

INCREMENTO DE LA SENSIBILIDAD ESPECTRAL DEL TiO_2 MEDIANTE MODIFICACIÓN QUÍMICA CON Fe^{3+} Y Al^{3+} .

Increase of the spectral sensitivity of TiO_2 by means of chemical modification with Fe^{3+} and Al^{3+}

RESUMEN

Se presenta un nuevo método para la modificación química del TiO_2 mediante el dopaje con metales de Fe^{3+} y Al^{3+} , buscando incrementar su sensibilidad espectral hacia la luz visible para ser incorporados sobre telas de poliéster, empleando dichos sistemas en eliminación fotocatalítica de contaminantes gaseosos. Además, se realizaron dopajes con el método de Ping Yang para comparación.

Los sistemas se caracterizaron por DRX, FTIR-ATR, SEM y composición química (AA, EDX). Los resultados confirman la incorporación del metal, siendo el dopaje al 10% (masa) el de mejores características y mejor actividad fotocatalítica respecto al sólido no dopado.

PALABRAS CLAVES: Dopaje, Fe^{3+} y Al^{3+} , Luz visible, Poliéster, Sol-gel, TiO_2 .

ABSTRACT

A new method for the chemical modification of TiO_2 by doping with metals Fe^{3+} and Al^{3+} , looking for increasing its spectral sensitivity towards the visible light and to be incorporated on polyester fabrics, was developed. These systems were evaluated in photocatalytic elimination of gaseous pollutants. In addition, doping with the method of Ping Yang for comparison was carried out.

The systems were characterized by DRX, FTIR-ATR, SEM and chemical composition (AA, EDX). The results confirm the incorporation of the metals, being the doping to 10% (weight) the one of better characteristics and better photocatalytic activity with respect to the non-doped solid.

KEYWORDS: Doped, Fe^{3+} and Al^{3+} , visible Light, Polyester, Sol-gel, TiO_2 .

MARIA ISABEL MEJÍA

Ingeniera Química.
Estudiante Doctorado en Ingeniería
Universidad de Antioquia
mismeco@udea.edu.co

JUAN MIGUEL MARÍN

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor Asistente
Universidad de Antioquia
jmmarin@udea.edu.co

OLGA MARCELA CASTRO

Ingeniera Química.
Universidad de Antioquia
olmarga1@yahoo.es

EDISSON JURADO

Ingeniero Químico.
Universidad de Antioquia
edijuree@yahoo.es

LUIS ALBERTO RIOS

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor Asociado
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesora Asociada
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de Titanio, TiO_2 , es actualmente uno de los semiconductores más investigado y utilizado en una amplia gama de procesos, incluyendo conversión y almacenamiento de energía solar, síntesis orgánica, desinfección y mineralización de compuestos orgánicos. En fotocatalisis es el semiconductor mas usado, ya que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a la corrosión fotoquímica y química, posee un gap de energía de 3.2e.v., es abundante y barato [1-3].

La fotocatalisis heterogénea (FH) empleando TiO_2 como sólido semiconductor, es una tecnología relativamente

reciente y es considerada como un método efectivo en la eliminación de contaminantes presentes en la atmósfera [1,2,4] y en la preparación de materiales autolimpiables, desodorizantes y antibacteriales [5,6]. Esta tecnología se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por el semiconductor, el cual es soportado ó fijado a algún material por métodos de soporte. En la región interfacial sólido-fluido (líquido o gas), tienen lugar las reacciones de destrucción de contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [1,2,5,6].

Una desventaja del uso del TiO_2 como fotocatalizador es que absorbe solo luz UV de ≤ 387 nm y hay una fracción

significativa de la radiación solar que no es usada en reacciones de fotocatalisis con TiO_2 . Una forma de extender su rango de foto-absorción es el dopaje del TiO_2 con iones metálicos. La introducción de dopantes ayuda a reducir el gap de energía, incrementando su sensibilidad espectral hacia la luz visible, lo que permite la utilización de la radiación visible además de la ultravioleta y esto conlleva a una disminución en los costos derivados por el uso de lámparas de radiación UV [7-9].

