

Review. Photocatalytic paintings for air decontamination

Yhosmary Franco, Guillermo Centeno–Bordones , Juan Pereira* 

Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD), Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología FACYT. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.



<https://doi.org/10.54139/revinguc.v29i3.286>

Abstract.- In recent years, there has been significant interest in photocatalytic technology as an alternative for chemical and biological decontamination of the air. Advanced oxidation processes (AOP) such as heterogeneous photocatalysis is a process that is characterized by the use of a semiconductor that is susceptible to being activated by ultraviolet-visible radiation (UV/VIS), presenting redox reactions that are capable of mineralizing environmental contaminants and producing substances harmless. One of the emerging applications of heterogeneous photocatalysis has been the incorporation of photocatalysts based on titanium dioxide nanoparticles into architectural paints for exteriors and interiors, providing them with self-cleaning, disinfectant and air decontaminating properties *in situ*. These photocatalytic paints are an innovative self-sustaining technology, since they have the ability to use solar radiation or artificial lighting of interior environments as an energy source, for the oxidation of volatile organic compounds (VOC), gaseous phase pollutants such as NO_x , CO_x , SO_x and the elimination of microorganisms. This review shows recent research on the synthesis, properties and applications of photocatalytic paints, as well as their challenges in air decontamination.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; photocatalytic paint; titanium dioxide; air pollution control; nanomaterial.

Estado del arte. Pinturas fotocatalíticas para la descontaminación del aire

Resumen.- En los últimos años, ha surgido un importante interés por la tecnología fotocatalítica como alternativa para la descontaminación química y biológica del aire. Los procesos de oxidación avanzada (POA) como la fotocatalisis heterogénea es un proceso que se caracteriza por emplear un semiconductor susceptible a ser activado por radiación ultravioleta-visible (UV/VIS), generando reacciones redox que son capaces de mineralizar contaminantes ambientales y producir sustancias inocuas. Una de las aplicaciones emergentes de la fotocatalisis heterogénea ha sido la incorporación de fotocatalizadores basados en nanopartículas de dióxido de titanio a pinturas arquitectónicas para exteriores e interiores, aportándoles propiedades autolimpiantes, desinfectantes y descontaminantes del aire *in situ*. Estas pinturas fotocatalíticas son una innovadora tecnología autosustentable, ya que tienen la capacidad de utilizar como fuente de energía la radiación solar o la iluminación artificial de ambientes interiores, para la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles (COV), contaminantes en fase gaseosa como el NO_x , CO_x , SO_x y la eliminación de microorganismos. Esta revisión muestra las recientes investigaciones en materia de síntesis, propiedades y aplicaciones de las pinturas fotocatalíticas, así como sus desafíos en la descontaminación del aire.

Palabras clave: fotocatalisis heterogénea; pintura fotocatalítica; dióxido de titanio; descontaminación del aire; nanomaterial.

Recibido: 29 de agosto, 2022.

Aceptado: 06 de marzo, 2023.

1. Introducción

El Consejo de Derechos Humanos de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) declaró en octubre del 2021 el derecho a un medio

ambiente sin riesgos, limpio, saludable y sostenible como un derecho humano importante para el disfrute de los derechos humanos; y exhortó a todos los Estados a trabajar para garantizar que sea respetado e implementado dicho derecho universal [1]. Este logro es la materialización de décadas de disputa de diversos movimientos ecologistas a nivel mundial en contra de los efectos del cambio climático.

* Autor para correspondencia:

Correo-e: jcpereir@uc.edu.ve (J. Pereira)

La contaminación atmosférica afecta tanto a

la salud humana como al ambiente [2]. Las principales causas de contaminación atmosférica son el transporte, el consumo energético, la generación de electricidad y el mal manejo de residuos [3].

La calidad del aire se ve afectada por la contaminación del aire tanto en el ambiente exterior como la contaminación generada en ambientes interiores de viviendas e infraestructuras en general [4]. Los contaminantes exteriores pueden entrar a ambientes interiores por infiltración, ventilación natural y/o ventilación forzada [5]. El aire exterior se contamina principalmente por el tráfico que genera niveles elevados de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, compuestos orgánicos, dióxido de azufre y partículas finas. Sin embargo, los seres humanos pasamos más tiempo en ambientes interiores, y este en múltiples oportunidades se puede encontrar más contaminado que el ambiente exterior; como causas principales, se apunta a emisiones de compuestos volátiles procedentes de pinturas, barnices y colas por diferentes factores como temperatura y humedad en diferentes fases de su curva de liberación [6].

La calidad del aire interior, contribuye en el ámbito laboral al Síndrome del Edificio Enfermo (SEE), que se refiere a las diferentes situaciones en las que los trabajadores del edificio tienen problemas de salud principalmente síntomas asociados a las vías respiratorias que pueden manifestarse a través de alteraciones del gusto, el olfato, sequedad e irritación del sistema respiratorio, dolores de cabeza, alergias, entre otros [7]. El concepto de SEE se ha expandido a espacios con sistemas de ventilación ineficientes, ambientes con microorganismos, entre otros [8].

Por otro lado, es bien sabido que la acción del urbanismo y la industrialización han resultado en un rápido aumento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV), que contribuyen de manera importante a la formación de contaminantes secundarios en el ambiente exterior (p. ej., ozono troposférico, nitrato de peroxiacetilo (PAN) y aerosoles orgánicos) y smog fotoquímico. El término “compuestos orgánicos volátiles” (COV) generalmente se refiere a compuestos orgánicos con

puntos de ebullición por debajo de 250 °C a presión atmosférica. La emisión de estos contaminantes ha provocado una gran disminución de la calidad del aire en numerosas regiones del mundo, generando preocupaciones sobre su impacto en la salud humana y el bienestar general [9].

La exposición a la contaminación del aire interior causa cada año 4,3 millones de defunciones, a los que hay que sumar 3,7 millones de muertes al año asociadas a la contaminación en el exterior, lo que impone un elevado costo a las sociedades [10]. Según la ONU cada año más de 1,7 millones de niños pierden la vida como resultado de una exposición a daños ambientales [11]. En consecuencia, varias agencias internacionales desde principios de los 70's han estipulado estándares de calidad del aire interior (IAQ) y exterior (OEL) y lineamientos para los COV, para minimizar el riesgo que la contaminación del aire [12]. Por su parte, la Organización Mundial de la Salud (OMS) desde 1987 publica directrices relativas a las metas intermedias y los niveles permisibles de los siguientes contaminantes: $MP_{2,5}$, MP_{10} , O_3 , NO_2 , SO_2 y CO [13]. En consonancia, los gobiernos de América Latina y el Caribe han intentado impulsar políticas ambientales para garantizar la calidad del aire en sus países [14]. Sin embargo, a pesar del considerable grado de innovación y esfuerzo para promover programas que favorezcan la disminución de la contaminación del aire, los efectos desplegados hasta la fecha siguen siendo insuficientes [15].

Actualmente, tanto la comunidad científica como las instituciones públicas y privadas tienen gran preocupación por las acciones a emprender para proteger el medio ambiente. En este sentido, tras la búsqueda de soluciones, ha surgido en los últimos años la fotocatalisis como una propuesta factible para la descontaminación ambiental [16]. Un ejemplo palpable que podemos revisar es la experiencia llamada “Islas Fotocatalíticas” propiciada por la Asociación Ibérica de Fotocatalisis, donde se agrupan diferentes empresas que aportan productos a base de tecnologías fotocatalíticas, y son aplicados dentro de grandes urbes contaminadas y han demostrado disminuir

significativamente los niveles de contaminación del aire [17].

La fotocatalisis es una reacción de oxidación que se produce por la activación de un catalizador por medio de una fuente de luz natural o artificial en presencia de oxígeno. En este proceso, los compuestos orgánicos (contaminantes) pueden ser degradados y/o mineralizados total o parcialmente. Los productos de la reacción de mineralización, es posible eliminarlos mediante lavado con agua [18]. El proceso de fotocatalisis heterogénea emplea materiales semiconductores como el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 entre otros. Cuando existe una mineralización en el proceso fotocatalítico se ha demostrado la conversión de contaminantes orgánicos en H_2O y CO_2 . Y se ha demostrado ampliamente la degradación de compuestos a compuestos oxidados como los ácidos carboxílicos de cadena corta, H_2O y CO_2 [19].

Entre los catalizadores semiconductores, el dióxido de titanio (TiO_2) ha ganado mayor interés en la investigación y desarrollo de la tecnología de fotocatalisis. Este semiconductor es uno de los más activo bajo la energía del fotón de $300 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$ y permanece estable después de ciclos catalíticos repetidos [20]. El TiO_2 , actualmente, es el fotocatalizador más utilizado debido a sus características de ser un material con gran cantidad de sitios activos, inerte, no tóxico, biocompatible, insoluble en agua, y además, abundante en la naturaleza y de bajo costo [21]. El efecto fotocatalítico del TiO_2 se conoce desde 1972 cuando Fujishima y Honda descubrieron su alto potencial de oxidación por medio de la electrolisis del agua utilizando luz visible [22]. Luego en 1976 Frank y Bard, determinaron la capacidad del TiO_2 para ser utilizado como fotocatalizador heterogéneo en procesos químicos útiles [23].

