



SÍNTESIS SOL-GEL DE DIÓXIDO DE TITANIO PARA EL PROCESO DE FOTODEGRADACIÓN

SOL-GEL SYNTHESIS OF TITANIUM DIOXIDE FOR THE PHOTODEGRADATION PROCESS

Sandra Cipagauta Díaz*
José Ricardo Gómez Romero**
Francisco Javier Tzompantzi Morales***
Agileo Hernández Gordillo****.
Hugo Alfonso Rojas Sarmiento*****.

Recepción 01/05/2012
Evaluación 25/06/2012
Aprobado 17/07/2012

Resumen

Para este trabajo se sintetizaron materiales nanoestructurados de dióxido de titanio por el método Sol-Gel, a baja temperatura. El pH de gelación se fijó en 3 ($\text{TiO}_2\text{-a}$) y 9 ($\text{TiO}_2\text{-b}$), se calcinaron a $500\text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de estudiar la influencia del pH en las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales en el proceso de fotodegradación.

Los resultados indican que los semiconductores poseen tamaños de partículas entre 7 y 10 nm. Las áreas superficiales específicas de los materiales, determinadas

* Magister en Ingeniería Ambiental, estudiante Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Catálisis, Grupo Ecocatal, México D.F. Correo electrónico: angala9804@hotmail.com

** Doctor. de Spécialité Cinétique Chimie, Doctor. Sciences Physiques. Licenciado en Química, docente Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Catálisis, Grupo Ecocatal, México D.F.

*** Doctor en Ciencias, licenciado en Química, docente Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Catálisis, Grupo Ecocatal, México D.F. Correo electrónico: fjtz@xanum.uam.mx

**** Doctor en Ciencias, licenciado en Química, maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Catálisis, Grupo Ecocata, México D.F. Correo electrónico: agileo12@hotmail.com

***** Doctor en Ciencias Químicas, magister en Química, licenciado en Química y Biología, docente Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Grupo de Catálisis (GC-UPTC). Correo electrónico: hugo.rojas@uptc.edu.co

por el método BET, son: 80 m²/g TiO₂-a y 61 m²/g TiO₂-b, muy superiores a la obtenida con la titania Degussa P25 (50 m²/g). La espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa se utilizó para determinar la distancia energética entre bandas (E_{gp}) de los materiales, teniendo el siguiente orden: $E_{gp}(\text{TiO}_2\text{-a}) < E_{gp}(\text{TiO}_2\text{-b}) < E_{gp}(\text{Degusa P25})$. Los DRX sugieren que los materiales son principalmente fase anatasa. La imagen de TEM muestra que el TiO₂-a presenta un menor tamaño de partículas (5 nm) en comparación con el otro semiconductor.

La actividad fotocatalítica se probó en la degradación de 4-nitrofenol (4-NP). La mineralización del contaminante hasta el 98% (TOC), se obtuvo con la muestra de TiO₂-a, exhibiendo la más alta fotoactividad.

Palabras clave: Dióxido de titanio, fotocatalisis, 4-nitrofenol, mineralización, síntesis Sol-Gel.

Abstract

For this study were synthesized nanostructured materials of titanium dioxide by sol-gel method, at low temperature. The pH of gelation was set at 3 (TiO₂-a), and 9 (TiO₂-b), calcined at 500°C, to study the influence of pH, in the electronic, optical, structural properties in the process of photodegradation.

The results indicate that the semiconductors have particle sizes between 7 nm and 10 nm. The BET specific surface areas of the samples are among TiO₂-b 61 m²/g and TiO₂-a 83 m²/g higher than that of Degussa P25 titania (50 m²/g). The UV-vis spectroscopy of diffuse reflectance was used to determine the (E_{bg}) band gap energy of the samples, where the values have the following order $E_{bg}(\text{TiO}_2\text{-a}) < E_{bg}(\text{TiO}_2\text{-b}) < E_{bg}(\text{Degussa P25})$. The DRX indicate that the materials consist mainly of anatase phase. The TEM image shows that the TiO₂-a presents smaller particle sizes (5 nm) compared to the other semiconductor.

