
PURIFICACIÓN DE GASES POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE

Benigno Sánchez, Ana Isabel Cardona, José Peral y Marta I. Litter

1. INTRODUCCIÓN

La legislación y actuaciones medioambientales ponen cada vez más énfasis en la eliminación de contaminantes orgánicos no deseados en aire. Los compuestos orgánicos volátiles pueden actuar como contaminantes químicos y representar un riesgo ambiental para la salud pública. Estas sustancias pueden ser destruidas químicamente (mineralizadas), o tratadas por adsorción, incineración o condensación. En este sentido, la fotocatalisis en fase gas es una de las técnicas de oxidación avanzada que viene siendo investigada en los últimos 20 años para el tratamiento de aire contaminado de diverso origen.

El proceso de fotocatalisis heterogénea para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) se basa en la oxidación de estos compuestos indeseables presentes en el aire mediante un catalizador semiconductor que es activado por luz de una determinada longitud de onda. Por tanto, los componentes necesarios para que la reacción de fotocatalisis tenga lugar son un compuesto a degradar, un compuesto oxidante como es el oxígeno contenido en el aire, un medio donde se produce la reacción, en este caso el propio aire, un fotocatalizador como es el dióxido de titanio u otro compuesto semiconductor, y una fuente de luz ultravioleta ya sea natural (proveniente del sol) o artificial (lámparas).

Desde sus principios, la investigación en este campo ha producido numerosos resultados, en ocasiones contradictorios o no concluyentes, en base a los cuales se han ido apuntando algunas ideas sobre la viabilidad del método, incluyendo ventajas e inconvenientes, para la eliminación de compuestos contaminantes en aire. Los estudios se han centrado en la búsqueda del catalizador idóneo para el proceso, en el estudio de la susceptibilidad de compuestos orgánicos de diversa naturaleza a ser oxidados por este método, y en las aplicaciones potenciales de esta tecnología.

La complejidad de los estudios y la dificultad de comparación de los resultados obtenidos en los muchos estudios realizados es comprensible si, además de las diferentes configuraciones y composiciones del catalizador, y de las características intrínsecas del compuesto a tratar, se tienen en cuenta las diferentes configuraciones de los fotorreactores y fuentes de luz empleadas. Las fuentes de luz utilizadas incluyen tanto la luz artificial, mediante el uso de lámparas (mercurio, xenón, lámparas negras, UVA, etc), como la luz natural, mediante fotorreactores configurados a su vez como colectores solares.

La mayoría de los estudios de los procesos fotocatalíticos se han llevado a cabo en reactores experimentales de laboratorio, desarrollándose a partir de ellos algunos prototipos como sistemas de purificación comerciales. El escalado de condiciones de laboratorio a sistemas comerciales resulta complejo porque la creación de tales sistemas demanda, para su diseño y puesta en marcha, cálculos macrocinéticos basados en datos microcinéticos y mecanismos de reacción, no siempre disponibles.

Las atmósferas o ambientes que pueden ser objeto de la aplicación potencial de esta tecnología son aquellas que corresponden tanto a espacios industriales como a zonas

residenciales, donde se detectan concentraciones significativas de compuestos orgánicos volátiles. Se ha comprobado la efectividad de este proceso para la destrucción de muchas sustancias en fase vapor incluyendo alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos, sustancias nitrogenadas e hidrocarburos halogenados.

2. DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES EN FASE GAS

En el proceso de degradación fotocatalítica de contaminantes en fase gas influyen una serie de parámetros que van desde la naturaleza del catalizador, la configuración del fotorreactor, la fuente de luz empleada, hasta los procesos de adsorción del contaminante sobre el catalizador, que estarán afectados por las propiedades de éste y la temperatura a la que se realiza el proceso. La cantidad de aire tratado para una configuración fotorreactor-catalizador determinada va a definir el tiempo de residencia, el régimen de flujo y los procesos de transferencia de masa.

Existen materiales con propiedades idóneas para desarrollar este tipo de procesos, como por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , FeOOH , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos, están presentes en la naturaleza, participando en procesos químicos ambientales. Además, muchos de estos materiales se excitan con luz de contenido energético moderado, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide en la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés de dichos materiales para un posible aprovechamiento de la luz solar.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento han sido los óxidos semiconductores y dentro de ellos, el TiO_2 en diferentes formas y preparaciones. El dióxido de titanio es capaz de producir pares electrón - hueco por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UVA), con longitudes de onda menores de 387 nm. Se favorecen así las reacciones de oxido-reducción de compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie del óxido. La mayor parte de este capítulo hará referencia a estos procesos fotoquímicos, utilizando este material como fotocatalizador.

Se han construido varios reactores a escala de laboratorio para ensayar y desarrollar la tecnología UV/ TiO_2 con luz artificial mediante lámparas UV, los cuales quedan descritos en el apartado correspondiente de fotorreactores en fase gas. Las lámparas UV pueden diferir en geometría, potencia, tiempo de vida y tipos. Diferentes configuraciones de reactores descritos en la bibliografía incluyen reactores anulares con una fina capa de TiO_2 impregnado en la superficie interna de las paredes del reactor; TiO_2 soportado en una malla porosa de fibra; monolitos; TiO_2 soportado en partículas, y TiO_2 soportado en haces de fibra óptica. Las fibras ópticas tienen las ventajas de una transferencia de radiación directa al fotocatalizador y de la alta área superficial activada en relación con el volumen del reactor. Sin embargo, se debe considerar la potencial desactivación del catalizador debido al calentamiento del haz de fibras ópticas. Los monolitos tienen como principal ventaja la poca pérdida de carga que experimentan al paso del fluido.

2.1. Antecedentes y controversias

El estudio de los sistemas en fase gaseosa tuvo un comienzo simultáneo al de los sistemas en fase acuosa. Los trabajos de Teichner [1-5] sobre la oxidación selectiva de moléculas orgánicas conforman el primer estudio de la utilización del TiO_2 para la oxidación de moléculas orgánicas en fase gaseosa. Sorprendentemente, el objetivo de estos autores era utilizar la fotocatálisis como un método de síntesis, aunque pronto desistirían en su empeño,

pues los resultados demostraban que era imposible evitar la oxidación de las especies orgánicas a CO_2 . En general, la oxidación de un alcano ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) con tres o más átomos de carbono daba lugar a la formación de cetonas ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$) y aldehídos ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$) con $2 < m < n$. La reactividad de diferentes tipos de alcanos seguía la secuencia $\text{C}_{\text{terc}} > \text{C}_{\text{cuat}} > \text{C}_{\text{sec}} > \text{C}_{\text{prim}}$. El átomo de carbono atacado preferentemente era aquel con mayor densidad electrónica y un menor impedimento estérico, aunque cualquiera de los átomos de carbono de la parafina podía recibir el ataque oxidativo. Los autores propusieron mecanismos de reacción que pasaban a través de la formación de alcoholes, los cuales, para el caso de carbonos secundarios y terciarios, sufrían una deshidratación formando especies intermedias insaturadas. No obstante, los hidrocarburos más sencillos como metano, etano, etileno, propileno, 1-butileno y 2-butileno reaccionaban directamente a CO_2 y H_2O sin pasar a través de ningún intermedio detectable. En todo caso, las relaciones entre las cantidades de CO_2 y productos intermedios se mostraron en función de la relación de alimentación orgánico/oxígeno.

En la misma época, otros autores estudian la adsorción y desorción de oxígeno sobre la superficie de los catalizadores [6-11]. El papel jugado por el oxígeno en la fotocatalisis heterogénea ha sido ampliamente discutido, siendo el propio Teichner el que detecta, por primera vez, la existencia de especies O_2^- y O^- sobre la superficie del TiO_2 iluminado y en contacto con O_2 gaseoso [2]. Pichat [6-8] mostró mediante experimentos de fotoconductividad (conductividad eléctrica de un electrodo semiconductor bajo irradiación) que estas especies realmente se formaban, aunque las proporciones relativas en las que aparecen las mismas dependen del semiconductor utilizado. Los estudios de estos autores mostraron, además, que fotocatalisis y fotoconductancia van a la par, presentando los dos fenómenos una misma dependencia con respecto a la intensidad de luz incidente. Por otro lado, Munuera y col. [9-11] mostraron que la adsorción de oxígeno sobre la superficie del TiO_2 no tiene lugar en oscuridad. Bajo irradiación, los centros Ti^{4+} de la red cristalina capturan electrones de la banda de conducción para formar Ti^{3+} . En ausencia de oxígeno estas especies son estables y causan la aparición de una tonalidad azulada en el TiO_2 , color que desaparece rápidamente en presencia de oxígeno. También realizaron experimentos que demuestran que la fotoadsorción de oxígeno está favorecida en superficies altamente hidroxiladas, circunstancia que potencia la captación de los huecos fotogenerados en la banda de valencia.

La continuación de las investigaciones de Teichner sobre oxidación fotocatalítica de moléculas orgánicas no tiene lugar hasta la década de los 80. Cunningham [12] estudia la oxidación de alcoholes en fase gaseosa, y describe dos posibles caminos reactivos para la degradación de éstos: la deshidrogenación con formación de un aldehído o cetona, y la deshidratación con aparición de una olefina. El mecanismo de reacción depende de la presión parcial del alcohol en fase gaseosa: altas presiones favorecen la fisisorción del alcohol y prevalece el mecanismo Elay-Rideal, mientras que a bajas presiones los sistemas obedecen cinéticas de Langmuir-Hinshelwood (ver [Capítulos 3 y 5](#)). También se apunta que el O_2 no disociado y adsorbido es el responsable de la deshidrogenación.

Según algunos autores, es necesaria la existencia de agua adsorbida sobre la superficie del semiconductor para que la actividad en fase gaseosa sea sostenible [13-14]. Según esta idea, si el gas tratado está exento de agua, el catalizador utiliza su agua superficial para generar los radicales $\text{OH}^\bullet$ (especie considerada directamente responsable del ataque a la materia orgánica) hasta que, una vez agotada ésta, la reactividad desaparece.

En las reacciones fotocatalíticas los pares electrón-huecos fotogenerados en la superficie de TiO_2 son capaces de oxidar cualquier compuesto orgánico. En solución acuosa, la producción de radicales hidroxilo está favorecida debido a la abundancia de grupos hidroxilo en la superficie del TiO_2 . Sin embargo, en fase gas los sustratos orgánicos pueden captar por

sí mismos los huecos fotogenerados [15], ya que el número de moléculas de agua adsorbidas sobre el catalizador es mucho menor. Aunque en presencia de vapor de agua siempre existirán grupos $\text{OH}^\bullet$ en la superficie de TiO_2 , y su contribución a la fotooxidación no será despreciable, la adsorción de los compuestos orgánicos en fase gas es un prerequisite fundamental para la obtención de un eficiente proceso de detoxificación [15].

La controversia sobre el papel de los oxidantes en fase gas es mayor que en fase líquida, debido a los resultados contradictorios obtenidos por diferentes autores, con distintos parámetros de operación, tipo de contaminantes y concentraciones ensayadas. Implicados en esta controversia están algunos compuestos organoclorados y la posible acción de los radicales cloro como iniciadores de la reacción [16-17]. En un estudio de correlaciones entre la oxidación fotocatalítica de contaminantes en aire por radicales cloro, radicales hidroxilo y los huecos fotogenerados en el semiconductor [18], se concluye que en presencia de átomos de cloro, el radical activo en la superficie es aparentemente $\text{Cl}^\bullet$. Otros autores apuntan que tanto $\text{Cl}^\bullet$ como $^\bullet\text{OH}$ pueden iniciar el camino de oxidación, en función de características del catalizador, como porosidad y superficie interna [19].

