

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN DEL TITANIO EN PRESENCIA DE ACETILACETONA

Por

A.M. Guzmán¹, A.M. Fernández¹, Y. Franco¹, J.H. Bautista² & J.E. Rodríguez Páez¹

Resumen

Guzmán A. M., A. M. Fernández, Y. Franco, J. H. Bautista & J.E. Rodríguez Páez: Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31**(121): 529-536, 2007. ISSN 0370-3908.

El óxido de titanio, TiO_2 , es un óxido de gran interés tecnológico. Se utiliza como pigmento, fotocatalizador, varistor y en los últimos años nanopartículas de TiO_2 son usadas para la purificación de agua. En este trabajo se utilizó la técnica sol-gel para obtener soles de titanio. Para ello se usó como precursor de titanio el Tetrabutóxido de Titanio (TBT) y para controlar la velocidad de hidrólisis del TBT se adicionó a la solución Acetilacetona como acomplejante. Para estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación en el sistema TBT- Acac-EtOH- H_2O se utilizó espectroscopia Infrarroja de Fourier (FTIR) y espectroscopia UV-visible y se midió la viscosidad del sol y su evolución en el tiempo para conocer el desarrollo de las reacciones de hidrólisis y policondensación en el sistema y el punto de gelificación del mismo.

Palabras clave: sol-gel, reacción de hidrólisis, reacción de condensación, AcacH.

Abstract

Titanium dioxide, TiO_2 , is a compound with high technological importance. TiO_2 is used as pigment, photocatalyst and varistor. In the last years TiO_2 nanoparticles have been used for the photocatalytic degradation of organic pollutants in water. In this work TiO_2 sols were obtained using Sol-gel technology. Titanium (IV) butoxide, TBT, was used as Ti precursor. The hydrolysis rate of TBT was controlled by adding acetyl acetone (Acac) to the system. Acac was used as complexing agent. The evolution of the system was studied following the hydrolysis and polycondensation reactions by means of infrared (FTIR) and UV- visible spectroscopies and viscosity measurements.

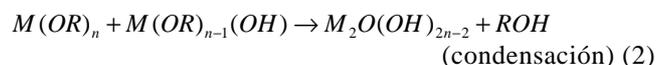
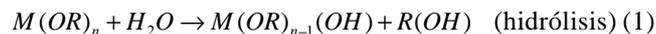
Key words: sol-gel, hydrolysis reaction, condensation reaction, AcacH.

¹ Grupo CYTEMAC. Departamento de Física – FACNED, Universidad del Cauca – Calle 5 N°4-70 / Popayán – Cauca.

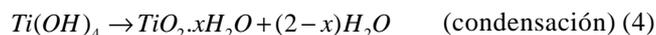
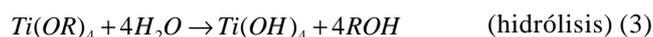
² Grupo de superficies, electroquímica y corrosión – UPTC / Tunja – Boyacá.

Introducción

El método sol-gel se ha constituido en un proceso muy promisorio para la manufactura de vidrios y cerámicos (Brinker C. J. *et al.* 1990, Pierre A. C. 2002, Jolivet J. 2000). Este método ha generado gran interés científico y tecnológico y su futuro empleo dependerá de la posibilidad de fabricar mejores materiales o productos completamente nuevos (Hench L. L. *et al.* 1986, Klein L. C. 1988); esto exige un mayor conocimiento de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso. El método sol-gel involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos metálicos (Bradley D. C. *et al.* 1978), los cuales permiten la obtención de redes macromoleculares que contienen oxígenos, a través de reacciones de hidrólisis y condensación que se pueden expresar esquemáticamente así (Brinker C. J. *et al.* 1990, Jolivet J. 2000, Pierre A. C. 2002):



Recientemente, el dióxido de titanio (TiO₂) ha despertado gran interés por su alta actividad fotocatalítica que lo hace apto para diversas aplicaciones. El método normalmente empleado para sintetizar el TiO₂ es el proceso sol-gel debido a sus diversas ventajas (Kato K. *et al.* 1994, Cernigoy U. *et al.* 2006). En sus reacciones de hidrólisis y condensación, los alcóxidos de titanio cumplen la regla general indicada en las ecuaciones (1) y (2), tal que (Vorkapic D. *et al.* 1998):



Los grupos alcoxi utilizados más frecuentemente en la síntesis del TiO₂ contienen desde 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) átomos de carbono y su reactividad durante la hidrólisis decrece si se incrementa la longitud de la cadena. Aún así, la hidrólisis en la presencia de exceso de agua es rápida y exotérmica, y se completa en pocos segundos (Pierre A. C. 2002). Para moderar esta alta reactividad, los alcóxidos son usualmente diluidos en alcohol, previo a mezclados con el agua o se adicionan acomplejantes al sistema.