The photocatalytic activity for the prepared samples was tested in the 4-nitrophenol (4-NP) degradation. The mineralization of the contaminant up to 98% (TOC) was obtained with TiO₂-a sample, exhibiting the highest photoactivity.

Keywords: Titanium dioxide, photocatalysis, mineralization, Sol-Gel synthesis.



Introducción

El agua es un compuesto esencial para el ser humano. Sin embargo, factores como los procesos industriales, las actividades rurales y urbanas son fuentes continuas de contaminación del recurso hídrico, haciendo que se supere la capacidad de autolimpieza, y, como consecuencia, disminuye su calidad y altera los ecosistemas [1].

En Colombia existe un desarrollo importante en técnicas que permiten el tratamiento de agua residual, capaz de cumplir con la legislación actual sobre calidad del agua, no obstante, las tecnologías convencionales no son capaces de eliminar eficientemente un grupo de contaminantes, denominados contaminantes orgánicos emergentes, que se consideran de importancia por su carácter tóxico, carcinogénico, mutagénico, y su escasa o nula biodegradabilidad [2].

Dentro de las alternativas actualmente exploradas para remediación de aguas contaminadas, se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (POAs). Los POAs hacen parte de una familia de tecnologías que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), para la eliminación de contaminantes. Las más estudiadas utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta y fotocatalisis heterogénea [3].

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que ha despertado un creciente interés en los últimos años, ya que su campo de aplicación incluye una extensa variedad de reacciones, entre las que se encuentran: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con ^{18}O) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, entre otras. [4]. En la fotocatalisis heterogénea, el fotocatalizador, habitualmente, es un semiconductor de banda ancha, que absorbe energía radiante (visible o UV). El proceso general se ilustra en la Figura 1 [5].

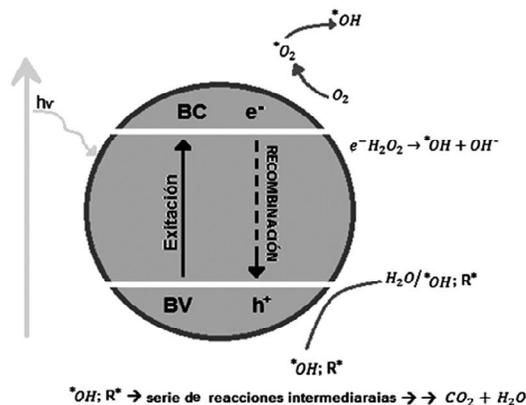


Figura 1. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogenea [4].

Uno de los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha más investigado, es el TiO_2 . Según pruebas comparativas efectuadas, se ha demostrado que es el semiconductor más resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión. Así mismo es un material económico, muy estable químicamente y trabaja en un rango amplio de pH. Es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) ($<387\text{ nm}$) [6-8].

Actualmente, la síntesis vía Sol-Gel del TiO_2 ha demostrado ser una herramienta útil, ya que permite que sus propiedades estructurales, texturales, electrónicas y morfológicas puedan ser modificadas durante el paso de "sol" a "gel", y, por tanto, que los materiales puedan fotoinducir reacciones moleculares en su superficie [9-11].

El proceso Sol-Gel permite obtener, a bajas temperaturas, materiales con un alto grado de pureza y en los que se puede ejercer un mejor control sobre las propiedades resultantes [12-13].

Aparentemente, la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas del TiO_2 , son inducidas por una deseable área específica, por su fase anatasa estabilizada, por la conveniente transferencia de masa que se da dentro de los mesoporos y por la disminución en la energía entre bandas [14]. Sin embargo, estos materiales son comúnmente preparados mediante el uso de surfactantes tipo



plantilla (compuestos orgánicos de cadenas largas), los cuales, al eliminarse por tratamiento térmico, causan el colapso de la estructura porosa en la mayoría de los casos [15].