La tecnología fotocatalítica para la descontaminación del aire, se aplica a las obras de ingeniería por medio de diferentes productos, tales como: pavimentos fotocatalíticos percolados, tratamientos superficiales fotocatalíticos a partir de emulsiones, pavimentos fotocatalíticos a partir de pinturas, cubiertas impermeabilizantes fotocatalíticas, pinturas minerales con base silicato fotocatalíticas, pinturas minerales con base cal fotocatalíticas,

pinturas para interiores fotocatalíticas, entre otros. Los materiales fotocatalíticos pueden ofrecer otras propiedades, tales como: bactericidas, viricidas, autolimpiantes o desodorizantes. Estos nuevos materiales son herramientas prometedoras para mejorar la calidad de vida de la sociedad [18].

Para la construcción, las pinturas poseen tres funciones básicas: embellecer, proteger y mantener. Las pinturas se pueden definir como productos formulados a partir de pigmentos que son dispersos en sustancias aglutinantes o ligantes, utilizando solventes donde se incorporan diferentes aditivos según el tipo de pintura y sus propiedades particulares [24]. Las pinturas fotocatalíticas son envoltentes de edificación que contienen pigmentos a base de fotocatalizadores, otorgándole propiedades de autolimpieza y descontaminación del aire. Para evitar la degradación de la matriz orgánica propia de la formulación, se agregan ligantes minerales que le proporcionan características de durabilidad a la pintura [18].

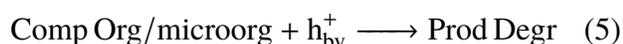
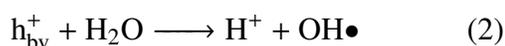
El objetivo de esta revisión fue realizar una búsqueda especializada y análisis de las investigaciones más recientes en materia de síntesis, propiedades y aplicaciones de pinturas fotocatalíticas basadas en nanosistemas catalíticos heterogéneos con TiO_2 aplicados a la descontaminación del aire.

2. Fundamento de la fotocatalisis

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son algunos de los métodos existentes para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en el medio ambiente, donde se aprovecha la alta reactividad del radical hidroxilo para oxidar y mineralizar la materia orgánica [25]. La fotocatalisis heterogénea es un POA que utiliza el método fotoquímico para degradar moléculas orgánicas mediante la ruptura de enlaces estructurales usando un semiconductor de banda ancha [26].

El proceso fotocatalítico heterogéneo está basado en la fotoexcitación de un sólido semiconductor de banda ancha, este es irradiado con fotones (luz) de una energía igual o superior a su band-gap. La absorción de un fotón generará que un

electrón de la banda de valencia sea enviado a la banda de conducción, provocando un hueco con carga positiva en la banda de valencia; creando un par electrón-hueco (ecuación (1)). Los huecos (h^+) interactúan con el agua de su entorno produciendo radicales $OH\bullet$, ecuaciones (2) y (3), que poseen un potencial oxidativo alto (aprox. 1,7 mV), como se indica en las ecuaciones (4) y (5) [22]:



La Figura 1 presenta la ilustración esquemática de la brecha de banda de energía. Hashimoto *et al.* [27], señalan que estos pares e^-/h^+ fotogenerados “pueden migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas o próximas a la superficie, pero también pueden sufrir procesos de recombinación, que disminuirían la eficiencia de la reacción fotocatalítica”, esto se esquematiza en la Figura 2. Con el fin de minimizar los procesos de recombinación e incrementar al máximo el aprovechamiento de la radiación incidente, sobre todo cuando se trata de luz solar, uno de los principales retos actuales es el desarrollo de materiales fotocatalíticos nuevos o modificados (dopajes aniónicos y/o catiónicos, composites, deposición de nanopartículas metálicas, acoplamiento de semiconductores, etc.) que mejoren su eficiencia operando con un mayor intervalo de longitudes de onda [28]. Las investigaciones en fotocatalisis se han centrado en mejorar el rendimiento de absorción en el espectro visible emitida por el sol a fin de hacer rentable la aplicación de esta técnica, considerada una tecnología sustentable energéticamente [29].

3. Eficiencia y actividad fotocatalítica

La fotocatalisis basada en semiconductores podría realizar la producción de combustibles

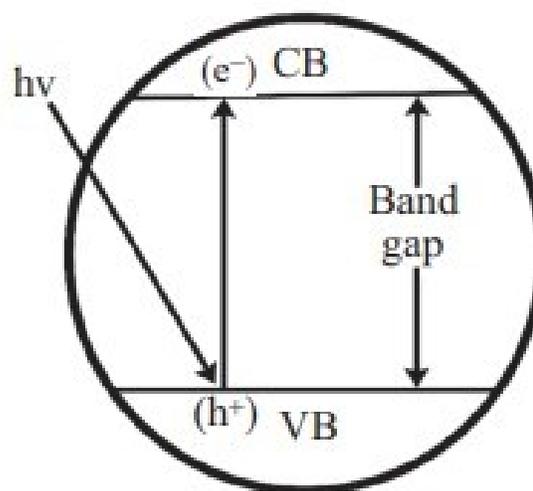


Figura 1: Ilustración esquemática de las bandas de energía del TiO_2 [30]

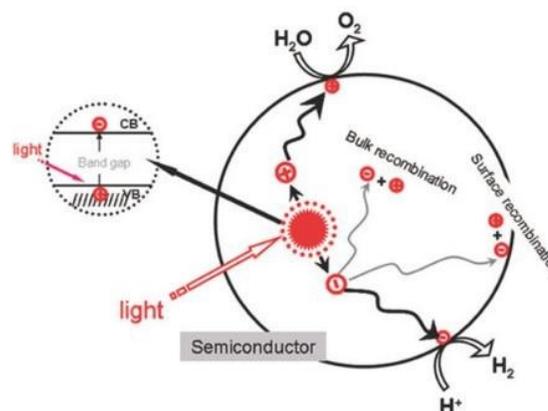


Figura 2: Mecanismo para la actividad fotocatalítica en la superficie del semiconductor bajo la irradiación de luz [31]

químicos, la transformación/degradación no selectiva de contaminantes orgánicos e incluso la inactivación de microorganismos mediante el uso de la conversión de energía solar a química, por lo que esta técnica posee un significado científico de mucha importancia y un gran potencial de aplicación. La clave para determinar la eficiencia fotocatalítica radica en los fotocatalizadores con propiedades y características robustas en la absorción de radiación en el espectro visible y alta estabilidad. Los factores que afectan la actividad fotocatalítica son: el rango de absorción de luz, la separación de carga fotogenerada y el proceso

catalítico superficial. En consecuencia, el diseño actual de los materiales fotocatalizadores se centra en los siguientes aspectos: extender la respuesta espectral al rango visible/infrarrojo mediante el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos; fabricar de manera racional heterojunciones covalentes/no covalentes con el objetivo de mejorar la separación de carga fotogenerada; introducir centros catalíticos altamente activos en la superficie del fotocatalizador para facilitar las reacciones catalíticas; enfatizar simultáneamente la aplicación de técnicas *in-situ* y cálculo teórico para descubrir la relación entre la estructura del fotocatalizador y la reactividad en profundidad [31].

Hay muchos factores que afectan la eficiencia del fotocatalizador, y está directamente relacionada con la tasa de desinfección, degradación o mineralización. Algunos factores importantes son el pH, la carga del catalizador, la temperatura, la intensidad de la luz y la longitud de onda. Todos estos factores definen el uso práctico y comercial de esta tecnología. Por ejemplo, el pH afecta la reacción al cambiar los portadores de carga en la superficie del fotocatalizador, alterando el tamaño del fotocatalizador y, lo que es más importante, se desplaza la posición de la banda de valencia y conducción [32].

Se han calculado la eficiencia de absorción, fotónica y cuántica para tener en cuenta el rendimiento fotocatalítico de pinturas formuladas a base de agua con TiO_2 anatasa, dopado con carbono. Los resultados mostraron buenos resultados para la oxidación del acetaldehído (conversión entre 37 % y 55 %) en interiores bajo fuente de luz visible; y la degradación de óxido de nitrilo (conversiones entre 13 % y 35 %) en exteriores bajo radiación UV visible [33].

La acción de las pinturas fotocatalíticas con respecto a la eliminación de contaminantes en interiores depende de numerosos parámetros, entre ellos: la cantidad y el tamaño de nanopartículas (NP) de TiO_2 incrustado en las pinturas, la intensidad de la luz, temperatura superficial y humedad relativa (HR) [34].