Una particularidad del titanio es que tres de sus precursores: el etóxido, $Ti(OC_2H_5)_4$, el isopropóxido, $Ti(OC_3H_7)_4$, y el butóxido, $Ti(OC_4H_9)_4$, forman complejos tipo peróxido que en solución generan un color naranja profundo. El $Ti(O_2)(OH)_{acu}(OC_2H_5)$ es un ejemplo

de estos complejos pero el mecanismo que conduce a su formación aún no está muy bien entendido (Pierre A. C. 2002).

Por otro lado, el catión Ti^{4+} experimenta en soluciones acuosas hidrólisis a bajos valores de pH, formando complejos hidroxilo tales como $Ti(OH)_2^{2+}$ y $Ti(OH)_3^+$ (Otterstedt J. *et al.* 1998), complejos que existen a pH < 3. Además, la solubilidad del $Ti(OH)_4$ es muy baja por encima de pH 2 y no se han encontrado policondensationes del Ti^{4+} debido, posiblemente, a que es muy difícil identificar tales especies en soluciones fuertemente ácidas.

A pesar de lo mencionado, una revisión de la literatura sobre el método sol-gel indica que la química del proceso real nunca es tan simple como se ha indicado hasta el momento. Es muy frecuente el uso de aditivos con el objetivo de mejorar el proceso y obtener mejores materiales. Algunos de los aditivos, como el ácido acético y la acetilacetona, reaccionan químicamente a nivel molecular con los alcóxidos, dando origen a nuevos precursores moleculares (Doeuff S. *et al.* 1987, Rodríguez J. E. *et al.* 2004), y es por esto que los procesos de hidrólisis y condensación generales se modifican. La reacción química de los alcóxidos en general (Bradley D. C. *et al.* 1978), y con los aditivos mencionados en particular, ha sido ampliamente estudiada pero se requiere más información sobre el efecto de estos aditivos en el proceso sol-gel (Doeuff S. *et al.* 1987, Sánchez A. *et al.* 1988).

En este trabajo se estudió el efecto sobre las reacciones de hidrólisis y condensación del tetrabutóxido de titanio por la incorporación de acetilacetona a la solución. Para ello se midió la variación de la viscosidad del sistema con el tiempo y se utilizaron las espectroscopias infrarroja y UV-visible para conocer la evolución de la suspensión coloidal durante su envejecimiento.

Procedimiento experimental

1. Obtención de soles estables de Titanio

Soles estables de TiO₂ se obtuvieron a través de las reacciones de hidrólisis y policondensación del Tetrabutóxido de Titanio (TBT), $Ti(OBu)_4$ —Aldrich, mezclándolo con Alcohol Etilico (Mallinckrodt), Acetilacetona-AcacH (J. T. Baker), y agua; el AcacH se adicionó al sistema para controlar la velocidad de hidrólisis del TBT. Para conformar el sol, inicialmente se mezcló el etanol con la AcacH, en continua agitación, durante 20 minutos, para garantizar la homogeneidad del sistema. A la mezcla se le adicionó el TBT de forma rápida para evitar que el precursor de titanio se hidrolizara al entrar en contacto con el medio ambiente.

Posteriormente, la solución obtenida se mantuvo en agitación continua, durante 40 minutos, al terminó de los cuales se adicionó el agua, manteniéndose el sistema en agitación continua, durante 120 minutos adicionales; esta fue la metodología que se utilizó para conformar el sol de titanio que se analizó.

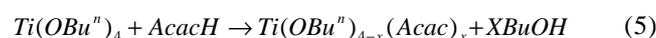
En la tabla 1 se indican las concentraciones molares de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de titanio, considerando diferentes relaciones Ti/Acac en 50 mL de solución.

2. Caracterización

Para estudiar la evolución de los soles conformados se utilizó espectroscopia infrarroja (FTIR). Para ello se determinaron los grupos funcionales presentes en el sistema y como ellos evolucionaban con el tiempo durante el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación; para este estudio se empleó un Espectrómetro Thermo electrón corporation – IR 200. La muestra de sol se mezcló con KBr, marca Fishew Scientifics grado espectroscópico, para conformar la pastilla que se colocó en el equipo. De forma similar se procedió con cada una de las muestras para realizar el seguimiento de los sistemas de interés, con diferente relación molar Ti/AcacH y que presentaban diferentes tonalidades de amarillo. Esta última característica fue la que motivó el uso de la espectroscopia UV-visible (equipo UV-visible Intralab DMS100) para hacerle seguimiento al sistema. En diferentes instantes del proceso se tomaron muestras del sol, que se depositaron en el interior de una celda de cuarzo, la cual se colocó en el portamuestra del equipo para obtener su espectro correspondiente. Otro parámetro que se analizó fue la viscosidad de cada uno de los soles y su variación con el tiempo. Para ello se usó un viscosímetro capilar, Cannon – Frenske, calibrado bajo la norma ASTM D 445. Estas técnicas de caracterización permitieron conocer el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación en los sistemas de interés y su posterior gelificación.

