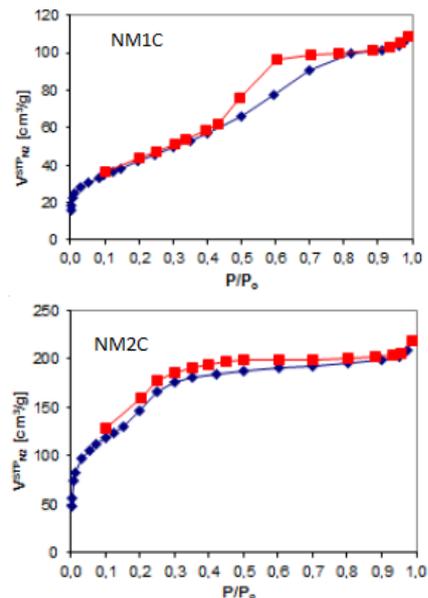


Figura 3.1: Isothermas de adsorción-desorción de los núcleos magnéticos mesoporosos.

En la figura 3.2 se presentan los perfiles de difracción de los fotocatalizadores CM-B y CM-C, y sus pares calcinados, CM-BC y CM-CC, respectivamente.

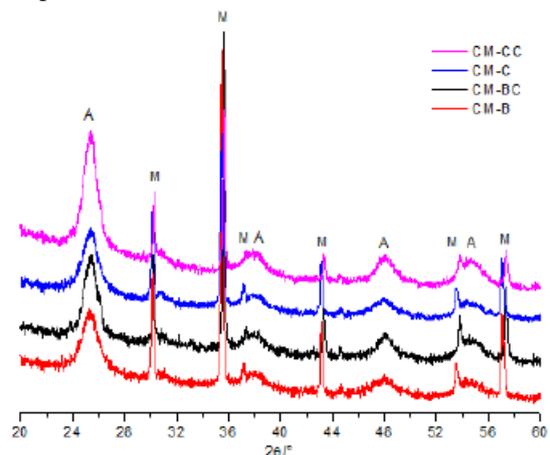


Figura 3.2: DRX de fotocatalizadores CM-B y CM-C y sus pares calcinados.

Como se observa, se encuentran presentes las líneas de difracción características de las fases Fe_3O_4 (indicados con M) y TiO_2 anatasa (indicados con A), a $2\theta = 25.5^\circ, 38.2^\circ, 48.1^\circ$ y 54.5° , correspondientes a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) y (1 0 5), respectivamente, para todos los fotocatalizadores preparados. Por otra parte, para las muestras calcinadas a $500^\circ C$, CM-BC y CM-CC, se observa una mayor definición de los picos característicos de la fase anatasa, debido a que como es bien sabido, el tratamiento térmico promueve un mayor grado de cristalización de la fase.

Para un análisis más detallado de la fase TiO_2 , obtenidas por envejecimiento a $75^\circ C$ durante 5 hs (TiO_2 -75) y por calcinado a $500^\circ C$ (TiO_2 -500) durante una hora, en la figura 3.3 se presentan los difractogramas de RX del TiO_2 sin soportar. Como se observa en ambas muestras, los picos de difracción aparecen en posiciones idénticas sólo que, para el caso de la muestra tratada térmicamente, los picos son más intensos y definidos. Se observan los picos característicos de la fase anatasa, a $2\theta = 25.5^\circ, 38.2^\circ, 48.1^\circ$ y 54.5° , correspondientes a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) y (1 0 5), respectivamente. El último pico corresponde en realidad al promedio de los picos de difracción a $2\theta = 54.1^\circ$ y 55.1° , de los planos (1 0 5) y (2 1 1), que aparecen como bandas individuales luego del tratamiento térmico a $500^\circ C$. Además, un pico menos definido en la muestra obtenida a $75^\circ C$, el cual es un poco más intenso para la muestra calcinada, se observa a $2\theta = 30.81^\circ$ correspondiente al plano (1 2 1) de la fase brookita. El pico de difracción (1 0 1) de anatasa a $2\theta = 25.28^\circ$, solapa con el pico (1 2 0) y (1 1 1) de brookita a $2\theta = 25.34^\circ$ y 25.69° , respectivamente (Bokhimi, 2004).

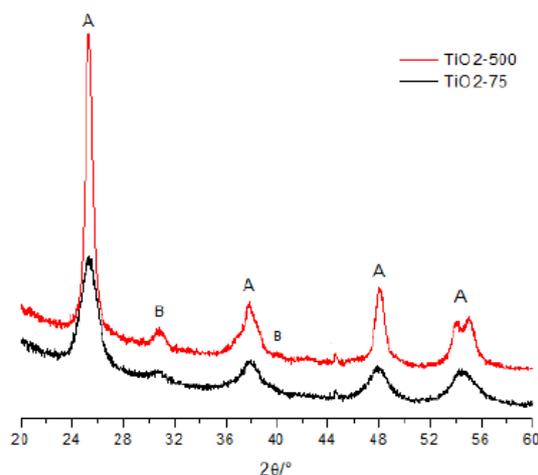


Figura 3.3: DRX del TiO_2 obtenidos a: $75^\circ C$ (TiO_2 -75) y a $500^\circ C$ (TiO_2 -500).