La estabilidad y la actividad fotocatalítica de las películas de pintura son dos aspectos importantes a considerar en el desarrollo de una pintura

fotocatalítica eficiente. Es necesario lograr un equilibrio entre estos dos aspectos, para que la pintura sea eficaz sin acelerar la autodegradación de la matriz orgánica de las mismas [35].

4. Síntesis y modificación de NP de TiO_2

El rendimiento fotocatalítico del TiO_2 depende en gran medida de su estructura óptica y electrónica, propiedades morfológicas, cristalinidad, (nano)tamaño y química de superficie [36].

La formación de defectos en nanomateriales semiconductores es un proceso crítico que afecta las actividades fotocatalíticas y las implicaciones ambientales de estos materiales. Estudios muestran que el dióxido de titanio a nanoescala, como nanomaterial semiconductor modelo, exhibe propiedades de generación de defectos dependientes de las facetas, durante el tratamiento térmico bajo diferentes atmósferas. La formación/eliminación de defectos superficiales bajo tratamiento térmico es un proceso dinámico que implica el escape y la recuperación de oxígeno superficial [37].

La aplicación de TiO_2 generalmente se basa en una o una mezcla de fases cristalinas de TiO_2 . Existen tres polimorfos comunes del dióxido de titanio, a saber, anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y el bronce (monoclínico), este último es raro porque se sintetiza principalmente mediante tratamiento a alta presión y se puede sintetizar fácilmente en el laboratorio [38]. Al calentarse a temperaturas en rangos de 400 a 1.000 °C, tanto la anatasa como la brookita se convierten en rutilo, que es más estable a todas las temperaturas y presiones por debajo de 60 kbar, según cálculos termodinámicos [39].

Entre los tres tipos de fases, la anatasa presenta la mayor actividad fotocatalítica, lo que se debe a los siguientes aspectos [30]:

1. La banda prohibida de la anatasa es de 3,19 eV, mientras que la del rutilo y la brookita son de 3,0 eV y 3,11 eV, respectivamente. Por lo tanto, el par electrón-hueco de la anatasa tiene un potencial más positivo con respecto al rutilo y la brookita, lo que mejora la capacidad de oxidación.

2. La superficie de anatasa tiene una capacidad de adsorción más fuerte para H_2O , O_2 y OH , lo que conduce a una alta actividad fotocatalítica porque la capacidad de adsorción de la superficie tiene una influencia dramática en la actividad fotocatalítica durante la reacción fotocatalítica.
3. En comparación con el rutilo y la brookita, la anatasa generalmente exhibe un tamaño de grano más pequeño y un área de superficie específica más grande en el proceso de cristalización, lo que mejora la actividad fotocatalítica.

Con el volumen de producción cada vez mayor de NP de TiO_2 , se han generado varias rutas de síntesis con diferentes materiales de entrada y reacciones, lo que da como resultado una reactividad, cristalinidad, áreas superficiales y distribuciones de tamaño diferenciales [40]. Es decir, las propiedades de las NP dependen del método de preparación. Una variedad de métodos sintéticos, como hidrólisis, procesamiento sol-gel, precipitación a granel, secado por aspersión, liofilización, secado en caliente aspersión, vaporización láser y condensación controlada (LVCC), técnicas hidrotermales y microemulsiones (o micelas inversas) se han estudiado para preparar nanopartículas. De estos métodos, la técnica de microemulsión permite un fácil control del tamaño de partícula [41].

La banda prohibida del TiO_2 limita su absorción de luz visible ($\lambda < 400nm$). Por lo tanto, se han utilizado varios métodos para mejorar esta propiedad del TiO_2 , como la modificación con metales (dopaje y carga de NP), dopaje de no metales, heterojunción con otros semiconductores, sensibilización e introducción de sitios defectuosos [42].

Con respecto a lo afirmando anteriormente Lee *et al.* [43], evaluaron recubrimientos fotocatalíticos conformales de TiO_2 dopado con nitrógeno para membranas activadas por luz solar, utilizando el método de síntesis en fase de vapor a través de la deposición de capa atómica (ALD). Este enfoque ofrece compatibilidad con prácticamente cualquier membrana inorgánica porosa y permite el control uniforme y conforme de los materiales

exclusivamente en la superficie de los sustratos, incluidas las superficies internas de los sustratos porosos, y el control del espesor a nivel atómico y el ajuste del tamaño de los poros.

Ahora bien, Salvadores *et al.* [44], formularon pinturas fotocatalíticas para la descontaminación del aire interior utilizando diferentes cantidades de TiO_2 dopado con carbono. Se desarrolló un estudio de cinética intrínseca empleando acetaldehído como principal contaminante y analizando la formación de intermediarios de reacción. En base a las predicciones del modelo y la energía de banda prohibida del fotocatalizador, se determinó que 386 nm era la longitud de onda máxima a la que el fotocatalizador era activo.

Las nanoestructuras de TiO_2 dopadas con metales ($M = Fe, Co$ y Ni) se pueden sintetizar mediante el método de microemulsión inversa. Se demostró que el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 dopado con Fe fue mejor bajo este método que el Co y Ni. El rendimiento fotocatalítico puede mejorar debido a la presencia de dopantes que en algunos casos crean inhibidores para recombinación electrón-hueco, entre estos dopantes se encuentran: Au, Pt, Cu, Ag como los metales que mejor comportamiento tienen en estabilizar los electrones en la banda de conducción y no permitir la recombinación de los electrones del semiconductor base [45].

Otro comportamiento de interés en la modificación/dopado del TiO_2 con 0,1 % (p/p) de manganeso ya que este es capaz de degradar NO hasta un 95 % en condiciones de iluminación interior. Los resultados indican que la concentración de manganeso en la estructura cristalina del TiO_2 juega un papel importante para la reacción fotocatalítica en la región visible del espectro [46].

Por su parte, Długokęcka [47], investigó el efecto de las propiedades de una microemulsión en la morfología de las NP de Pd formadas en la superficie de TiO_2 y el efecto del tamaño y la distribución de Pd en la superficie y las propiedades fotocatalíticas de Pd- TiO_2 . Se descubrió que la composición de la microemulsión es un parámetro crucial para determinar las características de los fotocatalizadores basados en TiO_2 cubiertos por NP metálicas. La actividad fotocatalítica más alta bajo radiación visible se observó para la muestra de

Pd–TiO₂ (diámetro promedio de 2,4 nm) obtenida usando 0,1 % mol de Pd en la microemulsión que contenía 1,5 % en peso de agua y 82,8 % en peso de ciclohexano con un tamaño de gota promedio de $2,83 \pm 0,18$ nm.

Una innovación importante fue presentada por Rodríguez *et al.* [48], prepararon nanopartículas híbridas de ferrita de cobalto y dióxido de titanio (CoFe₂O₄–TiO₂) mediante los enfoques de impregnación y semilla, basados en el método de microemulsiones aceite/agua de NP individuales de CoFe₂O₄ y TiO₂. El tratamiento térmico aplicado permitió la cristalización de la capa de NP de TiO₂ anatasa dentro de las NP de CoFe₂O₄ de tipo espinela cúbica. Las características de las NP híbridas sintetizadas son adecuadas para aplicaciones potenciales en el campo de la fotocatalisis.

En el campo de aplicación en la síntesis de materiales fotocatalisis se encuentra la aplicación por vía microemulsión (ME) que se describe como una ruta sencilla para la síntesis de NP de TiO₂ dopado con Si, demostrando buena actividad fotocatalítica en el espectro UV-Visible [49].

Una de las aplicaciones de las cuales se tienen excelentes resultados fueron las realizadas por Liu *et al.* [50], que plantean la idea de que las heteroestructuras del acoplamiento de BiOI con TiO₂ tendrían excelentes propiedades fotocatalíticas inducidas por luz visible. Dado que el complejo proceso de nucleación y crecimiento de nanocristales es difícil de controlar, las microemulsiones inversas, se consideran un excelente medio de reacción para la preparación de NP.

El inconveniente de la síntesis micelar es la baja concentración de masa de los organosoles producidos y la ultra alta concentración de tensioactivos estabilizadores (generalmente alrededor del 10 % en peso y más). Este problema se debe a la baja capacidad de solubilización de las microemulsiones inversas para los reactivos de partida (1–5 % en volumen). Como resultado, la síntesis micelar de organosoles concentrados requiere etapas adicionales de concentración y limpieza. Se ha estudiado que la electroforesis es un método prometedor para la separación y concentración de NP de TiO₂ [51].

Es importante tomar en cuenta el efecto de los tensoactivos en la síntesis controlada por fase y propiedades fotocatalizadoras de NP de TiO₂. En algunos casos, el surfactante reduce la energía necesaria para aumentar el área interfacial y formar nanopartículas más pequeñas. Además, el tamaño de partícula afecta la composición de la fase. Se comprobó que en la síntesis por microemulsión con surfactantes aniónicos como el dodecilsulfato sódico (SDS), a pH ácidos, la fase de TiO₂ es anatasa pura porque la protonación del grupo de cabeza de SDS negativo favorece la formación de la micela [52].

