

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel

Mosquera E.*; Rosas N.*; Debut A.**; Guerrero V.H.***

*Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Materiales, Laboratorio de Materiales Cerámicos, Quito, Ecuador
e-mail: tefimos@hotmail.com, nelly.rosas@epn.edu.ec

**Universidad de las Fuerzas Armadas, Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Quito, Ecuador
e-mail: apdebut@espe.edu.ec

***Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Materiales, Laboratorio de Nuevos Materiales, Quito, Ecuador
e-mail: victor.guerrero@epn.edu.ec

Resumen: El dióxido de titanio nanoparticulado es de gran interés tecnológico pues se puede utilizar en diversas aplicaciones industriales. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa mediante el método de sol-gel, utilizando oxisulfato de titanio como precursor. Las condiciones de síntesis ensayadas incluyeron temperaturas de 300 y 500 °C y tiempos de 30 y 60 minutos para la calcinación. Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante espectrofotometría de infrarrojo, dispersión dinámica de luz, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. Los resultados obtenidos permitieron determinar que las mejores condiciones de síntesis incluyen calcinación a 500 °C durante 1 hora, con lo cual se obtuvo partículas de tamaño menor a 10 nm.

Palabras clave: nanopartículas, sol-gel, anatasa, TiO_2 , caracterización.

Abstract: Titanium dioxide in nanoparticle form is of great technological interest since it may be used in several industrial applications. In this work, titanium dioxide nanoparticles in anatase phase were synthesized by sol-gel method using titanium oxysulphate as the precursor. Calcination temperatures used were 300 and 500 °C, and calcination times were 30 and 60 minutes. FT-IR, SEM, TEM and XRD analysis were used to characterize the samples obtained. According to the results obtained, nanoparticles smaller than 10 nm can be synthesized with a calcination at 500°C during 1 hour.

Keywords: Nanoparticles, sol-gel, anatase, TiO_2 , characterization.

1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se ha vuelto una prioridad en el desarrollo científico para la producción de nuevos materiales. El uso de nanopartículas de zinc, titanio, circonio, plata, entre otros, han permitido obtener nanomateriales con propiedades químicas, mecánicas y físicas superiores a los materiales convencionales [3].

Se ha tenido un incremento en el número de productos y dispositivos que utilizan nanomateriales y nanotecnología por lo que se necesita instrumentos y técnicas que sean capaces de cubrir las necesidades en el control de procesos y control de calidad. Se tiene además la preocupación de los efectos que pueden producir las nanopartículas en la salud del ser humano y el medio ambiente; para esto se han creado nuevos reglamentos utilizados para prevenir daños en el ambiente y en los sitios de trabajo [2]. Se define como nanopartícula a cualquier partícula con un tamaño mayor a 1 nanómetro (nm) y menor a 100 nanómetros, que se comporta como una unidad en términos de transporte, funcionalidad en las

propiedades estructurales y su interacción con otras especies y su entorno [11].

El interés científico por sintetizar, manipular, caracterizar y aplicar nanopartículas se debe a que estas partículas presentan propiedades mejoradas e incluso diferentes a las de tamaño macro, debido a que su tamaño de partícula está en el orden de los nanómetros (10^{-9} m). Por ejemplo, las nanopartículas de cobre pasan de ser opacas a transparentes, el platino en su estado macro es inerte pero nanoparticulado es un catalizador, en el caso del oro a temperatura ambiente es líquido y el silicio al ser aislante se vuelve conductor.

Propiedades como la dureza, elasticidad, conductividad térmica, magnética y eléctrica mejoran al estar ubicadas en la escala nanométrica. Estas nanopartículas presentan gran superficie específica y alta actividad superficial, lo que las hacen excelentes agentes anti-bacteriales, sensores y catalizadores. Presentan un problema ya que adsorben o reaccionan con especies en el ambiente, además de que tienen una alta tendencia a aglomerarse cuando han sido secadas [3,11].

Existe una amplia variedad de técnicas para producir nanopartículas. Estas técnicas están resumidas en tres categorías: métodos físicos, síntesis química y procesos mecánicos como la molienda.

Los métodos físicos utilizan técnicas como la ablación con láser que ha demostrado ser una poderosa y versátil técnica para preparar nanopartículas o nanopelículas con alta pureza. La calidad y tamaño de las nanopartículas obtenidas por este sistema dependen ya sea mediante la optimización de los parámetros del láser o la presión del gas ambiente. Para preparar nanopartículas metálicas y cerámicas de óxidos metálicos se utiliza la condensación del vapor, que implica la evaporación de un metal sólido seguido por una rápida condensación para formar el material nanoestructurado. El tamaño de la partícula es controlado por la variación de la temperatura, las condiciones de flujo y el gas ambiente.