Está ampliamente aceptado que el oxígeno molecular es un eficiente captador de los electrones de la banda de conducción del semiconductor, inhibiendo el no deseado proceso de recombinación de los pares electrón hueco. Además, el oxígeno genera varias especies reducidas muy reactivas. Se ha demostrado que la presencia de oxígeno es necesaria para la fotodestrucción de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, Alberici y col. [20] cuestionan la necesidad de oxígeno como oxidante, ya que observan velocidades similares de oxidación de propilamina y dietilamina en ausencia y en presencia de oxígeno; la influencia de la presión parcial de oxígeno es despreciable. En cambio, la piridina no es destruida de manera eficiente en ausencia de oxígeno, observándose tan sólo un 6% de conversión. De acuerdo con Fox y Chen [21] la amina adsorbida puede capturar el hueco fotogenerado, inhibiendo el proceso de recombinación electrón-hueco. La descomposición de las aminas tiene lugar por un ataque electrofílico y un debilitamiento del enlace C-N, lo cual puede deberse a la más alta densidad electrónica del átomo de nitrógeno. Para la piridina, los electrones localizados en el átomo de nitrógeno están menos disponibles para atrapar huecos (sp^2 orbital) que aquellos de las aminas alifáticas (sp^3 orbital) explicando por qué el enlace C-N en la piridina no reacciona eficientemente en ausencia de oxígeno.

2.2. Algunos compuestos ensayados

2.2.1. Alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos y olefinas

Entre los alcoholes estudiados destaca, por la atención que se le ha dedicado, el isopropanol (IPA). Bickley [22] utilizó TiO_2 en forma de rutilo y estudió la reacción en dos condiciones experimentales diferentes: a) con una capa adsorbida de IPA, pero sin alcohol en fase gaseosa y b) con IPA preadsorbido y alcohol en fase gaseosa. En ambos casos la acetona, que es el principal producto de oxidación, es desplazada de la superficie del catalizador por el agua y el IPA y los rendimientos de mineralización son modestos. La acetona en fase gaseosa sin IPA genera cantidades notablemente mayores de CO_2 . Por otro lado, la fotoadsorción de oxígeno aumentaba con el grado de recubrimiento de la superficie por parte del IPA, y la actividad fotocatalítica era mayor cuando más suave era el pretratamiento de desgasificación del catalizador, lo cual indica que la actividad está íntimamente asociada a la concentración de hidroxilos superficiales. Los autores concluyen que la evolución de la acetona y el IPA en fase gaseosa es el resultado de un complejo equilibrio de las especies entre las dos fases (gas y superficie), equilibrio que va modificándose a medida que progresa la reacción. Hiromichi e

Hiroaki [23] estudiaron la fotoactividad de IPA sobre diferentes películas de TiO_2 y Changrani y Raupp [24] modelizaron un reactor anular para el tratamiento de IPA.

Walker y colaboradores [25], al igual que Cunningham, detectaron que la fotooxidación heterogénea de metilbutanoles conduce a la deshidrogenación con formación de aldehídos y cetonas, y deshidratación con aparición de olefinas.¹ La tendencia a oxidarse de estos alcoholes sigue el orden: secundario>terciario>primario. La Figura 1 muestra algunas de las etapas reactivas de los metilbutanoles descritas por Walker.

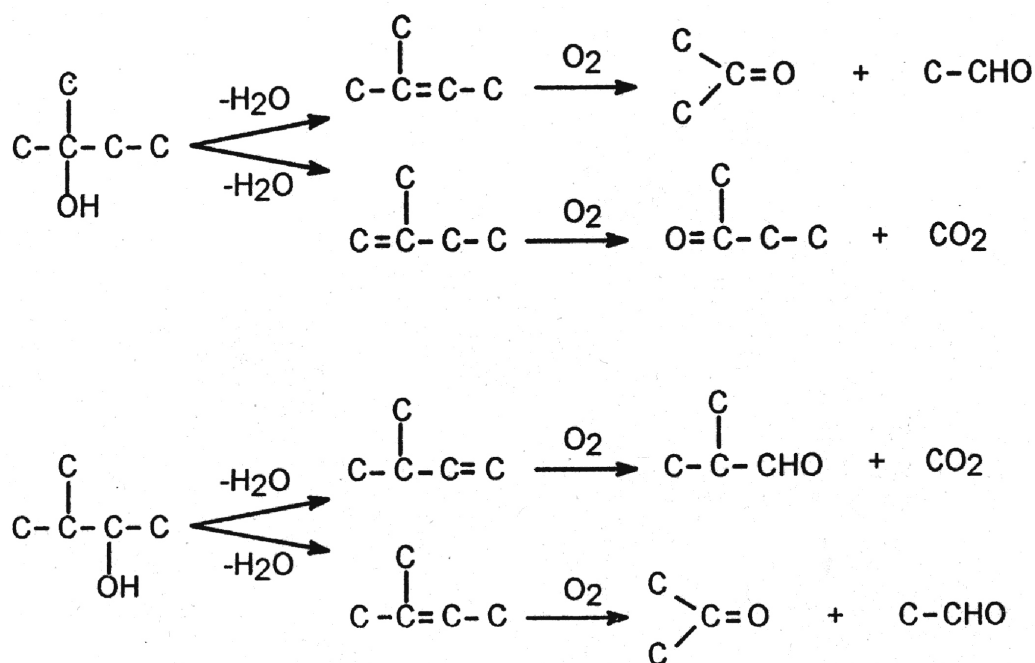


Figura 1. Algunas de las etapas reactivas iniciales de los metilbutanoles sometidos a procesos fotocatalíticos heterogéneos, y descritas por Walker [25].

Blake y Griffin [26] encontraron que la fotooxidación catalítica del n-butanol en presencia de TiO_2 , sigue una cinética de primer orden con respecto a la concentración de alcohol, de orden cero para la concentración de O_2 , y de orden negativo para la concentración de agua. Los principales intermedios de la reacción son un 89% de butanal y un 11% de 1-buteno; esta selectividad reactiva se mantiene para situaciones experimentales muy diversas. La reacción catalítica en obscuridad (activación térmica), que sólo comienza a tener importancia por encima de los 470 K, produce mayores proporciones de alqueno y de productos de combustión. Los análisis de IR de la superficie del catalizador muestran bandas de absorción de especies carboxiladas, que los autores asocian a una oxidación secundaria del butanal.

Peral y colaboradores [27] estudiaron la fotooxidación de compuestos orgánicos con diferentes grupos funcionales orgánicos con TiO_2 a las bajas concentraciones (50-250 ppmv) típicas en atmósferas cerradas. Las reacciones de la acetona y el 1-butanol obedecen una cinética de Langmuir-Hinshelwood (ver Capítulo 5). Para un reactor en continuo que opera con una conversión diferencial, se cumple la ecuación (1), donde K es la constante de equilibrio de adsorción del compuesto orgánico, k_0 la constante cinética de velocidad superficial, ϵ el coeficiente de absorción molar del TiO_2 , v la velocidad lineal del gas a través

¹ Lógicamente, la deshidratación no es una reacción de oxidación.

del lecho de TiO_2 y α un exponente que refleja la dependencia entre la velocidad de reacción y la intensidad de luz incidente.

$$\frac{\ln \frac{C}{C_0}}{(C - C_0)} = -\frac{k_0 K}{\alpha \epsilon \nu} \frac{I}{(C - C_0)} - K \quad (1)$$

No se detectó ningún intermedio de reacción de la acetona, mientras que el 1-butanol generó butanal y otros compuestos no identificados. El aumento de la presión de vapor de agua inhibía la fotooxidación de la acetona, pero afectaba muy poco la reactividad de 1-butanol. La oxidación de acetona resultaba proporcional a $I_0^{0.7}$ ($I_0 \equiv$ intensidad de radiación incidente), lo que indica que parte de los pares electrón-hueco se recombinaban (ver [Capítulo 5](#)). En fase acuosa [28-31] a bajas intensidades de irradiación (menos de un equivalente solar de UV cercano) la velocidad sigue una dependencia de orden uno con respecto a la intensidad incidente, mientras que para intensidades superiores a un equivalente solar el orden es 0.5.

El-Maazawi y colaboradores [32], basándose en la dependencia de la velocidad de reacción con la presión de oxígeno, el recubrimiento de acetona y la adsorción de agua, proponen tres mecanismos potenciales para la fotooxidación de la acetona adsorbida sobre TiO_2 . En ausencia de agua preadsorbida, se forma O^- que reacciona con las moléculas de acetona adsorbidas; otro mecanismo recurre al oxígeno de la red de TiO_2 y, en presencia de agua adsorbida, los radicales hidroxilo inician la fotooxidación de acetona.

Nimlos y colaboradores [16] detectaron acetaldehído, ácido acético, formaldehído y ácido fórmico y trazas de formiato de metilo, formiato de etilo y acetato de etilo como intermediarios de la fotodegradación de etanol. Los parámetros de adsorción del etanol y de algunos de los intermedios sobre el TiO_2 sugieren la existencia de dos tipos de sitios superficiales reactivos y de cambios en las propiedades superficiales del catalizador bajo iluminación. Pikenton y colaboradores [33] demostraron que la fotooxidación de etanol sobre una microfibrá óptica impregnada con TiO_2 , una monocapa soportada y catalizador en polvo es altamente efectiva, con formación de ácido acético y agua; el agua inhibe la reacción.

Sato [34] determinó las cinéticas y los productos de reacción de la fotodescarboxilación de los ácidos fórmico y acético (foto-Kolbe) sobre TiO_2 , describiendo la influencia de la presión parcial de agua. La desactivación observada del catalizador podía revertirse por tratamiento en atmósfera de H_2 a 200 °C. El detallado mecanismo de reacción propuesto, explica la formación de CO_2 , H_2 , y de cadenas de más de dos átomos de carbono.

Muggli y Falconer [35] estudiaron recientemente la descomposición fotocatalítica del ácido acético. El ácido acético se descompone fotocatalíticamente sobre el TiO_2 a temperatura ambiente en una atmósfera inerte a través de dos vías paralelas. En una vía el ácido acético se descompone a CO_2 y forma, aparentemente, hidrógeno y grupos metilo que se combinan en la superficie del TiO_2 para formar CH_4 . En la otra vía, el ácido acético extrae oxígeno de la red de TiO_2 para formar agua adsorbida, CO_2 y C_2H_6 . La formación de CH_4 y CO_2 en la primera vía no consume el oxígeno de red. El primer paso de la descomposición fotocatalítica del ácido acético parece ser la disociación del enlace O-H con producción de acetatos superficiales. Sin embargo el ácido acético adsorbido molecularmente reacciona a la misma velocidad y con la misma selectividad que los acetatos de superficie. En presencia de oxígeno en fase gas los grupos metilo adsorbidos se oxidan antes de poder generar CH_4 .

Cao y colaboradores [36] estudiaron la oxidación fotocatalítica de 1-butenol en fase gas con TiO_2 y SnO_2 . Bajo iluminación UV de longitud de onda mayor de 300 nm y con un máximo en 352 nm, partículas de SnO_2 , con un diámetro de 5 nm, exhiben una fotoactividad inicial tres

veces mayor que las partículas de TiO_2 Degussa P-25 de 30 nm de diámetro (ver [Capítulo 7](#)) en ausencia de vapor de agua, mientras que partículas de SnO_2 de 22 nm resultaron inactivas por la ausencia de grupos superficiales hidroxilo activos, y por las bajas áreas superficiales.

Noguchi y colaboradores [39] estudiaron la degradación fotocatalítica sobre TiO_2 de formaldehído, uno de los mayores causantes del síndrome del edificio enfermo. En la oscuridad, el TiO_2 tiene una alta capacidad de adsorción de formaldehído. Bajo iluminación, se consigue la mineralización total a CO_2 y H_2O , en un proceso que responde al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. En síntesis, el TiO_2 es un buen adsorbente y fotocatalizador para la eliminación de formaldehído en fase gas.

Falconer y Magrini [38] estudiaron la oxidación termocatalítica y fotocatalítica de bajas concentraciones de acetaldehído en aire (60 ppmv) sobre TiO_2 (Degussa P-25) con un 0,5% de Pt entre 24 y 200°C. Sobre el Pt/ TiO_2 la contribución de la oxidación fotocatalítica es máxima a 140°C donde la conversión es 2.8 veces mayor que a 24°C. A altas temperaturas, el catalizador de TiO_2 sin depósito de Pt se desactiva.