Resultados y discusión

La adición del AcacH al sistema TBT- alcohol -H₂O permitió reducir la velocidad de hidrólisis del alcóxido de titanio y evitó la formación de un precipitado en la solución. La reacción que ocurre entre el TBT y la AcacH se puede expresar de la siguiente manera (Rodríguez – Páez J. E. *et al.* 2004):



favoreciéndose la formación de un nuevo complejo de titanio más estable.

Los sistemas con relaciones [Ti/Acac] de $1/1$ y $2/1$ no presentaron precipitación, mientras que en el sistema con $r_c = 1/2$ un precipitado apareció a los cuatro días de su preparación indicando que, aunque el AcacH redujo la velocidad de hidrólisis del TBT, la cantidad que se adicionó de este acomplejante alteró las reacciones que ocurrieron al interior del sistema. En general, la hidrólisis y la condensación de los alcóxidos de titanio son controladas, principalmente, por dos parámetros: la concentración de los reactivos de partida y la razón de hidrólisis ($r_w = [H_2O]/[Ti]$) (Pierre A. C. 2002). Estos dos factores no solo modifican las velocidades de las reacciones sino que también cambian el grado de hidrólisis de los complejos que se forman en el sistema. Por otro lado, dependiendo de la relación molar [Ti/Acac], se observaron cambios de coloración en el sistema desde una suave tonalidad amarilla, para una alta concentración de titanio frente al AcacH, a un amarillo intenso para sistemas con baja concentración de titanio; la coloración que adquieren las suspensiones coloidales se puede deber a la transferencia de carga del ligando Acac al ión Ti⁴⁺ (Livage J. 1986). Además, se pudo apreciar en los diferentes sistemas un cambio de coloración durante el envejecimiento, observándose una intensificación en la tonalidad amarilla. Estas observaciones motivaron el uso de la espectroscopia UV-visible para conocer las posibles transiciones electrónicas que ocurrirían en el sistema.

Tabla 1. Concentraciones molares, para una solución de 50 ml, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/AcacH estudiadas.

rc = Ti/Acac	TBT (M)	ACAC (M)	Agua (M)	Etanol (M)
0.5	0.013	0.025	0.019(0.84ml)	15.771(45.92ml)
1.0	0.013	0.013	0.019(0.84ml)	10.896(31.72ml)
2.0	0.013	0.006	0.019(0.84ml)	12.559(36.56ml)

La figura 1 muestra las curvas de absorbancia óptica en función de longitud de onda que presenta cada sol de titanio en la región del UV-visible. Cabe aclarar que la escala en las figuras 1(a), 1(b) y 1(c) se ha reducido considerando los máximos que ocurren en las curvas. En los espectros se aprecia un incremento de la absorbancia del sistema al aumentar su viscosidad y la concentración de AcacH, comportamiento que se puede justificar considerando que en el interior del sol se está conformando una estructura más definida al aumentar la viscosidad, esto debido a que aumentan los enlaces Ti-O-Ti por el desarrollo de las reacciones de policondensación; otros aspectos

que pueden justificar el incremento de la absorbancia son la presencia de nuevos complejos producto de las reacciones de hidrólisis y condensación y porque se favorece la transferencia de carga entre el AcacH y el Ti^{4+} . Además, para cada viscosidad, la curva de absorbancia presenta una banda de máxima intensidad, a determinada longitud de onda, y que es diferente para cada relación Ti/Acac; para la relación $2/1$ (Figura 1(a)), donde las curvas son bastante diferentes, la longitud a la que se presenta el máximo absoluto está en el intervalo entre 390 y 405 nm. Para las otras relaciones Ti/Acac, el máximo absoluto se presenta a ~ 420 nm, relación $1/1$, y a ~ 390 nm, relación $1/2$.