La síntesis química más utilizada consiste en el crecimiento de las nanopartículas en un medio líquido compuesto por varios reactantes. El crecimiento químico de los materiales de tamaño nanométrico involucra inevitablemente un proceso de precipitación de la fase sólida de una solución. Para un disolvente particular, hay una cierta solubilidad para un soluto, por lo que la adición en exceso de cualquier soluto dará lugar a la precipitación y la formación de nanocristales.

Junto a los métodos mecánicos utilizados para preparar nanopartículas, el método que ha recibido mucho interés de la industria mundial es la molienda con perlas o bolas. El tamaño de partícula que se alcanza está directamente relacionado con el tamaño de las perlas utilizadas en el proceso de molienda. Las aplicaciones de este medio son primordialmente en la producción de pigmentos y en la industria de la tinta [1].

Las nanopartículas de dióxido de titanio tienen propiedades únicas, que hacen posible que puedan ser utilizadas en varios campos de la ciencia y tecnología incluyendo la microbiología, nanobiotecnología y medicina [10]. El dióxido de titanio es un semiconductor que absorbe radiación en la región UV, que se utiliza como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica. Además, constituye un óxido estable y no tóxico que puede tener aplicaciones en limpieza ambiental.

Existen varios métodos para sintetizar dióxido de titanio como por ejemplo síntesis química en fase vapor, hidrotermal, precipitación controlada, sol-gel y precursor polimérico o de Pechini [15].

El método de sol-gel involucra una suspensión coloidal de partículas donde el precursor puede ser un metal alcóxido como un aluminato, titanato, borato, silicato, tiosulfato, entre los más utilizados. El método sol-gel es una técnica que conduce a la formación de óxidos mediante reacciones inorgánicas poliméricas. Tiene 4 etapas características: hidrólisis, policondensación, secado y descomposición térmica [7].

Una de las aplicaciones más importantes de este método de síntesis es la producción de películas delgadas de alta calidad debido a que todo el proceso sucede a condiciones ambientales, se tiene mayor homogeneidad, baja temperatura de sinterización, facilidad en obtener materiales con varios componentes y se puede manejar el tamaño de la partícula así como su forma y distribución [11, 13, 16].

Cabe indicar que el método de sol-gel típicamente implica el uso de metales inorgánicos (tetraisopropóxido, tetracloruro de titanio, entre otros) como precursores. Estos precursores pueden ser costosos y son insolubles debido a la rápida hidrólisis que se produce al entrar en contacto con el agua y el aire. Al utilizar una sal inorgánica como el TiOSO_4 en calidad de precursor se tiene un método más simple y económico a comparación de los otros antes mencionados [6].

En este artículo se estudian dos métodos de obtención de óxido de titanio nanoparticulado en los que se emplea oxisulfato de titanio como precursor. También se determina un conjunto de condiciones que puede conducir a la obtención de material nanoparticulado de tamaños del orden de 10 nm y menores, con un alto grado de dispersión y una estrecha distribución de tamaños de partícula. Para esto se presentan las características de los materiales sintetizados (estructura, forma y tamaño de las nanopartículas) siguiendo los dos procesos propuestos. Se presta particular atención al grado de aglomeración que resulta de seguir diferentes procesos de síntesis, incluyendo un envejecimiento intermedio.

Cabe indicar que es útil conocer y evaluar procesos de síntesis como los que se examinan en este trabajo con miras a identificar y valorar sus potencialidades y desventajas. En particular, los resultados presentados en este trabajo pueden ser empleados para formular procesos de producción a mediana y gran escala de materiales nanoparticulados, definir rutas de síntesis de materiales híbridos que empleen óxido de titanio nanoparticulado como insumo, determinar ámbitos de aplicación de las nanopartículas producidas y formular métodos para la utilización efectiva de estos materiales, entre otros. Las nanopartículas de dióxido de titanio tienen una amplia aplicación. En el campo de la medicina se han realizado estudios donde se utilizan membranas nanocerámicas con nanopartículas de dióxido de titanio para purificar la sangre.