Por esta razón, en este trabajo se sintetizaron materiales de TiO_2 utilizando el método Sol-Gel, modificando el pH de gelificación hasta pH3 y pH9. Los catalizadores de hidrólisis fueron ácido acético e hidróxido de amonio, los cuales también cumplen la función de “platilla” modificadora de cadena corta, con el fin de aumentar el área específica, extender el rango de foto-respuesta y mejorar la actividad fotocatalítica. Así mismo se pretende observar el efecto en el tamaño de partícula y las fases cristalinas. La actividad fotocatalítica del TiO_2 modificado se evaluó en la degradación de 4-clorofenol, elegido como molécula modelo por ser un contaminante altamente expandido en los ecosistemas acuáticos.

Metodología

Síntesis de óxidos de titanio

Las muestras de TiO_2 fueron sintetizadas por el método Sol-Gel. Se mezclaron cantidades estequiométricas de n-butóxido de titanio IV ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Aldrich +99%) en butanol ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$, Aldrich 99.4%) en una relación molar 1:25. Se ajustaron los valores de pH a 3 con ácido acético (CH_3-COOH ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), J.T.Baker 99%) y pH 9 con hidróxido de amonio (NH_4OH , Merck 25 %) mediante goteo lento y agitación vigorosa, hasta alcanzar una temperatura de 70°C . La hidrólisis del alcóxido fue llevada a cabo al adicionar mediante goteo lento, agua destilada previamente enfriada a 4°C para evitar la drástica hidrólisis en relación molar con el alcóxido 12:1. Posterior a la ruptura del gel, se ajusta el pH nuevamente a pH 3 con CH_3-COOH ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) y pH 9 con NH_4OH . Después se añeja la solución durante 24 horas. La calcinación de los materiales se realizó en aire a 500°C durante 5 horas, a una velocidad de 2°C por minuto. Los materiales son denotados $\text{TiO}_2\text{-a}$ (óxido de titanio pH3), $\text{TiO}_2\text{-b}$ (óxido de titanio pH9), y como referencia se utilizó una muestra comercial de dióxido de titanio Degussa P25.

Caracterización de los catalizadores

La fisiorción de nitrógeno para determinar el área específica de los materiales, se efectuó a la temperatura del nitrógeno líquido -196°C (77°K), en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb 3B. Previo al análisis, las muestras se desgasificaron a 250°C durante 12 h. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractor D 5000 marca Siemens, el cual utiliza radiación Cu Ka ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) y un monocromador de grafito en el rayo difractado, con un paso de 0.03° , $2\theta = 10^{\circ}-70^{\circ}$ y $t = 0.3$ s. Los espectros de reflectancia difusa U.V.-visible se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401, utilizando BaSO_4 como muestra de referencia y realizando el análisis de las muestras en el intervalo de 200-800 nm. Las micrografías se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol 2100F, operado a 200 KV.

Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó en la degradación de 4-nitrofenol [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$ Aldrich grado analítico], concentración inicial en 30 mg/L. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio anular con recirculación, situando en el centro del mismo, una lámpara tubular de mercurio de alta presión (lámpara UV marca Pen-Ray UVP, emisión a 254nm, 216watts, 18mA, intensidad 2.5 mW/cm^2), utilizada como fuente de radiación ultravioleta (Figura 2). El fotocatalizador (0.2g) se suspendió mediante agitación magnética en 200 mL de la solución problema. Previamente, la solución del contaminante es burbujeada por un periodo mínimo de tres horas, para alcanzar una concentración de oxígeno disuelto aproximada a 5mg/L. Durante la reacción, la suspensión es alimentada con flujo de aire a 2mg/s. La concentración del contaminante en función del tiempo de reacción se analizó en un espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 100.