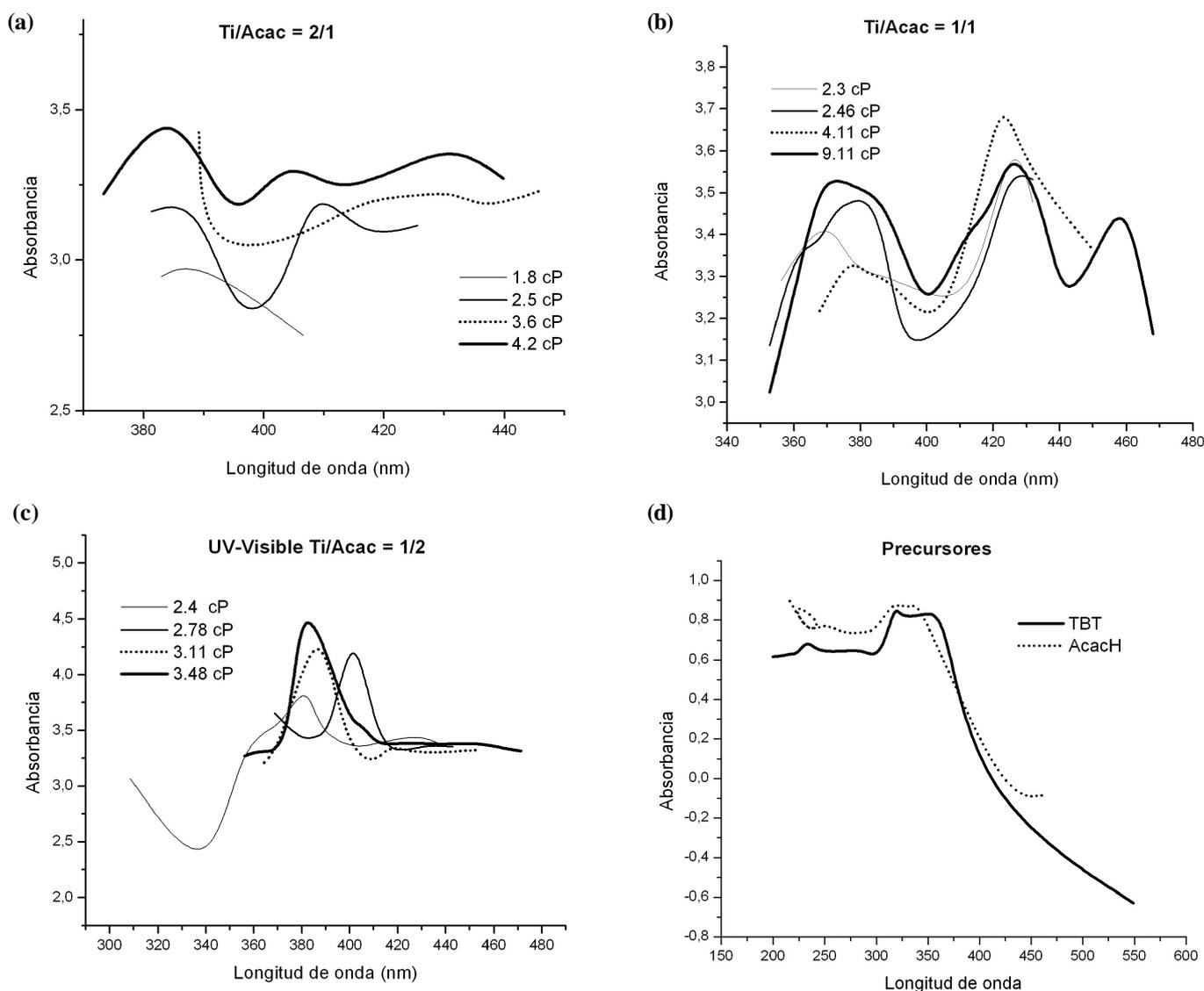


Figura 1. Curvas de Absorbancia en función de la longitud de onda para soluciones con relaciones Ti/Acac diferentes y distintos valores de viscosidad.

Por otro lado, los espectros UV-visible del TBT y la AcacH (figura 1(d)) presentan máximos absolutos de absorbancia a 318nm y 215 nm, respectivamente. En ninguna de las curvas de las figuras 1(a) a 1(c) aparece un máximo a estos valores, es más, los máximos se presentan, principalmente, en la región entre 370 y 460nm. Esto indica que tanto el TBT como la AcacH han reaccionado generando nuevos complejos, algunos de los cuales son los responsables de las transiciones electrónicas que se reflejan en las curvas de la figura 1. Además, los cambios en los espectros de absorción deben estar muy relacionados con la estructura local que se va formando en el sol ya que las posiciones de las bandas de absorción son muy sensibles al ambiente coordinativo de los átomos y a la naturaleza del enlace (West A. R. 1984).

En la figura 2 se muestran las variaciones de viscosidad de los soles estudiados en función del tiempo, para las diferentes relaciones de Ti/AcacH analizadas. Estas curvas presentan tres regiones: en la primera, la viscosidad presenta un valor prácticamente constante y ocurre durante las 120 horas iniciales de conformación de los soles. Este comportamiento es el resultado de las reacciones de intercambio de ligandos, Ec. 1, y de las primeras reacciones de hidrólisis que ocurren dentro de cada sol, donde hay que considerar el efecto del acomplejante. La segunda zona, comprendida entre las 120 y 475 horas, presenta un pequeño incremento en la variación de la viscosidad dando origen a una pequeña pendiente en la curva. Esta variación puede asociarse en parte a la volatilización del alcohol y al incremento del desa-

rollo de las reacciones de hidrólisis necesarias para que las reacciones de policondensación ocurran en el sistema. La tercera región corresponde al inicio de la gelificación del sol y se da de manera suave para la relación $Ti/Acac = 1/1$ y abrupta para las relaciones molares $1/2$ y $2/1$.