Se las utiliza en medicamentos basados en compuestos sintéticos que contienen dichas nanopartículas y son dirigidas a curar el cáncer o enfermedades genéticas. Por ejemplo, en oncología se estudia la posibilidad de matar las células de tumores in vitro foto-excitando las nanopartículas de TiO_2 .

También en los modernos campos científicos y tecnológicos como la fotocatalisis, electroquímica, óptica, microelectrónica, en la producción de colorantes, cerámicos, cosméticos, sensores de gas, membranas inorgánicas, dieléctricos, en la síntesis de recubrimientos mesoporosos,

procesos de limpieza del ambiente por catálisis, entre otros [10].

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para obtener nanopartículas de dióxido de titanio se disolvió 2.5 g de oxisulfato de titanio en 300 ml de agua destilada a temperatura ambiente, con agitación constante. A la mezcla obtenida se le agregó una solución de hidróxido de amonio al 10 % w/w hasta formar un precipitado con un pH aproximado de 8.5. El precipitado obtenido fue lavado y filtrado para eliminar las impurezas y el exceso de reactivo. El filtrado resultante fue sometido a dos procesos de síntesis.

El primero consistió en agregar 40 ml de alcohol etílico absoluto y 100 ml de agua destilada al filtrado con una agitación constante por una hora a una temperatura igual a 80 °C. El segundo consistió en agregar 7.4 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % w/w y 70 ml de agua destilada al filtrado y someterlo a un proceso de reflujo por 2 horas a 100 °C. Lo obtenido de cada síntesis fue calcinado a temperaturas de 300 y 500 °C y tiempos de 30 y 60 minutos.

Para caracterizar las nanopartículas fue necesario determinar su tamaño de partícula, espectro de infrarrojo y estructura cristalina. Con ese objeto se realizaron análisis de caracterización de tamaño de partícula mediante dispersión dinámica de luz (DLS), espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD).

Para la caracterización mediante DLS se usó un analizador Brookhaven 90 Plus, para FT-IR se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100. Para los estudios de microscopía se empleó un microscopio Tecnai G2 Spirit Twin de FEI. Para los estudios de difracción se empleó un difractorómetro Empyrean de Panalytical. Estos análisis se efectuaron en las muestras de material nanoparticulado obtenido en cada proceso de calcinación. En el caso del análisis DLS y de TEM se utilizó como solvente etanol absoluto para evitar la aglomeración excesiva de las partículas de dióxido de titanio.

Se realizó una prueba para determinar la forma en la que se aglomeran las nanopartículas en el solvente etanol absoluto al dejar pasar el tiempo. Para esto se realizó una nueva síntesis por los dos métodos antes descritos y se utilizó la misma condición de calcinación en cada caso. Se tomó una muestra de 50 mg de cada material sintetizado y se los disolvió en etanol absoluto. Se sonicaron las muestras durante 4 minutos para deshacer cualquier aglomeración que se haya producido en el proceso de calcinación. Posteriormente se realizaron los análisis por DLS al tiempo 0 y cada 10 minutos hasta completar 4 mediciones.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En varios casos el uso efectivo de material nanoparticulado depende en buena medida del tamaño de las partículas que se manejan y la facilidad de dispersarlas. También es útil poder

controlar procesos con ayuda de métodos de caracterización relativamente sencillos y de bajo costo.

Los dos procesos de síntesis estudiados en este trabajo permitieron obtener óxido de titanio cuasi-esférico con un tamaño del orden de unos 10 nm o menor, como se verificó por medio de los análisis usando TEM. Sin embargo, las nanopartículas obtenidas tienden a aglomerarse, lo cual puede dificultar su caracterización y uso posterior.

La Figura 1 ilustra el tamaño y la morfología de las nanopartículas sintetizadas por el primer método de síntesis a diferentes condiciones de calcinación y la distribución de las partículas en el solvente etanol absoluto. Se observa que las nanopartículas tienden a aglomerarse como se muestran en todos los casos presentados en dicha figura. La misma tendencia de comportamiento de las nanopartículas de TiO₂ se observa en la Figura donde se ilustran las nanopartículas sintetizadas por el método que utiliza peróxido de hidrógeno y reflujo.