2.2.2. Compuestos aromáticos

Ibusuki y Takeuchi [39], y Obee y Brown [40] estudiando la degradación de tolueno, y Peral y colaboradores [27] estudiando la del m-xileno, demostraron una notable aceleración de la reacción de formación de CO_2 en presencia de un fotocatalizador. Las reacciones requieren agua; aunque la ausencia total de agua no implicaba una desaparición de la reactividad, sí suponía un estancamiento de los intermedios en especies como el benzaldehído, nitrotoluenos, HCN, etc. En contraste, Sánchez y col. [41-43] y Blanco y col. [44] incorporaron másicamente TiO_2 a una estructura soporte en forma de monolito (ver [Capítulo 7](#)), y utilizando tiempos de residencia inferiores a 2 s sin recirculación, pudieron discriminar el efecto térmico del fotónico, y concluyeron que en esas condiciones no hay fotorreacción del tolueno y del xileno.

Lichtin [45] y Anderson [46] han estudiado la oxidación de benceno y, Einaga y colaboradores [47] lograron la oxidación completa de benceno en aire sobre catalizadores de Pt (1,0% en peso)/ TiO_2 , a temperatura ambiente y con una humedad relativa del 65%. Al aumentar la cantidad de platino sobre el TiO_2 , aumenta la selectividad para formación de CO_2 y disminuye la formación de CO.

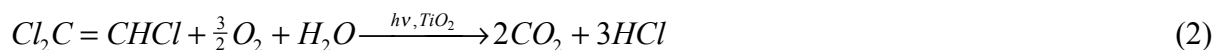
Magrini y colaboradores [48] realizan dos ensayos de campo a escala piloto para determinar la efectividad de unidades de tratamiento de oxidación fotocatalítica con fuente de luz solar para destruir emisiones de volátiles de compuestos clorados, tolueno y metiletilcetona. También Lew y colaboradores [49] estudiaron la degradación fotocatalítica de metiletilcetona (MEK) y xilenos sobre anatasa. Estos compuestos están presentes en muchas aplicaciones industriales y se encuentran habitualmente en emisiones industriales. Los ensayos los llevan a cabo con un fotorreactor anular y una fina capa de TiO_2 inmovilizada en la superficie del reactor, con 0,1 a 75% de oxígeno en volumen, concentraciones de contaminante entre 10 y 40 ppmv, humedad relativa entre 0 y 84% y tiempo de residencia entre 13 y 20 s. El producto primario de la degradación fotocatalítica de la MEK es CO_2 , y el acetaldehído es un intermedio. En aire seco se alcanzó una eficiencia de destrucción del 96% para 10 ppmv iniciales. CO_2 y H_2O dan cuenta aproximadamente del 85% del MEK degradado; un 2% corresponde a acetaldehído. La eficiencia de destrucción baja cuando la concentración inicial aumenta hasta 40 ppmv.

Ibrahim y Lasa [50] degradaron tolueno en un nuevo reactor con recirculación (*Photo-CREC-Air*), en el que el TiO_2 es soportado en una malla que permite un buen contacto entre la radiación UV, el TiO_2 y el aire contaminado. Si bien la adsorción de tolueno es baja en las condiciones de ensayo utilizadas, se alcanzan velocidades iniciales de fotodegradación por

gramo de catalizador entre 0.005 y 0.05 $\mu\text{mol/s}$. El rendimiento cuántico aparente es en muchos casos mayor que 100%, y alcanza en algún caso el 450%. Maira y colaboradores. [51] fotooxidaron tolueno en fase gas utilizando como catalizador partículas de TiO_2 de tamaño nanométrico y controlado, preparadas por un método modificado de sol-gel. Tanto en condiciones húmedas como secas, los mayores productos son CO_2 y H_2O ; efectos electrónicos y de estructura son los responsables del excelente comportamiento del TiO_2 de 6 nm.

2.2.3. Compuestos con heteroátomos (halógenos, azufre y nitrógeno)

La oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos halogenados ha sido muy estudiada, en parte por la relativa facilidad con que reaccionan, y en parte por la importancia que tiene este grupo de sustancias como contaminantes en fase gaseosa. Uno de los artículos más relevantes es el de Dibble y colaboradores [14] sobre la oxidación del tricloroetileno (TCE), compuesto utilizado reiteradamente como sustrato modelo de la oxidación fotocatalítica, tanto en fase gas como en disolución acuosa. En un reactor en continuo con TiO_2 , la estequiometría total de la reacción de oxidación es la representada por la ecuación (2) [14].



La ecuación cinética del proceso es del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, ecuación (3), y presenta órdenes de reacción positivos relativos a TCE y O_2 , pero un orden de reacción negativo para el agua. La presencia de vapor de agua, aun siendo necesaria para mantener el grado de hidroxilación de la superficie del catalizador, y para que se cumpla la estequiometría de la reacción, inhibe fuertemente la velocidad de las etapas iniciales.

$$v = K' \left\{ \frac{K_1 y_{\text{TCE}}}{1 + K_1 y_{\text{TCE}} + K_3 y_{\text{H}_2\text{O}}} \right\} x \left\{ \frac{K_2 y_{\text{O}_2}}{1 + K_2 y_{\text{O}_2} + K_4 y_{\text{H}_2\text{O}}} \right\} \quad (3)$$

Nimlos y colaboradores [52-53], en estudios por espectrometría de masas y espectroscopía infrarroja de la rápida degradación de TCE, detectan la formación de cantidades significativas de intermedios de naturaleza tóxica (fosgeno, cloruro de dicloroacetilo (DCAC), CO_2 , Cl_2 ,...). Por esta razón otros muchos grupos, con posterioridad, han retomado el estudio de la oxidación del TCE. Nimlos sugiere un mecanismo en cadena de formación del DCAC, en el que las moléculas de TCE son atacadas por átomos de cloro. Con el mismo mecanismo se justifica la aparición de dicloroetileno y percloroetileno, mientras que la formación de fosgeno necesita de la oxidación fotocatalítica del DCAC. Para concentraciones de TCE de 100 ppmv, y con un 98% de degradación de este compuesto, se detectan 75 ppmv de fosgeno. Esta cantidad está muy por encima de los valores límite aceptables de fosgeno en atmósferas respirables (0,1 ppmv, según criterios de la USEPA), y estos resultados generaron un debate sobre las posibles limitaciones de la fotocatalálisis heterogénea como método de purificación de aire.

Los experimentos de Nimlos fueron realizados con tiempos de residencia del orden de milisegundos, pues su objetivo no era producir oxidaciones completas, sino estudiar intermedios de reacción. Tiempos de residencia del orden de segundos o minutos (que son los más habituales para las reacciones descritas hasta ahora), deberían dar tiempo suficiente para reaccionar y degradarse a estos intermedios tóxicos, que son más reactivos que el propio TCE. En efecto, Sánchez y colaboradores [54] y Cardona y colaboradores [55], utilizando un reactor tubular y lámpara UV concéntrica a un catalizador basado en sepiolita/ TiO_2 , encontraron para las condiciones empleadas que el aumento del tiempo de residencia por encima de 1,5 s es

suficiente para que estos intermediarios sean destruidos y se consiga la mineralización completa del TCE.

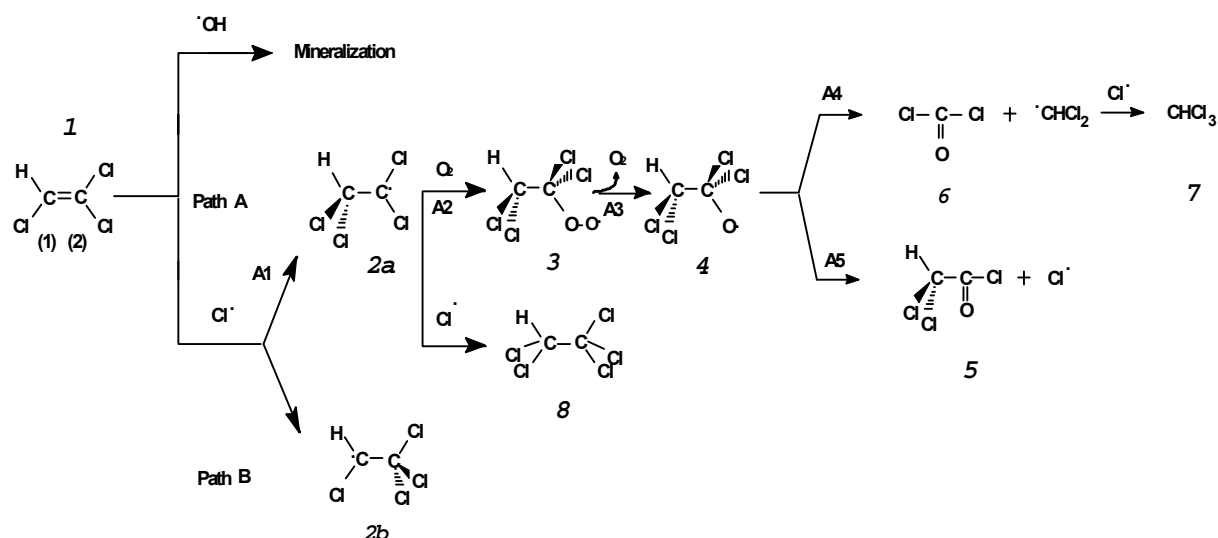


Figura 2. Vía de degradación propuesta para el tricloroetileno [114] utilizando catalizadores conformados como monolitos. Los radicales cloro son los iniciadores del proceso; tiempos de residencia de 1,5 s permiten la degradación del TCE obteniéndose simples trazas de cloruro de dicloroacetilo y cloroformo.

Anderson [56] estudió la degradación del TCE en un reactor continuo con lecho de gránulos de TiO_2 preparados por sol-gel, lo que permitió la obtención de grandes superficies específicas. Los resultados corroboraron que se puede evitar la formación de fosgeno mediante la elección adecuada del tiempo de residencia. Para mayor información sobre la fotooxidación del TCE, pueden consultarse las referencias [57-62].

Yuan y colaboradores [63] estudiaron la oxidación fotocatalítica de percloroetileno en fase gas sobre vidrio impregnado con TiO_2 Degussa P-25 utilizando un reactor tubular de vidrio Pyrex, iluminado con cuatro lámparas UV de 10 W. Los productos de reacción detectados son cloroformo, tetracloruro de carbono, pentacloroetano, hexacloroetano, fosgeno, cloro, ácido clorhídrico, monóxido y dióxido de carbono. Hung y Yuan [64] usaron el mismo sistema experimental pero con bolitas de vidrio impregnadas con TiO_2 para estudiar la influencia de la concentración de percloroetileno (entre 10 y 50 ppmv), del contenido en vapor de agua (entre 0 y 100% de humedad relativa), de la concentración de oxígeno (0,31 a 21%), del tiempo de residencia (entre 0,55 y 1,83 s), y de la intensidad de luz (0,4 a 1 mW/cm^2). La conversión fue del 99,8% con los tiempos de residencia más altos, detectando la inhibición de la reacción en presencia de agua.

A escala piloto, Magrini y colaboradores [48], analizan la efectividad de unidades de tratamiento de oxidación fotocatalítica con fuente de luz solar para destruir emisiones de tricloroetileno y dicloroetilenos. Martin y colaboradores [65] estudiaron la degradación fotocatalítica de clorobenceno sobre TiO_2 , mientras que Sánchez y colaboradores [66] realizaron estudios preliminares de oxidación fotocatalítica del ortodichlorobenceno, cuya molécula es similar a la mitad de una molécula de dioxina. Alberici y colaboradores [67] degradaron fotocatalíticamente tetracloroetileno, cloroformo y diclorometano.

Los compuestos clorofluorocarbonados (CFC) han concitado mucha atención. Ibusuki [68], Tanaka [69], Raupp [70] y Niwa [71] han probado que la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es capaz de destruir de forma eficiente estas especies tan poco reactivas y, por tanto, servir

de base para tecnologías de tratamiento de sus emisiones. Ibusuki también sugiere que las partículas de óxidos metálicos semiconductores que se encuentran suspendidas en la atmósfera terrestre, pueden proveer una de las pocas vías naturales de destrucción de los CFC en la troposfera. Filby [72] usó ZnO como fotocatalizador para destruir CFC. Kutsuna y colaboradores [73] estudiaron la adsorción en oscuridad, y la degradación fotocatalítica sobre partículas de TiO_2 en aire de algunos metilperfluoroalquileter, potenciales sustitutos de los hidroclorofluorocarbonos e hidrofluorocarbonos.