Resultados y discusión

Caracterización de los semiconductores

La Figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos X del óxido de titanio comercial (Degussa P-25) y los óxidos de titanio sintetizados a los dos pH. El material TiO_2 -a

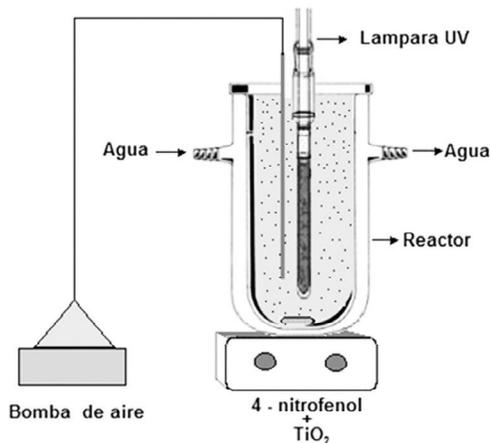


Figura 2. Esquema del equipo experimental utilizado en la degradación del 4-nitrofenol con lámpara UV.

exhibió líneas de difracción en $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 62^\circ$ y 71° , que corresponden a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204), y (116), característico de la fase anatasa (tetragonal) del óxido de titanio [14]. De igual forma, el TiO₂-b sintetizado a pH 9 exhibe los picos típicos de anatasa tetragonal, pero adicionalmente se observa la presencia de rutilo en $2\theta = 27^\circ$. Los tamaños de cristal para estos materiales se calcularon empleando el método descrito en la literatura [16], los tamaños obtenidos son de 10nm para pH3 y 14 nm para pH 9, respectivamente. A diferencia de los materiales sintetizados, el óxido de titanio comercial presenta una mezcla bien definida de dos fases cristalinas, la más baja perteneciente a la fase rutilo $2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 44^\circ$ y 57° y la más alta perteneciente a la fase anatasa (tetragonal), con un tamaño de cristal de 40nm [15-16]. El efecto del pH se ve reflejado en el tamaño de cristal, pues a medida que aumenta el pH de gelificación, el tamaño de cristal también lo hace, tal como ha sido reportado por otros autores [17-18]. Los resultados obtenidos sugieren que es posible sintetizar dióxido de titanio fase anatasa a voluntad, mediante el ajuste del pH de gelificación.

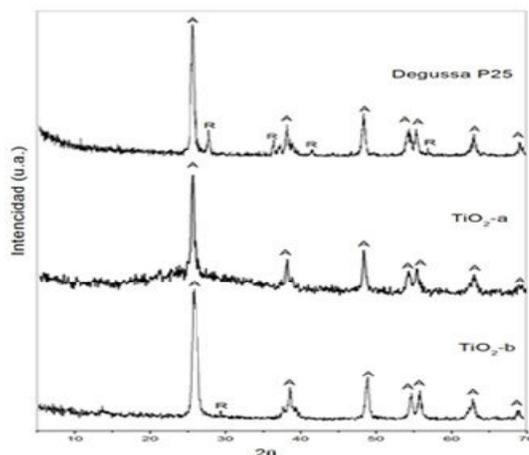


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X a) TiO_2 Degussa P25 b) TiO_2 -a c) TiO_2 -b

La Tabla I resume los resultados de pH de síntesis, área superficial, volumen y tamaño de poro de los fotocatalizadores. Se observa que los materiales sintetizados poseen un área específica de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ y $80 \text{ m}^2/\text{g}$, valores que superan el área específica del material de referencia Degussa P-25 en casi un 50 %, lo que puede ser atribuido al uso de plantillas [15] y al proceso de síntesis por Sol-Gel [13].

La Figura 4 muestra las isotermas que se originan de los análisis de fisisorción con nitrógeno. Las isotermas de adsorción son del tipo IV, de acuerdo con la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller) característico de materiales mesoporosos, con histéresis tipo H1, según la IUPAC. La distribución de tamaño de poro en estos meso-poros es monomodal, característica de óxido de titanio. [19]

Material	pH de síntesis	S_{BET} (m^2/g)	Diámetro de poro (cm^3/g)	Volumen de poro (Å)	Tamaño de partícula
TiO_2	3	80	62	0.15	5
TiO_2	9	63	71	0.12	10
Degussa P25	--	50	160	0.24	23

