



SEGUIMIENTO EN TIEMPO REAL DE LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS MEDIANTE PROCESOS FOTOCATALÍTICOS HETEROGÉNEOS CON TiO₂: REVISIÓN

REAL TIME MONITORING FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC PROCESSES WITH TiO₂: REVIEW

J. Amador-Hernández¹, M. Velázquez-Manzanares¹, G.E. Anaya² y R. Enríquez^{2*}

¹Instituto de Biotecnología, Universidad del Papaloapan, Circuito Central 200, Col. Parque Industrial, 68301 San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca, México.

²Ingeniería Ambiental, Universidad del Mar, Ciudad Universitaria S/N, 70902 Puerto Ángel, Oaxaca, México.

Recibido 9 de Febrero 2011; Aceptado 13 de Octubre 2011

Resumen

En este trabajo, se discute el estado del arte del monitoreo en tiempo real de reacciones fotocatalíticas inducidas por TiO₂ a nivel laboratorio para la degradación de compuestos orgánicos. Se destacan las características de los dispositivos experimentales para el acoplamiento entre los reactores fotocatalíticos heterogéneos y la instrumentación analítica, diseñados para el análisis en tiempo real del proceso así como las principales ventajas y/o limitaciones de las técnicas de detección usadas.

Palabras clave: fotocatalisis heterogénea, TiO₂, monitoreo, tiempo real, *in situ*.

Abstract

In this work is discussed the state of the art of real time monitoring for photocatalytic reactions induced by TiO₂ at laboratory scale, for the photocatalytic degradation of organic compounds. The characteristics of the experimental devices are highlighted, which are designed for coupling the heterogeneous reactors with analytical instrumentation, just as the advantages and/or limitations of the detection techniques used.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, TiO₂, monitoring, real time, *in situ*.

1 Introducción

En las últimas décadas, la fotocatalisis heterogénea mediante TiO₂ ha adquirido gran relevancia en el ámbito del tratamiento de agua (Paz, 2009; Goslich y col., 1997; Enríquez y Pichat, 2006; Hernández-García y col., 2008). En presencia de radiación UV, el TiO₂ cataliza la oxidación de compuestos orgánicos, llegando en el caso ideal hasta su mineralización completa (CO₂ y H₂O). Para que ello tenga lugar, se requieren tres componentes básicos: un fotón de una longitud de onda apropiada, una superficie catalítica (en este caso TiO₂) y un agente oxidante

(generalmente es el oxígeno).

El conocimiento de la química de los procesos fotocatalíticos está condicionado principalmente por los instrumentos analíticos usados en la detección, especialmente cuando la especie química de interés es una sustancia orgánica. Debido a que se involucran diversas reacciones inducidas por radicales libres, se pueden generar una gran cantidad de especies químicas transitorias, algunas de las cuales son más tóxicas o persistentes en el ambiente que el sustrato original, por lo que resulta imprescindible diferenciarlas de éste, así como identificarlas y/o incluso cuantificarlas.

*Autor para la correspondencia. E-mail: enriquez@angel.umar.mx
Tel: 52-958-584-3049, Fax: 52-958-584-3078

Por ello, resulta esencial disponer de una técnica analítica sensible y selectiva no sólo para asegurar que ha desaparecido la especie química de interés (generalmente un contaminante), sino también para: a) identificar intermediarios y proponer así el mecanismo de reacción, b) establecer la cinética de la reacción, c) controlar las reacciones químicas para hacerlas eficientes desde una perspectiva ingenieril, y d) asegurarse que no se genera un producto más tóxico o persistente que el compuesto inicial (Konstantinou y Albanis, 2003; Diebold, 2003; Calza y col., 2005).

Generalmente, los procesos fotocatalíticos -sobre todo aquellos que utilizan el fotocatalizador en suspensión- se monitorean a través de sistemas *off-line* o fuera de línea; es decir, se extraen muestras del reactor, se separan del catalizador y se analizan posteriormente. Si bien este tipo de análisis permite obtener información confiable acerca del producto final o de algunos intermediarios, existen ciertas desventajas. Comúnmente, las muestras están muy diluidas o son incompatibles con las técnicas de detección, por lo que se requieren etapas previas del tratamiento de muestra, en ciertos casos complejas (Gilar y col., 2001; Smith, 2003). Tampoco es posible identificar especies químicas con tiempo de vida corto, lo que resulta de gran utilidad para entender estos procesos (Wu y Akiyama, 2003; Wu y col., 2005).

En contraste, el curso de estas reacciones puede seguirse mediante una detección en tiempo real, ya sea colocando la interfase del detector dentro del reactor (*in line*, dentro de la línea, o *in situ*), o a través de un sistema que extraiga la muestra del reactor y la transporte automáticamente al detector (*on line*, en línea). En ambos casos, las etapas de reacción, muestreo y detección se dan en un mismo dispositivo experimental (véase Fig. 1). En general, el análisis en tiempo real presenta las siguientes ventajas en comparación con el análisis fuera de línea: a) tiempo de respuesta más corto; b) mayor número de muestras analizadas por unidad de tiempo; c) resultados igualmente confiables; d) reducción en la generación de residuos químicos provenientes de los análisis (Amador-Hernández y Luque-de-Castro, 2000; Cerdá y col., 2001; Luque-de-Castro y Luque-García, 2003). Para ciertos análisis *in situ*, se pueden apreciar incluso los fenómenos que ocurren en interfaces o donde intervienen especies químicas transitorias.

Desde el contexto químico-analítico, los dispositivos de inyección en flujo (*flow injection*, FI) e inyección secuencial (*sequential injection*, SI) han probado ser herramientas muy efectivas para efectuar el análisis químico en tiempo real en sistemas en línea, acoplándose a gran variedad de técnicas analíticas (Amador-Hernández y col., 2001; Hansen y Wang, 2004; Hanrahan y col., 2005; Chailapakul y col., 2006).

En este trabajo, se discute el estado del arte en el seguimiento en tiempo real de la degradación de compuestos orgánicos mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂, a nivel laboratorio.

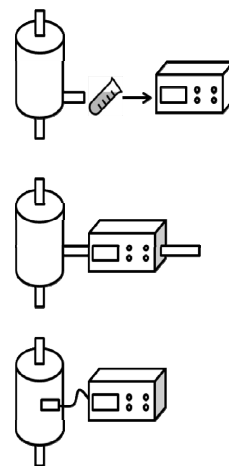


Fig. 1. Representación de los tipos de seguimiento analítico de procesos: a) fuera de línea, b) en línea, c) dentro de la línea, *in situ*.

2 TiO₂ y reactores fotoquímicos

El dióxido de titanio, en la forma anatasa, es el fotocatalizador más usado en fase heterogénea, debido a que no es tóxico, es estable a la fotocorrosión, de bajo costo, así como puede activarse con radiación UV ($\lambda < 400$ nm) proveniente de lámparas o del sol. Particularmente, la presentación comercial Degussa P25 es el producto más empleado con estos fines, debido fundamentalmente a su estabilidad química, actividad y reproducibilidad; está compuesto aproximadamente de 25% de rutilo y 75% de anatasa, formas alotrópicas del mismo óxido (Ohno y col., 2001).