En contraste con la abundante bibliografía sobre la destrucción fotocatalítica de hidrocarburos e hidrocarburos clorados, se han publicado pocos trabajos sobre la destrucción de compuestos nitrogenados, contaminantes tóxicos que están presentes en atmósferas de interiores. El tema es de gran interés por su impacto en la salud pública y, porque es bien conocida su capacidad desactivadora de los catalizadores. Se está dedicando creciente atención a la eliminación de las aminas y piridinas, compuestos que provocan malos olores. Huang y colaboradores [74] estudiaron la fotooxidación de la trietilamina (TEA), que se usa ampliamente en la industria y puede encontrarse en muchas aplicaciones comerciales (incluyendo productos para el cuidado del cabello), tiene mal olor y se considera un posible carcinogénico. Para ello utilizaron un fotorreactor plano en presencia de oxígeno, nitrógeno y agua sobre dióxido de titanio. La TEA se oxida a CO_2 , dejando algunos subproductos en la fina capa del catalizador. La velocidad de la reacción de oxidación intrínseca depende de la concentración de TEA, nivel de humedad e intensidad de luz.

Alberici y colaboradores [20] estudiaron el proceso fotocatalítico $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ para la destrucción, con y sin oxígeno, de compuestos nitrogenados responsables de malos olores (piridina, propilamina y dietilamina). Confirman su degradación por un balance de masas que incluye el seguimiento de NH_4^+ y NO_3^- que quedan atrapados en la superficie del TiO_2 . Las concentraciones medidas con CG/FID antes y después del fotorreactor, indicaron degradaciones del 90% para piridina (63 ppmv), 90% para dietilamina (235 ppmv) y 89% para propilamina (99 ppmv). El olor a propilamina desapareció después de la irradiación; sin embargo, la dietilamina producía un desagradable olor después de 30 min de irradiación. Los experimentos se llevan a cabo en un único paso por el reactor a flujo de entre 180 y 250 ml/min utilizando aire sintético (21% de oxígeno y 0.8% de humedad relativa) o nitrógeno (0.8% de humedad relativa) como gas portador a temperatura ambiente. En todos los casos se observó desactivación del catalizador, atribuida a subproductos que quedan retenidos en el mismo.

Suzuki [75] utilizó un reactor multicanal, tipo monolito, con las paredes recubiertas de TiO_2 para estudiar la destrucción de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno o azufre y que son causantes de malos olores en diversos ámbitos de la industria del automóvil. La Tabla I recoge las constantes de velocidad de primer orden para el proceso de desaparición de diferentes olores de naturaleza orgánica e inorgánica. La tabla demuestra que la técnica es altamente eficiente para este tipo de aplicaciones.

Olor	k (min^{-1})
CH_3CHO	0.11
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	0.0078
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	0.059
CH_3SH	0.13
H_2S	0.13
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0.16

Tabla I. Velocidades de fotooxidación catalítica de algunos olores en presencia de TiO_2 [75].

La bibliografía sobre destrucción por vía fotocatalítica de compuestos sulfurados es escasa. Se apuntan a continuación algunos estudios además del anteriormente comentado de Suzuki [75]. Canela y colaboradores [76] llevaron a cabo un estudio preliminar de la posible aplicación del proceso fotocatalítico $\text{TiO}_2/\text{UV-vis}$ para la destrucción de compuestos olorosos como sulfuro de trimetileno ($\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$), sulfuro de propileno ($\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$), tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) y disulfuro de metilo ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$) en un solo paso por un reactor anular con TiO_2 soportado sobre vidrio con una lámpara negra UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$); se usó un flujo de 250-500 ml/min, que corresponde a un tiempo de residencia de 1.61-0.81 min a temperatura ambiente. Los resultados indican que se puede mineralizar casi completamente (99%) sulfuro de trimetileno y sulfuro de propileno presentes en bajas concentraciones (20 y 86 ppmv en aire sintético con un 23% de humedad relativa), con generación de CO_2 y SO_4^{2-} . La intensidad del olor después del tratamiento con TiO_2/UV está por debajo del límite umbral olfativo. En cambio, el tiofeno y el sulfuro de dimetilo se oxidan parcialmente, con generación de SO_2 y SO , cuya presencia es confirmada por espectrometría de masas. El rango de concentraciones estudiado fue elegido considerando los niveles de fondo de estos compuestos en el medioambiente y su extremadamente bajo umbral de olor. Peral y Ollis [77] obtuvieron una destrucción del 10% de sulfuro de dimetilo mediante un proceso TiO_2/UV , sin detectar compuestos de azufre sobre el TiO_2 , lo cual se atribuye a la formación de SO_2 y SO_3 o a la formación de otro mercaptano.

2.2.4. Especies inorgánicas

Mucho menores en número y en la potencialidad de sus aplicaciones, son los estudios de fotocatalisis heterogénea para la oxidación de especies inorgánicas en fase gaseosa. El proceso más estudiado ha sido el de la oxidación del amoníaco. Pichat y colaboradores [78] observaron que la fotoconductividad eléctrica del TiO_2 no se veía afectada por la presencia de productos de oxidación tales como el N_2 o el N_2O , de lo que se concluye que estas especies no compiten con el O_2 en la adsorción y en la captación de electrones. Las velocidades de formación de N_2 y N_2O dependen de la presión parcial de O_2 , pero la presión parcial de NH_3 sólo afecta a la formación de N_2 . Se concluye que la formación de N_2 ocurre por reacción superficial entre el NH_3 y el O_2 , (con una cinética de Langmuir-Hinshelwood), mientras que la reacción del O_2 con especies intermedias de nitrógeno originan N_2O . Se postula la existencia de dos tipos de O_2 adsorbidos sobre la superficie del TiO_2 .

Cant y Cole [79] observaron la formación de N_2 y N_2O , en proporción de 2:1, en la reacción fotocatalítica entre NH_3 y NO . A partir de $^{15}\text{NH}_3$ y ^{14}NO , se forman $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ y $^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$. La relación entre las velocidades de reacción de NH_3 y ND_3 es de 1:3. La reacción global obedece la ecuación de Langmuir-Hinshelwood y depende de la presión parcial de O_2 y de NH_3 , mientras que la cinética de formación del N_2O es independiente de la presión parcial de este último.

Una serie de estudios realizados en Japón apuntan la viabilidad de tratar mediante fotocatalisis bajas concentraciones de óxidos de nitrógeno. Así, Murata [80] considera la eliminación de NO_x con esta tecnología como solución a la contaminación producida por el tráfico en grandes áreas urbanas. Yumoto y colaboradores [81] estudiaron la destrucción de NO_2 , y Takeuchi [82] estudia la eliminación de NO , NO_2 y SO_2 en concentraciones entre 0,01 y 10 ppmv. Fukaya y colaboradores [83] estudiaron la eliminación de NO_x del aire ambiente utilizando bloques cerámicos impregnados con una película de TiO_2 . Se logró eliminar un 94 y 98% de NO_x usando varios bloques con simple y triple impregnación, respectivamente. Hashimoto y colaboradores [84] investigaron la oxidación fotocatalítica del óxido de nitrógeno sobre un catalizador compuesto de zeolita y TiO_2 .

Canela y colaboradores [85] pudieron destruir en presencia de O_2 hasta el 99% de sulfuro de hidrógeno con $TiO_2/UV-Vis$ en el rango de concentraciones entre 33 y 855 ppmv. El catalizador no se inactiva en el tiempo ensayado cuando la concentración de H_2S es de 217 ppmv, pero sí para altas concentraciones, tales como 600 ppmv. El principal subproducto de la reacción, el ion sulfato, se deposita en su mayoría sobre el catalizador. El proceso es viable para la eliminación de olores en plantas de tratamiento de aguas residuales. Suzuki [75] calcula un valor de 0.13 min^{-1} para las velocidades de reacción de las fotooxidaciones catalíticas de H_2S y metilmercaptano en sus condiciones experimentales.

2.3. Mejoras en el proceso

2.3.1. Uso de catalizadores modificados

El [Capítulo 7](#) describe los esfuerzos que se han realizado para modificar o sustituir el dióxido de titanio, especialmente el Degussa P-25, o los preparados por sol-gel, en busca de mejor actividad catalítica. Por ello, en esta sección nos centraremos únicamente en describir algunos resultados referidos a fotocatalisis en fase gas. Los catalizadores más utilizados en las reacciones fotocatalíticas en fase gas son catalizadores impregnados o soportados, incluidos pellets, y catalizadores másicos, aunque también se han usado catalizadores en polvo.

La Tabla II resume las características de algunos catalizadores modificados empleados para destruir contaminantes gaseosos.

<i>Catalizador</i>	<i>Fotorreacciones estudiadas</i>	<i>Ref.</i>
Mezclas $TiO_2 + Fe_2O_3$	Destrucción de $Cl_2HCCOOH$, ácidos oligocarboxílicos y 4-nitrofenol; oxidación de $CHCl_3$; reducción de N_2	[86]
Óxidos de hierro	Reducción de CO_2	[87]
TiO_2 / Pt	Diversos compuestos orgánicos	[88]
Pastas cerámicas, especialmente basadas en $TiO_2 + WO_3$	TCE	[89]
TiO_2 sobre soportes porosos (alúmina, vidrio)	Ácido acético	[90]
Basados en TiO_2 nanoparticulado	1-butenol	[91]

Tabla II. Algunos sistemas estudiados con catalizadores modificados.

Kim y Park [92] buscaron mejorar la actividad fotocatalítica de TiO_2 anatasa controlando el tamaño de partícula y Vigil y colaboradores. [93] prepararon películas de TiO_2 sintetizado por activación con microondas, buscando un método sencillo de preparación de fotocatalizadores con vistas a abaratar el producto para su comercialización.

2.3.2. Iluminación periódica

La oxidación fotocatalítica (PCO) sobre TiO_2 en fase gas comparte algunas limitaciones con el proceso en fase acuosa, y tiene algunas características propias de importancia. El bajo rendimiento cuántico es uno de los inconvenientes comunes, asociado a la rapidez de la recombinación electrón-hueco (ver [Capítulo 5](#)). Sczechowski y colaboradores [115] sugieren que el bajo rendimiento cuántico se debe a que el paso limitante de la velocidad no requiere fotones, y pusieron a prueba sus ideas en experimentos en los que se ilumina el catalizador periódicamente, con lo que se permite que tenga lugar el paso limitante de la velocidad antes de inyectar más fotones en el sistema. Upadhy y Ollis (1997) proponen un modelo que ajusta cualitativamente los datos de Sczechowki, y que supone que el paso limitante de la velocidad

en la oscuridad es la adsorción del O_2 en la superficie y/o la transferencia de los electrones de la banda de conducción al O_2 adsorbido [94]. Sobre esta base, Buechler y colaboradores [94] usaron iluminación periódica controlada (controlled periodic illumination CPI) en la oxidación fotocatalítica del TCE en fase gas. Usaron un reactor versátil diseñado al efecto, con un cilindro opaco con rejillas (para el paso de luz) de tamaño regulable, interpuesto entre el reactor y las lámparas, que rota operado por un motor de velocidad variable. El reactor opera en dos configuraciones geométricas posibles, tubular y anular, que permiten el estudio de diferentes regímenes de flujo. En estos experimentos el área iluminada del catalizador es constante, ya que la rotación no cambia el número de fotones inyectados en el sistema. Sin embargo, durante la rotación, la región iluminada cambia, y la luz se distribuye sobre toda la superficie de la película de TiO_2 . Cada partícula individual de TiO_2 tiene un corto período de luz y un período de oscuridad más prolongado. A velocidades de flujo bajas, se observa un efecto positivo cuando se extiende la reacción por toda el área del catalizador, efecto que desaparece para flujos mayores de reactivos. Se presume que la rotación da tiempo a cada sitio catalítico para desorber los productos e intermedios, y adsorber TCE y O_2 , antes de que la luz vuelva al mismo lugar.