En la figura 3 se muestran los espectros IR correspondientes a las diferentes concentraciones de Ti/Acac tomados el primer día de la conformación del sol. No hay indicio de Acac libre en el sistema ya que no aparece su banda típica a 1620 cm^{-1} . Las bandas a 2970 , 2930 y 2870 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de los grupos alifáticos CH_2 y CH_3 del precursor de titanio, presentándose una mejor definición de estas bandas en la muestra con mayor concentración de titanio lo que indica que hace falta acetilacetona para el acomplejar a este catión.

Las bandas a 1034 cm^{-1} y 1134 cm^{-1} pueden ser asignadas, respectivamente, a ligandos terminales (OBu^{η}) y tipo puente (Livage J. 1986); estas bandas presentan una variación relativa de la intensidad cuando el sistema tiene más titanio, haciéndose más pequeña la banda a 1034 cm^{-1} y aumentando la ubicada a 1134 cm^{-1} al incrementarse el valor de r_c . Adicionalmente, la banda de 1134 cm^{-1} , inicialmente asociada al enlace Ti-O-C, también da información sobre el avance de la reacción de hidrólisis del TBT (Téllez L. *et al.* 2004); la banda a 1134 cm^{-1} está más definida en el espectro correspondiente a la muestra $rc = 1/2$ indicando mayor avance de la reacción de hidrólisis del TBT en ella.

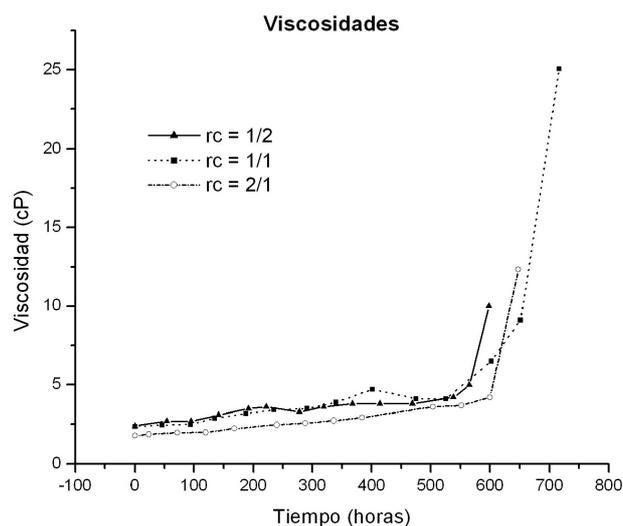


Figura 2. Curvas de viscosidad en función del tiempo de los soles estudiados y que contenían diferentes relaciones Ti/AcacH.

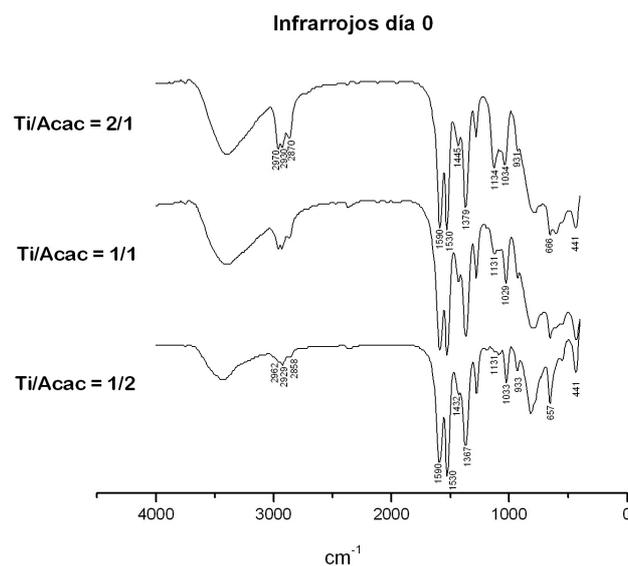


Figura 3. Espectro FTIR de soles frescos que contiene diferente relación Ti/AcacH.