En este trabajo se implementó un nuevo método de dopaje del TiO_2 empleando los metales de transición Fe^{3+} y Al^{3+} , con el objetivo de obtener materiales que presenten un aumento de fotoactividad en el rango de la luz visible, para su uso en la degradación de contaminantes por FH. La selección de dichos dopantes se hizo considerando que sus radios iónicos son cercanos a los del Ti^{4+} y con relativa facilidad podrían incorporarse a la estructura cristalina del TiO_2 y teniendo en cuenta además resultados obtenidos en estudios similares [9-11]. Asimismo, se realizaron dopajes empleando el método de Pin Yang con fines comparativos [9].

Los óxidos dopados obtenidos fueron soportados por el método sol-gel sobre telas de poliéster 100% y evaluados en la fotodegradación de metanol bajo radiación UV y luz visible.

Los sólidos dopados se caracterizaron por Difractometría de Rayos X, DRX, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier – Reflectancia Total Atenuada, FTIR-ATR, Microscopía Electrónica de Barrido, SEM y Análisis Químico por Absorción Atómica, AA y Energías Dispersivas de Rayos X, EDS.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del TiO_2 dopado

2.1.1 Nuevo método de dopaje

En este método se parte del mezclado inicial de 11.54 mL de isopropanol y la cantidad determinada del metal de transición según el porcentaje de dopaje, luego se agregan con intervalos de 30 min pequeñas cantidades de tetraisopropilo ortotitanato (TiOT) y agua, hasta completar las 2h; las cantidad total adicionada de TiOT fue de 8.84 mL y de agua 0.54 mL. Las síntesis se realizan con agitación permanente y ajustando regularmente el pH a 1.5 con HCl ; en el caso de las muestras con aluminio el tiempo de mezclado fue menor debido a la gelación de las muestras. Posteriormente, las muestras son llevadas en reactores de presión autógena a la mufla a una temperatura de 200 °C por periodo de 2h y luego son lavadas con isopropanol y filtradas al vacío.

Para el dopaje del TiO_2 con Fe^{3+} se usó como precursor el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y para el dopaje del TiO_2 con Al^{3+} se utilizó el precursor $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; En ambos casos se realizaron experimentos variando la concentración del dopante a

3%, 5% y 10% en peso. La cantidad de muestra obtenida en cada síntesis es en promedio de 30 g.

2.1.2 Método Pin Yang [9]

En este método se realizaron dos mezclas: una de 1 mL de TiOT más 20 mL de isopropanol, y la otra 50ml de agua destilada más la cantidad apropiada del precursor del metal de transición ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) según el porcentaje de dopaje; luego se realizó la adición de la primera mezcla gota a gota a la segunda mezcla, ajustando el pH a 1.5 con HCl . Posteriormente, las muestras son secadas en estufa a 60 °C por 6h y filtradas al vacío. Los experimentos se realizaron variando la concentración del metal dopante en 3%, 5%, y 10% en peso. En las síntesis la cantidad de muestra obtenida fue mínima alcanzándose un máximo de 0.001g de muestra. Debido a estos resultados, se realizaron síntesis adicionales empleando tratamiento térmico en reactores de presión autógena a 200 °C y síntesis donde se incluyó un tiempo de digestión de 20 y 70 horas; sin embargo la cantidad de muestra no aumentó.