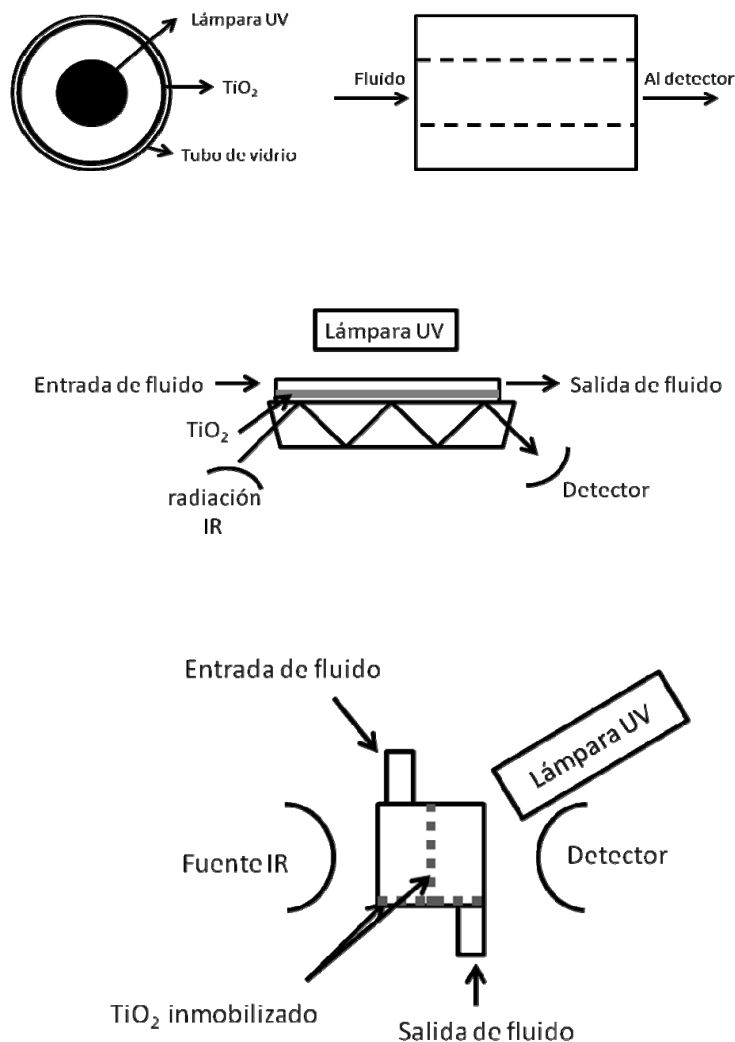


Fig. 2. Principales tipos de reactores o interfaces: a) vista transversal y frontal de un fotoreactor anular, con el TiO_2 soportado sobre su pared externa. b) Celda de flujo, acoplada al elemento de reflexión interna para ATR-FTIR *in situ*; el TiO_2 se encuentra entre ambos. c) Celda de flujo para detección *in situ* por IR mediante transmisión, señalándose en líneas discontinuas la posible ubicación del TiO_2 .

2.1 TiO_2 en suspensión

El TiO_2 puede usarse en forma de partículas suspendidas o soportado sobre un sólido, lo que le confiere gran versatilidad al diseño del reactor fotocatalítico. Los reactores que trabajan con el TiO_2 en suspensión presentan como principales ventajas una distribución uniforme del catalizador, una gran superficie fotocatalítica por unidad de volumen del reactor, pocos problemas de transferencia de masa,

así como una inhibición mínima en la actividad del catalizador debido a su posible reemplazo (De Lasa y col., 2005). Si bien se reconoce que la concentración de TiO_2 influye positivamente en la transformación de las especies químicas de interés (Bianco-Prevot y col., 2001), se debe tener especial cuidado con las altas concentraciones de partículas suspendidas ya que pueden provocar la obstrucción del paso de la radiación a través del medio, o su sedimentación en las paredes del reactor, disminuyendo la eficiencia del

proceso.

Numerosos fotoreactores orientados a la oxidación de compuestos orgánicos en fases líquidas trabajan con el TiO_2 en suspensión. Esto suele representar un inconveniente en el diseño de sistemas analíticos en tiempo real, debido a que es necesario separar las partículas del catalizador del medio de reacción antes de la llegada de la muestra al detector, por lo que son pocos los ejemplos de este tipo en la literatura. Para salvar este problema, Bianco-Prevot y col. (2001) plantearon la filtración en línea a través de un sistema de inyección en flujo, donde se evitó la obstrucción del filtro haciendo circular la disolución transportadora a contracorriente, después de cierto número de filtraciones. Por su parte, Resmi y col. (2002) colocaron dos filtros en un sistema en línea para el seguimiento de una degradación en fase gaseosa, antes de que la muestra llegase al cromatógrafo de gases. En contraste, O'Rourke y Mills (2010) utilizaron una suspensión a una concentración de 20 mg L^{-1} del catalizador, para la que no se requirió filtración en un sistema con detección espectrofotométrica.

2.2 TiO_2 soportado

Cuando se plantea el seguimiento en tiempo real de la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos en fase líquida o gaseosa, se prefieren los reactores con el TiO_2 inmovilizado en un soporte inerte mediante procedimientos físicos o químicos, facilitándose la detección en línea, dentro de la línea o *in situ*. En general, este tipo de fotoreactores presentan como ventajas principales que no se requiere separar el TiO_2 de la fase que contiene a la sustancia de interés, además de que pueden operar en continuo. Como desventajas, se reconoce que puede ocurrir la desactivación del catalizador así como su remoción paulatina tras el paso del fluido, además de que existen limitaciones en la transferencia de masa o puede haber dispersión de radiación por el propio catalizador inmovilizado (De Lasa y col., 2005). De acuerdo a Pozzo y col. (1999) existen dos rutas principales de obtención de TiO_2 soportado; la primera se refiere a la fijación sobre el soporte de partículas de TiO_2 previamente sintetizadas (p. ej. TiO_2 comercial en polvo P25-Degussa), mientras que la segunda ruta conlleva la generación *in situ* del semiconductor sobre el soporte mediante métodos como la deposición química de vapor o el proceso sol-gel.

Entre los casos más frecuentes, se ha observado el uso de fotoreactores anulares de vidrio, donde la

lámpara UV se colocó en el centro del fotoreactor mientras el TiO_2 se depositó por medios físicos sobre la cara interna de sus paredes exteriores (Fig. 2a). Fotoreactores de este tipo se emplearon exitosamente en la degradación de especies orgánicas tanto en fase líquida (Nogueiray col., 1999) como gaseosa (Jacoby y col., 1994; Alberici y col., 2001; Huang y col., 2003), colocando el detector en línea con el fotoreactor. También se ha propuesto el cuarzo como soporte, ya sea que éste funcionase a su vez como ventana del fotoreactor por donde incidía la radiación UV (Guo-Min y col., 2003; Nelson y col., 2004), o bien como soporte para fijar el TiO_2 dentro de la celda, dispuesta en línea con el detector (Dombi y col., 2000).

Igualmente útil ha resultado el depósito de TiO_2 en forma de películas sobre el elemento de reflexión interna (*internal reflecting element*, IRE) para llevar a cabo la espectroscopía infrarroja con reflexión total atenuada *in situ*. El IRE más utilizado ha sido el cristal de ZnSe, sobre el que se ha inmovilizado el catalizador por medios físicos (Kesselman-Truttman y Hug, 1999; Ekström y McQuillan, 1999; Araujo y col., 2005), si bien Dolamic y Bürgi (2007) propusieron en su momento que el cristal de Ge era más adecuado. En algunos casos, los fotoreactores se han construido a partir de celdas de flujo, donde la película de TiO_2 queda entre el IRE y el paso del fluido (Fig. 2b), ya sea líquido (Almeida y col., 2010) o gaseoso (Dolamic y Bürgi, 2007).

Distintos grupos han optado por utilizar discos de silicio como soporte, debido principalmente a que transmiten radiación infrarroja de $4\ 000$ a $6\ 500 \text{ cm}^{-1}$, no son higroscópicos y su costo es bajo (Kataoka y col., 2004). En algunos casos, el TiO_2 fue inmovilizado por el método de sol-gel y se introdujo en celdas de transmisión por donde fluía la fase con la especie química a oxidar, constituyéndose así el fotoreactor, acoplándose después a espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) para la detección *in situ* (Kataoka y col., 2004) o en línea (Hernández-Alonso y col., 2009b). En contraste, Orendorz y col. (2008) propusieron depositar una película de TiO_2 en nanocristales sobre el disco de silicio, el cual se introdujo en el compartimento de muestra de un espectrómetro de masas, haciéndole llegar la radiación UV a través de una ventana de sílice fundida. En la Fig. 2c se presenta una configuración general de celda para esta modalidad.