Para comparar el tamaño de partícula obtenido mediante los métodos empleados en este trabajo se pueden considerar varios referentes. Así por ejemplo, Deorsola y Vallauri [4] también utilizan sol-gel como método de síntesis de nanopartículas de TiO₂ pero utilizan tetraisopropóxido de titanio como precursor. En este caso, al sintetizar nanopartículas de TiO₂ calcinando a 300 °C por 60 minutos, se obtuvieron nanopartículas con un tamaño del orden de 50 nm. En el caso de Hernández et al [8] se utiliza tetracloruro de titanio y se observa que las partículas que obtienen son en promedio de 20 a 50 nm mayores a las obtenidas por la síntesis que utiliza etanol absoluto sin reflujo. Con esto se puede afirmar que los dos procesos empleados en el presente trabajo permiten obtener partículas con un tamaño relativamente pequeño.

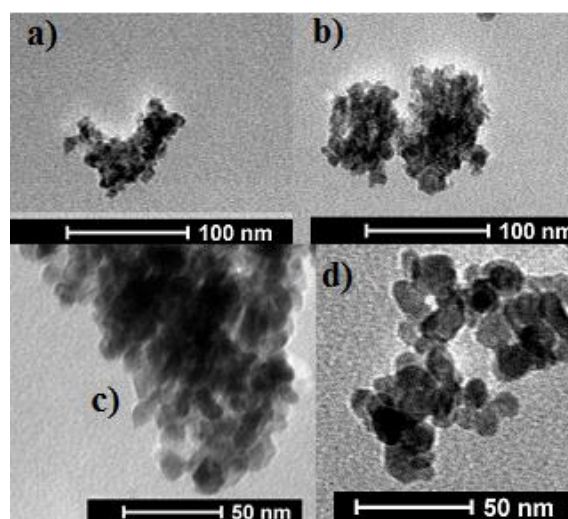


Figura 1. Micrografías TEM de las partículas de TiO₂ obtenidas por el método 1 a las siguientes condiciones de calcinación: (a) 300 °C - 30 min, (b) 300 °C - 60 min, (c) 500 °C - 30 min, (d) 500 °C - 60 min

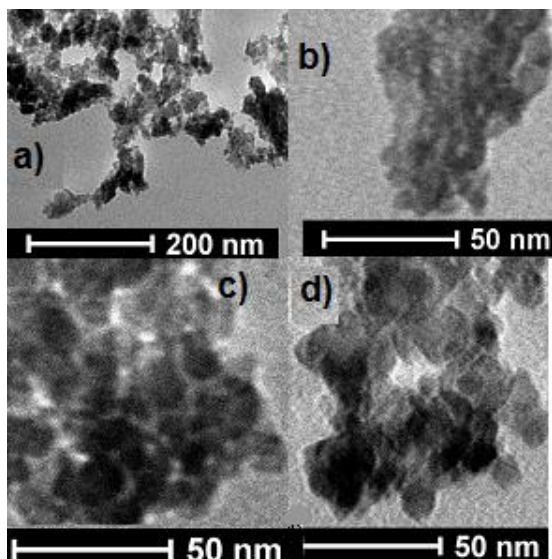


Figura 2. Micrografías TEM de las partículas de TiO₂ obtenidas por el método 2 a las siguientes condiciones de calcinación: (a) 300 °C - 30 min, (b) 300 °C - 60 min, (c) 500 °C - 30 min, (d) 500 °C - 60 min

Los patrones de difracción de rayos X de las partículas de TiO₂ sintetizadas a las diferentes temperaturas y tiempos de calcinación se presentan en la Fig. 3 se observan que las ocho muestras analizadas presentan picos a 25.3°, 37.9° y 48°. Estos picos son característicos de la fase cristalina anatasa [8]. Tanto con la síntesis 1, como con la 2 se generan partículas en fase anatasa. También se observa que, tal como detallan Lei Ge y Mingxia Xu [6], las partículas calcinadas a 300 °C contienen pocos cristales de TiO₂ en fase anatasa y la mayoría es amorfa, a diferencia de las calcinadas a 500 °C.

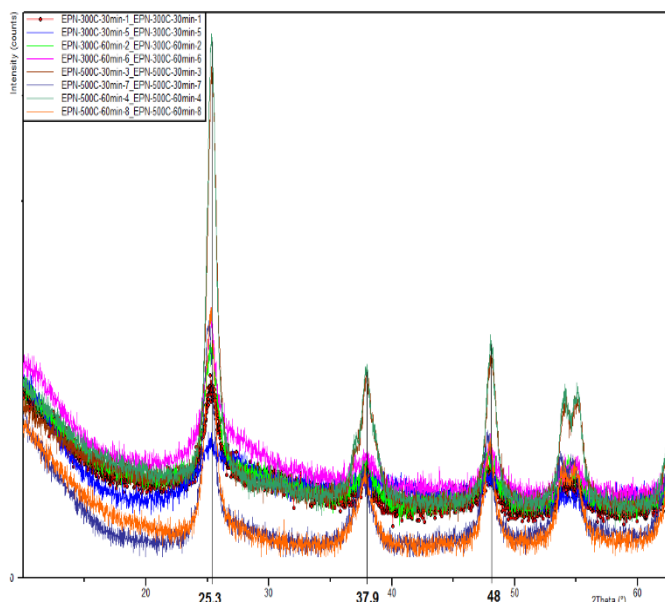


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X obtenidos a las diferentes condiciones de calcinación