2.2. Método de soporte del TiO_2 dopado a la fibra

Para el soporte se empleó el método sol-gel, donde se utilizan como precursores tetraetil ortosilicato (TEOS), agua destilada, isopropanol (ISO), y HCl 3M. Al mezclarlos, se inicia la hidrólisis del TEOS induciendo la sustitución de grupos OR por grupos silanol Si-OH, estas especies químicas pueden reaccionar entre ellas formando enlaces siloxano Si-O-Si, que permiten la creación de redes tridimensionales conteniendo en sus poros ISO y etanol formado [12]. El proceso dura 24 horas, posteriormente se adiciona el TiO_2 dopado el cual se introduce en los poros de la red, y se realiza la inmersión de las telas de poliéster 100% dejándolas en agitación por un tiempo de 24 horas, para que ocurra la difusión. El área de las telas soportadas es de 9 cm².

Las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ e ISO/TEOS utilizadas para las impregnaciones fueron de 2 y 2.5 respectivamente. Las muestras ya impregnadas fueron lavadas y secadas en estufa a 100°C durante 1 hora.

2.3 Caracterización

Los sólidos dopados fueron caracterizados por DRX empleando un difractómetro Rigaku miniflex, radiación $\text{Cu K}\alpha$ a 2 θ de 0 a 60°.

Para el análisis FTIR-ATR se utilizó un espectrómetro IRPrestige-21/FTIR-8400S con dispositivo de reflectancia total atenuada. El espectro fue tomado en el rango de 4000-500 cm⁻¹.

Para la caracterización de las muestras por SEM y EDS se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5910LV, con detector de electrones secundarios y retroproyectados. La superficie cubierta con TiO_2 fue

evaluada usando análisis de imagen. Para el análisis químico de la fibra se utilizó un detector de rayos X tipo EDS (análisis por dispersión de energía).

El análisis de AA se realizó empleando un equipo Thermo Electron Corporation, S series AA Spectrometer.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de Rayos X

3.1.1 DRX de Muestras Dopadas con Hierro

Los espectros de difracción mostrados en la Figura 1 corresponden a las muestras dopadas con 3% y 5% en peso de Fe^{3+} , en las cuales el hierro se adicionó desde el principio de la síntesis. Se observan los picos característicos del TiO_2 en su fase anatasa y no hay evidencia de la presencia de otras especies cristalinas.

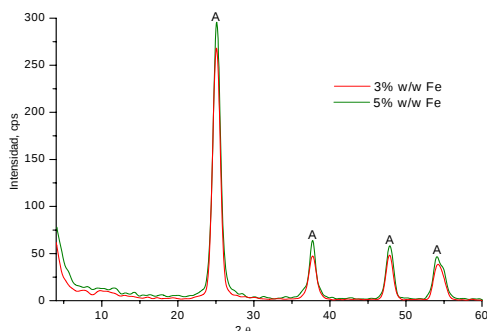


Figura 1. DRX para las muestra dopadas con 3% w/w Fe (línea roja) y 5%w/w Fe (línea verde), siendo A: anatasa.

Para la muestra dopada con 10% de Fe^{3+} (hierro adicionado desde el inicio de la reacción), Figura 2, se observa un ensanchamiento de los picos debido posiblemente a la formación de las fases ilmenita (FeTiO_3) y pseudo brookita (Fe_2TiO_5) donde la mayoría de los iones de hierro están insertados en la estructura cristalina del TiO_2 , ocupando alguno de los sitios de la red del Ti ó localizándose en los intersticios de las partículas [13].

En el caso de la muestra dopada con 10% de Fe^{3+} donde la adición del metal se realizó al final, un ensanchamiento de los picos es observado, Figura 2, indicando que además del TiO_2 en fase anatasa, la ilmenita y la pseudo brookita, se presenta una mezcla de óxidos de hierro poco cristalinos y trazas de TiO_2 en fase rutilo [11,13].