Las bandas a 1590 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} se pueden asignar a grupos del Acac enlazados al titanio, concretamente a los modos $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-C})$; al $\nu(\text{Ti-O}(\text{AcacH}))$ se le puede asociar la banda a 441 cm^{-1} (Klein L. C. 1988). Otras bandas relevantes que se pueden asociar al complejo titanio-Acac, que se forma en el sistema según la ecuación (5), son las siguientes: la banda a $\sim 1445\text{ cm}^{-1}$ corresponde al modo vibracional combinado (CH) y (C-C); la banda a 1379 cm^{-1} al $\delta_s(\text{CH}_3)$; la ubicada a $\sim 933\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los mo-

dos $\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$ y la banda a 660 cm^{-1} se puede asociar a los modos $\nu(\text{C-CH}_3)$ + la deformación del anillo + $\nu(\text{Ti-O})$ (Rodríguez J. E. *et al.* 2004), esta última banda aumenta en intensidad al aumentar la concentración de acetilacetona.

Para conocer lo que ocurre en los soles de titanio durante su envejecimiento, por varios minutos (máximo 2 horas), se tomaron muestras a diferentes instantes y se realizó un estudio con espectroscopía IR; en la figura 4 se muestran los resultados para soles con diferente relación

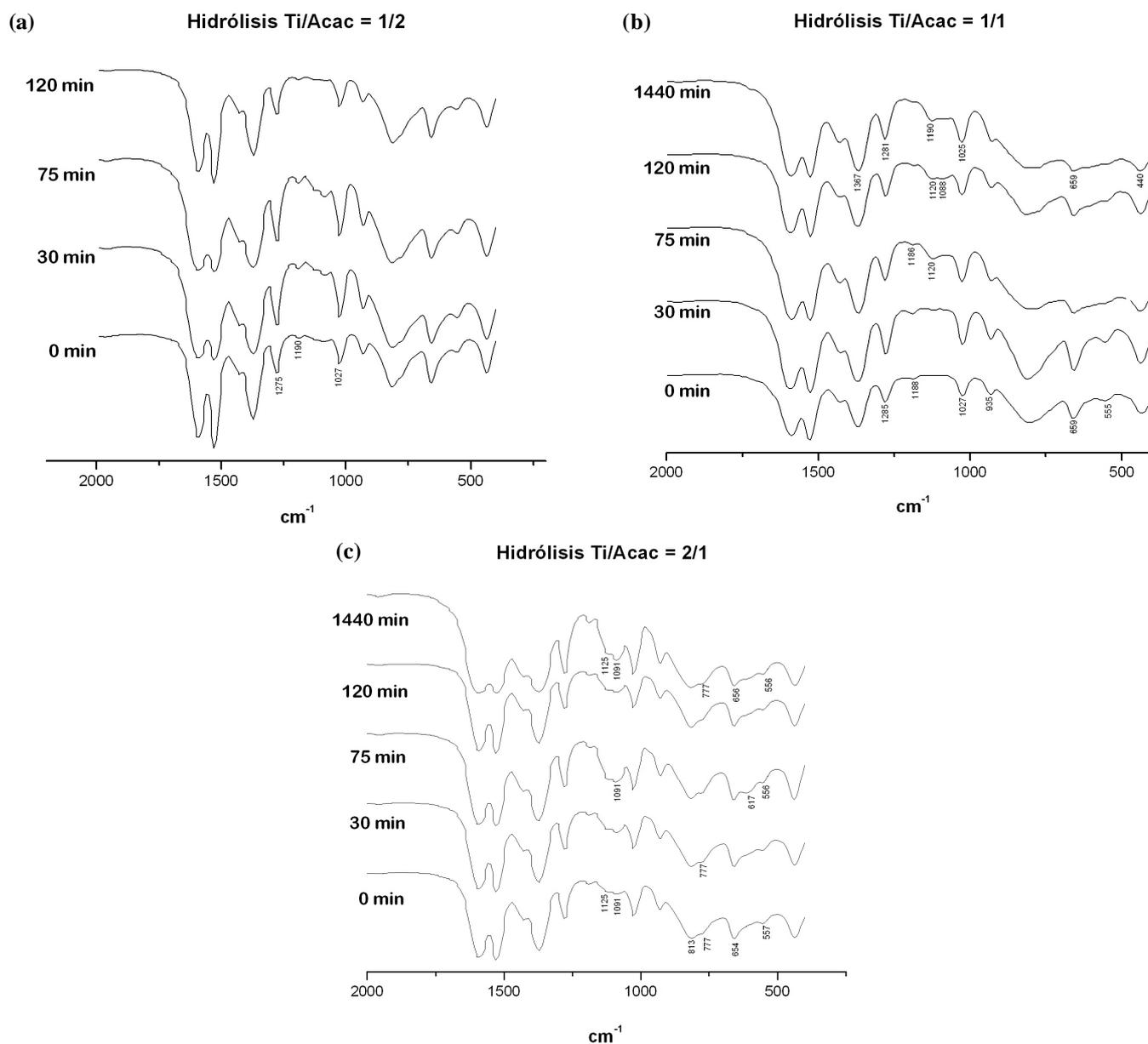


Figura 4. Espectros FTIR de muestras de soles estables con relaciones Ti/Acac de $\frac{1}{2}$ (a), $\frac{1}{1}$ (b) y $\frac{2}{1}$ (c), para diferentes tiempos del proceso.