Otros sustratos propuestos han sido el CaF_2 , transparente en la región infrarroja (Sawunyama y col.,

1997; Kozlov y col., 2000), vidrio poroso (Pilkenton y Raftery, 2003), fibra de vidrio (Amama y col., 2004), entre otros. Especial mención merecen también las cámaras de reacción diseñadas por Harrick®, en donde Coronado y col. (2003) colocaron un material cerámico poroso como soporte del TiO₂ siguiendo la reacción *in situ* por FTIR mediante reflexión difusa.

En cuanto a otras formas del fotocatalizador, hay que destacar el uso de TiO₂ nanocrystalino, partiendo de varias estrategias para su síntesis, como son el tratamiento térmico de microemulsiones (Andersson y col., 2002; Van der Meulen y col., 2007), o bien la precipitación a partir de isopropóxido de titanio Ti(OPri)₄ (Coronado y col., 2003) u oxisulfato de titanio TiOSO₄ (Mattson y col., 2009). Otros autores, como Orendorz y col. (2008), han utilizado una presentación comercial del nanomaterial. Posteriormente, el TiO₂ en nanopartículas fue soportado sobre materiales como vidrio (Gnaser y col., 2005) o discos de silicio (Orendorz y col., 2008).

Igualmente importante es el uso de TiO₂ dopado con otros elementos como Pd (Bürgi y Baiker, 2002), Pt (Chen y col., 2008; Nosaka y col., 1998), Zr (Mattson y col., 2009), V (Bronkema y col., 2007), Nb (Mattson y col., 2006), N (Fu y col., 2006) así como el acoplamiento de dos semiconductores diferentes como TiO₂-SiO₂ (Méndez-Román y Cardona-Martínez, 2008), TiO₂-SnO₂ (Pilkenton y Raftery, 2003) o TiO₂-ZrO₂ (Hernández-Alonso y col., 2009b, Enríquez, R. 1998). En el primer caso, la modificación del fotocatalizador se ha realizado con el fin de aumentar la respuesta del TiO₂ al rango visible del espectro electromagnético, mientras que el acoplamiento ha pretendido disminuir la recombinación de los portadores de carga en el TiO₂ fotoexcitado (Pichat y Agrios, 2006).

Finalmente, cabe destacar que en el seguimiento en tiempo real de los procesos fotocatalíticos, el reactor constituye en la mayoría de los casos la interface entre el propio proceso de oxidación avanzada y el instrumento analítico de detección.

3 Técnicas de detección analítica y especies químicas de interés

En el argot analítico, cuando se integran las etapas de muestreo, tratamiento de muestra y detección en un mismo instrumento, éste recibe el nombre de analizador. Existen dos tipos fundamentales de analizadores: discretos y continuos. En los primeros, las muestras se toman a ciertos intervalos de tiempo,

para permitir su análisis. Tal es el caso de los cromatógrafos colocados en línea con los procesos, los cuales requieren que transcurra cierto tiempo entre la inyección de dos muestras (del orden de varios minutos), dependiendo del periodo previsto para la separación cromatográfica. Suelen utilizarse cuando se persigue principalmente diferenciar las señales proveniente de las distintas especies químicas detectadas durante el proceso, o bien cuando se plantea la elucidación estructural de las especies generadas.

Por el contrario, los analizadores continuos hacen mediciones consecutivas en intervalos de tiempo mucho más cortos (del orden de segundos a un par de minutos). Suelen colocarse en línea, dentro de la línea o *in situ* respecto al proceso. Se utilizan cuando el tiempo de respuesta del detector es rápido, además de no requerirse etapas de tratamiento previo de la muestra como separaciones o reacciones químicas. En tales casos se persigue principalmente la rapidez en la obtención de la señal para identificar especies de tiempo de vida muy corto, o bien registrar variaciones en las señales analíticas en función del tiempo con gran resolución, que puedan asociarse a la aparición o desaparición de ciertas sustancias químicas (McMahon, 2007).

En la Fig. 3 se presenta un esquema con las técnicas en que se basan los analizadores encontrados en el presente trabajo, para el seguimiento en tiempo real de la degradación de compuestos orgánicos. No se hace mención del orden de concentraciones en que se suele trabajar con cada técnica, porque tales magnitudes no sólo dependen de la propia técnica de instrumentación analítica, sino de aspectos estructurales del analito (absortividad molar en algunos casos), instrumentales (tipo de detector en cromatografía de gases, o tipo de fragmentación en espectrometría de masas), aunado a las características del propio fotoreactor y qué tanto favorezca éste efectos de preconcentración o dilución del analito.

3.1 Espectrofotometría UV-Vis

En primer lugar destaca el uso de la espectrofotometría UV-Vis. Las principales ventajas de los analizadores continuos basados en esta técnica son la sencillez en su operación, robustez y costo reducido del instrumento analítico, un tiempo de respuesta rápido del detector, así como la posibilidad de efectuar análisis cualitativo y cuantitativo. Sus desventajas son su baja selectividad (múltiples especies químicas absorben radiación en las mismas regiones espectrales), así como una limitada sensibilidad (el rango de concentraciones detectado

está en el orden de los mg L⁻¹, en general).

En su caso, Bianco-Prevot y col. (2001) presentaron un sistema FI con detección espectrofotométrica para el seguimiento en línea de la degradación de dicamba, un plaguicida benzoico clorado, complementando los resultados con análisis fuera de línea mediante cromatografía de líquidos (*liquid chromatography*, LC), un analizador de carbono total y cromatografía iónica con detección electroquímica. Por su parte, O'Rourke y Mills (2010) utilizaron la espectrofotometría UV-Vis para el seguimiento en tiempo real de la decoloración fotocatalítica del colorante azoico naranja ácido 7.

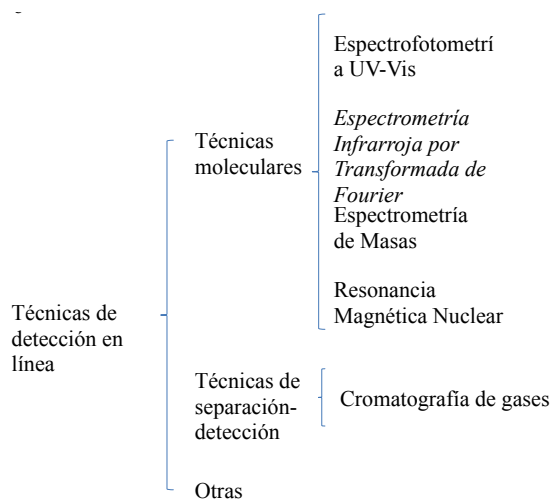


Fig. 3. Técnicas analíticas usadas comúnmente en el seguimiento en tiempo real de la fotodegradación de compuestos orgánicos con TiO₂, resaltándose en cursivas la más utilizada.

3.2 Espectrometría infrarroja

Sin duda, la espectrometría IR (*infrared spectrometry*, IR) ocupa el primer lugar en el seguimiento en línea o *in situ* de procesos fotocatalíticos, debido a su gran versatilidad en la medición de especies moleculares en estado sólido, líquido o gaseoso a través de analizadores continuos (Connor y col., 1999; Hasan y col., 2002; Xu y col., 2003; Borisch y col., 2004; Bronkema y col., 2007; Chen y col., 2007; Yu y Chuang, 2007; Bhattacharyya y col., 2009). Entre sus principales ventajas están que permite la identificación de grupos funcionales o bien la determinación de la composición molecular de superficies; el instrumento es de un costo asequible y fácil de operar. Sin embargo, entre sus limitaciones se encuentran que la información cualitativa obtenida es insuficiente para

una elucidación estructural exhaustiva, el solvente o componentes de la matriz deben ser transparentes en la región espectral de interés, así como que la molécula debe ser activa en la región IR.

Históricamente, la técnica comenzó con espectrómetros dispersivos. Sin embargo, los espectrómetros por transformada de Fourier los han desplazado poco a poco gracias a su mayor sensibilidad y velocidad de operación, debido a que el monocromador es remplazado por un interferómetro, el cual permite el registro simultáneo de todas las frecuencias. Dado que las señales resultantes muestran múltiples ondas sinusoidales superpuestas, es necesario aplicar el algoritmo de transformada de Fourier para convertir estas señales en un espectro IR convencional.