2.3.3. Aditivos

Se ha utilizado el ozono como potenciador de la reacción de oxidación fotocatalítica (ver [Capítulo 1](#)). Este oxidante es particularmente atractivo para reacciones en fase gas. Pichat y colaboradores [95] utilizaron el ozono para mineralizar 130 ppmv de n-octano en O_2 ; en estado estacionario, y para unas velocidades de flujo de entre 5 y 25 l/h, se alcanzaron porcentajes de eliminación entre 97 y 100%. La longitud de reactor es insuficiente para conseguir la mineralización de los productos intermedios, los cuales reaccionan entre si y con el n-octano, que es introducido de forma continua. La adición de O_3 a la corriente de aire aparece como un medio de incrementar la densidad de esta especie oxidante. El ozono no absorbe a las longitudes de onda utilizadas en los ensayos y es estable en ausencia de O_2 . Utilizando únicamente O_3 sin irradiación UV, y para un flujo de 24 l/h y un 3,5% (v/v) de O_3 en O_2 , se consigue casi la completa eliminación de n-octano (130 ppmv) pero sólo un pequeño porcentaje de mineralización. Bajo las mismas condiciones, el porcentaje de mineralización alcanza el 75% cuando se encienden las lámparas y sube a un 90% cuando además la concentración de O_3 se incrementa a un 5,5% (v/v), y al 100% cuando se disminuye esta relación.

El ozono es empleado en varios procesos industriales, tales como el blanqueado de papel (ver [Capítulo 13](#)), y en estos casos la fotocatalisis con TiO_2 en presencia de O_3 puede ser de interés. En procesos que no emplean ni generan ozono, el coste de su generación puede ser prohibitivo; el interés en añadir ozono dependerá obviamente del caso particular y de las regulaciones. Esta propiedad del O_3 puede expandir el campo de aplicación de la purificación fotocatalítica del aire en la industria, al menos en algunos casos.

2.4. Efecto del agua y de la temperatura

A lo largo de las secciones anteriores se presentaron diversos resultados vinculados con la influencia del agua sobre la velocidad y eficiencia del proceso [13-14, 26-27, 32-34, 36, 64]. En las reacciones fotocatalíticas en fase gaseosa, el efecto del agua es en ocasiones claramente beneficioso, y en otras perjudicial para la fotoactividad. En general se acepta que el agua tiene dos funciones diferentes. Bajos niveles de humedad ayudan a mantener velocidades de oxidación constantes por reposición de los grupos hidroxilo consumidos en la reacción; por otro lado, concentraciones elevadas de agua dificultan la fotoactividad porque la

adsorción competitiva del agua hace disminuir la concentración superficial del sustrato en los sitios activos. Estos fenómenos no sólo se observan sobre TiO_2 , sino también sobre SnO_2 [91]. Su importancia relativa varía de sistema a sistema, en función del papel que juegan los radicales generados a partir del agua y a partir del sustrato. Por ejemplo, Park y colaboradores [96] encuentran que la adición de agua favorece la oxidación completa de etileno C_2H_4 a CO_2 y H_2O con O_2 y con un fotocatalizador de TiO_2 en polvo finamente dividido. La adición de una cantidad constante de vapor de agua conduce a un incremento en la producción de CO_2 , mientras que no tiene efecto en la producción de CO . Se confirma que el agua adsorbida y el O_2 son activados por el fotocatalizador irradiado para generar, respectivamente, radicales $\cdot\text{OH}$ y $\text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_3^{\cdot-}$, los cuales juegan un papel significativo como especies activas en la oxidación fotocatalítica completa del etileno.

La posibilidad de usar temperaturas elevadas introduce dos aspectos propios de los procesos en fase gas. Por un lado, la posibilidad de desactivación / reactivación del catalizador (que será discutida en la sección siguiente ya que puede producirse aun a bajas temperaturas), y por otro lado la posible aparición de catálisis heterogénea en oscuridad. Vorontsov y colaboradores [97] estudiaron el efecto de la temperatura y del contenido en vapor de agua de la corriente contaminante sobre la oxidación fotocatalítica de acetona con TiO_2 ; también estudiaron los procesos de desactivación del TiO_2 . Trabajaron a temperatura controlada, entre 40 y 140 °C, y con el oxígeno del aire como oxidante. El estado estacionario se alcanza típicamente en 30 min por debajo de los 80°C, pero lleva más tiempo en alcanzarse a mayores temperaturas. La velocidad de oxidación es significativamente más alta a 80°C que a 40°C en el rango de concentración de acetona entre 25 y 3000 ppmv. Como la dependencia con el vapor de agua, la dependencia con la concentración de acetona cambia en el rango de altas temperaturas. Cerca de los 115°C, la concentración más alta tiene la velocidad de reacción más baja. Las velocidades de oxidación presentan máximos al aumentar la temperatura. La velocidad de disminución de actividad a temperaturas por encima del máximo se incrementa con el aumento de la concentración de acetona. No se detecta formación de CO_2 en la oscuridad en las diferentes temperaturas ensayadas.

Falconer y Magrini [38] estudian la oxidación catalítica y fotocatalítica de bajas concentraciones de acetaldehído en aire (60 ppmv) con TiO_2 Degussa P-25 con un 0.5% de Pt/TiO_2 , en el rango de temperaturas 24- 200°C. La contribución de la oxidación fotocatalítica es máxima a 140°C, donde la conversión es 2,8 veces la observada a 24°C.

Sánchez y colaboradores [54] y Cardona y colaboradores [55] estudian la conversión y mineralización de TCE, tolueno y xileno en fase gas entre 60 y 200°C, utilizando un mismo catalizador monolítico mezcla en masa de silicato magnésico y TiO_2 , en un reactor plano con iluminación frontal. La curva de eficiencia de destrucción de los compuestos aromáticos en función de la temperatura sigue un comportamiento puramente catalítico, prácticamente sin efectos fotónicos. La eficiencia de destrucción fotocatalítica del TCE es máxima desde 60 a 125°C; a temperaturas más altas se produce un descenso brusco de la fotoactividad debido a la desorción del TCE. Entre 60 y 125°C la destrucción catalítica (termocatalítica) del TCE es despreciable. En este sentido también Magrini y colaboradores [48] en ensayos de campo a escala piloto mediante tecnología solar, apuntan hacia el tratamiento de compuestos clorados (tricloroetileno y dicloroetilenos) a temperatura ambiente, y de tolueno y MEK a más altas temperaturas debido a su mayor resistencia a ser oxidados fotocatalíticamente.

Sánchez y colaboradores [54-55] sobre un reactor tubular ensayan a temperaturas constantes entre 60 y 100°C. A 60°C la conversión de TCE es mayor que a 100°C, pero el porcentaje de mineralización es más alto a 100°C. Este resultado parece indicar que existen dos etapas. Un primer paso de conversión de TCE a subproductos es favorecido a menor

temperatura, y un segundo paso de conversión de los subproductos a CO_2 y HCl es favorecido por el incremento de la temperatura.

2.5. Desactivaciones de los fotocatalizadores

La desactivación y regeneración del catalizador es un tema fundamental en las reacciones fotocatalíticas. Muchos autores han observado desactivación en sus catalizadores en reacciones en fase gas. Algunos intermedios de reacción como los ácidos carboxílicos formados en la oxidación incompleta de los compuestos orgánicos pueden ser quimiadsorbidos en los lugares activos. En catálisis es siempre deseable que la actividad catalítica perdure en el tiempo, ya que la posibilidad de que la superficie del catalizador se envenene, con la consecuente pérdida de actividad del mismo incide negativamente en la competitividad comercial de esta tecnología.

Lo cierto es que no se dispone de ninguna evidencia que indique la existencia de desactivación de los semiconductores cuando éstos son utilizados en fase acuosa, de lo que se concluye que, en tal situación experimental, la disolución, con su potencial solvatante, es capaz de limpiar continuamente la superficie del catalizador, evitando así su envenenamiento. Sin embargo, se han detectado varios casos de desactivación de procesos fotocatalíticos heterogéneos en fase gaseosa. Cunningham [12] describe un fenómeno de desactivación de los semiconductores y de caída de la actividad fotocatalítica, apuntando tres posibles causas: el bloqueo de los sitios activos del catalizador por parte del CO_2 u otros depósitos de carbono, el consumo en exceso de las especies de oxígeno superficial, y la deshidroxilación superficial irreversible.

Peral y Ollis, en el trabajo ya citado [27], encontraron que el porcentaje de 1-butanol degradado disminuye para irradiaciones sucesivas (Figura 3). La actividad del TiO_2 no puede recuperarse con el sólo paso de aire no contaminado en obscuridad, y es necesario aplicar simultáneamente la radiación. Estas observaciones apuntan a la formación de depósitos de naturaleza orgánica (y por tanto potencialmente oxidables), poco volátiles, y cuya cinética de degradación es notablemente más lenta que la del producto de partida.

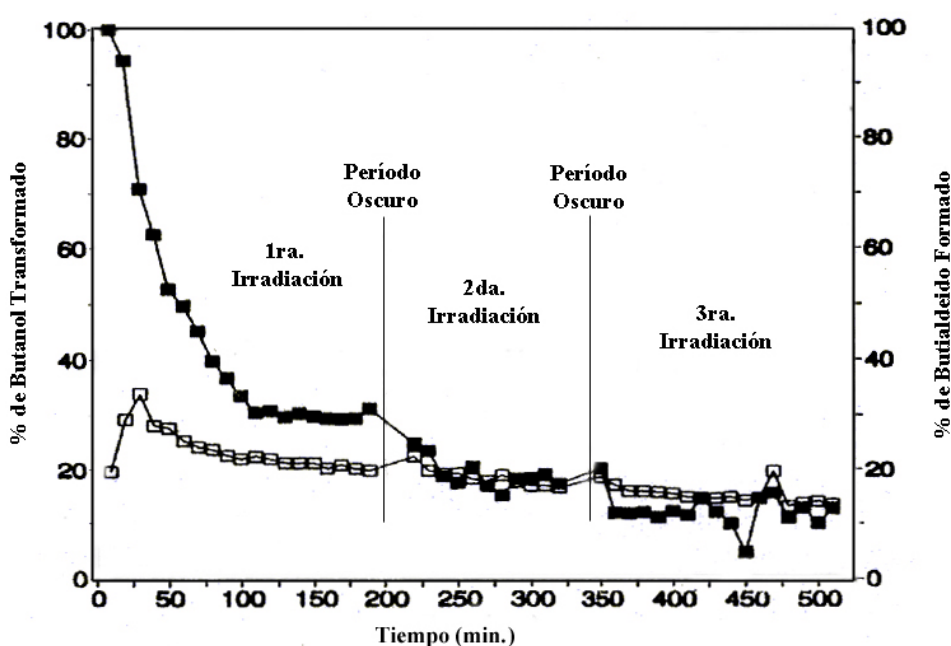


Figura 3. Disminución de los porcentajes de 1-butanol (■) degradados en irradiaciones sucesivas de la misma muestra de TiO_2 [27].

Los mismos autores [77, 98] han estudiado la fotooxidación de varios compuestos orgánicos que contienen heteroátomos: decametiltetrasiloxano (DMTS), indol, pirrol y sulfuro de dimetilo. Con la excepción del sulfuro de dimetilo, en el resto de los compuestos se observa una disminución continuada de los porcentajes degradados con el tiempo (Figura 4). Para describir la cinética de desactivación se ha propuesto la ecuación (4), donde v es la velocidad de degradación para un tiempo t , v_0 es la velocidad inicial, y b es un parámetro que depende de la sustancia que se degrada.

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 + t^b} \quad (4)$$

Mediante espectroscopía electrónica Auger, se detectaron depósitos del heteroátomo del DMTS, indol y pirrol en la superficie del TiO_2 utilizado en la fotooxidación. La Figura 5, muestra el pico del nitrógeno en el espectro electrónico Auger de la muestra de TiO_2 utilizada para la oxidación del pirrol. Los autores han asignado tentativamente el pico a nitratos formados por la oxidación completa del compuesto de partida, los cuales, en ausencia de una disolución acuosa, son imposibles de eliminar. También se observa un considerable pico de carbono, indicativo de depósitos orgánicos. Todas las operaciones llevadas a cabo para intentar recuperar la actividad del catalizador fueron infructuosas.