Ti/Acac, mostrando solo el rango entre 2000 y 400 cm^{-1} que es la región donde se ubican las bandas de mayor interés para el estudio de los soles estables.

No se observan grandes variaciones en los espectros de la figura 4, lo que indica que el sistema es bastante estable. Las bandas a 3500 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$, y 930 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$, corresponden al butanol libre que se va formando por el desarrollo de las reacciones químicas, intercambio de ligandos e hidrólisis, al interior de las soluciones. La hidrólisis del nuevo complejo de titanio es muy lenta porque los grupos acomplejantes se enlazan fuertemente al titanio y por lo tanto es difícil su remoción (Rodríguez J. E. *et al.* 2004); los ligandos acomplejantes se comportan como grupos funcionales terminales (Livage J. 1994).

Por otro lado, no se observó formación de precipitados y la solución permaneció transparente. La lenta evaporación del solvente llevó a que la viscosidad del sistema se incrementara un poco pero continuó transparente durante todo el tiempo de estudio. El doblete asociado a los ligandos Acac, bandas alrededor de 1500 cm^{-1} , es visible durante todo el proceso (figura 4) y se observa una banda de absorción ancha, más en la muestra con relación $r_c = 1/1$, a bajos números de onda del espectro. Esta banda debe corresponder a la envolvente del espectro fonónico debido a los enlaces Ti-O-Ti en una red de óxido de Titanio (Livage J. 1986).

En la figura 5 se indican los espectros FTIR obtenidos para soles con relación Ti/AcacH = 1/1, considerando su envejecimiento por varios días. El sistema fue transparente durante todo el tiempo de estudio y no se formó ningún precipitado. Esto indica que los ligandos Acac no se pueden remover completamente. Como lo expresan otros autores (Sánchez C. *et al.* 1988, Livage J. 1994), es posible obtener geles de este sistema en presencia de agua tal que el diámetro hidrodinámico de las partículas coloidales que se forman se incrementa de 2 a 40 nm durante la hidrólisis de la suspensión, tamaño de partícula mucho menor que las que se obtienen al no adicionar AcacH al sistema. Esto indica que el ligando Acac previene la condensación lo que permitiría controlar muy bien esta reacción a través del acomplejamiento y la hidrólisis lenta de las especies químicas (Rodríguez J. E. *et al.* 2004, Livage J. 1994), favoreciendo la estabilidad de los soles conformados por varios días condición necesaria para el uso tecnológico de los mismos. A pesar de este control, es evidente en el espectro de la muestra obtenida a los 25 días de envejecimiento que las intensidades relativas de las bandas a 3438 cm^{-1} , que corresponde a los grupos OH, y 653 – 439 cm^{-1} , relacionados con los enlaces Ti - O - Ti, son mayores que para los otros espectros (figura 5), indicando el avance de

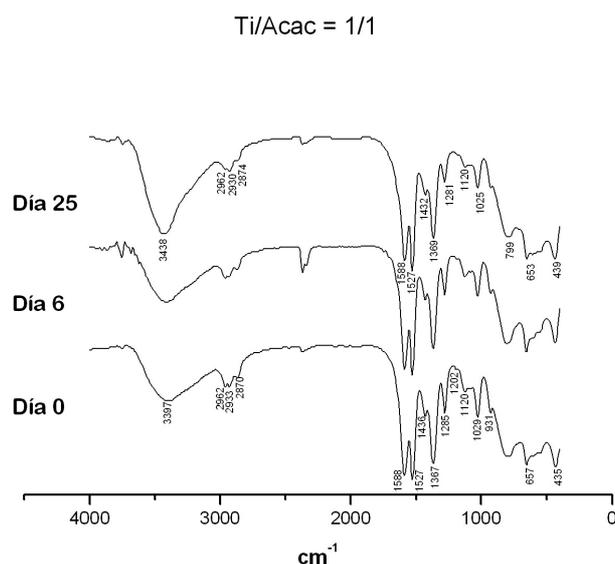


Figura 5. Espectros FTIR correspondientes a muestras del sol con $r_c = \text{Ti/Acac} = 1/1$ obtenidas a diferentes días de envejecimiento.

las reacciones de olación y oxolación de una manera lenta, debido a la presencia del acomplejante.

Conclusiones

Este trabajo permitió obtener soles estables de titanio. La metodología desarrollada brindó la posibilidad de controlar la velocidad de hidrólisis y condensación del tetrabutoóxido de titanio, en una solución de alcohol y agua, utilizando para ello como acomplejante la Acetilacetona. Esta condición de estabilidad se verificó utilizando espectroscopía infrarroja y la variación de la viscosidad del sistema con el tiempo.