Respecto a la aplicación de esta técnica en el seguimiento de reacciones fotocatalíticas, destacan tres modalidades: transmisión, reflexión total atenuada (*attenuated total reflection*, ATR) y reflexión difusa (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, DRIFT)

3.2.1 IR por transmisión

En este caso, el compuesto de interés está expuesto a la radiación IR, cuantificándose la cantidad de radiación transmitida por la muestra, tal como se reportó para la descomposición de acetona (Mattson y col., 2006; Mattson y Osterlund, 2010), la adsorción y reacciones de ácido láctico (Chen y col., 2010) o la fotodegradación de 2-etanolamina (Tseng y col., 2010), por nombrar algunos ejemplos. Cuando se opta por un seguimiento en línea, el instrumento FTIR se ha colocado en serie con el fotoreactor, tal como lo expusieron en su momento Jacoby y col. (1994) durante la degradación de tricloroetileno. En los casos en que el reactor actúa a su vez de celda del detector (seguimiento dentro de línea o *in situ*), el TiO₂ puede colocarse o no en el paso óptico del reactor (véase Fig. 2c). Por ejemplo, Dombi y col. 2000 situaron el catalizador en la base de la celda para la degradación de tricloroetano.

También se ha planteado el uso de FTIR dentro de línea en su modalidad de transmisión, complementado con el análisis fuera de línea mediante otras técnicas de instrumentación. Por ejemplo, Méndez-Román y Cardona-Martínez (1998) evaluaron la degradación de tolueno, confirmándose los subproductos a través de cromatografía de gases-espectrometría de masas (*gas chromatography-mass spectrometry*, GC-MS). Amamay col. (2004) usaron estas mismas técnicas

para registrar la oxidación de tricloroetileno en atmósferas húmeda y seca. Sin embargo, Chen y col. (2008) prefirieron acoplar GC en línea con la celda de FTIR para estudiar la descomposición de ácido fórmico.

Igualmente, el TiO_2 puede depositarse como película sobre un material transparente a la radiación IR y colocarse en el paso óptico del analizador continuo, siendo posible identificar las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador (Fig. 2c). Siguiendo esta modalidad, Sawunyama y col. (1997) propusieron el uso de FTIR por transmisión y microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy*, AFM), ambas *in situ*, para observar la descomposición de una película de ácido esteárico. Años después, Kozlov y col. (2000) dieron seguimiento a la degradación de etanol en fase gaseosa, mientras que Kataoka y col. (2004) usaron el mismo compuesto para validar el funcionamiento de un prototipo de celda para esta técnica. Siguiendo la misma línea, Hernández-Alonso y col. (2009b) utilizaron tal celda para el análisis de la superficie del TiO_2 por FTIR, si bien complementaron el sistema con el monitoreo de la fase gaseosa desprendida de la reacción a través de otro FTIR.

3.2.2 IR-ATR

Se basa en imponer múltiples reflexiones en la interfase entre un cristal con gran índice de reflexión y la muestra (véase Fig. 2b), lo que lleva al haz IR a penetrar la muestra unas cuantas micras cada vez que incide sobre ésta, resultando un efecto acumulativo de absorción de radiación. El espectro así obtenido es idéntico al espectro de transmisión. Esta modalidad puede usarse tanto para líquidos como sólidos, por lo cual se ha aplicado extensamente en el estudio de reacciones fotoinducidas en TiO_2 soportado. Entre tales ejemplos están los trabajos de Ekström y McQuillan (1999) para la oxidación de ácido glioxílico, Kesselman-Truttmann y Hug (1999) con la fotodegradación de 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo, Mendive y col. (2005) en la degradación de ácido oxálico, Dolamic y Bürgi (2006) en el seguimiento de la descomposición de ácido malónico, o bien la degradación de ciclohexano (Almeida y col., 2008; Almeida y col., 2011). Otros grupos de trabajo se han inclinado por complementar los analizadores continuos basados en ATR-FTIR *in situ* con otras técnicas fuera de línea, como son LC para caracterizar la descomposición de catecol (Araujo y col., 2005) o GC-MS para estudiar la foto-oxidación de ciclohexano

(Almeida y col., 2010).

También se ha propuesto el uso de espectroscopía de excitación modulada combinada con ATR-FTIR. La primera consiste en perturbar periódicamente uno de los factores que afectan al sistema, detectándose las especies químicas afectadas por una técnica instrumental selectiva. Así, Bürgi y Baiker (2002) utilizaron ambas técnicas para estudiar la hidrogenación de pirona sobre Pd/TiO_2 , así como Dolamic y Bürgi (2007) las usaron para seguir la fotocatalisis de ácidos carboxílicos.

3.2.3 DRIFT

Esta modalidad es muy sensible y permite detectar cambios en la superficie de materiales ásperos o rugosos. En ella, se registra la radiación difusa proveniente de una muestra dispersada en polvos con gran área superficial, por lo que es una valiosa herramienta en estudios *in situ* con TiO_2 . Así, durante la degradación de acetona y etanol, Coronado y col. (2003) analizaron simultáneamente la superficie del catalizador por DRIFT y las especies gaseosas generadas por FTIR acoplado en línea. Moss y col. (2005) registraron en tiempo real la foto-oxidación del metilfosfonato de dimetilo, complementándose el estudio con GC-MS, LC-MS y cromatografía iónica. Hernández-Alonso y col. (2009a) utilizaron ATR-FTIR y DRIFT para evaluar *in situ* la desactivación de TiO_2 durante la fotodescomposición de ciclohexano. Con este mismo analito, Carneiro y col. (2010) estudiaron la desactivación y regeneración del TiO_2 por ATR-FTIR y DRIFT, complementando el análisis fuera de línea de los compuestos generados por GC con detector de ionización por llama (*flame ionization detector*, FID). Mattson y col. (2009) aplicaron DRIFT *in situ* y GC-MS fuera de línea para estudiar la fotodegradación de sulfuro de 2-cloroetil-etilo y metilfosfonato de dimetilo. En contraste, Van der Meulen y col. (2007) propusieron el uso de DRIFT *in situ* y MS acoplado en línea, para el estudio de los intermediarios generados durante la oxidación de propano.

Po su lado, Nakamura y Sato (2002) utilizaron la espectroscopía de absorción IR para superficies (*surface-enhanced IR absorption spectroscopy*, SEIRAS) para la observación *in situ* de la foto-oxidación de n-decano sobre películas de TiO_2 .

3.3 Espectrometría de masas

Basados en este grupo de técnicas, se suelen utilizar principalmente analizadores de tipo discreto, colocados en línea con el reactor. MS es sumamente versátil, ya que permite la identificación y caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos en base a sus patrones de fragmentación, así como la cuantificación de elementos o compuestos en muestras gaseosas, líquidas o sólidas en un amplio intervalo de concentraciones. Por lo tanto, se considera una herramienta de gran selectividad y sensibilidad aceptable, además de que el costo y operación de la instrumentación se hace cada vez más accesible.

En general, todos los instrumentos de MS están integrados por un módulo de introducción de muestra, una fuente de ionización, un analizador de masas y un detector, lo que marca las múltiples configuraciones en las que puede encontrarse para el monitoreo en tiempo real de los procesos fotocatalíticos.

3.3.1 Introducción de la muestra

En primera instancia, se requiere un dispositivo que permita introducir de manera reproducible a la sustancia a cuantificar en forma de gas, para ser ionizada y detectada. En el caso del seguimiento en línea de un proceso fotocatalítico, puede tratarse de una simple válvula que permite el paso del gas directamente del fotoreactor catalítico al espectrómetro de masas (Alberici y col., 1998), o bien de un cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas (Huang y col., 2003; Canela y col., 1999). Una aplicación particular de la MS fue reportada por Pichat y col. (2007), quienes utilizaron un sistema por lotes para estudiar el intercambio isotópico de oxígeno entre O_2^{18} y la superficie del óxido semiconductor fotoactivado, utilizando un monitoreo discreto de las especies resultantes (O_2^{18} , $O^{18}O^{16}$, O_2^{18}) de la oxidación.