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos presentan mucho ruido, como se puede observar en la Fig. 3. Esto se puede deber a la escasa cantidad de muestra analizada en el equipo usado. Cabe mencionar que los métodos de síntesis de dióxido de titanio por sol-gel utilizados en el presente trabajo

permiten obtener cantidades relativamente pequeñas de material nanoparticulado. Por ello la caracterización debió efectuarse con cantidades limitadas de material.

Con el uso efectivo en mente y tal como se mencionó en líneas previas, se utilizó DLS para determinar el diámetro efectivo y tener una idea del grado de aglomeración de las nanopartículas obtenidas. El diámetro efectivo representa un tamaño promedio de todas las partículas que se encuentran en una muestra. Cabe mencionar que se utilizó etanol absoluto como solvente de las muestras obtenidas en los diferentes procesos de calcinación, tanto en el análisis DLS como en el TEM.

La Fig. 4 presenta un resumen de los diámetros efectivos obtenidos en los análisis DLS realizados. Se observa que un menor tamaño de partícula se obtiene al utilizar el primer proceso de síntesis. De hecho, en todos los casos las dimensiones de las partículas obtenidas por el segundo método superan los 100 nm. Esto indica que estas nanopartículas se encuentran significativamente aglomeradas.

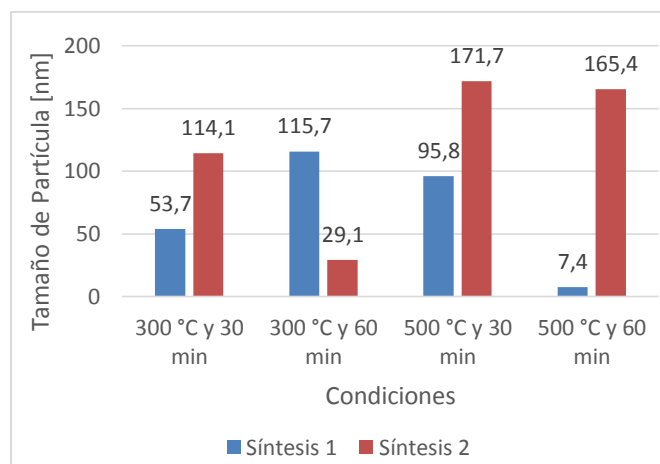


Figura 4. Tamaños de partículas obtenidos en el análisis DLS

Cabe señalar que los análisis efectuados mediante DLS también evidenciaron que las partículas constituidas en etanol, a partir de la aglomeración de las nanopartículas sintetizadas, tenían una distribución de tamaños relativamente estrecha. Así, como se puede observar en la Tabla 1, la polidispersidad obtenida para los dos métodos de síntesis y las dos condiciones de calcinación estudiados variaba entre 0.005 y 0.245 para un conjunto de muestras. Con valores menores a aproximadamente 0.08 se podría decir que las muestras son aproximadamente monodispersas.

Tabla 1. Valores de polidispersidad obtenidos en cada proceso estudiado

Condiciones de Calcinación	Síntesis 1	Síntesis 2
300 °C y 30 min	0.189	0.245
300 °C y 60 min	0.005	0.057
500 °C y 30 min	0.172	0.187
500 °C y 60 min	0.188	0.177

El grado de aglomeración de las nanopartículas obtenidas se puede modificar o eliminar usando diferentes precursores, reactivos y solventes, o modificando los procesos de síntesis. Así, Herrera, Cadena y Lascano usaron lavados con etanol y encontraron que con ello se favorece la conformación de la

estructura del material a sintetizar, disminuye el tamaño y el grado de aglomeración de las partículas y beneficia la formación de partículas con morfología definida [9].