La reacción entre el TBT y la acacH favoreció la conformación de complejos del tipo $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_{4-x}(\text{Acac})_x$ cuya velocidad de hidrólisis fue mucho menor que la del $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ puro. De los resultados del trabajo se concluye que la cantidad de Acac que se adicione a la solución, la cual contiene el TBT, altera las reacciones que ocurren en el interior del sistema modificando tanto las velocidades de las mismas como el grado de hidrólisis de los complejos que en él existen.

El estudio con espectroscopía UV-visible permitió ver que, dependiendo de la razón Ti/Acac, el sistema se estructura internamente de manera diferente, condición que se refleja en la posición de las bandas de absorción en los

espectros obtenidos para los sistemas estudiados; la posición de las bandas de absorción estarían determinadas por la naturaleza del enlace de los complejos y el ambiente coordinativo de los átomos.

Con base en los resultados de viscosidad y de espectroscopía se puede concluir que la adición del AcacH, a la solución de TBT, afecta las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren al interior del sistema, modificando la estructura del mismo y la naturaleza de los complejos que en él existen. Esto permite que los soles sean estables por más tiempo facilitando su uso a nivel industrial.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto COLCIENCIAS código 1109-06-17621 (ID 1702). Agradecimientos especiales al Dr. Nelson Rojas coordinador del Laboratorio de Biología Celular y Molecular, por permitir el uso del equipo UV-visible, a la Dra. Mayte del Pilar Rada coordinadora de la Unidad de Química Industrial y a la VRI de la Universidad del Cauca por el apoyo logístico y administrativo.

Bibliografía

- Bradley D.C., Mehrotra R. C., Gaur D. P.** 1978, "Metal alkoxides", Academic Press.
- Brinker C. J., Scherer G. W.** 1990, "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel processing". Academic Press, Inc.
- Cernigoy U., Lavrenca Stangar U., Trebse P., Opara Krasovec U., Gross S.** 2006, "Photocatalytically active TiO₂ thin films produced by surfactant-assisted Sol-gel processing", *Thin Solid Films*, **495**, 327-332.
- Doeuff S., Henry M., Sanchez C., Livage J.** 1987 "Hydrolysis of Titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid", *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 2006-2016.
- Hench L. L., Ulrich D. R. (ed)** 1986, "Science of Ceramic Chemical processing", John Wiley & Sons, Inc.
- Jolivet J.** 2000, "Metal oxide Chemistry and Síntesis: from solution to solid state", John Wiley R Sons, Ltd.
- Kato K., Tsuzuki A., Taoda H., Toni Y., Kato T., Bulsugan Y.** 1994, "Crystal Structures of TiO₂ thin coatings prepared from the alkoxide solution via dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid", *J. Mater. Sci.*, **29**, 5911-5915.
- Klein L. C. (ed)** 1988, "Sol-gel technology for thin films, fiber, preforms, electronics and special shapes", Noyes Publications.
- Livage J.** 1986, "Synthesis, structure and applications of TiO₂ gels", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73**, 717-724.
- Livage J.** 1994, "Molecular design of transition metal alkoxide precursors", in: *Chemical Processing of Ceramics*, Editor B. I. Lee and E. J.A. Pope, Marcel Dekker, Inc., 3-22.
- Otterstedt J., Brandereth D. A.** 1998, "Small particles technology", Plenum press, New York.
- Pierre A. C.** 2002, "Introduction to sol-gel processing", Kluwer Academic Publishers.
- Rodríguez Páez J. E., Mafla A., Andrade G., Durán A.** 2004, "Modificación química del precursor de Titánico para obtener soles estables de Sílice-Titania: uso de acetilacetona", *Bol. Soc. Esp. Ceram. y vidrio*, **43** (1) 53-55.
- Sánchez C., Babommeau F., Doeuff S., Leautic A.** 1988, "Chemical modifications of titanium alkoxide precursors", in *Ultrastructure processing of ceramic glasses and composites*, Sand Diego, 77-87.
- Sánchez C., Livage J., Henry M., Babommeau F.** 1988, "Chemical modification of alkoxides precursors", *J. Non-Crys. Solids* **100**, 65-76.
- Vorkapic D., Matsoukas T.** 1998, "Effect of temperature and alcohol in the preparation of titania Nanoparticles from alkoxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (11), 2815-2820.
- Téllez L., Rubio F., Peña-Alonso R., Rubio J.** 2004, "Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de TBT (tetrabutiltitanio)", *Bol. Soc. Esp. Ceram. y vidrio*, **43** (5), 883-890.
- West A. R.** 1984, "Solid State Chemistry and its applications", John Wiley & Sons Ltd.

Recibido: enero 30 de 2007

Aceptado para su publicación: diciembre 17 de 2007