Para el monitoreo en tiempo real de sistemas dinámicos, resulta de particular interés la espectrometría de masas con introducción por membrana (*membrane introduction mass spectrometry*, MIMS). En ésta, el analito contenido en un fluido pasa selectivamente a través de una membrana semipermeable hacia el espectrómetro de masas, dependiendo de la presión de vapor del analito y su solubilidad y difusividad en el material de la membrana, proceso conocido como pervaporación (Srinivasan y col., 1997; Johnson y col., 2000). El

sistema puede estar diseñado para ubicar la membrana en la fuente de ionización (Bier y Cooks, 1987) o emplear un dispositivo neumático para transportar el material permeado hacia el espectrómetro de masas (Slivon y col., 1991). Ambos ejemplos son totalmente compatibles con sistemas configurados para una detección en línea. Para los sistemas con detección dentro de la línea o *in situ*, se ha propuesto un dispositivo en el cual la membrana separa la fuente de ionización del reactor (Lauritsen y Lunding, 1998). Particularmente, en procesos fotocatalíticos mediante TiO_2 se ha empleado exitosamente esta modalidad para introducir la muestra en el seguimiento en tiempo real de la degradación de fenol y tricloroetileno (Nogueira y col., 1999), así como de acetofenona, tolueno y cloroformo en medio acuoso (Nelson y col., 2004).

3.3.2 Fuentes iónicas

En MS existen distintos procedimientos mediante los cuales se producen iones gaseosos, dependiendo del tipo de fragmentación e información analítica a obtener. En la fuente de ionización por electrones (*electron ionization*, EI), se genera una fragmentación significativa de las moléculas, produciéndose una gran cantidad de iones positivos (y negativos en algunos casos) de diferentes masas, que permiten identificar principalmente la estructura de las especies químicas de procedencia. Nogueira y col. (1999) la utilizaron para obtener los espectros de masas del fenol y tricloroetileno durante su degradación, así como Alberici y col. (1998) la emplearon en la identificación de los productos de degradación derivados de cuatro compuestos orgánicos volátiles clorados. En contraste, en la fuente de ionización química (*chemical ionization*, CI) se produce una menor fragmentación del analito, por lo que se usa comúnmente para registrar un ion con fines cuantitativos. Algunos autores han utilizado ambas metodologías de forma complementaria, tal como lo reportaron en su momento Canela y col. (1999) durante la destrucción de compuestos sulfurados mediante TiO_2 .

En la desorción asistida por láser (*laser desorption, matrix-assisted laser desorption ionization*, MALDI), se enfoca un láser de gran potencia sobre una muestra generalmente sólida, lo que permite vaporizar el analito e ionizarlo en cuestión de nanosegundos, con una fragmentación apenas perceptible, por lo que produce prácticamente sólo el ion molecular, de gran utilidad para su cuantificación.

Tales ventajas fueron aprovechadas por Gnaser y col. (2005), quienes obtuvieron un espectro de masas de azul de metileno sumamente simple dada la complejidad de la molécula, para estudiar su fotodegradación usando TiO₂ nanocristalino.

Igualmente, en el estudio de superficies sólidas es de gran utilidad la técnica de análisis de iones secundarios, donde la superficie se bombardea con iones altamente energéticos, provocando un incremento puntual de temperatura, lo que abluce el material y da lugar a iones característicos de las sustancias de procedencia. Por ello, se ha aplicado exitosamente en el seguimiento de procesos fotocatalíticos, como lo reportaron Gnaser y col. (2005) y Orendorz y col. (2008).

3.3.3 El analizador de masas

Es la parte central del espectrómetro, ya que permite separar los iones en función a su relación masa/carga (m/z). Existen distintas configuraciones en el mercado. Entre los analizadores de barrido se encuentran los de sector magnético y cuadrupolo (Nelson y col., 2004), donde sólo los iones con una relación m/z específica pasan a través del analizador en un momento determinado, por lo que se hace un barrido para registrar iones con diferentes relaciones m/z . Por el contrario, hay analizadores que permiten la transmisión simultánea de iones con diferentes relaciones m/z , entre los que se encuentran los de tiempo de vuelo (*time-of-flight*, TOF) (Gnaser y col., 2005; Orendorz y col., 2008), de atrapamiento iónico o magnéticos dispersivos. Por su parte, los espectrómetros de masas en tándem están integrados por varios analizadores de masas en secuencia, lo que permite en general la selección de cierto ion en el primer analizador y el análisis de la fragmentación de ese ion en un analizador subsecuente (Alberici y col., 1998; Alberici y col., 2001).

Así, el monitoreo de cierto ion en función del tiempo permite seguir la degradación de la sustancia de interés o la generación de un subproducto en tiempo real mediante MS. Por el contrario, el registro del espectro de masas completo permite elucidar la estructura de los suproducidos generados en un momento determinado, lo que contribuye significativamente a establecer el mecanismo de reacción de la fotodegradación asistida por TiO₂.

3.4 Resonancia magnética nuclear

La Resonancia Magnética Nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) es una de las técnicas más poderosas para la elucidación estructural. Además de proveer información sobre la orientación espacial de los átomos en una molécula, la técnica permite cuantificar distintos compuestos en mezcla, por lo que es posible estudiar equilibrios químicos, cinéticas de reacción e interacciones moleculares, de gran relevancia desde una perspectiva tanto cualitativa como cuantitativa.

Para el seguimiento *in situ* de procesos fotocatalíticos heterogéneos con TiO₂, el grupo de Raftery diseñó un sistema en el cual el catalizador se soportó sobre un cilindro de vidrio poroso en forma de película y se colocó en un tubo de NMR. En condiciones de vacío se introdujo la muestra y oxígeno, para finalmente sellarse. La radiación UV se hizo llegar a la muestra mediante una fibra óptica, adaptada a través de un orificio en la fuente de radiofrecuencia. Empleando este prototipo, se investigó exitosamente la oxidación de tricloroetileno (Hwang y col., 1998) y etanol mediante distintos catalizadores (Hwang y Raftery, 1999; Pilkenton y col., 1999; Pilkenton y Raftery, 2003).

Por otro lado, la técnica de espectroscopía de resonancia de espín electrónico o resonancia paramagnética electrónica (*electron spin resonance spectroscopy*, EER) se emplea en la detección de especies que contienen electrones no apareados, como radicales libres, moléculas con electrones no apareados, complejos con metales de transición, entre otros. En procesos de fotooxidación con TiO₂, se ha usado *in situ* para estudiar la formación de radicales libres intermediarios, con el fin de establecer el mecanismo de reacción de la descomposición de ácido acético (Nosaka y col., 1996; Nosaka y col., 1998) y 4-clorofenol (Fu y col., 2006).

3.5 Cromatografía de gases

Prácticamente cualquier sustancia, orgánica o inorgánica, que exhiba una presión de vapor de al menos 60 torr puede ser eluida bajo su operación, por lo que el universo de posibles sustancias a analizar por esta técnica de separación-detección es muy grande. La disponibilidad de diversos detectores, tanto universales como específicos, le confiere gran versatilidad en términos de sensibilidad y selectividad. Además, su diseño cada vez más robusto y compacto, a un costo asequible, hace de esta técnica una valiosa

herramienta analítica.