También en su estudio determinan que el tiempo de envejecimiento induce a la formación de nanopartículas de mayor tamaño, fomenta el grado de aglomeración, pero ofrece beneficios en cuanto a una distribución de tamaño de partículas secundarias más homogénea.

En este trabajo, con el objetivo de reducir el grado de aglomeración de las nanopartículas sintetizadas se realizaron nuevas síntesis por los dos métodos antes descritos pero dejando 24 horas de maduración.

La Figura 5 presenta los resultados obtenidos considerando este tiempo de envejecimiento. Se observa que por el segundo método se tiene la misma tendencia de aglomeración estudiada por Herrera, Cadena y Lascano. En el caso del primer método se tiene el efecto contrario, se observa una disminución en el tamaño de partícula, lo que indica que el etanol tiene una fuerte influencia sobre las partículas ya que éste es utilizado como reactivo en el primer método de síntesis, además de como solvente.

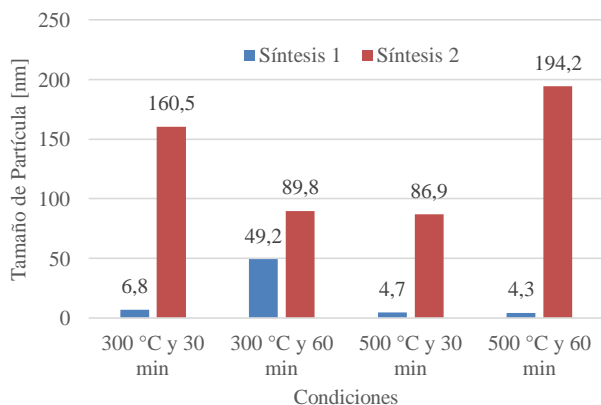


Figura 5. Tamaños de partículas obtenidos en el análisis DLS con un tiempo de envejecimiento de 24 horas

Otro de los factores que afectan el grado de aglomeración de las nanopartículas es el tiempo que estas se hallan suspendidas en un solvente. En este trabajo, los análisis mediante DLS también se usaron para observar la influencia del método de síntesis y el tiempo sobre la aglomeración.

La

Figura ilustra la evolución del tamaño de partícula a medida que pasa el tiempo cuando se consideran dos de las muestras sintetizadas siguiendo los procedimientos antes descritos, con calcinación a 300 °C durante 60 minutos. Se observa que al utilizar el primer método de síntesis se obtienen partículas más pequeñas en comparación con el segundo método. Además, a medida que pasa el tiempo, las nanopartículas obtenidas mediante el primer método se aglomeran menos. Así, su diámetro efectivo aumentó aproximadamente 13.5 % en 30 min. Por otro lado, existe mayor aglomeración al utilizar el segundo método de síntesis y, en mediciones repetidas a lo largo del tiempo se observa una mayor variación en el diámetro efectivo de las partículas.

Así, al utilizar el segundo proceso de síntesis el diámetro efectivo aumentó aproximadamente 20.5 % en 30 min.

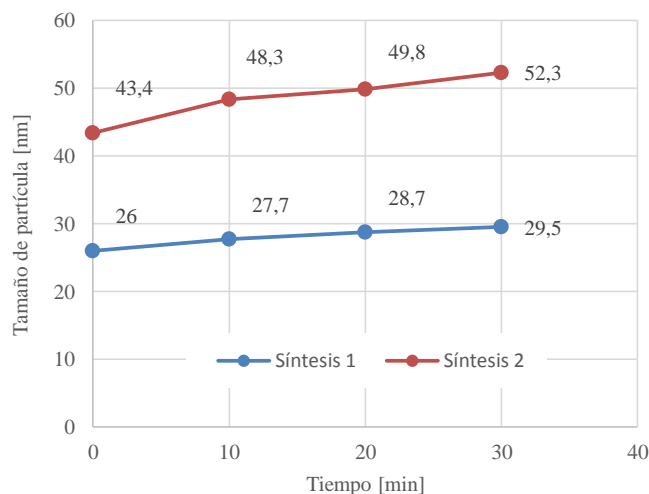


Figura 6. Diámetro efectivo de partícula, determinado mediante DLS, en dos muestras sintetizadas por los métodos descritos a una temperatura de 300 °C y 60 minutos

Los resultados obtenidos permiten corroborar el que la selección de las condiciones de síntesis, el precursor utilizado, tiempo de agitación, pH y temperatura permiten el control racional del tamaño, la forma y estado de aglomeración de las partículas. En este trabajo, el empleo de etanol durante la síntesis de óxido de titanio usando el método de sol-gel, y un envejecimiento de 24 h en el proceso, permiten obtener nanopartículas relativamente pequeñas y poco aglomeradas.