Para determinar la causa de dicho ensanchamiento se realizaron adicionalmente síntesis al 10%w/w Fe pero sin realizar el lavado, encontrándose la presencia de los picos característicos del TiO_2 en fase anatasa, Fe_2TiO_5 , FeTiO_3 y una incipiente formación de TiO_2 fase rutilo, Figura 2. Lo anterior indica que la adición del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al final de la síntesis, conlleva a que dicho reactivo no reaccione completamente con los otros precursores; por el contrario, al ser sometida la muestra al proceso de lavado

con isopropanol, los grupos OH provenientes del alcohol reaccionan con este reactivo formando óxidos de hierro. Así mismo, como la formación de estos compuestos se da después de la síntesis, dichos productos no alcanzan a tener una mejor cristalinidad que lograría obtenerse si la formación de los mismos se diera desde el principio de la síntesis.

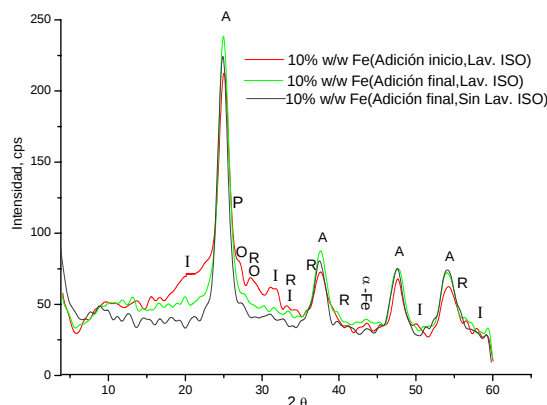


Figura 2. DRX para las muestras dopadas con Fe al 10%w/w, con adición del Fe al inicio y lavado con ISO (rojo), adición del Fe al final y lavado ISO (verde) y adición del Fe al final sin lavado (gris). A: anatasa, R: rutilo, P: Pseudobrookita, I: ilmenita, O: óxidos de hierro y α -Fe.

En la Figura 3 se presenta el difractograma de Rayos X para la muestra dopada con hierro por el método de Pin Yang., donde se observa los picos correspondientes a la fase anatasa del TiO_2 , los cuales presentan un ensanchamiento asociado a la presencia de FeTiO_3 , Fe_2TiO_5 , óxidos de hierro y trazas de TiO_2 en fase rutilo.

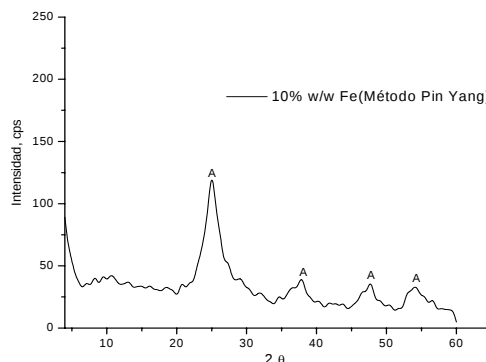


Figura 3. DRX para la muestra dopada al 10%w/w Fe, por el método Pin Yang et al., A: anatasa.

3.1.2 DRX de muestras dopadas con aluminio

En las muestras dopadas al 3% y 5%w/w de Aluminio, se tiene la presencia de picos estrechos correspondientes a TiO_2 en fase anatasa muy cristalino; en estas muestras no se evidencia la formación de compuestos con aluminio, Figura 4.

Para la muestra dopada al 10%w/w Al, el DRX mostrado en la Figura 5, muestra los picos característicos del TiO_2 en fase anatasa, los cuales presentan un ensanchamiento

debidos a la superposición de los picos del TiO_2 con los picos correspondientes a trazas de compuestos de aluminio tales como la boehmita $\text{AlO}(\text{OH})$, titanato de aluminio Al_2TiO_5 y alúmina Al_2O_3 . [14,15]. No hay presencia de AlCl_3 y gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$. [15]

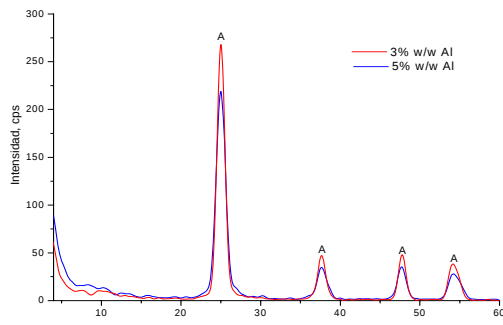


Figura 4. DRX para las muestra dopadas con 3% y 5%w/w Al, siendo A: anatasa.