En las microemulsiones tradicionales que se usan en la síntesis de NP de TiO₂, los tensioactivos del sistema pueden bloquear los canales de los poros de las NP sintetizadas, lo que hace que los productos tengan baja actividad fotocatalítica. Para resolver este problema, investigaciones se han centrado en las microemulsiones sin surfactantes (SFME). Las SFME están compuestas de agua, aceite y un solvente anfótero. Las NP de TiO₂ con alta actividad fotocatalítica se han preparado mediante el método hidrotermal de microemulsión libre de tensioactivos (SFME) a temperaturas bajas utilizando sistemas acetato de etilo/propan-2-ol/agua como plantillas [53].

Entre las investigaciones que realizaron estas aplicaciones se encuentra el estudio de Zhang *et al.* [54], que fabricaron nanofibras jerárquicas de TiO₂ con microestructuras distintivas mediante electrohilado en microemulsión (ME-ES) seguido de pirólisis. Los resultados demostraron que este método es simple y se obtiene rendimientos fotocatalíticos mejorados. En particular, es sencillo regular la estructura de las nanofibras porosas cambiando la proporción de fase continua y fase oleosa, lo que da como resultado varias nanofibras jerárquicas con un área de superficie específica más grande.

Hay que tener en cuenta los riesgos de liberación de nanopartículas para la salud humana y el impacto ambiental. Se ha llevado a cabo un enfoque de diseño más seguro para el desarrollo de tales pinturas fotocatalíticas utilizando NP de TiO₂ anatasa recubiertas con aditivos, como moléculas o polímeros de especies bioinspiradas

para modular sus propiedades fotocatalíticas, mejorar su adhesión a la matriz de la pintura y evitar su liberación de la pintura a lo largo de su ciclo de vida. Se reportó la estabilización electrostática en medios acuosos con tampones de pirofosfato de diferente rango de pH seguido del recubrimiento con moléculas bioinspiradas (lisina, deferoxamina, dopamina) y polímeros (ácido poliacrílico, polietilenglicol, polidopamina) de NP de TiO_2 fotocatalíticas esféricas de 4–5 nm para el desarrollo de pintura fotocatalítica más segura por diseño [55]. En este sentido, se han desarrollado nuevos tipos de NP de TiO_2 fotocatalíticas siguiendo dos enfoques de síntesis: el primero ya mencionado consiste en recubrir NP de TiO_2 comerciales con polímeros bioinspirados y el segundo consiste en injertar NP de TiO_2 en nanocristales de celulosa (CNC) formando híbridos TiO_2 -CNC. La evaluación se realizó en función a su capacidad para degradar COV (m-xileno) [56].

Por su parte, Zhenfeng [57], centraron su investigación en la preparación de materiales de TiO_2 por medio del método de alcoholisis solvotérmica, logrando estructuras de armazón personalizadas mediante la adición de diferentes plantillas de alcoholes. Este método puede controlar la formación y el crecimiento de nanomateriales en cristales bien definidos, morfologías jerárquicas, estructuras porosas y facetas de cristal expuestas.

Kim *et al.* [58], formularon una pintura fotocatalítica a base de NP de TiO_2 en su forma anatasa modificadas con $\text{Al}(\text{OH})_3$ y varios recubrimientos organosilanos (ortosilicato de tetraetilo, propiltrimetoxisilano, trietoxi(octadecil) silano y trimetilclorosilano). Emplearon en su investigación un enfoque de hidrólisis fácil en etanol para recubrir las NP de TiO_2 original. Se encontró que el TiO_2 modificado revestido al 20 % en peso sobre el sustrato cerámico eliminaba ~18 % de NO bajo una hora de irradiación UV.

Ahora bien, Chen *et al.* [59], desarrollaron híbridos de heterojunción de nanoláminas de TiO_2 /nanovarillas de NiO a través de una ruta hidrotermal, obteniendo fotocatalizadores de TiO_2 /NiO con buena actividad fotocatalítica en radiación de luz visible para la degradación de fenol, y una eficiencia superior al 90 % después

de 6 ciclos de degradación fotocatalítica para azul de metilo (MB).

Otro ejemplo es el estudio realizado por Shi *et al.* [60], quienes sintetizaron y caracterizaron TiO_2 hidrogenado, TiO_2 dopado con flúor y TiO_2 dopado con flúor hidrogenado. Se reveló que la hidrogenación mejoró la degradación por irradiación solar modificando simultáneamente la banda prohibida de TiO_2 a un ancho favorecido por la luz visible y creando más sitios de Ti^{3+} . Sin embargo, la degradación fotocatalítica no fue mejorada por el dopaje no metálico.

Aunque el TiO_2 se ha utilizado ampliamente como fotocatalizador práctico para la descomposición de COV y se ha desarrollado muchos métodos para modificar su actividad fotocatalítica, el problema de la desactivación del fotocatalizador es un tema importante para la aplicación. Se le atribuye a la acumulación de intermedios de reacción recalcitrantes en la superficie del fotocatalizador como uno de los motivos de desactivación. Para regenerar el fotocatalizador desactivado, se han informado muchos métodos en la literatura. Entre estos métodos se encuentran: tratamiento sintético y aire sintético, uso de agentes basicantes como NaOH o NH_4OH , radiación UV, lavado, oxidación con H_2O_2 combinado con radiación UV, entre otros [61].

5. Desinfección fotocatalítica con TiO_2

Desinfección significa destruir los microorganismos por oxidación de la membrana celular o por desnaturalización de su ADN. El proceso de luz ultravioleta funciona apuntando al ADN de los microorganismos, el peróxido de hidrógeno y el ozono oxidan el objetivo. La fotocatalisis destruye a los virus y bacterias y en algunos casos cuando ocurre una mineralización los convierte en dióxido de carbono y agua [32].

Las NP de TiO_2 representan los nanomateriales fotocatalíticos más utilizados para la desactivación de varios microorganismos, incluidos los virus, como como poliovirus 1, virus de la hepatitis B, virus del herpes simple y bacteriófago MS2 [62]. Las NP de TiO_2 se vuelven antibacterianas mediante el proceso de fotoactivación y presentan

absorción de ciertas longitudes de onda que dependen de su fase inorgánica (anatasa, rutilo o brookita). En el proceso fotocatalítico con TiO_2 se generan especies reactivas de oxígeno en la superficie, estas especies causan en las células bacterianas interrupción de su respiración, por medio de la peroxidación de los fosfolípidos de la membrana de las células [29, 63].

Se ha demostrado que el TiO_2 con una banda prohibida amplia sólo puede ejercer sus propiedades antibacterianas bajo la luz ultravioleta. Sin embargo, el TiO_2 al ser dopados con metales de transición como NP de Ag, se logra activar en luz visible. Además, la plata tiene fuertes actividades antibacterianas contra bacterias Gram positivas y Gram negativas, como *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. Asimismo, las NP de Ag tienen un área de superficie específica alta que hace más fácil liberar iones de plata (Ag^+) y luego matar las bacterias [64]. Los haluros de plata podrían actuar como un buen candidato de fotocatalizador de luz visible para la eliminación de contaminantes cuando se pueden elegir las condiciones ambientales adecuadas para evitar su fotodescomposición. Se descubrió que los catalizadores AgI/TiO_2 y AgBr/TiO_2 son muy efectivos para matar bacterias en el espectro visible [65].

La investigación sobre la inactivación de virus con fotocatalisis de luz visible aún es limitada, especialmente la coexistencia de virus y su bacteria huésped. Se ha investigado el rendimiento de desinfección de las nanofibras de Cu-TiO_2 preparadas bajo luz visible para sistema mixto virus/bacterias. En términos de eliminación del bacteriófago *f2* y *Escherichia coli* se obtuvo como resultado que las nanofibras de Cu-TiO_2 exhiben una alta eficiencia de eliminación. La eficiencia de eliminación del bacteriófago *f2* aumentó con el aumento de la dosis de catalizador, la intensidad de la luz y la temperatura, pero disminuyó con el aumento de la concentración inicial de virus [66]. La eficiencia antimicrobiana del TiO_2 dopado con cobre (Cu-TiO_2), también se ha evaluado contra *Staphylococcus aureus* (Gram-positivo) bajo irradiación de luz visible, utilizando una fracción diminuta de Cu (0,5 mol %) mediante

la técnica sol-gel [67].

En este mismo orden de ideas, Bucuresteanu *et al.* [68], caracterizaron una nueva pintura fotocatalítica basada en TiO_2 dopado con cobre, con eficiencia antimicrobiana para ser certificada y producida a escala industrial. Se demostró un alto rendimiento en la generación de reacciones fotocatalíticas en todo el espectro visible (400–700 nm). La pintura generó especies reactivas de oxígeno con efecto inhibitor contra variedades de cepas microbianas probadas luego de 2 h de exposición en condiciones de luz visible y luz azul (470 nm). Actualmente, se están realizando estudios *in situ* de larga duración en áreas de atención médica.