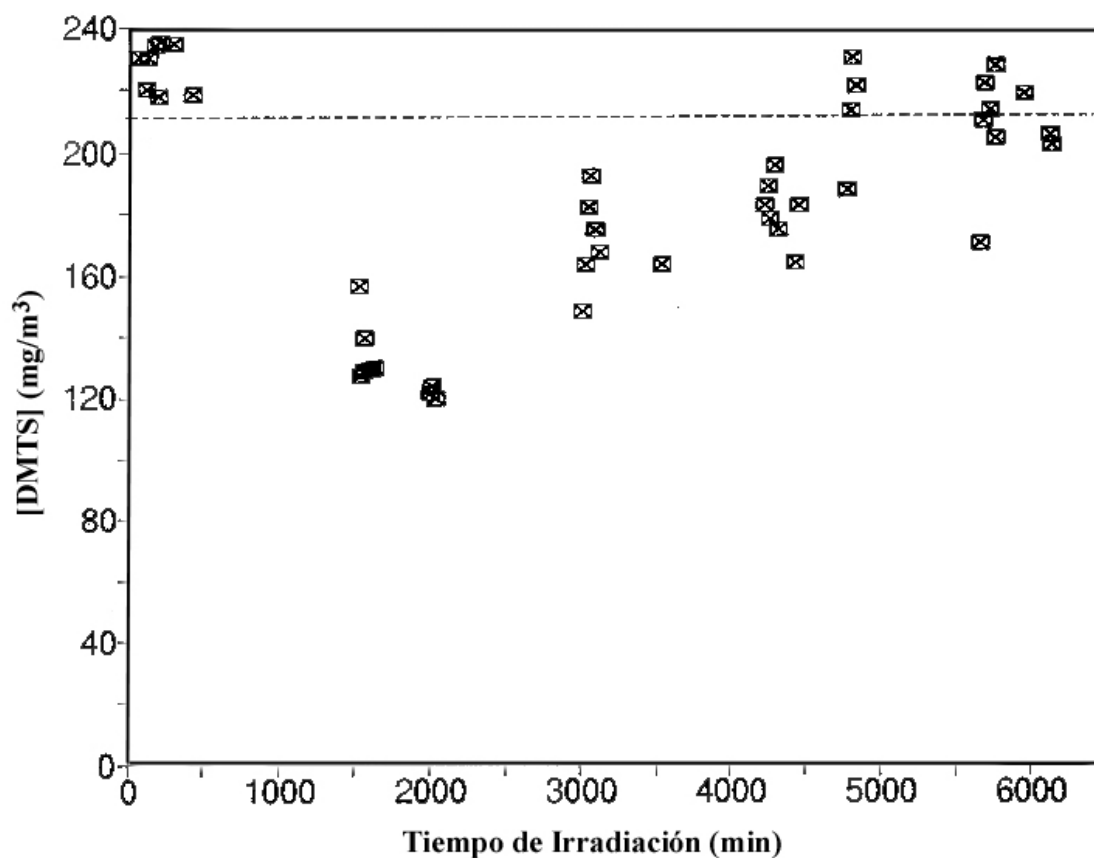


Figura 4. Disminución de la fotoactividad de una muestra de TiO_2 con la que se trata sulfuro de dimetilo en un reactor continuo. Se representa la concentración de sulfuro de dimetilo a la salida del reactor con respecto al tiempo [77].

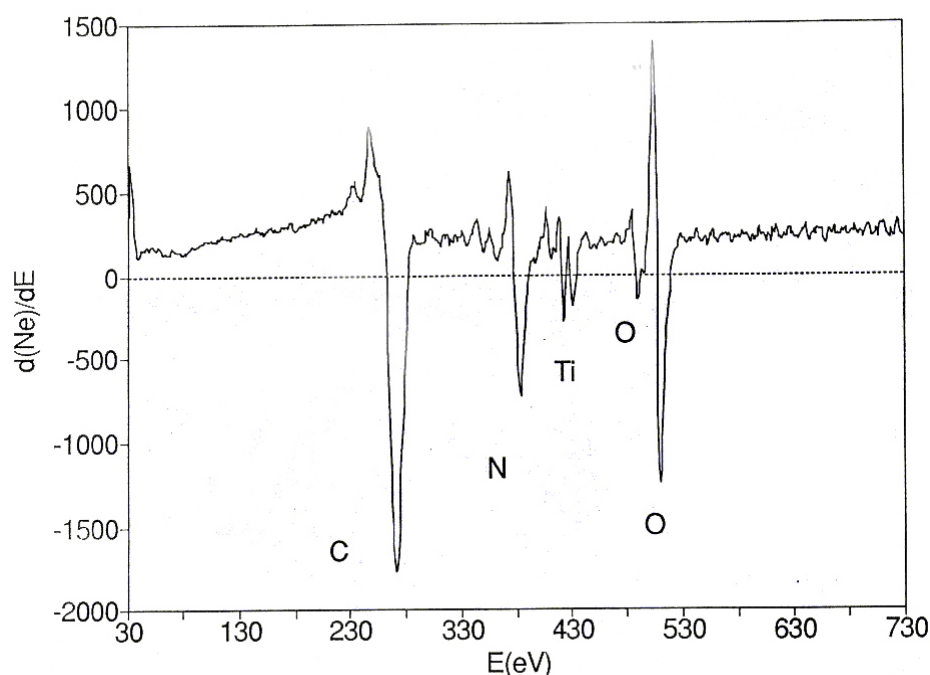


Figura 5. Espectro Auger de la superficie de TiO_2 desactivada por el tratamiento fotocatalítico de pirrol, donde se observan los diferentes elementos detectados sobre la superficie del catalizador [77].

Sauer y Ollis [99] en su revisión hasta el año 96 indican la existencia de desactivación del catalizador en estudios realizados con reactores continuos de lecho fijo y sin recirculación, mientras que no encontraron evidencias que mostrasen desactivación cuando los experimentos se realizaban en régimen discontinuo. La utilización de reactores discontinuos requiere de la repetición sistemática de experimentos (con la misma muestra de semiconductor), para que de producirse, sea observable la aparición de fenómenos de desactivación.

Los cambios de temperatura afectan de forma importante a los equilibrios de adsorción/desorción de reactivos y productos, y, si la temperatura es suficientemente elevada, el semiconductor puede actuar además como un catalizador heterogéneo convencional potenciando la cinética del proceso. Por estas dos razones, un aumento de temperatura podría facilitar que especies que envenenan la superficie del semiconductor y que se han formado a temperatura ambiente, fuesen oxidadas o desorbidas con lo que se evitaría el proceso de desactivación.

Vorontsov y colaboradores [97] encontraron que la oxidación fotocatalítica de acetona es más rápida a medida que la temperatura se incrementa hasta $80^\circ C$, a mayores temperaturas el proceso se ralentiza. La velocidad a $163^\circ C$ es cerca de 5 veces más baja que a $80^\circ C$. Este decrecimiento se explica por una desactivación del TiO_2 : la coloración del catalizador se torna marrón después de la reacción a alta temperatura y gradualmente recupera la actividad durante el proceso a $72^\circ C$. Sin embargo, la naturaleza de esta desactivación no es clara.

Falconer y Magrini [38] informan que la oxidación fotocatalítica de acetaldehído sobre catalizadores de TiO_2 se desactiva rápidamente a elevadas temperaturas debido a una reacción catalítica térmica paralela. La adición de Pt ralentiza la desactivación; aparentemente, el Pt proporciona oxígeno sobre el TiO_2 que oxida los productos de descomposición del acetaldehído en una reacción en oscuridad. El TiO_2 desactivado sin Pt fue regenerado por oxidación fotocatalítica a temperatura ambiente.

Alberici y Jardim [15] estudian la oxidación fotocatalítica de diferentes tipos de COVs (17 compuestos) presentes en la atmósfera. Detectan únicamente desactivación para el caso del tolueno, pero la actividad se vuelve a recuperar mediante la iluminación del catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno.

Canela y colaboradores [76] encuentran que los iones sulfato adsorbidos en la superficie del catalizador durante la oxidación fotocatalítica de compuestos sulfurados no causan desactivación catalítica, excepto cuando se procesan altas concentraciones de H_2S (600 ppmv) [85]. Con 217 ppmv de H_2S , la actividad fotocatalítica se mantiene durante 24 h.

Ya se ha mencionado la desactivación observada por Alberici y colaboradores [20] en la destrucción de compuestos responsables de malos olores que contienen nitrógeno, atribuida a subproductos acumulados en la superficie.

3. APLICACIONES POTENCIALES

El número de publicaciones sobre fotocátalisis en fase gaseosa es considerablemente menor que el correspondiente a estudios en fase acuosa, pero está creciendo rápidamente debido a sus aplicaciones potenciales: problemas de contaminación en atmósferas interiores de oficinas (síndrome del edificio enfermo), residencias, naves y estaciones espaciales, y naves industriales en general.

3.1. Tratamiento del aire del interior de edificios

La fotocátalisis heterogénea podría convertirse en el método más adecuado para el tratamiento de atmósferas interiores que contienen bajos niveles de contaminantes, pero con consecuencias graves para la salud de las personas [100]. Se ha utilizado para el tratamiento de este tipo de atmósferas, entre otras técnicas, la adsorción de contaminantes sobre carbón activo. En este proceso no destructivo los contaminantes se acumulan en la superficie del adsorbente hasta agotarlo. Los cartuchos de carbón activo se deben regenerar periódicamente, obteniéndose una nueva fase contaminada con altas concentraciones que precisa de posterior tratamiento.

Pichat y colaboradores [95], Peral y colaboradores [77, 98] y Sánchez y colaboradores [101-102] apuntan a la utilización de la fotocátalisis heterogénea en fase gas para la desodorización de corrientes de gases o de atmósferas cerradas. Se pueden incluir como estudios de tratamiento de aire de interior, los llevados a cabo no sólo en residencias, oficinas y naves industriales, sino también los realizados para su aplicación en naves y estaciones espaciales, estudios financiados por la NASA, y para enfrentar el problema del etileno en invernaderos y cámaras de conservación de alimentos (CELSS - Controlled Ecological Life Support Systems). En este sentido, véase por ejemplo el estudio de Park y colaboradores [96] de la oxidación fotocatalítica de etileno a CO_2 y H_2O sobre TiO_2 en polvo en presencia de O_2 y H_2O .

Pichat y colaboradores [95] buscan comprobar la capacidad del TiO_2 para purificar y desodorizar el aire de interiores y efluentes industriales gaseosos. Utilizan en sus ensayos fibra de vidrio impregnada con TiO_2 producida por la empresa Matrix Photocatalytic. La empresa Ahlstrom Paper Group Research and Competence Center proporciona el material fibroso impregnado con TiO_2 para el prototipo de purificador de aire. En un fotorreactor de laboratorio con una lámpara que emite a 365 nm determinaron la eficiencia de eliminación de tres contaminantes muy diferentes entre sí por sus características físico-químicas (CO , n-

octano y piridina); obtuvieron valores de 5 a 10 μmol por Wh consumido por la lámpara para 50 a 2000 ppmv de concentración y velocidades de flujo de 25 a 50 l/h (aire seco o O_2). Estos valores permiten visualizar la utilidad de un sistema de renovación continua de tamaño razonable para la destrucción de contaminantes del aire de interiores, excepto para CO y CH_4 , que se encuentran demasiado concentrados. Utilizando un prototipo de purificador de aire individual pudieron reducir las concentraciones promedio de benceno, tolueno y xilenos por un factor de 2 o 3 en una habitación tipo. Las velocidades de flujo de aire empleadas (hasta 50 l/h) obligaron a aumentar la concentración de contaminantes para alcanzar concentraciones equivalentes a las esperadas en el aire de interiores. Consecuentemente, el cubrimiento de la superficie de TiO_2 por el contaminante es mayor, más similar al caso de efluentes industriales.