3.2 Infrarrojo por transformada de Fourier – reflectancia total atenuada

3.2.1 FTIR-ATR muestras dopadas con hierro

En los espectros FTIR-ATR, figura 6, para las muestras con los diferentes porcentajes de dopaje, se tiene la presencia de la banda en 634 cm^{-1} característica del TiO_2 , $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ banda debida a tensión (C-O), $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ asociada a cadena carbonada proveniente del reactivo TiOT y la banda en $4000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ relacionada con una hidroxilación en la superficie del TiO_2 . Mediante esta técnica no se detectan bandas que indiquen la presencia del hierro en las muestras, como si se pudo observar en los DRX para la muestra dopada al 10%; esto puede deberse a que la cantidad de hierro es muy pequeña ó las bandas de algunos compuestos de hierro se superpone con las bandas del TiO_2 (como es el Fe-O).

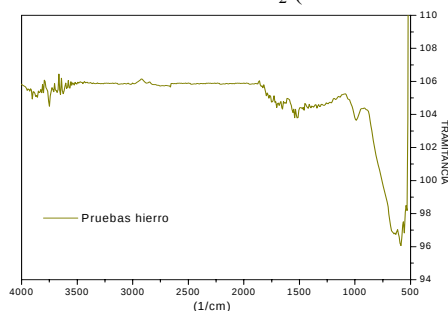


Figura 6. Espectro FTIR-ATR modelo para las muestras dopadas con hierro.

3.2.2 FTIR-ATR muestras dopadas con aluminio

Los espectros para estas muestras en los tres porcentajes son muy similares, observándose solamente la banda en 634 cm^{-1} correspondiente al TiO_2 , pero al igual que en la muestras dopadas con hierro no pudo determinarse el dopaje del TiO_2 . En la Figura 7 se esquematiza la tendencia que presentan los FTI-ATR para estas muestras.

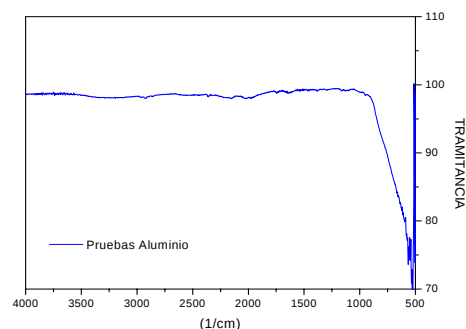
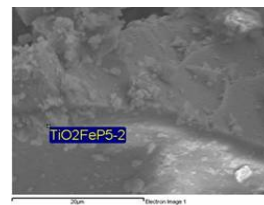


Figura 7. Espectro FTIR-ATR representativo para las muestras dopadas con Aluminio.

3.3 Microscopía electrónica de barrido y análisis por dispersión de energía

3.3.1 SEM y EDS muestras dopadas con hierro

En la Figura 8 se observa la imagen de SEM y el análisis químico EDS para la muestra al 10% Fe; del SEM se visualiza una partícula de gran tamaño con cierto grado de uniformidad, que presenta partículas más pequeñas adheridas a su superficie. El análisis EDS determinó que el porcentaje promedio de hierro en la muestra dopada era del 8% en peso. Por otra parte, las muestras al 3% y 5% no mostraron la presencia de hierro, confirmando lo obtenido por DRX e FTIR-ATR.