Así mismo, De Falco *et al.* [69], produjeron recubrimientos delgados de NP de TiO_2 sintetizadas por llama mediante deposición termoforética directa sobre sustratos de aluminio y comprobaron que se puede prevenir la formación de biopelículas de hongos y bacterias (*Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Staphylococcus aureus* y *Streptococcus mutans*) y el efecto sinérgico de las NP de TiO_2 con la radiación UV.

Los materiales libres de metales han surgido como un nuevo tipo de fotocatalizador para diversas aplicaciones, incluida la degradación de contaminantes orgánicos y la desinfección bacteriana y viral. Tiene ventajas únicas de abundancia en la tierra, bajo costo y respeto al medio ambiente. La utilización de grafeno como soporte fotocatalizador para mejorar la actividad fotocatalítica ha sido ampliamente investigada. Los fotocatalizadores de grafeno/ TiO_2 mostraron absorción de luz visible y también inactivación fotocatalítica de microorganismos [70].

Zacarías *et al.* [71], evidenció en su investigación la capacidad de inactivación de *Aspergillus niger* mediante pinturas fotocatalíticas con TiO_2 dopado con carbono, donde después de 7 días observó una disminución del 74,8 % de los conidios, estructuras de resistencia de *Aspergillus niger* (cepa ATCC 16404), bajo condiciones de lámparas de luz visible blanca fría (360–720 nm) y lámparas de luz negra UV (300–400 nm).

De igual forma el estudio realizado por De Amorim *et al.* [35], verificó la actividad fungicida de pinturas acrílicas que contienen microesferas

mesoporosas de TiO_2 utilizando *Monascus ruber* como microorganismo representativo. Comprobando la formación de un halo de inhibición bajo luz visible. Además, se evidenció la actividad fotocatalítica de la pintura bajo UV y luz solar, a partir de la degradación del colorante azul de metileno con el tiempo.

Por otra parte, Janus *et al.* [72], trabajaron en la incorporación de TiO_2 modificado con nitrógeno en recubrimientos de construcción, comprobando propiedades antimicrobianas bajo irradiación solar artificial. La fotocatalisis no solo inactivó con éxito las células bacterianas, sino que también descompone las células dañadas residuales.

Las pinturas fotocatalíticas diseñadas con nanopartículas de TiO_2 tienen las perspectivas de ser una hoja de ruta en la nanociencia para la autoesterilización contra la propagación de enfermedades transmisibles a través de su poder desinfectante [73].

6. Degradación de contaminantes ambientales por medio de pinturas fotocatalíticas

Las pinturas fotocatalíticas representan una tecnología de remediación prometedora que tiene potencial para aplicarse en edificios ventilados mecánicamente para mejorar la calidad del aire interior. Las pinturas fotocatalíticas se utilizan normalmente para eliminar los contaminantes en fase gaseosa, como los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (COV) [74].

Uno de los COV problemáticos en ambientes interiores y exteriores es el acetaldehído. Este contaminante es tóxico, y puede ser liberado por procesos de quema y materiales de construcción en las viviendas. El mecanismo de oxidación fotocatalítica del acetaldehído, es la degradación primero a formaldehído, luego a ácido fórmico, para finalmente convertirse en CO_2 a través del ataque del radical hidroxilo formado durante el atrapamiento del fotocatalizador. En un estudio de pinturas fotocatalíticas con TiO_2 anatasa dopado con carbono, se observó una relación inversa entre la humedad relativa y el caudal de aire con la conversión, es decir, cuanto menor es la humedad

y el caudal de aire, mayor es la conversión del acetaldehído [75].

El formaldehído (HCHO; carcinógeno del Grupo 1) es uno de los peligros interiores más importantes y críticos debido a su ubicuidad y criticidad para la salud humana [76].

Por su parte, Zhu *et al.* [77], trabajaron en la mejora del contacto interfacial de nanocápsulas de melamina-grafeno/ TiO_2 con puente de dopamina (D) para una degradación fotocatalítica eficiente de formaldehído gaseoso (HCHO). Los resultados fueron una degradación fotocatalítica de HCHO mayor a 92 %, bajo irradiación UV a temperatura ambiente en un rango de longitud de onda de 250–380 nm.

Así mismo, Liu y Lin [78], desarrollaron un fotocatalizador heteroestructurado que combina nitruro de carbono grafitico, TiO_2 y zeolitas residuales ($\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2/\text{zeolitas}$) mediante un método de calcinación y sol-gel. Se evaluó la descomposición del formaldehído, utilizando como luz visible una lámpara Xe de 300 W equipada con un filtro de corte de 420 nm, logrando más del 90 % de oxidación en 300 min. Este resultado posiblemente se deba a la heterojunción entre $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (la absorción mejorada de luz visible) y TiO_2 (transferencia rápida de electrones fotogenerados desde $\text{g-C}_3\text{N}_4$), así como a la adsorción de formaldehído en fase gaseosa a través de zeolitas residuales.

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un compuesto corrosivo y tóxico, que puede liberarse como subproducto de varios procesos industriales, desde industrias de reciclaje de animales, hasta industrias de procesamiento de carne, refinación de aceite, producción de celulosa y papel, plantas de tratamiento de residuos, entre otros. Estudios experimentales han reportado la degradación fotocatalítica de H_2S en fase gaseosa utilizando una pintura acrílica blanca a base de TiO_2 soportada sobre fibrocemento (cerámica), logrando eficiencias de eliminación de hasta el 94 % [79]. En otro estudio, se realizó una evaluación del gas H_2S en una compañía petrolera (unidades del complejo Coker) y la degradación fotocatalítica utilizando películas delgadas nanoestructuradas de TiO_2 mesoporoso sintetizado por el enfoque hidrotermal,

obteniendo una eficiencia de eliminación de H₂S de 98 % con una lámpara UV [80].

Otro enfoque en estudio es el desarrollo de una pintura fotocatalítica compuesta por NP de TiO₂ y resina de fotopolímero para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos peligrosos, a saber, naranja de metilo (MO), azul de metileno (MB) e indol en agua. Se descubrió que la degradación fotocatalítica de estos contaminantes asistida por la luz solar fue alrededor del 90 % de MB luego de transcurridos 60 min. La pintura también podría ser útil para la degradación de COV y NO_x en el aire [81]. Las NP de TiO₂ Aeroxide P25 muestran actividad fotocatalítica para la eliminación de colorantes en experimentos con fuente de radiación UV, emitiendo principalmente UVA (315–400 nm) y UVB (280–315 nm) en menor medida, lo que abre la posibilidad para evaluar la viabilidad de su uso posterior como nanopigmentos para aplicaciones fotocatalíticas [81].

Otros compuestos contaminantes presentes en el aire son los llamados BTEX: benceno, el tolueno, el etilbenceno y los o-m-p xilenos, los cuales se han estudiado en aire interior y exterior debido a su toxicidad. Las principales fuentes de xilenos son los vehículos por el quemado de combustibles fósiles. Se ha estudiado la degradación del m-xileno con una pintura fotocatalítica a base de NP de TiO₂ (en forma de anatasa y 85 % NP de 3–5 nm), logrando el 99 % de su eliminación. Se ha observado que un aumento del contenido de NP de TiO₂ y la concentración del volumen del pigmento (PVC) mejoran la eliminación de m-xileno por un factor de 3, mientras el aumento de la intensidad de la luz (340 < λ < 400 nm) mejoró la eficiencia por un factor de 5. En contraste, la alta temperatura de la superficie y la humedad relativa ralentizaron la degradación del m-xileno [82].

El tolueno es actualmente el COV más comúnmente encontrado en el aire, principalmente debido a su importancia y amplia aplicación en productos industriales. El uso de pinturas fotocatalíticas con NP de TiO₂ es una técnica prometedora para la conversión de tolueno a CO₂. Se ha logrado reducir a un 32,6 % el tolueno del aire con pinturas acrílicas formuladas con 20 % de TiO₂

(80 % de anatasa y tamaño de partículas ~30 nm) [83]. El formaldehído y el acetaldehído son subproductos durante la degradación del p-xileno, mientras que el formaldehído, el acetaldehído y la acetona durante la degradación del tolueno [82].

Así mismo, Arekhi y Jamshidi [84], investigaron la degradación fotocatalítica del benceno en una pseudo pintura a base de látex acrílico mediante el uso de nano y micro partículas de TiO₂. Las propiedades mecánicas y la durabilidad de la pintura orgánica se mejoraron al agregar un aglutinante inorgánico (es decir, vidrio soluble o Na₂SiO₃) al 5 y 10 % en peso. También disminuyó la decoloración de las muestras. Se encontró que bajo radiación UV el vidrio soluble aumentó la tasa de oxidación fotocatalítica hasta un 87 % para las muestras que contenían un 5 % en peso de NP de TiO₂.