En el ámbito de la fotocatalisis heterogénea, es sumamente sencillo su acoplamiento en línea para el seguimiento de procesos en fase gaseosa, en la modalidad de analizadores discretos. Mediante una válvula, el gas proveniente del reactor se dirige hacia el GC o bien hacia desechos. Siguiendo este principio, Pichat y col. (2000) siguieron la degradación de CO, piridina y n-octano en un reactor con el TiO₂ soportado sobre una malla de fibra de vidrio; el sistema contó con el análisis en modo discreto por GC-FID (universal para hidrocarburos) y GC-Catarómetro, para seguir tanto los compuestos orgánicos como el CO₂ formado. Asimismo, Resmi y col. (2002) abordaron la oxidación de n-octanol en CO₂ en condiciones supercríticas, a través de un reactor de alta presión con ventanas de zafiro, acoplado mediante una válvula de seis puertos al GC con detector FID. Por su parte, Huang y col. (2003) abordaron la degradación de butiraldehído en aire usando un fotoreactor en flujo, al cual acoplaron dos columnas empacadas para preconcentrar los subproductos que cada cierto tiempo se eluían hacia un GC-MS dispuesto en línea. Chen y col. (2008) abordaron la descomposición de ácido fórmico a H₂, el cual cuantificaron mediante un GC-MS acoplado en línea.

Probablemente, el carácter inherentemente discreto de este tipo de analizadores hace que su disposición en línea sea poco explotada para el seguimiento en tiempo real de procesos fotocatalíticos. En contraste, diversos autores han utilizado GC para análisis fuera de línea, como técnica complementaria a otras técnicas de detección en línea o dentro de línea. Tal es el caso de los trabajos de Méndez-Román y Cardona-Martínez (1998), Nogueira y col. (1999), Alberici y col. (2001), Amama y col. (2004), Moss y col. (2005), así como Carneiro y col. (2010).

Cabe destacar que LC no se encontró dispuesta en línea con reactores fotocatalíticos donde interviene el TiO₂, aunque también se ha utilizado como técnica complementaria fuera de línea (Bianco-Prevot y col., 2001; Moss y col., 2005; Araujo y col., 2005).

3.6 Otras técnicas

Excepcionalmente se ha observado el uso *in situ* de otras técnicas analíticas de detección en este tipo de procesos. Entre tales casos está el trabajo de Sawunyama y col. (1997), quienes aplicaron la microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy*, AFM) para estudiar la fotodescomposición de ácido esteárico, mientras que

Aizawa y col. (2005) usaron la microscopía de barrido de efecto túnel (*scanning tunneling microscopy*, STM) en el seguimiento de la deshidratación de ácido fórmico; ambos trabajos se centraron en fenómenos de superficie. Por su parte, Hidaka y col. (2006) registraron *in situ* los procesos de adsorción/desorción de los ácidos benzoico y salicílico sobre TiO₂ a través de una microbalanza de cristal de cuarzo (*quartz cristal microbalance*, QCM), un sensor con sensibilidad en el orden de los nanogramos. Finalmente, Ohtsu y col. (2009) presentaron una configuración experimental para analizar la descomposición de una película de hidrocarburo depositada sobre TiO₂ mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS).

4 Perspectivas

En los últimos años, se ha observado una tendencia ascendente en cuanto al seguimiento en tiempo real de los procesos fotocatalíticos asistidos por TiO₂. Esto se debe tanto al interés creciente en esta técnica de oxidación avanzada y su indiscutible potencial en la atención de problemas ambientales, así como al reconocimiento de las ventajas inherentes a su monitoreo en línea o dentro de línea, como son la detección sensible y selectiva tanto de la especie química de interés, como de sus productos y especies transitorias.

Desde la perspectiva analítica, la detección en línea o dentro de línea se verá impulsada por el desarrollo de software y hardware que coadyuve a la miniaturización y automatización del proceso analítico integral (preparación de muestra, adquisición y transducción de la señal, tratamiento de datos). Específicamente, la evolución de las técnicas de separación/preconcentración y manipulación de muestras (FI, SIA), el desarrollo de instrumentación directa o quasi-directa (que no requiere tratamiento previo de muestra), así como la mayor robustez y menor costo de la instrumentación en técnicas como la espectrometría de masas o resonancia magnética nuclear, facilitará sin duda la integración de configuraciones experimentales que faciliten el monitoreo en tiempo real de estos procesos.

Desde la perspectiva ingenieril, el diseño de sistemas de reacción en continuo sigue siendo un reto dado que la mayor parte de los sistemas fotocatalíticos que permiten el análisis en línea utiliza principalmente el fotocatalizador soportado. Esto último representa

igualmente una línea de trabajo importante, ya que se requiere disminuir las desventajas que conlleva la inmovilización del fotocatalizador como lo son las limitaciones a la transferencia de masa y/o la menor actividad respecto a los sistemas en suspensión.

Agradecimientos

Se agradece a la Universidad del Papaloapan, Universidad del Mar y Universidad Autónoma Metropolitana por las facilidades otorgadas para la consecución de este trabajo.

Referencias

- Aizawa, M., Morikawa, Y., Namai, Y., Morikawa H. y Iwasawa Y. (2005). Oxygen vacancy promoting catalytic dehydration of formic acid on TiO₂(110) by *in situ* scanning tunneling microscopic observation. *Journal of Physical Chemistry B* 109(40), 18831-18838.
- Alberici, R.M., Mendes, M.A., Jardim, W.F. y Eberlin, M.N. (1998). Mass spectrometry on-line monitoring and MS² product characterization of TiO₂/UV photocatalytic degradation of chlorinated volatile organic compounds. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 9, 1321-1327.
- Alberici, R.M., Canela, M.C., Eberlin, M.N. y Jardim, W.F. (2001). Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV-VIS. *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 389-397.
- Almeida, A.R., Moulijn, J.A. y Mul, G. (2008). *in situ* ATR-FTIR study on the selective photo-oxidation of cyclohexane over Anatase TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 112, 1552-1561.
- Almeida, A.R., Carneiro, J.T., Moulijn, J.A. y Mul, G. (2010). Improved performance of TiO₂ in the selective photo-catalytic oxidation of cyclohexane by increasing the rate of desorption through surface silylation. *Journal of Catalysis* 273, 116-124.
- Almeida, A.R., Moulijn, J.A. y Mul, G. (2011). Photocatalytic oxidation of cyclohexane over TiO₂: evidence for a Mars-van Krevelen mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*, en prensa.
- Amador-Hernández, J. y Luque de Castro, M.D. (2000). On line detection for supercritical fluid extraction. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 43, 329-343.
- Amador-Hernández, J., Fernández-Romero, J.M. y Luque de Castro, M.D. (2001). Flow injection screening and semiquantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by laser induced spectrofluorimetry - chemometrics. *Analytica Chimica Acta* 448, 61-69.
- Amama, P.B., Itoh, K. y Murabayashi, M. (2004). Photocatalytic degradation of trichloroethylene in dry and humid atmospheres: role of gas-phase reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 217, 109-115.
- Andersson, M., Österlund, L., Ljungström, S. y Palmqvist, A. (2002). Preparation of nanosizeanatase and rutile TiO₂ by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol. *Journal of Physical Chemistry B* 106, 10674-10679.
- Araujo, P.Z., Mendive, C.B., García-Rodenas, L.A., Morando, P.J., Regazzoni, A.E., Blesa, M.A. y Bahnemann, D. (2005). FT-IR-ATR as a tool to probe photocatalysis interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 265, 73-80.
- Bhattacharyya, K., Varma, S., Tripathi, A.K., Bharadwaj, S.R. y Tyagi, A.K. (2009). Mechanistic insight by *in situ* FTIR for the gas phase photo-oxidation of ethylene by V-doped titania and nanotitania. *Journal of Physical Chemistry B* 113, 5917-5928.
- Bianco-Prevot, A., Fabbri, D., Pramauro, E., Morales-Rubio, A. y De la Guardia, M. (2001). Continuous monitoring of photocatalytic treatments by flow injection. Degradation of dicamba in aqueous TiO₂ dispersions. *Chemosphere* 44, 249-255.
- Bier, M.E. y Cooks, R.G. (1987). Membrane interface for selective introduction of volatile compounds into the ionization chamber of a mass spectrometer. *Analytical Chemistry* 59, 597-601.