Tabla I. Propiedades texturales de los óxidos de titanio



Las micrografías electrónicas de transmisión (MET) de los tres fotocatalizadores se presentan en la Figura 5. Como se observa, el fotocatalizador de TiO_2 -a (Fig. 4-a), posee tamaño de partícula más pequeño que el TiO_2 de referencia, con granos bien definidos. Por el contrario, la muestra de TiO_2 -b (Fig. 4-b), presenta aglomerados de partículas ligeramente más grandes que el material sintetizado a pH 3, pero más pequeña si se compara con la referencia. El tamaño de partícula está influenciado por el pH, ya que a pH bajo, las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH alto, las partículas aumentan de tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie y con el pH [20]. El tamaño de partícula se presenta en la Tabla 1, como se ve, se han sintetizado materiales con tamaño de partícula inferior a 10nm.

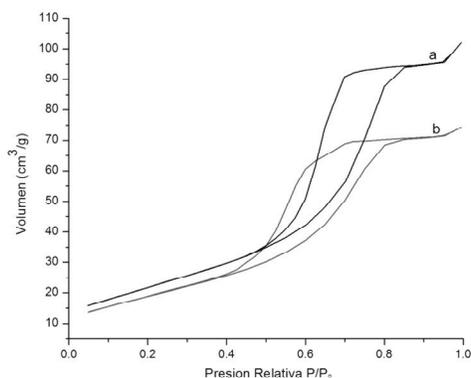


Figura 4. Isoterma de adsorción-desorción de los materiales:
a) TiO_2 -a b) TiO_2 -b

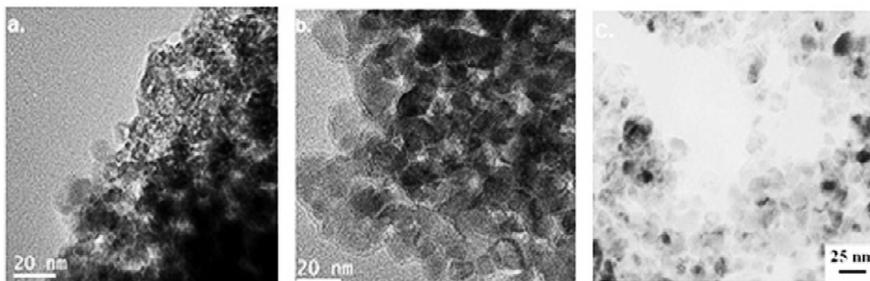


Figura 5. Fotografías MET de las muestras en estudio a) TiO_2 -a b) TiO_2 -b c)
 TiO_2 -Degussa P25 [18]

La Figura 6 presenta los espectros de reflectancia difusa UV-Vis del óxido de titanio comercial y los óxidos de titanio sintetizados. Se observa que todos los materiales presentan una fuerte absorción alrededor de los 400 nm, la cual es atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción pertenecientes al TiO_2 . Sin embargo, se observan ligeras diferencias atribuidas a los catalizadores de hidrólisis. La mayor absorbancia la posee el óxido de titanio Degussa P25, seguida por el material TiO_2 -b y finalmente TiO_2 -a.

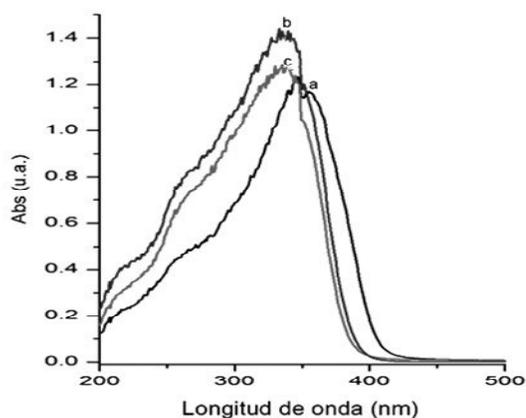


Figura 6. Espectro UV-vis de óxido de titanio, a) TiO_2 -a, b) TiO_2 -b, c) Degussa P25

Los valores de la distancia energética entre bandas fueron calculados mediante la Ec (1) [19].