3.2 Actividad Fotocatalítica

En figura 3.4, se presentan los resultados de la fotoactividad medida para los distintos catalizadores preparados. Las pruebas fotocatalíticas muestran que el catalizador magnético CM-C, obtenido de la deposición de anatasa en el núcleo NM2, el cual presentaba la mayor relación molar $[CTAB]/[Si]$, es el que presenta la mejor respuesta fotocatalítica al degradar casi un 95% de tartrazina en 80 min de reacción.

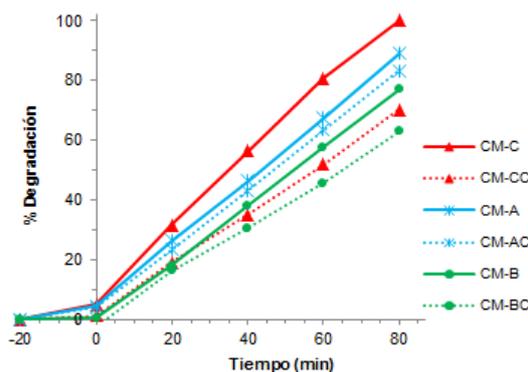


Figura 3.4: Fotoactividad de catalizadores de TiO_2 soportados en núcleos magnéticos mesoporosos.

Los resultados obtenidos se relacionan claramente con el contenido de TiO_2 presente en el fotocatalizador y su área superficial, puesto que para obtener CM-C, la fase anatasa fue soportada en el núcleo magnético con mayor superficie

específica, NM2C. Se puede presumir que la mayor cantidad de surfactante introducido en la red de sílice durante el proceso de hidrólisis produce una mayor mesoporosidad, y a su vez también conduce a la formación de una capa externa con alta superficie específica, lo que produce una mayor proporción de sitios activos expuestos y disponibles. El segundo mejor rendimiento le corresponde a la muestra CM-A que alcanza una degradación de casi un 90 % de colorante luego de 80 min de reacción. Su par calcinado, CM-AC, que presenta alrededor de un 20% menos de área superficial, en el mismo tiempo de reacción descompone alrededor de 83 % de tartrazina. Por último, el catalizador CM-B y su par calcinado CM-BC, presentan la menor fotoactividad. Este comportamiento también se correlaciona con los valores de la superficie específica, puesto que presentan los valores más bajo de esta serie de fotocatalizadores 118,0 y 83,0 m^2/g para CM-B y CM-BC, respectivamente. Si bien, las muestras contienen más cantidad de TiO_2 , tal vez una cierta fracción de este no se encuentra ópticamente accesible. Para las muestras CM-BC y CM-CC el rendimiento fotocatalítico es mucho menor que sus precursores sin calcinar. A partir de los valores de superficie específica podemos inferir que luego de la deposición del TiO_2 la estructura mesoporosa se mantiene y cuando estos son calcinados, la estructura colapsa bruscamente suprimiendo los poros interparticulares. Lógicamente, el fotocatalizador obtenido a partir del núcleo magnético más mesoporoso (NM2C), es el que presenta la caída más importante de actividad fotocatalítica, reduciendo más de un 20 % la degradación de la tartrazina para un tiempo de 80 min.

Para comparar el comportamiento catalítico de los fotocatalizadores obtenidos, se utilizó el porcentaje de degradación de la tartrazina luego de 40 min de reacción, para calcular el *turnover rate* de cada sólido. La comparación de los TOR de cada sólido se presenta en la figura 3.5.

Como se aprecia en la gráfica, los valores de TOR presentan considerables diferencias. Si se analizan en primer lugar los catalizadores obtenidos a temperatura ambiente, se observa que la cantidad de tartrazina convertida por mol de TiO_2 superficial, por hora, presenta directa correlación con los valores de la superficie de BET, siendo CM-C el catalizador con la mayor cantidad de sitios activos por mol de TiO_2 .

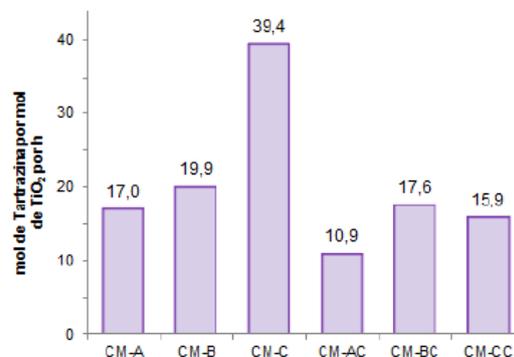


Figura 3.5: *Turnover rate* para los catalizadores CM-A, CM-B, CM-C, CM-AC, CM-BC y CM-CC, en moles de tartrazina por sitio activo de catalizador por hora.