3.2. Industria

La fotocátalisis parece no ser una técnica adecuada para el tratamiento de efluentes gaseosos concentrados, como son la mayoría de los gases de emisión industrial. El catalizador tiende a quedar rápidamente saturado, si no pasivado, y su rendimiento es bajo. Pichat y colaboradores [95], en una extrapolación presumiblemente sobredimensionada, calculan que se requieren lámparas de UV con una potencia eléctrica de 10 KW para eliminar un contaminante presente en un efluente industrial gaseoso en concentraciones de alrededor de 25 ppmv, con un caudal gaseoso de 100 m^3/h . Este valor puede servir como guía para estimar si un efluente gaseoso puede ser tratado mediante fotocátalisis con TiO_2 . Los límites olfativos de muchos compuestos causantes de mal olor están en el rango de ppb, lo que plantea requisitos severos para una desodorización fotocatalítica efectiva. Relacionado con el tratamiento de emisiones industriales merece citarse el trabajo de Kemme y colaboradores [103] sobre el tratamiento de efluentes de una industria de producción de propelentes.

3.3. Desinfección

En una serie de trabajos de divulgación, Fujishima y colaboradores [104] reflejan el poder bactericida de la fotocátalisis. El tema también fue estudiado en aguas entre otros por Ohgaki y colaboradores [105] y Kersters y colaboradores [106].

En aire, la estrategia básica consiste en fijar las bacterias en una superficie fotocatalíticamente activa para su irradiación. Horie y colaboradores [107] evalúan las velocidades de esterilización fotocatalítica de *E. coli* sobre TiO_2 irradiado con varias fuentes de luz UV: luz negra "black light fluorescent", actínica "blue actinic fluorescent" y luz de día "daylight fluorescent". Con $1 \times 10^{-2} \text{ Kg/m}^3$ de TiO_2 y una concentración inicial de células de 1×10^{11} células/ m^3 , e intensidades variables en el reactor (en el rango entre 0-22 W/m^2 , 0-14 W/m^2 y 0-1.1 W/m^2 respectivamente, para cada tipo de lámpara), se determinaron las constantes de velocidad de esterilización aparentes de *E. Coli* para estas lámparas. Se compararon los valores obtenidos con los derivados de experimentos con lámparas de mercurio de alta presión. Las constantes pueden correlacionarse con la cantidad de luz absorbida por el TiO_2 . La distribución espectral de las lámparas define pues su efectividad. Los autores utilizan los resultados para predecir las constantes de velocidad de esterilización de *E. Coli* con luz solar. Los datos experimentales están de acuerdo con los resultados predichos en un reactor iluminado por luz del sol a unas intensidades de luz promedio de 14 a 23 W/m^2 .

Jacoby y colaboradores [108] depositan *E. Coli* sobre superficies impregnadas de TiO_2 y consiguen su fotooxidación en aire a CO_2 , proporcionando evidencias de la oxidación total de la materia orgánica constituyente de estas células. Utilizan para el seguimiento de la

reacción las técnicas de microscopía electrónica de barrido y marcaje isotópico con ^{14}C estableciendo que el carbono contenido en *E.Coli* se oxida en presencia de TiO_2 . Apuntan la idea de que una superficie fotocatalíticamente activa sea utilizada para la desinfección acoplada en un sistema de purificación de aire.

3.4. Tratamiento de olores

Las plantas de tratamiento de lodos y de aguas residuales urbanas y/o industriales, emiten olores que causan serias molestias a las personas residentes en las cercanías. Los olores son causados por bajas concentraciones de compuestos que contienen azufre, tales como mercaptanos, sulfuros orgánicos, disulfuros y ácido sulfhídrico, y compuestos nitrogenados como aminas y piridinas. Para controlar los olores existen varias tecnologías convencionales bien establecidas que incluyen la adsorción por carbón activado, la biofiltración, la oxidación térmica y la prevención en la formación de estos compuestos. Cada una de estas técnicas tiene una serie de ventajas y desventajas y diferentes costes de aplicación.

Huang y colaboradores [74] y Suzuki [75] estudiaron respectivamente la oxidación fotocatalítica de trietilamina y de una mezcla de acetaldehído, ácido isobutírico, tolueno, metilmercaptano, sulfuro de hidrógeno y trimetilamina en concentraciones de alrededor de 500 ppmv. Ya se mencionaron los trabajos de Canela y colaboradores [76, 85] de oxidación fotocatalítica de compuestos sulfurados (ver [Sección 2.2.4](#)).

3.5. Tratamiento pasivo de elementos de arquitectura. Materiales autolimpiables

En los últimos años se ha prestado mucha atención, fundamentalmente en Japón [104], a los materiales autolimpiables, como ventanas y baldosas impregnadas con TiO_2 y utilizadas en túneles con circulación de vehículos, baños, etc. Se presentan buenos resultados en la eliminación de manchas de grasa sobre vidrios impregnados con TiO_2 , eliminación de capas de ácidos esteárico y palmítico depositados en la misma clase de material, así como en el humo y olores del tabaco.

El fluoranteno es uno de los hidrocarburos poliaromáticos (en inglés, *polyaromatic hydrocarbons*, PAHs) más abundantes entre los aerosoles atmosféricos originados en los procesos de combustión de combustibles fósiles. El fluoranteno se fotoliza de forma relativamente lenta y, por su baja presión de vapor, no se elimina significativamente por evaporación de las superficies en las cuales los PAHs se depositan.

Romeas y colaboradores [109] estudiaron la eliminación del fluoranteno en los paneles de ventanas o en general, en cualquier objeto de vidrio, y proponen que se puede obtener un cristal autolimpiable depositando sobre vidrio, por métodos ya patentados, una capa delgada transparente de nanopartículas de TiO_2 . Para probar las propiedades autolimpiables, se roció el vidrio con fluoranteno. Bajo luz UV, el fluoranteno se eliminó a una velocidad de $0.73 \text{ nmol/h por cm}^2$ de vidrio, junto con todos los productos de degradación; a diferencia de los vidrios no impregnados, se recuperó así la transparencia del vidrio. El porcentaje de fluoranteno convertido a productos carbonílicos volátiles liberados al aire ambiente fue más bajo que sin la impregnación de TiO_2 . La reacción es compleja, y se detectaron 40 productos intermedios.

Murata [80], Yumoto y colaboradores [81], Fukaya y colaboradores [83] y Hashimoto y colaboradores [84] demuestran que las superficies activas fotocatalíticamente pueden eliminar óxidos de nitrógeno. Se han creado nuevos materiales autolimpiables basados en TiO_2 que se utilizan ya en túneles de tráfico, en losetas del pavimento en interior y exterior de edificios y en

los vidrios que cubren los sistemas de iluminación en ciudades. Fujishima [110] usó el fotocatalizador TiO_2 para la prevención de los efectos de la contaminación en edificios bajo irradiación solar, y Murata [111] trató losetas de pavimento con esta misma finalidad.

3.6. Tratamiento de suelos y aguas contaminadas

Los suelos contaminados pueden ser tratados mediante extracción con vapor seguido del tratamiento fotocatalítico de la corriente de aire. El mismo principio se aplica a la descontaminación de los cuerpos líquidos. La elección de la fase en la cual realizar la descontaminación fotocatalítica depende del coste del proceso. Se ha calculado recientemente que el coste para destoxificar TCE en aguas subterráneas por combinación de arrastre con aire (*air stripping*) y la oxidación fotocatalítica es significativamente menor que el coste del tratamiento directo del agua mediante cualquier método de oxidación avanzada. En esta línea hay que apuntar el trabajo realizado por Changrani y colaboradores [112] de integración del proceso de oxidación fotocatalítica para depuración de aguas de acuíferos.

Brunet y colaboradores [113] presentan un sistema fotocatalítico para el control de emisiones tóxicas en aire que contengan compuestos como el tricloroetileno y percloroetileno encontrados en suelo y en aguas subterráneas en lugares con desechos peligrosos y en efluentes industriales. Afirman que el coste económico del sistema es aceptable. Esta tecnología utiliza la luz UV y un catalizador apropiado para adsorber y destruir los contaminantes en condiciones ambientales, incluso con alta humedad. Los procesos *de air stripping* y extracción suelo-vapor transfieren de forma eficiente los contaminantes a la fase gas donde pueden ser económicamente tratados mediante fotocatalisis sin riesgo de formación de subproductos peligrosos. Afirman que el sistema, denominado AIR 2000, ha sido instalado con éxito en Stamina Mills Superfund en Rhode Island, donde instalan una unidad a escala comercial para tratar 700 cfm y hasta 1000 ppmv de TCE, mezclado con percloroetileno, dicloroetileno, tricloroetano y cloruro de vinilo. Como parte del programa de la Environmental Protection Agency (EPA) de E.E.U.U, la monitorización del sistema ha mostrado una eficiencia de destrucción total de 99% y hasta de 99,99% en los cuatro primeros meses de operación, sin producción de subproductos peligrosos. El coste de operación del sistema es aproximadamente el 20% del que correspondería al proceso de adsorción por carbón activo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. P.C. Gravelle, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, *Discuss. Faraday Soc.*, **52**, 140 (1971).
- [2]. M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau y S.J. Teichner, *Chem. Technol.*, **1**, 680 (1971).
- [3]. N. Djeghri y S.J. Teichner, *J. Catal.*, **62**, 99 (1980).
- [4]. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet y S.J. Teichner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **58**, 185 (1974).
- [5]. S.J. Teichner, M. Formenti y M. Schiavello, *Reidel Publishing Company*, 457-489 (1985).
- [6]. J. Hermann, J. Disdier y P. Pichat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 2815 (1981).
- [7]. H. Courbon, J. Hermann y P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5210 (1984).
- [8]. H. Courbon, M. Formenti y P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, **81**, 550 (1977).
- [9]. G. Munuera, V. Rives-Arnau y A. Saucedo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 736 (1979).
- [10]. A. González-Elipe, G. Munuera y J. Soria, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **75**, 748 (1979).
- [11]. A. González-Elipe, G. Munuera y J. Soria, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 1535 (1980).
- [12]. J. Cunningham, B.K. Hodnett, M. Ilyas y E.L. Leahy, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **72**, 283 (1981).
- [13]. R.I. Bickley y F.S. Stone, *J. Catal.*, **31**, 398 (1973).
- [14]. L.A. Dibble L.A. y G.B. Raupp, *Catal Letters*, **4**, 345 (1990).
- [15]. R.M. Alberici y W.F. Jardim, *Applied Catalysis B: Environmental*, **14** (1-2), 55-68 (1997).
- [16]. M.R. Nimlos, E.J. Wolfrum, M.L. Brewer, J.A. Fennell, *Environ. Sci. & Technol.*, **30**, 3102 (1996).