La degradación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) por fotocatalisis heterogénea se lleva a cabo principalmente mediante el mecanismo de fotooxidación, donde se forman productos inocuos como los iones nitrato (NO₃⁻). Se ha evaluado la degradación de los óxidos de nitrógeno (NO_x) mediante la aplicación de una pintura fotocatalítica comercial (formulada a base de NP de TiO₂), resultando una reducción del 13,9 % en condiciones de laboratorio y 9,8 % a 10,5 % en condiciones ambientales urbanas reales [85]. La degradación de NO_x también fue evaluada bajo condiciones exteriores realistas a través de un estudio de campo al aire libre durante casi dos años, utilizando una pintura fotocatalítica mineral transparente desarrollada a base de silicato de sodio como ligante y aditivos que contenían aprox. 5 % copolímeros de base biológica premezclado con NP de TiO₂ dopado con carbono. Demostrando la eficiencia de la pintura para eliminar contaminantes del aire exterior, sin embargo, su rendimiento a largo plazo fue bajo [86].

Bajo este mismo enfoque Enea *et al.* [87], evaluaron los efectos de las condiciones atmosféricas sobre pinturas comerciales fotocatalíticas que contienen TiO₂, usando muestras sometidas a un envejecimiento acelerado dentro de una cámara climática y, naturalmente envejecido por exposición durante dos años al ambiente externo

costero. La actividad fotocatalítica se evaluó bajo radiación ultravioleta y luz solar mediante la degradación de 2-propanol. Los resultados indicaron conservación del color, aumento de la hidrofilia de la superficie y mantenimiento de las propiedades fotocatalíticas.

Las pinturas fotocatalíticas para interiores que contienen NP de TiO_2 pueden reducir sustancialmente las concentraciones de dióxido de nitrógeno (NO_2) en un rango de temperatura superficial entre 290–303 K. Esto lo observó Gandolfo *et al.* [74], donde los rangos de temperatura entre 305–315 K y concentraciones de 7% de TiO_2 las pinturas fotocatalíticas generaban contaminantes nocivos como el ácido nitroso (HONO).

El estudio realizado por Pill [88], permitió conocer las dependencias con la temperatura y la humedad de la absorción fotocatalítica de NO, NO_2 y HONO en una pintura de dispersión comercial en un reactor de flujo y se desacoplaron por primera vez. Se obtuvo una absorción decreciente de NO y NO_2 con el aumento de la humedad, y se observó lo contrario para HONO. Las diferencias se explicaron por la adsorción superficial del agua que bloquea los sitios activos para la adsorción de NO y NO_2 , mientras que se propone que el HONO se oxide como nitrito soluble en una película de agua adsorbida sobre la superficie alcalina de la pintura de dispersión. Se observaron dependencias de temperatura insignificantes/negativas para la absorción de NO/ NO_2 a humedades relativas constantes, respectivamente. Por el contrario, la captación fotocatalítica de HONO aumenta con la temperatura. La implicación atmosférica de estos resultados es una mejor remediación de NO_x cuando las superficies fotocatalíticas se calientan por irradiación con luz solar.

Los óxidos de nitrógeno, NO y NO_2 , son los principales contaminantes del aire exterior, producidos por la combustión de combustibles, como los de los automóviles y las centrales eléctricas. Dada la presencia de NO_x en el aire exterior e interior, claramente la acumulación de ácido nítrico tiene el potencial de plantear un problema para todos los productos fotocatalíticos comerciales para uso exterior o interior, no

sólo en términos de reducir significativamente la capacidad de reducción de NO_x , sino también simultáneamente afectando su capacidad para destruir los COV, como el formaldehído y el acetaldehído [89].

Durante las últimas dos décadas se ha llevado a cabo una amplia gama de estudios de prueba de la vida real de diferentes escalas de fotocatalisis con TiO_2 en materiales de construcción, incluyendo pinturas. Sin embargo, aún falta profundizar sobre esta línea de investigación que permita establecer los beneficios de la aplicación de este tipos de pinturas para el ambiente y los seres humano [90].

7. Factores críticos en la formulación de pinturas fotocatalíticas a base de nanosistemas de TiO_2

7.1. Morfología

La forma anatasa de TiO_2 debe incorporarse a las pinturas para mejorar la actividad fotocatalítica. Sin embargo, el uso de TiO_2 puede alterar aspectos asociados con el desempeño de la pintura, como adherencia de estela, descamación y agrietamiento. El TiO_2 puede promover la degradación de los compuestos orgánicos presentes en la misma matriz de la pintura, debido a su carácter no selectivo, para evitar este problema se debe controlar los aspectos morfológicos del catalizador por medio del método de síntesis de las NP de TiO_2 [83]. La actividad antibacteriana de un fotocatalizador también puede depender de la relación de composición de anatasa a rutilo. La diferencia podría deberse a la variación en la actividad fotocatalítica entre las fases mencionadas anteriormente y su capacidad de generar radicales libres [72].

7.2. Porosidad

La estructura más porosa de la película de TiO_2 genera especies más activas y, como consecuencia, se obtiene una mayor actividad fotocatalítica de esta película, debido a los poros brindan una mayor área superficial y por ende mayores sitios activos para generar la degradación o desinfección. Además una película con una estructura más porosa del recubrimiento da como resultado una penetración más profunda de la luz ultravioleta [91].

7.3. Contenido de NP de TiO_2

Uno de los temas más importantes en las pinturas fotocatalíticas es el contenido de nanopartículas de TiO_2 . En general, la alta área superficial de las NP podría aumentar la adhesión interfacial entre las NP y el aglutinante (es decir, mejores propiedades mecánicas). Además, las propiedades de tracción (es decir, resistencia a la tracción, módulo, tenacidad y alargamiento a la rotura) de las pinturas fotocatalíticas que contenían NP de TiO_2 aumentó primero y luego disminuyó con contenidos más altos de NP de TiO_2 . Estudios han mostrado que al 2% en peso de NP de TiO_2 se logran las cantidades máximas de propiedades mecánicas y fotocatalíticas [92].

7.4. Naturaleza del ligante

Los aspectos más controvertidos de las pinturas fotocatalíticas está relacionado con la posible degradación de los constituyentes orgánicos del ligante durante la exposición prolongada a la radiación UV. Este comportamiento se atribuye a una unión más débil de las NP de TiO_2 a la matriz polimérica. El punto clave en el desarrollo de pinturas estables es la creación de mejores barreras para el proceso de mineralización fotocatalítica, de modo que el aglutinante de polímero permanezca intacto por más tiempo y la pintura muestre una vida útil apreciable como una película recubierta [93].

La cantidad de TiO_2 y el contenido orgánico del ligante es de importancia primordial con respecto a la formación de COV, que debe ser considerado para optimización de esta tecnología de remediación del aire basada en pinturas fotocatalíticas con NP de TiO_2 [94]. Se ha demostrado que las pinturas fotocatalíticas que contienen un aglutinante de silicato mineral exhiben emisiones muy bajas de COV en presencia de radiación ultravioleta. Se puede afirmar que el desarrollo de un ligante mineral es una innovación importante para reducir la contaminación del aire interior [95].

Las pinturas fotocatalíticas presentan dos fenómenos de los cuales no existe una relación directa: como es la emisión de COV y la liberación de NP de los recubrimientos, aunque ambos fenómenos

son causados por la degradación fotocatalítica de la matriz orgánica de la pintura. Algunas soluciones para disminuir la liberación de partículas y COV en el aire y por lo tanto para formular una pintura fotocatalítica “más segura por diseño”. Un primer enfoque es controlar el grado de la eficiencia fotocatalítica modificando las NP de TiO_2 con diferentes recubrimientos y también para controlar el estado de dispersión de las NP en la matriz orgánica, disminuyendo su degradación mientras mantiene una óptima eficiencia fotocatalítica de las pinturas. Los recubrimientos seleccionados deben tener una buena afinidad con la matriz orgánica para tener una buena dispersión de las NP en la pintura. Otra opción es la localización (injerto) de NP de TiO_2 en partículas más grandes para evitar la liberación de NP y mejorar la afinidad entre las NP y la matriz orgánica y reducir la liberación de NP. Finalmente, se deben ensayar ligantes más resistentes para reforzar la matriz orgánica [96].