- Borisch, J., Pilkenton, S. y Miller, M.L. (2004). TiO₂ photocatalytic degradation of dichlorometane: an FTIR and solid-state NMR study. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 5640-5646.
- Bronkema, J.L., Leo, D.C., Bell, A.T. (2007). Mechanistic studies of methanol oxidation to formaldehyde on isolated vanadate sites supported on high surface area anatase. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 14530-14540.
- Bürgi, T. y Baiker, A. (2002). *in situ* infrared spectroscopy of catalytic solid-liquid interfaces using phase-sensitive detection: enantioselective hydrogenation of a pyrone over Pd/TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B* 106, 10649-10658.
- Calza, P., Medana, C., Baiocchi, C., Pelizzetti, E. (2005). Identification of degradation products by adopting GC or HPLC/MS techniques. *Current Analytical Chemistry* 1, 267-287.
- Canela, M.C., Alberici, R.M., Sofia, R.C., Eberlin, M.N. y Jardim, W.F. (1999). Destruction of malodorous compounds using heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Technology* 33, 2788-2792.
- Carneiro, J.T., Moulijn, J.A. y Mul, G. (2010). Photocatalytic oxidation of cyclohexane by titanium dioxide: catalyst deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis* 273, 199-210.
- Cerdá, V., Cerdá, A., Cladera, A., Oms, M.T., Mas, F., Gomez, E., Bauza, F., Miro, M., Forteza, R. y Estela, J.M. (2001). Monitoring of environmental parameters by sequential injection analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 20, 407-418.
- Chailapakul, O., Ngamukot, P., Yoosamran, A., Siangproh, A. y Wangfuengkanagul, N. (2006). Recent electrochemical and optical sensors in flow-based analysis. *Sensors* 6, 1383-1410.
- Chen, T., Feng, Z., Wu, G., Shi, J., Ma, G., Ying, P. y Li, C. (2007). Mechanistic studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO₂ by *in situ* Fourier transform IR and time-resolved IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 8005-8014.
- Chen, T., Wu, G., Feng, Z., Hu, G., Su, W., Ying, P. y Li, C. (2008). *in situ* FT-IR study of photocatalytic decomposition of formic acid to hydrogen on Pt/TiO₂ catalyst. *Chinese Journal of Catalysis* 29, 105-107.
- Chen, Y.K., Lin, Y.F., Peng, Z.W. y Lin, J.L. (2010). Transmission FT-IR study on the adsorption and reactions of lactic acid and poly(lactic acid) on TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 17720-17727.
- Connor, P.A., Dobson, K.D. y McQuillan, A.J. (1999). Infrared spectroscopy of the TiO₂/aqueous solution interface. *Langmuir* 15, 2402-2408.
- Coronado, J.M., Kataoka, S., Tejedor-Tejedor, I. y Anderson, M.A. (2003). Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO₂: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species. *Journal of Catalysis* 219, 219-230.
- De Lasa, H., Serrano, B. y Salices, M. (2005). *Photocatalytic reaction engineering*. Editorial Springer, Nueva York.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 48, 53-229.
- Dolamic, I. y Bürgi, T. (2006). Photoassisted decomposition of malonic acid on TiO₂ studied by *in situ* attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 14898-14904.
- Dolamic, I. y Bürgi, T. (2007). Photocatalysis of dicarboxylic acids over TiO₂: an *in situ* ATR-IR study. *Journal of Catalysis* 248, 268-276.
- Dombi, A., Fekete, Z.A. y Kiricsi, I. (2000). *in situ* photocatalytic reactor with FT-IR analysis for heterogeneous catalytic studies. *Applied Catalysis A: General* 193, L5-L8.
- Ekström, G.N. y McQuillan, A.J. (1999). *in situ* infrared spectroscopy of glyoxylic acid adsorption and photocatalysis on TiO₂ in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 10562-10565.
- Enríquez, R. (1998). *Síntesis y caracterización de los dióxidos de titanio y circonio y su aplicación potencial en fotocatalisis*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.

- Enríquez, R. y Pichat, P. (2006). Different net effect of TiO₂ sintering temperature on the photocatalytic removal rates of 4-chlorophenol, 4-chlorobenzoic acid and dichloroacetic acid in water. *Journal of Environmental Science & Health Part A: Toxic/Hazardous* 41, 955-966.
- Fu, H., Zhang, L., Zhang, S. y Zhu, Y. (2006). Electron spin resonance spin-trapping detection of radical intermediates in N-doped TiO₂-assisted photodegradation of 4-chlorophenol. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 3061-3065.
- Gilar, M., Bouvier, E.S.P. y Compton, B.J. (2001). Advances in sample preparation in electromigration, chromatographic and mass spectrometric separation methods. *Journal of Chromatography A* 909, 111-135.
- Gnaser, H., Savina, M.R., Calaway, W.F., Tripa, C.E., Veryovkin, I.V. y Pellin, M.J. (2005). Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO₂: surface mass spectrometry on reaction intermediates. *International Journal of Mass Spectrometry* 245, 61-67.
- Goslich, R., Dillert, R. y Bahnemann, D. (1997). Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science Technology* 35, 137-148.
- Guo-Min, Z., Zhen-Xing, C., Min X. y Xian-Qing Q. (2003). Study on the gas-phase photolytic and photocatalytic oxidation of trichloroethylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161, 51-56.
- Hanrahan, G., Dahdouh, F., Clarke, K. y Gomez, F.A. (2005). Flow injection-capillary electrophoresis (FI-CE): Recent advances and applications. *Current Analytical Chemistry* 1, 321-328.
- Hansen, E.H. y Wang, J. (2004). The three generations of flow injection analysis. *Analytical Letters* 37, 345-359.
- Hasan, M.A., Zaki, M.I. y Pasupulety, L. (2002). IR investigation of the oxidation of propane and likely C₃ and C₂ products over group IVB metal oxide catalysts. *Journal of Physical Chemistry B* 106, 12747-12756.
- Hernández-Alonso M.D., Almeida A.R., Moulijn J.A. y Mul G. (2009a). Identification of the role of surface acidity in the deactivation of TiO₂ in the selective photo-oxidation of cyclohexane. *Catalysis Today* 143, 326-333.
- Hernández-Alonso, M.D., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J.M., Anderson, M.A. y Soria, J. (2009b). Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of acetone in air over TiO₂-ZrO₂ thin films. *Catalysis Today* 143, 364-373.
- Hernández-García, H., López-Arjona, H. y Enríquez, R. (2008). Preliminary disinfection study on solar photolytic-photocatalytic reactor. *Journal of Solar Energy Engineering* 130, 41001-41005.
- Hidaka, H., Honjo, H., Horikoshi, S. y Serpone, N. (2006). Photocatalyzed degradation on a TiO₂ -coated quartz crystal microbalance. Adsorption/desorption processes in real time in the degradation of benzoic acid and salicylic acid. *Catalysis Communications* 7, 331-335.
- Huang, C., Chen, D.H. y Li, K. (2003). Photocatalytic oxidation of butyraldehyde over titania in air: by-product identification and reaction pathways. *Chemical Engineering Communications* 190, 373-392.
- Hwang, S.J., Petucci, C. y Raftery, D. (1998). *in situ* solid-state NMR studies of trichloroethylene photocatalysis: formation and characterization of surface-bound intermediates. *Journal of the American Chemical Society* 120, 4388-4397.
- Hwang, S.J. y Raftery, D. (1999). *in situ* solid-state NMR studies of ethanol photocatalysis: characterization of surface sites and their reactivities. *Catalysis Today* 49, 353-361.
- Jacoby, W.A., Nimios, M.R., Blake, D.M., Noble, R.D. y Koval, C.A. (1994). Products, intermediates, mass balances, and reaction pathways for the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science & Technology* 28, 1661-1668.
- Johnson, R.C., Cooks, R.G., Allen, T.M., Cisper, M.E. y Hemberger, P.H. (2000). Membrane introduction mass spectrometry: trends and applications. *Mass spectrometry reviews* 19, 1-37.