Posteriormente, analizando los catalizadores obtenidos luego de la calcinación a 500 °C se observa una importante disminución del *turnover* respecto a los fotocatalizadores sin calcinar y la tendencia que siguen, también se correlaciona con los valores de la superficie de BET. En particular, se observa una drástica caída del *turnover* para el catalizador CM-C con una cantidad de sitios activos que permiten degradar 39,4 moles de tartrazina por mol de TiO_2 en 1 hora de reacción. Para su par calcinado la cantidad de sitios activos disminuye más de la mitad y es capaz de degradar una cantidad cercana a los 16 moles de tartrazina por hora.

Estos resultados permiten confirmar que la calcinación produce un importante colapso de la estructura mesoporosa obtenida en los fotocatalizadores sin calcinar, principalmente para CM-C, que fue obtenido también a partir del núcleo magnético más mesoporoso.

4. CONCLUSIONES

La incorporación de surfactante en la red de SiO_2 para la formación de una estructura mesoporosa resultó ser muy favorable, dado que proporciona un área superficial alta y muy adecuada para la posterior deposición del fotocatalizador TiO_2 .

Se determinó una cantidad óptima de surfactante, correspondiendo a la relación $[\text{CTAB}]/[\text{Si}] = 0,1$, que proporciona la capa de SiO_2 con mayor mesoporosidad y, en consecuencia, mayor superficie específica accesible para la deposición de TiO_2 .

Se demostró también que el tratamiento térmico si bien promueve una mayor cristalinidad de la fase anatasa manteniendo la proporción inicial de brookita disminuye la cantidad de sitios superficiales activos disponibles para la posterior adsorción de la molécula de tartrazina.

5. REFERENCIAS

- Álvarez, P.M., J. Jaramillo, F. López-Piñero, P.K. Plucinski, Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 338–345, 2010.
- Beydon, D., R. Amal, Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide/titanium dioxide photocatalyst, *Materials Science and Engineering B94*, 71-81, 2002.
- Bokhimi, X., F. Pedraza, Characterization of brookite and a new corundum like titania phase synthesized under hydrothermal conditions, *J. Solid State Chem.* 177, 2456–2463, 2004.
- Boudart, M., Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis, *Chemical Review*, 95, 661-666, 1995.
- Heredia, C.L., R. Cornejo, E.L. Sham, & M. Farfán Torres, Síntesis de titania soportada sobre partículas magnéticas: Evaluación de su actividad fotocatalítica, *Actas VII Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería del NOA*, 601-607, 2011.
- Heredia, C.L., E.L. Sham, & M. Farfán Torres. Efecto del pH en la degradación del colorante tartrazina mediante TiO₂ soportado en partículas magnéticas. *Actas VIII Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería del NOA*, 2012.
- Heredia, C.L., M. Farfán Torres & E.L. Sham, Degradación de Hidroquinona por TiO₂ soportado en partículas magnéticas, *IX Jornadas de Ciencia y Tecnología de las Facultades de Ingeniería del NOA* ISSN N° 1853-7871, 2013.
- Litter, M., *The Handbook Environmental Chemistry* Vol. 2, Part M (2005): 325–366 DOI 0.1007/b138188. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- Montañez, J.P., C.L. Heredia; E.L. Sham & E.M. Farfán Torres, Photodegradation of herbicide Metsulfuron-methyl with TiO₂ supported on magnetite particles coated with SiO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018.
- Parmon, V., A.V. Emeline, N. Serpone, Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis* {A Preliminary Version of IUPAC's Project # 2001-036-1}, *International Journal of Photoenergy*, 4, 91-131, 2002.
- Sen, T; I.J. Bruce, Mesoporous silica–magnetite nanocomposites: Fabrication, characterisation and applications in biosciences, *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 246-251, 2009.
- Serpone N., A. Salinaro, A. Emeline, V. Ryabchuk, Turnovers and photocatalysis: A mathematical description, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130, 83-94, 2000.
- Xu, J., Y. Ao, D. Fu, & C. Yuan, Low-temperature preparation of anatase titania-coated magnetite, *Journal of Physics Chemistry of Solids*, 69, 1980-1984, 2008.
- Zhang, J, W. Sun, L. Bergman, J. M. Rosenholm, M. Lindén, G. Wu, H. Xu, H-C. Gu, Magnetic mesoporous silica nanospheres as DNA/drug carrier, *Materials Letters* 67, 379-382, 2012.