En otro orden de ideas, para resolver el problema anterior, también se ha desarrollado una estrategia de una capa transparente fotocatalítica independiente a base de TiO_2 colada sobre recubrimientos orgánicos tradicionales. Con esta estrategia, se aborda la fabricación de capas transparentes a base de TiO_2 fotocatalíticamente activas y autolimpiantes, mientras se evita la descomposición fotocatalítica de los recubrimientos orgánicos debajo de estas capas transparentes. Se fabricaron recubrimientos fotocatalíticos utilizando NP de TiO_2 y aglutinantes híbridos que se formaron a partir de tetraetilo ortosilicato (TEOS) y metiltrimetoxisilano (MTMS). Estos recubrimientos autolimpiantes a base de TiO_2 no causan la degradación fotocatalítica del revestimiento de látex arquitectónico debajo; en cambio, protegen el revestimiento del daño inducido por los rayos UV [97].

8. Nuevas perspectivas en la fotocatalisis ambiental

Estudios recientes podrían allanar el camino para habilitar múltiples canales de reacción en la fotocatalisis de semiconductores para lograr la oxidación aeróbica selectiva de moléculas

orgánicas. Para aliviar la acumulación de presión oxidativa sobre los ligandos superficiales de TiO_2 , la fotocatalisis cooperativa puede canalizar la transferencia de cargas del fotocatalizador excitado por luz visible a los sustratos. Por lo tanto, el TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) oxilo, un radical libre estable a temperatura ambiente y de fácil acceso comercial, ha sido seleccionado en varios casos para establecer la oxidación selectiva fotocatalítica de aminas con luz visible. El éxito depende de la coincidencia de los potenciales redox entre el ciclo fotocatalítico y el de TEMPO. También se ha introducido N-hidroxisuccinimida (NHS) en el nanosistema fotocatalítico inteligente como otro mediador redox, formando canales duales en la mediación de la transferencia de carga. En consecuencia, tanto TEMPO como NHS pueden acelerar en gran medida la oxidación aeróbica selectiva de aminas. Además, se mejora la estabilidad del sistema fotocatalítico autoensamblado en el que el TiO_2 puede reciclarse cinco veces sin pérdida de actividad [98].

La fotocatalisis ha sido reconocida como una técnica prometedora para la eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x) en concentraciones ambientales. Sin embargo, la eficiencia cuántica de este proceso es baja debido al gas NO enrarecido cinéticamente inerte, la rápida recombinación de pares de agujeros de electrones y la exposición limitada de los sitios activos. En este sentido, se han diseñado y sintetizado nanocubos huecos de $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7x$ creados con vacantes de oxígeno para modificar la capacidad de oxidar NO bajo luz visible, y se investigaron los efectos de las vacantes de oxígeno (OV) con diferentes ubicaciones espaciales durante los procesos fotocatalíticos. Los OV adyacentes a Sn en $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7x$ pueden atrapar gas NO enrarecido cinéticamente difusible y mejorar la población de electrones de larga duración durante el proceso de eliminación fotocatalítica de NO. Este estudio inspira una mayor exploración de las técnicas de ingeniería de superficies en la preparación de fotocatalizadores con reactividad controlada para controlar la contaminación del aire [10].

En este orden de ideas Liu *et al.* [99], fabricaron

mediante el método de pulverización un revestimiento de construcción duradero fotocatalítico autolimpiante basado en WO_3 – nanovarillas de TiO_2 (MWT)/polidimetilsiloxano (PDMS), con una durabilidad robusta y un rendimiento importante de degradación fotocatalítica de NO bajo luz visible. La estructura jerárquica de la superficie fabricada por MWT y PDMS fue un *quid* para construir una superficie superhidrofóbica, que dotó al revestimiento de MWT con un rendimiento de autolimpieza. Además, el revestimiento MWT exhibió una propiedad antiincrustante después de 450 días de aplicación práctica de la pared externa. La excelente propiedad de autolimpieza del recubrimiento fue confirmada por la eliminación y la resistencia a la adhesión de las partículas de polvo. El revestimiento para edificios MWT fotocatalítico autolimpiante sienta las bases para la investigación de la protección del medio ambiente y el ahorro de energía en materiales utilizados en la vida diaria.

El efecto a largo plazo de la fotocatalisis en ambientes de alta humedad relativa (HR) sigue siendo el principal desafío en este campo. En un estudio, se preparó un recubrimiento superanfifóbico fotocatalítico de epoxi de nanovarillas/ SiO_2 de WO_3 – TiO_2 fluorado (recubrimiento FTSE) utilizando un método de pulverización simple. Los resultados mostraron que el recubrimiento FTSE exhibió una superanfifobicidad excelente, una durabilidad razonable y mantuvo la superanfifobia después de las pruebas de abrasión mecánica, 48 h de inmersión en ácido, álcali, solución salina y 7 días de envejecimiento UV. Además, se encontró que la degradación fotocatalítica de NO fue de 84,02 % a una humedad relativa alta (HR = 98 %). También, exhibió una estabilidad fotocatalítica destacada y el efecto sinérgico de la fotocatalisis y la autolimpieza. Este material proporciona algunos complementos básicos y conocimientos para resolver los problemas existentes en la aplicación del recubrimiento fotocatalítico en un entorno de alta HR [100].

Los recubrimientos acrílicos a base de microesferas huecas de TiO_2/WO_3 producidas mediante secado por aspersion asistido por plantilla, han mostrado una actividad catalítica similar a la

actividad inicial de los recubrimientos que contienen nanopartículas de P25 comerciales, pero no provocan la misma fotodegradación parcial del aglutinante, ya que su estructura permite combinar una gran área superficial y una morfología que minimiza la interacción con el aglutinante. Este enfoque novedoso para preparar pigmentos fotocatalíticos destinados a uso arquitectónico en interiores, ofrecen una menor toxicidad inherente en comparación con los pigmentos de tamaño nanométrico [101].

Una posible solución a la descomposición de la matriz orgánica de los recubrimientos, puede ir dirigida a la síntesis de nanoestructuras de esferas con cáscaras porosas. Como el caso del estudio de Zhao *et al.* [102], que sintetizaron nanoesferas de cubierta porosa de yema de dióxido de titanio y dióxido de silicio decorados con plata ($\text{SiO}_2@\text{vacío}@Ag/\text{TiO}_2$) como un fotocatalizador de luz visible mejorado con protección garantizada para el portador orgánico. Los huecos en $\text{SiO}_2@\text{vacío}@Ag/\text{TiO}_2$ pueden servir como reactores fotocatalíticos. Los canales en la cubierta porosa en la capa exterior proporcionan pasajes para la transmisión de luz, el acceso a las moléculas de tinte y la salida de degradantes. Más importante aún, la cubierta eufótica y porosa exhibió una protección frente al soporte orgánico, para que no se produjera una descomposición desfavorable. Las nanoesferas de cáscara porosa de yema mostraron un rendimiento encomiable con $> 99,5\%$ de eficiencia de eliminación de tinte bajo 3 h de irradiación de luz visible.

Un enfoque relevante lo presenta Zhao *et al.* [103], construyeron nuevas esferas huecas de TiO_2 ramificadas con nanoláminas con un área superficial extremadamente alta y fabricaron nanopartículas de Au modificadas en la superficie de las esferas huecas de TiO_2 para mejorar el rendimiento fotocatalítico bajo la irradiación de luz visible. Esta nueva estructura de TiO_2 se preparan mediante tres pasos:

1. Recubrimiento de precursores de TiO_2 en esferas uniformes de SiO_2 (plantillas),
2. Eliminación de SiO_2 mediante lavado con NaOH y

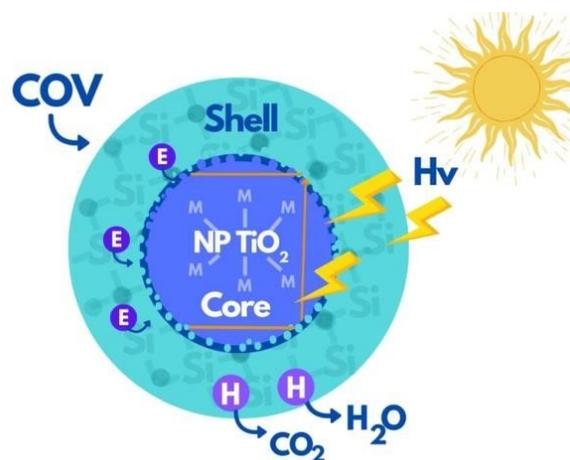


Figura 3: Ilustración esquemática de proceso fotocatalítico en nanoesferas de cascara porosa de yema con estructura $\text{SiO}_2\text{vacío}-\text{TiO}_2\text{M}$

3. Tratamiento hidrotérmico. La decoración con las nanopartículas de Au se logró mediante una deposición de reducción *in situ*. Este fotocatalizador tiene un papel importante en el proceso de degradación fotocatalítica de tintes orgánicos para aplicaciones de remediación ambiental.