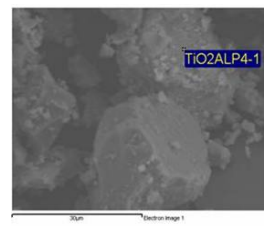
Element	Weight%	Atomic%
CK	2.5	7.20
OK	36.1	57.02
Cl K	1.2	1.20
Ti K	52.3	30.65
Fe K	7.9	4.0
Totals	100.00	

Figura 8. Imagen SEM y resultados promedio de EDS para la muestra $\text{TiO}_2 + \text{Fe}$ 10%w/w.

3.3.2 SEM y EDS muestras dopadas con aluminio

Al igual que en el hierro, los análisis EDS para las muestras al 3% y 5% no presentan aluminio, indicando que no se logra el dopaje. En el caso de la muestra dopada al 10% de Al, el EDS confirma la presencia del aluminio y el porcentaje promedio en la muestra es de 0.27% peso, Figura 9.

En el SEM para la muestra 10% Al, se puede ver la formación de cristales de caras definidas acompañado de otros cristales de menor tamaño.



Element	Weight%	Atomic%
O K	11.62	27.8
Al K	0.27	0.39
Cl K	1.2	1.31
Ti K	86.91	70.5
Totals	100.00	

Figura 9. Imagen SEM y resultados promedio de EDS para la muestra $\text{TiO}_2 + \text{Al}$ 10%w/w.

3.4 Análisis químico por absorción atómica

3.4.1 AA muestras dopadas con hierro

Por esta técnica nuevamente se confirma la no presencia de hierro en las muestras de menor porcentaje, sólo la muestra al 10% Fe, mostró la presencia del hierro. El valor obtenido de hierro en la muestra por AA fue de 4.74% en peso. Se observa claramente una diferencia entre los resultados de EDS y AA, esto se debe a que el análisis EDS es un análisis más superficial y puntual, mientras que la AA considera toda la muestra.

3.4.2 AA muestras dopadas con aluminio

El análisis AA para las muestras dopadas a los menores porcentajes no detecta la presencia de aluminio en las muestras, indicando que el dopaje no se logró a estos porcentajes. En la muestra al 10% Al, se encuentra que el porcentaje de aluminio presente es de 6.21% en peso; la diferencia entre este valor y el obtenido por EDS puede explicarse considerando que el EDS es un análisis más superficial y puntual, mientras que la AA considera toda la muestra; es decir, que la mayor concentración de aluminio queda al interior de las partículas.

4. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

4.1 Verificación del soporte del TiO₂ dopado sobre la fibra de poliéster

Esta verificación se llevó a cabo por FTIR-ATR, Figura 10, encontrándose que tanto para las telas de poliéster 100% impregnadas con TiO₂-10% Fe y las impregnadas con TiO₂ dopado con 10% Al, se tiene la presencia de la banda característica del TiO₂ en 634 cm⁻¹, lo que permite confirmar que en todas las muestras se está logrando el soporte del TiO₂ dopado. Adicionalmente, se observan las bandas características del poliéster.

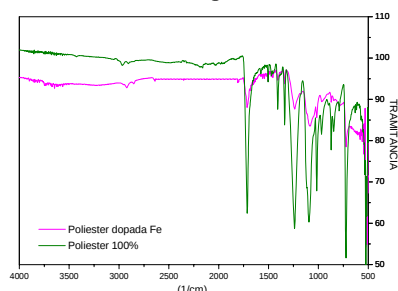


Figura 10: Espectros FTIR-ATR para la tela de poliéster 100% sola (color verde) y tela de poliéster 100% impregnada con TiO₂ dopado con hierro al 10%w/w (color fucsia).

4.2 Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó haciendo pasar una corriente de metanol gaseoso sobre los materiales soportados, en presencia de lámparas de radiación de luz UV (360 nm de λ y 4 W de potencia) y en otros casos en presencia de lámparas de radiación de luz visible.

La actividad fotocatalítica fue determinada por FTIR mediante el seguimiento de la producción de CO₂. La Figura 11 muestra un esquema del sistema de

fotodegradación utilizado. Al sistema se le suministra una corriente de aire que sirve como medio de arrastre del contaminante hacia el fotorreactor y permite diluirlo a las concentraciones necesarias para que se efectúe una buena lectura en el infrarrojo.