$$\alpha (h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (1)$$

Donde α es el coeficiente absorbancia, $h\nu$ la energía del fotón, A una constante y $m = 1$ para transposición directa entre bandas. La distancia energética entre bandas (E_{gp}), se determinó utilizando los espectros de reflectancia difusa U.V.-visible de la Figura 6 [21], mediante la extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando α es igual a cero, entonces la Ec. (1) se reduce a la expresión (2):

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$



Donde longitud de onda (λ), expresada en nanómetros, corresponde a la extrapolación, se convierte a unidades de energía en electrón volts (eV) [21]. La Tabla 2 muestra los resultados del cálculo de la distancia energética entre bandas para los materiales sintetizados, los cuales exhiben el siguiente orden: $E_{gp}(\text{TiO}_2\text{-a}) < E_{gp}(\text{TiO}_2\text{-b}) < E_{gp}(\text{Degusa P25})$. Este orden mantiene una relación con la actividad de fotodegradación de las muestras.

Catalizador	Tamaño de cristalito (nm)	E_{gp} (eV)
Degussa P25	40	3.2
TiO ₂ -a	10	3.0
TiO ₂ -b	14	3.1

Tabla 2. Distancia energética entre banda y tamaño de cristalito de los óxidos de titanio

Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se ha evaluado en la degradación de 4-Nitrofenol (4-NP) utilizando radiación UV. En la Figura 7 se observa el porcentaje de degradación de 4-nitrofenol, en función del tiempo de irradiación, utilizando los fotocatalizadores sintetizados y el material de referencia Degussa P25. Como se verifica en la gráfica, todos los materiales tienden a la degradación total del 4-NP, sin embargo el que presenta un mejor porcentaje de degradación es el TiO₂-a con un 97%, seguido de TiO₂-b con un 92% y finalmente Degussa P25, con un 86%. La fotodegradación del contaminante orgánico sigue una cinética de pseudo-primer orden, concordando con lo reportado en la literatura [22-23]. La constante de velocidad es calculada a partir de la línea recta de la Figura 8 [23], así mismo el tiempo de vida media se calcula haciendo uso de la EC 3:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

En donde K es la constante de velocidad. Los resultados son reportados en la Tabla 4.

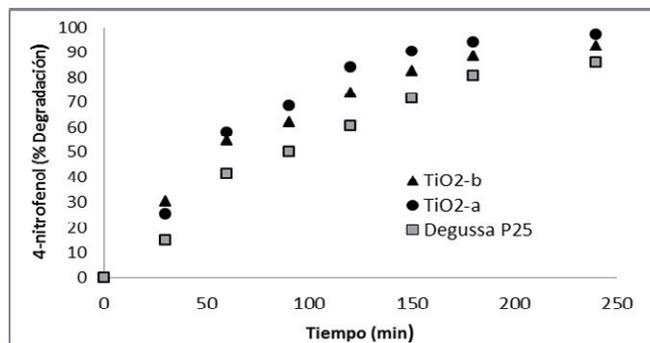


Figura 7. Porcentaje de degradación de 4-Nitrofenol de óxido de titanio Degusa P25, TiO₂-a, TiO₂-b.

La constante de velocidad de reacción del óxido de titanio comercial Degussa P25, es inferior a las constantes de velocidad de los óxidos de titanio sintetizado, corroborándose con el perfil de actividad fotocatalítica mostrado en la Figura 9 y con la diferencia en tiempos de degradación total.

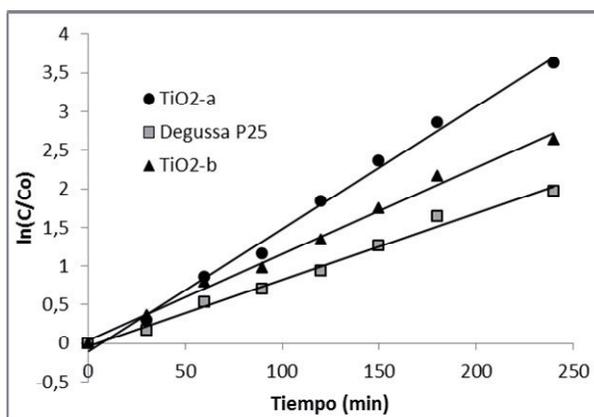


Figura 8. Cinética de pseudo-primer orden para pruebas de degradación de 4-nitrofenol