- [17]. M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato y A.I. Cardona, *Solar Energy*, **66(2)**, 169-182 (1999).
- [18]. D'Hennezel y D.F. Ollis, *11th International Congress on Catalysis 40th anniversary. J. W. Hightower*, (1996).
- [19]. S. Yamazaki-Nishida, X. Fu, M.A. Anderson, K. Hori, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **97**, 175 (1996).
- [20]. R.M. Alberici, M.C. Canela, M.N. Eberlin, y W.F. Jardim, *Applied Catalysis B.*, **30**, 389-397 (2001).
- [21]. M.A. Fox y M.J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6757 (1981).
- [22]. R.I. Bickley, G. Munuera, F.S. Stone, *J. Catal.*, **31**, 389 (1973).
- [23]. I. Hiromichi y K. Hiroaki, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **107**, 1241, 73-77 (1999).
- [24]. R.G. Changrani y G.B. Raupp, *American Inst. of Chemical Engineers*, **46(4)**, 829-842 (2000).
- [25]. A. Walker, M. Formenti y P. Meriadeau, *Teichner S.J.*, *J. Catal.*, **50**, 237 (1977).
- [26]. N.R. Blake y G.L. Griffin, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5698 (1988).
- [27]. J. Peral, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **136**, 554 (1992).
- [28]. T.A. Egerton y C.J. King, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **62**, 386 (1979).
- [29]. K. Okamoto, Y. Ysamamoto, H Tanaka y A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 2023 (1985).
- [30]. C. Kormann, D.W. Bahnemann y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 494 (1990).
- [31]. J. D'Oliveira, G. Al-Sayyed y P. Pichat, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 990 (1990).
- [32]. M. El-Maazawi, A.N. Finken y A.B. Nair, *Journal of catalysis*, **119(1)**, 138-146 (2000).
- [33]. S. Pilkenton, S.J. Hwang y D. Raftery, *Journal of Physical Chemistry B*, **103(50)**, 11152-11160 (1999).
- [34]. S. Sato, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3531 (1983).
- [35]. Muggli y Falconer, *Journal of Catalysis*, **187**, 230-237 (1999).
- [36]. L. Cao, F.J. Spiess, A. Huang, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay y J.D. Freihaut, *Journal of Physical Chemistry B*, **103(15)**, 2912-2917 (1999).
- [37]. T. Noguchi, A. Fujishima, K. Hashimoto y P. Sawunyama, *Env. Sc. and Tech.*, **32(23)**, 3831-3833 (1998).
- [38]. J.L. Falconer y K.A. Magrini-Bair, *Journal of catalysis*, **179(1)**, 171-178 (1998).
- [39]. T. Ibusuki y K. Takeuchi, *Atmospheric Environment*, **20**, 1711 (1986).
- [40]. T.N. Obee y R.T. Brown, *Environ. Sci. & Technol.*, **29**, 1223 (1995).
- [41]. B. Sánchez, M. Romero, A. Vidal, M. Sánchez, Verdejo y P. Avila, Ed. Ciemat, España. 1992.
- [42]. M. Romero, B. Sánchez, y B. Fabrellas, *European Workshop on Technologies for Environmental Protection*. Bilbao. España. 1995.
- [43]. P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sánchez, A.I. Cardona y M. Romero, *Applied Catalysis B. Environmental*, **17**, 75-88 (1998).
- [44]. J. Blanco, P. Avila, A. Bahamonde, E. Alvarez, B. Sánchez y M. Romero, *Catalysis Today*, **29**, 437 (1996).
- [45]. N.N. Lichtin y M. Sadeghi, *J. Photochem. & Photobiol A: Chemistry*, **113**, 81 (1998).
- [46]. X. Fu, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Applied Catalysis B: Environmental*, **6**, 209 (1995).
- [47]. H. Einaga, S. Futamura y T. Ibusuki, *Sekiyu Gakkai-Shi (Journal of the Japan Petroleum Institute)*, **42(5)**, 363-364 (1999).
- [48]. K. Magrini, A. Watt, L. Boyd, E.J. Wolfrum, S.A. Larson, C. Roth y Glatzmaier, *RAES 99* (1999).
- [49]. K.K. Lew, M. Herrera y B.J. Marinas, *Air and Waste Management Association*, 1990.
- [50]. H. Ibrahim y H. Lasa, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38(9)**, 3211-3217 (1999).
- [51]. A.J. Maira, K.L. Yeung, J. Soria, J.M. Coronado, C. Belver, C.Y. Lee y V. Augugliaro, *Applied Catalysis B. Environmental*, **29**, 327-336 (2001).
- [52]. M.R. Nimlos, W.A. Jacoby, D.M. Blake y T.A. Milne, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 723 (1997).
- [53]. W.A. Jacoby, M.R. Nimlos, D.M. Blake, R.D. Noble y C.A. Koval, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1661 (1994).
- [54]. B. Sánchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila y A. Bahamonde, *Catalysis Today*, **54**, 369-377 (1999).
- [55]. A.I. Cardona, B. Sánchez, M. Romero, B. Fabrellas, E. García, J. Blanco, P. Avila y A. Bahamonde, *J. Phys. IV France*, **9**, 271-276 (1999).
- [56]. S. Yamazaki-Nishida, K.J. Nagano, L.A. Phillips, S. Cervera-March y M.A. Anderson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**, 95 (1993).
- [57]. Y. Luo y D.F. Ollis, *J. Catal.*, **163**, 1 (1996).
- [58]. O. d'Hennezel y D.F. Ollis, *J. Catal.*, **167**, 118 (1997).
- [59]. M.D. Driessen, A.L. Goodman, T.M. Miller, G.A. Zaharias y V. Grassian, *J. Phys. Chem.*, **102**, 549 (1998).
- [60]. H. Chung-Hsuang, B.J. Mariñas, *Environ. Sci. Technol.*, **331**, 562 (1997).
- [61]. R. Annapragada, R. Leet, R. Changrani y G.B. Raupp, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1898 (1997).
- [62]. L.A. Phillips y G.B. Raupp, *J. Molecular Catal.*, **77**, 297 (1992).
- [63]. C.S. Yuan, B.C. Hsu, J.F. Wu y C.H. Hung, *Air and Waste Management Ass* (1999).

- [64]. C.H. Hung y C.S. Yuan, *Air and Waste Management Association* (1998).
- [65]. R.S. Martin, C.P. Richardson, T. Fan y C.P. Halbert, *Air and Waste Management A* (1998).
- [66]. B. Sánchez, A.I. Cardona, B. Fabrellas y P. Avila, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* (2000).
- [67]. R.M. Alberici, M.A. Mendes, W.F. Jardim y M. Eberlin, *J.Am.Soc.Mass Spectrom.*, **9**, 1321-1327 (1998).
- [68]. S. Kutsuna, K. Takeuchi y T. Ibusuki, *J. Atmospheric Chem.*, **14**, 1 (1992).
- [69]. K. Tanaka y T. Isanaga *Solar Energy*, **52**, 447 (1994).
- [70]. G.B. Raupp, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1883 (1995).
- [71]. M. Tajima, M. Niwa, Y. Fujii, Y. Koinuma, R. Aizawa, S. Kushiya, S. Kobayashi, K. Mizuno y H. Ohuchi, *Applied Catal. B:Environmental*, **12**, 263 (1997).
- [72]. W.G. Filby, M. Mintas y H. Gusten, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **85**, 189 (1981).
- [73]. S. Kutsuna, K. Takeuchi, T. Ibusuki y M. Toma, *Environ.Sci.Technol.*, **33**(7), 1071-1076 (1999).
- [74]. A. Huang, L. Cao, J. Chen, F.J. Spiess, S.L. Suib, T.N. Obee, S.O. Hay y J.D. Freihaut, *Journal of catalysis*, **188**(1), 40-47 (1999).
- [75]. K. Suzuki, S. Satoh, T. Yoshida, *Oenki Kagaku*, **59**, 521 (1999).
- [76]. M.C. Canela, R.M. Alberici, R.C.R. Sofia, M.N. Eberlin y W.F. Jardim, *Environ.Sci.Technol.*, **33**, 2788-2792 (1999).
- [77]. J. Peral y D.F. Ollis, *J. Molec. Catal.*, **115**, 347 (1997).
- [78]. H. Mozzanega, J.M. Herrmann y P. Pichat, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2251 (1979).
- [79]. N.W. Cant, J.R. Cole, *J. Catal.*, **134**, 317 (1992).
- [80]. Y. Murata, *Journal of the Society of Inorganic Materials*, **7**(284), 50-56 (2000).
- [81]. H. Yumoto, T. Inoue, S.J. Li, T. Sako y K. Nishiyama, *Thin Solid Films*, **345**(1), 38-41 (1999).
- [82]. K. Takeuchi, *Taiki Kankyo Gakkaishi*, **33**(3), 139-150 (1998).
- [83]. M. Fukaya, H. Taoda, E. Watanabe, T. Nonami, K. Iseda, K. Kato, S. Kunieda y S. Kato, *Aichi*, **28**, 11 (1997).
- [84]. K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami y Y. Kera, *Applied Catalysis B.Environmental*, **30**, 429-436 (2001).
- [85]. M.C. Canela, R.M. Alberici y W.F. Jardim, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **112**, 73-80 (1998).
- [86]. B. Pal, G. Nogami y M. Sharon, *Materials Chemistry and Physics*, **59**(3), 254-261 (1999).
- [87]. Y. Matsumoto, *Journal of Solid State Chemistry*, **126**(2), 227-234 (1996).
- [88]. A.V. Vorontsov, I.V. Stoyanova, D.V. Kozlov, V.I. Simagina y E.N. Savinov, *Journal of catalysis*, **189**(2), 360-369 (2000).
- [89]. A.I. Cardona, B. Sánchez, A. Bahamonde y P. Avila, *Actas SECAT'99* (1999).
- [90]. P. Sawunyama, A. Yasumori y K. Okada, *Materials Research Bulletin*, **33**(5), 795-801 (1998).
- [91]. L. Cao, A. Huang, F.J. Spiess y S.L. Suib, *Journal of catalysis*, **188**(1), 48-57 (1999).
- [92]. K.Y. Kim y S.B. Park, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **36**(1), 116-119 (1998).
- [93]. E. Vigil, L. Saadoun, R. Rodriguez-Clemente, J.A. Ayllón y X. Domenech, *Journal of materials science letters*, **18**, 1067-1069 (1999).
- [94]. K.J. Buechler, R.D.Noble, C.A. Koval y W.A. Jacoby, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**(3), 892-896 (1999).
- [95]. P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, Gaysse, *Catalysis Today*, **63**, 363-369 (2000).
- [96]. D.R. Park, J. Zhang, K. Ikeue, H. Yamashita y M. Anpo, *Journal of catalysis*, **185**(1), 114-119 (1999).
- [97]. A.V. Vorontsov, E.N. Savinov y E.N. Kurkin, *Journal of catalysis*, **186**(2), 318-324 (1999).
- [98]. J. Peral y D.F. Ollis, "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", 741. D.F. Ollis y H. Al-Ekabi H. Editores, Elsevier, 1993.
- [99]. M.L. Sauer y D.F. Ollis, *J. Catal.*, **163**, 215 (1996).
- [100]. J. Peral, X. Domènech y D.F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **70**, 117 (1997).
- [101]. B. Sánchez, A.I. Cardona y M. Romero, *CYTED Subprog. V*, 73-79 (1998).
- [102]. B. Sánchez, A.I. Cardona y P. Avila, *V Congreso Nac. de M. A, P. Cong. y Exp. Madrid* (2000).
- [103]. M.R. Kemme, M. Lateulere y S.W. Maloney, *Report. AD-A-367284/XAB; CERL-TR--99/71* (1999).
- [104]. A. Fujishima, K. Hashimoto y T. Watanabe, *Photocatalysis. Fundamentals and Appl. BKC, Inc.*, 24-37 (1999).
- [105]. S. Ohgaki, M. Otaki, H. Katayama, K. Oguma y T. Hirata, *Tokyo Daigaku Kogakubu Sogo Shikenjo Nenpo*, **58**, 65-70 (2000).
- [106]. I. Kersters, T. De Keyser y W. Verstraete, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, **5**(4), 211-216 (1998).
- [107]. Y. Horie, M. Taya y S. Tone, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **31**(4), 577-584 (1998).
- [108]. W.A. Jacoby, P.C. Maness, E.J. Wolfrum y D.M. Blake, *Environmental Science & Technology*, **32**(17), 2650-2654 (1998).

- [109]. V. Romeas, P. Pichat, C. Guillard, T. Chopin y C. Lehaut, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38(10)**, 3878-3885 (1999).
- [110]. A. Fujishima, *Taiyo Enerugi*, **26(2)**, 2-6 (2000).
- [111]. Y. Murata, *Semento Konkurito (Cement and Concrete)*, **622**, 32-37 (1998).
- [112]. R. Changrani, G.B. Raupp y Turchi, *C. Report PB-99-127920/XAB* (1998).
- [113]. R.A.H. Brunet, R. Pearcey, J.R. Kittrell, G. Macking y C.A. Wise, *Paper 99.826* (1999).
- [114]. B. Sánchez, M. Romero, A. Cardona y B. Fabrellas, *Solar Thermal Concentrating Technologies*, **3**, 1489-1507 (1996).
- [115]. J.G. Szezechowski, C.A. Koval y R.D. Noble, *J. Photochem. Photobiol. A*, **74**, 273 (1993).