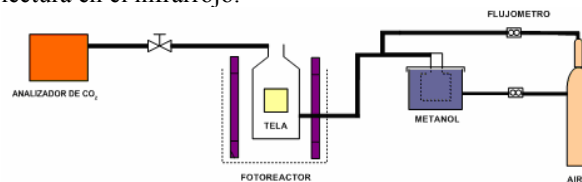


Figura 11. Sistema fotorreaccionante

4.2.1 Actividad fotocatalítica con luz UV sistemas poliéster/TiO₂ (dopado)

En el FTIR, figura 12, aparece las bandas características del metanol en 1100 y 2970-2860cm⁻¹, la banda del OH en 3500cm⁻¹ y en 2300 aparece la banda del CO₂. Esta última nos confirma la degradación del metanol, así al principio de la fotodegradación la banda no se observa; pasados 30 min el infrarrojo empieza a detectar dicha banda, indicando que la fotodegradación está formando una cantidad considerable de CO₂, debido a la eliminación del metanol. A la hora de iniciada la degradación la banda permanece estable, indicando que la degradación alcanzó el punto máximo.

Este comportamiento se observa para ambos sistemas poliéster/Fe-TiO₂ y poliéster/Al-TiO₂, siendo más evidente en el primer caso.

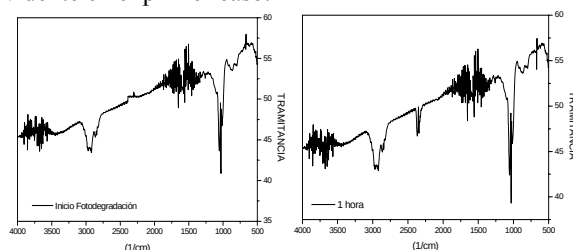


Figura 12 FTIR para la fotodegradación/U.V. con TiO₂ dopado con Fe al inicio (der.) y después de 1 hora de degradación (izq.).

4.2.1 Actividad fotocatalítica con luz visible sistemas poliéster/TiO₂ (dopado)

Nuevamente los FTIR, Figura 13, muestran las bandas del metanol, del OH y CO₂, siendo esta última banda la más importante para evaluar la degradación del metanol en presencia de luz visible tanto para la tela impregnada con Fe-TiO₂ y Al-TiO₂.

Al iniciar el proceso de fotodegradación con luz visible de la tela impregnada con el TiO₂ dopado, la técnica de FTIR no muestra la banda del CO₂; pasados 34 min para el material poliéster/Fe-TiO₂ y 18 min para el sistema poliéster/Al-TiO₂, en el infrarrojo aparece la banda del CO₂, indicando que en presencia de luz visible se está logrando fotodegradar el metanol. Esto permite confirmar que los metales empleados si están dopando el TiO₂ y por consiguiente logran incrementar la sensibilidad espectral del mismo.

Una hora después de iniciada la degradación la banda del CO₂ permanece estable para ambos casos.

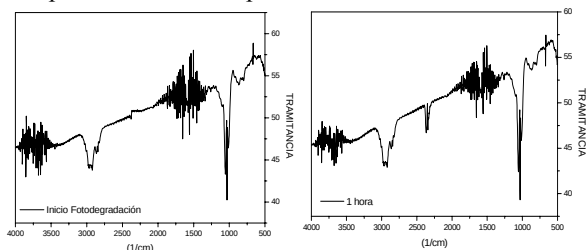


Figura 13 FTIR para la fotodegradación/luz visible con TiO₂ dopado al inicio (der.) y después de 1 hora de degradación (izq.)