El análisis cinético confirma que el semiconductor TiO₂-a es el que presenta una mayor constante de velocidad, así como un tiempo de vida media de 44 minutos. Como se observa en la Tabla 3, la diferencia entre el sólido más activo y el sólido menos eficiente, es de 11% a 240 minutos, logrando mineralizar el 4-NP hasta dejar un remanente de 3,1 mg/L, con un porcentaje



de mineralización del 89 %. La menor mineralización se presenta con el óxido de titanio comercial Degussa P25.

Semicon- ductor	K^a (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min^{-1})	Degra- dación 4-NP (%)	COT remanente (mg/L)	Mineralización COT (%)
TiO ₂ -a	15.8E ⁻³	43.87	97	3.1	89
TiO ₂ -b	11.2E ⁻³	61.88	92	4.3	84
Degussa P25	8.6 E ⁻³	80.59	86	5.6	79

Tabla 3. Resultados de cinética y carbono orgánico total (COT) de la fotodescomposición de 4-NP con los semiconductores de TiO₂.

De acuerdo con la difracción de rayos x, el semiconductor TiO₂-a se encuentra en fase anatasa, además es el que posee una menor E_{gap} (3.05), lo que le confiere una mayor eficiencia en la degradación del contaminante [17]. Además se ha demostrado que el tamaño de poro es importante en la actividad fotocatalítica. Tamaños de poro cercanos a los 4 nm son los más adecuados, porque permiten atrapar las moléculas que se van a descomponer, y además originan los volúmenes de poro y superficies expuestas más altas [24].

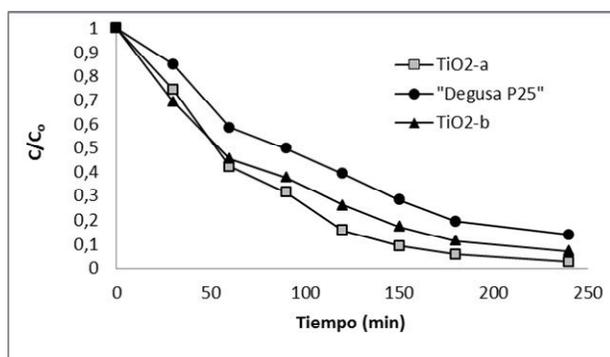


Figura 9. Perfil de actividad fotocatalítica desarrollado durante la degradación de 4-NP

Conclusiones

La técnica Sol-Gel permitió sintetizar materiales nanoparticulados de dióxido de titanio, con tamaños de partícula inferiores a 10 nm. Se logró obtener dióxido de titanio puro en fase anatasa, por ajuste de la gelificación a un valor de pH 3. La modificación del pH también conduce a obtener un área superficial específica de 80 m²/g, un 50 % mayor que la muestra comercial.

La prueba para la actividad fotocatalítica demostró que los materiales sintetizados tienen mejor actividad que el material de referencia empleado. Lo que se atribuye al proceso de síntesis y a la utilización de moléculas como plantillas, ya que permitieron obtener materiales con tamaño de poro pequeños, áreas específicas grandes, menor distancia entre bandas, que el óxido de titanio Degussa P25.

Referencias

- [1] E. Gil Pavas, "Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de contaminantes", Redalyc., vol. 127, pp. 59-64, sep. 2002.
- [2] Uso del Dióxido de Titanio como Semiconductor. Grupo tar org. Sevilla, España, 2012.
- [3] L.F. Garcés Giraldo, "Fotodegradación de aguas residual coloreadas analizadas mediante las superficies de respuesta, P+L, vol. 6, pp. 50-59, jun. 2011.
- [4] J. M. Herrmann, "Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea", Solar Safe Water, pp. 153-170, nov. 2006.
- [5] L. F. Garcés Giraldo. E. A. Mejía Franco & J. J. Santamaría Arango, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales", Lasallista, vol. 1, pp. 83-91, 2005.
- [6] C. A. Jaramillo Páez & G. Taborda Ocampo, "La fotocatalisis: aspectos fundamentales para la remoción de contaminantes", R.U.C, pp. 71-88, dic. 2006.
- [7] R. López, R. Gómez & S. Oros-Ruiz, "Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors", Catal today, feb. 2011.
- [8] M. Papamija & V. Sarria, "Degradación fotocatalítica de ibuprofeno empleando dióxido de titanio", Revista de ing. U. Pp. 47-53, jun. 2010.