Para evaluar el material nanoparticulado sintetizado también se efectuaron comparaciones con una muestra de TiO₂ en fase anatasa distribuido comercialmente.

En la Figura se presenta el espectro de infrarrojo de la muestra comercial de dióxido de titanio nanoparticulado en fase anatasa. Como se puede ver en la figura, las bandas que aparecen en el rango entre 3500 a 3000 cm⁻¹ se deben a estiramientos vibracionales de los enlaces -OH. Aquellas que están alrededor de los 1600 cm⁻¹ se deben a la deformación tipo tijera de los protones del agua adsorbida. Existen bandas situadas en el intervalo de 700-400 cm⁻¹ características de enlaces Ti-O-Ti [8,12, 14,15].

Los valores cercanos a 551, 602, 650, 685 y 800 cm⁻¹ indican enlaces Ti-O para fase anatasa [5].

Para determinar la identidad de cada muestra analizada por FT-IR, a las diferentes condiciones de calcinación, se utilizó el coeficiente de correlación que indica la similitud entre la muestra de dióxido de titanio nanoparticulado comercial en fase anatasa con la sintetizada. Mientras más cercano sea el valor a la unidad, mayor similitud hay entre las muestras comparadas.

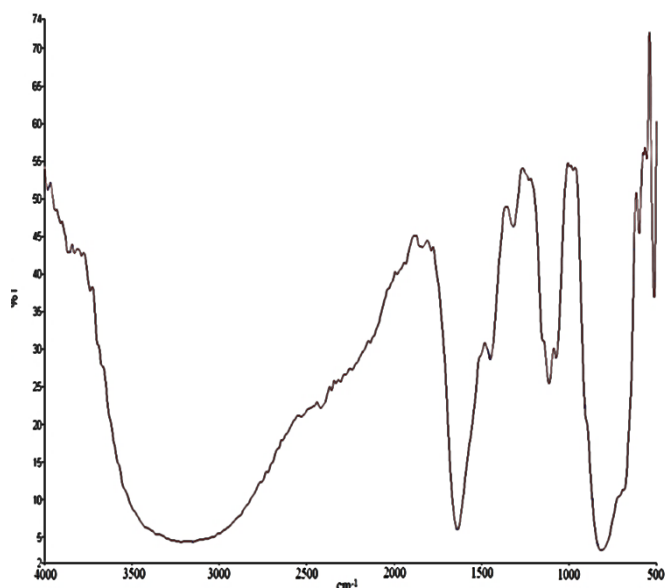


Figura 7. Espectro de infrarrojo del dióxido de titanio nanoparticulado en fase anatasa comercial

En la Fig. 8 se puede observar que el coeficiente de correlación correspondiente a la primera síntesis tiene valores más cercanos a la unidad que los obtenidos por el segundo método de síntesis. Se observa la misma tendencia a las diferentes condiciones de calcinación realizadas. Los valores obtenidos en cada caso, al superar el valor de referencia de 0.98 proporcionado por el equipo empleado, se consideran adecuados y evidencian que los polvos obtenidos en los procesos de calcinación son polvos de dióxido de titanio.

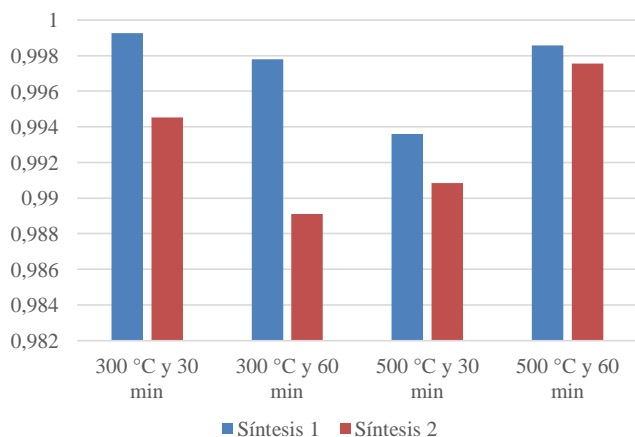


Figura 8. Coeficiente de correlación de las muestras obtenidas a diferentes condiciones de calcinación

5. CONCLUSIONES

El empleo del método de sol-gel y de precursores tales como el TiOSO_4 permite obtener dióxido de titanio con un tamaño de partícula del orden de 10 nm y menor. Sin embargo, estas nanopartículas pueden presentar una significativa aglomeración. El tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas se pueden determinar a través de análisis como los de microscopía electrónica de transmisión. Estos análisis también pueden revelar la relativamente baja influencia de las

temperaturas y tiempos de calcinación en el tamaño y forma de las nanopartículas que se obtienen.