5. CONCLUSIONES

El nuevo método implementado permite obtener TiO₂ dopado con metales de transición, lo cual se evidencia por la presencia de las fases ilmenita (FeTiO₃) y pseudo brookita (Fe₂TiO₅) en los materiales dopados con Fe³⁺, y por la obtención de titanato de aluminio (Al₂TiO₅), en los materiales dopados con Al³⁺. Sin embargo, dicho dopaje no se logró para las concentraciones de 3% y 5%w/w del metal.

La presencia de actividad fotocatalítica de los sistemas soportados tela poliéster/TiO₂ dopado, en la eliminación de metanol bajo irradiación con luz visible, permite confirmar que la incorporación de los metales Fe³⁺ y Al³⁺ a la estructura del TiO₂ fue lograda. Esta incorporación modificó las propiedades fisicoquímicas del TiO₂, alterando su band Gap, la cual se puso de manifiesto con el aumento de su sensibilidad espectral en el rango de la luz visible.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los diferentes análisis, se puede concluir que el dopaje al 10%w/w del dopante, presenta las mejores características y mejor actividad fotocatalítica respecto al sólido no dopado.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia por la financiación de este trabajo.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Fujishima, X. Zhang, "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, pp. 750–760, 2006.
- [2] M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Corporación Iberoamericana Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Ed. Argentina, 2001.
- [3] T. Matsumoto, N. Iyi, Y. Kaneko, K. Kitamura, S. Ishihara, Y. Takasu, Y. Murakami, "High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate nanocomposite" *Catalysis Today*, vol. 120, pp. 226–232, 2007.
- [4] Goswami, D. Yogi, "Decontamination of Ventilation Systems Using Photocatalytic Air Cleaning Technology," *J. of Solar Energy Eng.*, vol. 125(3), pp. 359–365, 2003.
- [5] Y. Paz, "Preferential photodegradation – why and how?," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, pp. 774–787, 2006.
- [6] J. C. Colmenares, M. A. Aramendía, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems," *Applied Catalysis A: General*, vol. 306, pp. 120–127, 2006.
- [7] S. W. Lam, K. Chiang, T. M. Lim, R. Amal, K. C. Gary, "Low the effect of platinum and silver deposits in the Photocatalytic oxidation of resorcinol," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 72, pp. 364–373, 2006.
- [8] M. K. Seery, R. George, P. Floris, S. C. Pillai, "Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, doi:10.1016/j.jphotochem.2007.02.010.
- [9] P. Yang, C. Lu, N. Hua, Y. Du, "Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis," *Materials Letters*, vol. 57 (29), pp. 794–801, Apr. 2002.
- [10] W. Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler, S. E. Pratsinis, "Flame sprayed visible light-active Fe-TiO₂ for photomineralisation of oxalic acid," *Catalysis Today*, vol. 120, pp. 203–213, 2007.
- [11] M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, X. Domènech, "Enhanced photocatalytic degradation of maleic acid by Fe(III) adsorption onto the TiO₂ surface," *Catalysis Today*, vol. 101, pp. 245–252, 2005.
- [12] H. Schmidt, M. Mennig, *Wet Coating Technologies for Glass*. Acceso Mayo 2006. <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- [13] C. E. Rodriguez Torres, A. F. Cabrera, M. B. Fernández van Raap, F. H. Sánchez, "Mössbauer study of mechanical alloyed Fe-doped TiO₂ compounds," *Physica B*, vol. 354, pp. 67–70, 2004.
- [14] A. P. Fonseca, J. Baptista, "Efecto de la estequiometría y de la temperatura de cocción en el desarrollo de la fase Al₂TiO₅," *Cerámica y vidrio*, vol. 42, pp. 65–68, 2003.
- [15] L. B. Tanaka, H. J. Izario Filho, W. R. Monteiro, M.A. Zacharias, J. A. J. Rodrigues, G. G. Cortez, "Síntese e caracterização de aluminas para aplicação como suporte de catalisador," INPE ePrint: sid.inpe.br/yolanda/2004.