- Kataoka, S., Tejedor-Tejedor, M.I., Coronado, J.M. y Anderson, M.A. (2004). Thin-film transmission IR spectroscopy as an *in situ* probe of the gas-solid interface in photocatalytic processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, 323-329.
- Kesselman-Truttmann, J.M. y Hug, S.J. (1999). Photodegradation of 4,4'-Bis(2-sulfostyryl) biphenyl (DSBP) on metal oxides followed by *in situ* ATR-FTIR spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 33, 3171-3176.
- Konstantinou, I.K. y Albanis, T.A. (2003). Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* 42, 319-335.
- Kozlov, D.V., Paukshtis, E.A. y Savinov, E.N. (2000). The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR *in situ* method. *Applied Catalysis B: Environmental* 24, L7-L12.
- Lauritsen, F.R. y Lunding, A. (1998). A study of the bioconversion potential of the fungus *Bjerkanderaadusta* with respect to production of chlorinated aromatic compounds. *Enzyme and Microbial Technology* 22, 459-465.
- Luque de Castro, M.D. y Luque García, J.L. (2003). Automation of sample preparation. *Comprehensive Analytical Chemistry* 41, 649-680.
- Mattsson, A., Leideborg, M., Larsson, K., Westin, G. y Österlund, L. (2006). Adsorption and solar light decomposition of acetone on anatase TiO₂ and niobium doped TiO₂ thin films. *Journal of Physical Chemistry B* 110, 1210-1220.
- Mattsson, A., Lejon, C., Stengl, V., Bakardjieva, S., Oplustil, F., Andersson, P.O. y Österlund, L. (2009). Photodegradation of DMMP and CEES on zirconium doped titania nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* 92, 401-410.
- Mattsson, A. y Osterlund, L. (2010). Adsorption and photoinduced decomposition of acetone and acetic acid on anatase, brookite, and rutile TiO₂ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 14121-14132.
- McMahon, G. (2007). *Analytical instrumentation: A guide to laboratory, portable and miniaturized instruments*. Editorial Wiley, Chichester UK.
- Méndez-Román, R. y Cardona-Martínez, N. (1998). Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catalysis Today* 40, 353-365.
- Mendive, C.B., Bahnemann, D.W. y Blesa, M.A. (2005). Microscopic characterization of the photocatalytic oxidation of oxalic acid adsorbed onto TiO₂ by FTIR-ATR. *Catalysis Today* 101, 237-244.
- Moss, J.A., Szczepankiewicz, S.H., Park, E. y Hoffmann, M.R. (2005). Adsorption and photodegradation of dimethyl methylphosphonate vapor at TiO₂ surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 19779-19785.
- Nakamura, R. y Sato S. (2002). Oxygen species actives for photooxidation of n-decane over TiO₂ surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* 106, 5893-5896.
- Nelson, J.H.L., Krogh, E.T., Gill, C.G. y Friesen, D.A. (2004). Monitoring the TiO₂-photocatalyzed destruction of aqueous environmental contaminants at parts-per-trillion levels using membrane introduction mass spectrometry (MIMS). *Journal of Environmental Science and Health Part A A39*, 2307-2317.
- Nogueira, R.F.P., Alberici, R.M., Mendes, M.A., Jardim, W.F. y Eberlin, M.N. (1999). Photocatalytic degradation of phenol and trichloroethylene: on-line and real-time monitoring via membrane introduction mass spectrometry. *Industrial & Engineering Chemical Research* 38, 1754-1758.
- Nosaka, Y., Koenuma, K., Ushida, K. y Kira, A. (1996). Reaction mechanism of the decomposition of acetic acid on illuminated TiO₂ powder studied by means of *in situ* electron spin resonance measurements. *Langmuir* 12, 736-738.
- Nosaka, Y., Kishimoto, M. y Nishino, J. (1998). Factors governing the initial process of TiO₂ photocatalysis studied by means of *in situ* electron spin resonance measurements. *Journal of Physical Chemistry B* 102, 10279-10283.

- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. y Matsumura, M. (2001). Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis* 203, 82-86.
- Ohtsu, N., Masahashi, N., Mizukoshi, Y. y Wagatsuma, K. (2009). Hydrocarbon decomposition on a hydrophilic TiO₂ surface by UV irradiation: spectral and quantitative analysis using *in situ* XPS technique. *Langmuir* 25, 11586-11591.
- Orendorz, A., Ziegler, C. y Gnaser, H. (2008). Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination: a ToF-SIMS study. *Applied Surface Science* 255, 1011-1014.
- O'Rourke, C. y Mills, A. (2011). Adsorption and photocatalytic bleaching of acid orange 7 on P25 titania. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* en prensa.
- Paz, Y. (2009). Photocatalytic treatment of air, from basic aspects to reactors. En: *Advances in Chemical Engineering*, (H. I. De Lasa, y B. Serrano-Rosales, eds.), pp. 289-336. Editorial Academic Press, Amsterdam.
- Pichat, P. y Agrios, A. (2006). State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *Journal of Applied Electrochemistry* 35, 655-663.
- Pichat, P., Courbon, H., Enríquez, R., Tan, T.T.Y. y Amal, R. (2007). Light-induced isotopic exchange between O₂ and semiconductor oxides, a characterization method that deserves not to be overlooked. *Research on Chemical Intermediates* 33, 239-250.
- Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G. y Gaysse, C. (2000). Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. *Catalysis Today* 63, 363-369.
- Pilkenton, S., Hwang, S.J. y Raftery, D. (1999). Ethanol photocatalysis on TiO₂-coated optical microfiber, supported monolayer, and powdered catalyst: an *in situ* NMR study. *Journal of Physical Chemistry B* 103, 11152-11160.
- Pilkenton, S. y Raftery, D. (2003). Solid-state NMR studies of the adsorption and photooxidation of ethanol on mixed TiO₂-SnO₂ photocatalysis. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 24, 236-253.
- Pozzo, R. L., Baltanás, M. A. y Cassano, A.E. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catalysis Today* 39, 219-231.
- Resmi, M.R., Whitesell, J.K. y Fox, M.A. (2002). Photocatalytic oxidation of n-octanol in aerated supercritical CO₂ on hydrophobic TiO₂. *Research on Chemical Intermediates* 28, 711-718.
- Sawunyama, P., Jiang, L., Fujishima, A. y Hashimoto, K. (1997). Photodecomposition of a Langmuir Blodgett film of stearic acid on TiO₂ film observed by *in situ* atomic force microscopy and FT-IR. *Journal of Physical Chemistry B* 101, 11000-11003.
- Slivon, L.E., Bauer, M.R., Ho, J.S. y Budde, W.L. (1991). Helium-purged hollow fiber membrane mass spectrometer interface for continuous measurement of organic compounds in water. *Analytical Chemistry* 63, 1335-1340.
- Smith, R.M. (2003). Before the injection-modern methods of sample preparation for separation techniques, review. *Journal of Chromatography A* 1000, 3-27.
- Srinivasan, N., Johnson, R.C., Kasthurikrishnan, N., Wong, P. y Cooks, R.G. (1997). Membrane introduction mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 350, 257-271.
- Tseng, C.L., Chen, Y.K., Wang, S.H., Peng, Z.W. y Lin, J.L. (2010). 2-ethanolamine on TiO₂ investigated by *in situ* infrared spectroscopy. Adsorption, photochemistry, and its interaction with CO₂. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 11835-11843.
- Van der Meulen, T., Mattson, A. y Österlund, L. (2007). A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO₂ nanoparticles: role of surface intermediates. *Journal of Catalysis* 251, 131-144.

- Wu, X.Z. y Akiyama, K. (2003). Time-resolved chemiluminescence study of photocatalytic reaction of TiO_2 . *Chemistry Letters* 32, 1108-1109.
- Wu, X.Z., Lingyue, M. y Akiyama, K. (2005). Chemiluminescence study of active oxygen species produced by TiO_2 photocatalytic reaction. *Luminescence* 20, 36-40.
- Xu, W., Raftery, D. y Francisco, J.S. (2003). Effect of irradiation sources and oxygen concentration on the photocatalytic oxidation of 2-propanol and acetone studied by *in situ* FTIR. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 4537-4544.
- Yu, Z. y Chuang, S.S.C. (2007). Probing methylene blue photocatalytic degradation by adsorbed ethanol with *in situ* IR. *Journal of Physical Chemistry C* 111, 13813-13820.