- [9] A. M. Reyes Rodríguez, M. P. Estebanez & J. Isasi Marín, “Efecto que ejerce la temperatura y el pH en la síntesis sol-gel de ortofosfato de litio”, RE, vol. 4, pp. 1-16, 2012.
- [10] M. T. Ramírez Alba et al., “Estado del arte del proceso sol-gel en México”, redalyc, vol. 17, pp. 183-188, oct. 2010.
- [11] X. Chen & S. S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, Modifications, and Applications”, Chem.Rev, vol. 107, pp. 2891-2959, Mar. 2006.
- [12] R. López & R. Gómez, “Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol on Well Characterized Sol-Gel Molybdenum Doped Titania Semiconductors, Top Catal, pp. 504-511, ene. 2011.
- [13] C. Su, B. Y. Hong & C. M. Tseng, “Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide”, Catal Today, vol. 96, pp.119-126, jun. 2004.
- [14] J. M. Hernández, R. Enríquez, R. García Alamilla, L. A. García Serrano & A. Cueto Hernández, “Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno”, Cerámica y vidrio, vol. 50, pp. 245-252, oct. 2011.
- [15] J. García Martínez, “Sólidos ordenados desde la nano a la macroestructura”, U. A., pp. 1-19, 2006.
- [16] G. Monrós, M. C. Martí, J. Carda, M. Tena, P. Escribano & M. Anglada, J. mater sci., vol. 28, 1993.
- [17] M. A. Santana-Aranda*, M. Morán-Pineda, J. Hernández, S. Castillo & R. Gómez, “Physical properties of TiO₂ prepared by sol-gel under different pH conditions for photocatalysis”, Smctsm, vol. 18, pp. 46-49, mar. 2005.
- [18] D. H. Aguilar, L. C. Torres-González, L. M. Torres-Martínez & T. López, “A Study of the Crystallization of ZrO₂ in the Sol-Gel System: ZrO₂+SiO₂ Lasallista de Investigación.
- [19] B.T. Xiong, B. X. Zhou, L-H Li, J. Cai, Y-B Liu & W-M Cai, “Preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ using basic sol-gel method”, VERSITA, vol. 62, pp. 382-387, 2008.
- [20] Laboratorio de nanotecnología [online], México UAI, disponible en: <http://www.labnano.org.mx/esp%20proceso%20sol-gel.htm>
- [21] Roto Himeno Fumitaka Ohashi, Tetsuji Kume, Erika Asai, Takayuki Ban, Takatoshi Suzuki, Tamio Iida, Hitoe Habuchi, Yasuo Tsutsumi, Hironori Natsuhara & Shuichi Nonomura, “Optical band gap of semiconductive type II Si clathrate purified by centrifugation”, J. Non Crystal. Solids, pp 1-3, dic. 2012.



- [22] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabondoo, M. Palanichamy & V. Murugesan, "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dye in aqueous solution using UV irradiation", *J. Environ. Sci Health A*, vol. 36, pp. 203, 2001.
- [23] C. S. Turchi, D. F. Ollis, "Kinetics of dye decolorization in an air-solid system", *Appl Catal*, pp. 315-325, *J. catal*, vol. 122, pp. 315-325, 1990.
- [24] N. Arconada & A. Castro Durán, "Recubrimientos meso-estructurados de TiO_2 -anatasa obtenidos por el método EISA con actividad fotocatalítica", *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, vol. 49, pp. 405-412, 2005.