El uso de dispersión dinámica de luz constituye una alternativa de caracterización de relativamente fácil uso y que permite determinar el grado de aglomeración de nanopartículas. En este sentido, el DLS puede ayudar a seleccionar procesos de síntesis que garanticen una adecuada dispersión de material nanoparticulado.

En este trabajo se ha evidenciado que se puede emplear un método sol-gel que utiliza etanol absoluto y calcinación durante periodos de hasta 1 hora a temperaturas de entre 300 y 500 °C, y un envejecimiento de 24 h durante el proceso, para obtener nanopartículas con una muy buena dispersión, que se mantiene a lo largo de periodos significativos de tiempo. La calcinación a 500 °C durante 1 h permite obtener partículas altamente dispersas, sin necesidad de envejecer las muestras. Estas nanopartículas dispersas podrían ser usadas de manera eficiente en la obtención de materiales nanoparticulados híbridos, en la impregnación de sustratos porosos y nanoporosos, o en la obtención de películas delgadas nanoestructuradas, entre otros.

REFERENCIAS

- [1] C. Altavilla, E. Ciliberto, Eds., *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*, Boca Ratón: CRC Press, 2011, pp. 1-8.
- [2] M. Baraton, "Surface Chemical Analysis of Nanoparticles for Industrial Applications", in *The Nano-Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds*, 2nd ed., M. V. de V. Hans-Jörg Fecht, Matthias Werner, Ed., Alemania: Wiley, 2015, pp. 499-535.
- [3] J. Dávila, S. Galeas, V. Guerrero, P. Pontón, N. Rosas, V. Sotomayor, y C. Valdivieso, *Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales e Industriales*. Quito: Imprefepp, 2011.
- [4] F. Deorsola, y D. Vallauri, "Synthesis of TiO_2 nanoparticles through the Gel Combustion process". *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 9, pp. 3274-3278, 2008.
- [5] S. El-Sherbiny, F. Morsy, M. Samir, O. Fouad. "Synthesis, characterization and application of TiO_2 nanopowders as special paper coating pigment". *Applied Nanoscience*, vol. 4, no. 3, pp. 305-313, 2013.
- [6] L. Ge, y M. Xu. "Fabrication and characterization of TiO_2 photocatalytic thin film prepared from peroxo titanic acid sol". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 43, no. 1, p. 6, 2007.
- [7] S. Gupta y M. Tripathi. "A review on the synthesis of TiO_2 nanoparticles by solution route". *Central European Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 2, 279-294, 2012.
- [8] J. Hernández, L. García, B. Zeifert, R. García, B. Zermeño, T. del Ángel, y C. Hernández. "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ - Anatasa". *Superficies y Vacío*, vol. 21, no. 4, pp. 1-5. 2008.
- [9] E. Herrera, F. Cadena y L. Lascano. "Estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de nanopartículas de óxido de cinc por el método de precipitación controlada: materiales y métodos", *Revista Politécnica*, vol. 31, pp. 41-50, 2012.
- [10] Z. Ismagilov, L. Tsikoza, N. Shikina, V. Zarytova, V. Zinoviev, y S. Zagrebelnyi, "Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide". *Russian Chemical Reviews*, vol. 78, no. 9, pp.873-885, 2009.
- [11] K. Lu. *Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [12] Y. Ochoa, Y. Ortegón, y J. Rodríguez. "Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método solgel: Estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 52, pp. 29-40, 2010.
- [13] R. Regalado, "Materiales $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizados mediante sol-igel". Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México, 2010.

- [14] S. Sivakumar, P. Pillai, P. Mukundan, y K. Warriar. "Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate". *Materials Letters*, vol. 57, no. 2, pp. 330–335, 2002.
- [15] M. Vargas, Y. Ochoa, Y. Ortegón, P. Mosquera, J. Rodríguez, y R. Camargo, "Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos". *Ingeniería y Desarrollo*, vol. 29, no. 2, pp.186–201, 2011.
- [16] E. Zayim, "Effect of calcination and pH value on the structural and optical properties of titanium oxide thin films", *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 6, p. 1345, 2005.