Las estructuras huecas en los materiales de TiO_2 pueden mejorar las propiedades fotocatalíticas al reducir la longitud de difusión y mejorar la accesibilidad de los sitios activos para los reactivos. Sin embargo, los enfoques existentes para preparar materiales huecos de TiO_2 tienen dos inconvenientes que restringen su aplicabilidad en ingeniería:

1. Gran dependencia de plantillas para formar una estructura hueca, lo que hace que la preparación sea laboriosa, complicada y costosa;
2. Alta cristalización difícil de lograr manteniendo el tamaño de grano pequeño en TiO_2 calcinado, que es crucial para mejorar la actividad fotocatalítica. En un reciente estudio, se propone un método simple y efectivo a través de la tecnología de microemulsión, que permite la preparación de esferas huecas híbridas de $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ sin plantillas, logrando una alta cristalización y un tamaño de grano pequeño en TiO_2

calcinado. Las esferas huecas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ fueron dopadas con Au y demostraron una alta actividad fotocatalítica [106].

Por otra parte Priya *et al.* [104], realizaron estudios con recubrimientos de sustrato de vidrio antirreflectante demostrando cómo se pueden aumentar las eficiencias fotocatalíticas de los fotocatalizadores y escalar un reactor fotocatalítico. Las nuevas superficies superhidrofóbicas y los revestimientos antirreflectantes han ampliado el espectro de reactores fotocatalíticos de NP TiO_2 .

En otra línea de investigación, Długosz *et al.* [105] sintetizaron por medio del método de coprecipitación un nanocompuesto de bentonita/ ZnO/CuO como aditivo fotocatalítico en materiales de recubrimiento. Los ensayos demostraron que la introducción del composite en pinturas posibilita la obtención de revestimientos con propiedades fotocatalíticas. El grado de remoción de azul de metileno fue de 12,49 mg/g para la pintura modificada expuesta a luz visible.

Los nanocompuestos de TiO_2 sensibilizados con puntos cuánticos (QD) están emergiendo actualmente como materiales fotovoltaicos y fotocatalíticos eficientes y, por lo tanto, se están investigando ampliamente para obtener una captación de luz superior. Se ha comprobado el papel eficaz de la incorporación de Indio (In) en nanocompuestos de TiO_2/PbS basados en QD de PbS a través de la síntesis por reacción y adsorción de capas iónicas sucesivas (p-SILAR) mejora significativamente sus propiedades fotocatalíticas y electroquímicas [106].

9. Referencias

- [1] Asamblea General ONU, *A/HRC/48L.23/Rev.1 Derecho a un ambiente sin riesgos, limpio, saludable y sostenible*, Consejo de Derechos Humanos, vol. 14090, Ginebra, 2021.
- [2] D. Arce, F. Lima, M. Orellana, J. Ortega, C. Sellers, y P. Ortega, “Descubriendo patrones de comportamiento entre contaminantes del aire: Un enfoque de minería de datos,” *Enfoque UTE*, vol. 9, no. 4, pp. 168–179, 2018. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.v9n4.411>
- [3] X. Querol, *La calidad del aire en las ciudades. Un reto mundial*, 1era ed. Madrid: Fundación Gas Natural Fenosa, 2018.
- [4] Asamblea General ONU, *Asamblea General*, Boletín la Soc. Geológica Mex., vol. 4, no. 1, Ginebra, 1908.
- [5] F. Tames y H. A. Carreras, “Evaluación de la contaminación del aire en ambientes internos de viviendas de zonas urbanas, periurbanas y rurales de la provincia de Córdoba,” Tesis doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2019.
- [6] ECOPAINT IBERICA S.L., “Pinturas Fotocatalíticas,” in *Boletín informativo KEIM*. Barcelona: Artitextura, 2015.
- [7] E. Botella Cereceda, “Síndrome del edificio enfermo,” Master universitario en prevención de riesgos laborales, Universidad Miguel Hernández, España, 2020.
- [8] J. S. Silva y M. A. Fernandes, “Discusión del síndrome del edificio enfermo en trabajadores de la salud,” *Rev. Cubana Enferm.*, vol. 36, no. 2, pp. 1–16, 2020.
- [9] C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattison, and Z. Hao, “Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 7, pp. 4471–4568, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
- [10] Y. Lu, M. Chen, T. Huang, Y. Huang, J.-j. Cao, H. Li, W. Ho, and S. C. Lee, “Oxygen vacancy-dependent photocatalytic activity of well-defined $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7-x$ hollow nanocubes for NO_x removal,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 8, no. 7, p. 1927–1933, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1EN00260K>
- [11] Asamblea General ONU, *A/HRC/RES/45/30. Derechos del niño: hacer efectivos los derechos del niño a través de un medio ambiente saludable*, Consejo de Derechos Humanos, vol. 13335, Ginebra, 2020.
- [12] W. Tsai, “An overview of health hazards of volatile organic compounds regulated as indoor air pollutants,” *Rev. Env. Heal.*, vol. 34, no. 1, pp. 81–89, 2018. <https://doi.org/10.1515/reveh-2018-0046>
- [13] Organización Mundial de la Salud, “Directrices mundiales de la oms sobre la calidad del aire: partículas en suspensión ($\text{PM}_{2,5}$ y PM_{10}), ozono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono,” Organización Mundial de la Salud, Ginebra, resumen ejecutivo, 2021.
- [14] M. Korc y M. Maisonet, *Directrices para la elaboración de planes de acción locales para mejorar la calidad del aire*, OPS/OMS-CEPIS/Pub/02.75, 2002.
- [15] ONU, *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2019), Perspectivas del Medio Ambiente Mundial, GEO 6.*, Nairobi, 2019.
- [16] M. S. Hernández Laverde y G. A. Prieto Suarez, “El papel de la Fotocatálisis en la Protección Ambiental y Química Verde,” *Investig. Joven*, vol. 4, no. 1, p. 40–44, 2017.
- [17] D. Almazán, F. Raya, F. Remaut, R. Viñas, Á. Sitjá, y D. Pellicer, “La isla fotocatalítica. elementos constructivos descontaminantes aplicados sobre infraestructuras,” in *I Congreso Edificios*

- Inteligentes*, 2014, pp. 1–11.
- [18] D. Almazán, *Libro Blanco de la Fotocatálisis. Tecnología, Aplicaciones, Medición y FAQ*, 1era ed. Asociación Ibérica de la Fotocatálisis, 2020.
- [19] A. Ugartebarri, “Optimización de la reología de componentes fotocatalíticos para aplicaciones avanzadas en elementos de fachada,” Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d’Enginyeria Civil i Ambiental, España, 2018.
- [20] Y. Hunge, A. Yadav, and B. Mohite, “Basics of Photocatalysis and Different Strategy for Enhancing the Photocatalytic Efficiency,” *Am. J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 265–268, 2020. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2020.265.268>
- [21] M. C. Nevarez, P. J. Espinoza, F. J. Quiroz, y O. Bunsho, “Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectiva a través del TiO₂,” *Av. en química*, vol. 12, no. 2-3, pp. 45–59, 2018.
- [22] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [23] S. N. Frank and A. J. Bard, “Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 1, pp. 303–304, 1977. <https://doi.org/10.1021/ja00443a081>
- [24] J. Huepe, “Desarrollo y evaluación de una pintura fotocatalítica para disminuir nox presentes en el aire,” Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico, Universidad de Chile, Chile, 2014.
- [25] Y. Hunge and A. Yadav, “Basics and advanced developments in photocatalysis – a review,” *Int. J. Hydrol.*, vol. 2, no. 4, pp. 539–540, 2018. <https://doi.org/10.15406/ijh.2018.02.00122>
- [26] M. Ouzzine, “Nanopartículas de TiO₂ para la oxidación fotocatalítica de propeno en fase gas a baja concentración,” Tesis doctoral, Universidad de Alicante, España, 2014.
- [27] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, “TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, p. 8269–8285, 2005. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- [28] M. Faraldos Izquierdo, “Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía,” *Boletín del Grup. Español del Carbón*, no. 41, pp. 9–11, 2016.
- [29] G. Centeno, “Fotocatálisis solar: una tecnología prometedora para el tratamiento de materia orgánica y desinfección de aguas,” *Cienc. en Revoluc.*, vol. 7, no. 21, pp. 73–86, 2021. <https://doi.org/10.5281/zenodo.5722065>
- [30] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei, “Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications,” in *Lecture Notes in Chemistry*, 100, 1st ed. Singapore: Springer Singapore, 2018.
- [31] L. Jing, C. Chen, and T. An, “Environmental photocatalysis,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 10, p. 1439, 2020. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63645-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63645-2)
- [32] M. B. Tahir, M. Sohaib, M. Sagir, and M. Rafique, “Role of Nanotechnology in Photocatalysis,” *Encycl. Smart Mater.*, vol. 2, pp. 578–589, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815732-9.00006-1>
- [33] F. Salvadores, M. Reli, and O. M. Alfano, “Efficiencies Evaluation of Photocatalytic Paints Under Indoor and Outdoor Air Conditions,” *Frotiers Chem.*, vol. 8, p. 551710, 2020. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.551710>
- [34] A. Gandolfo, V. Bartolomei, D. Truffier-Boutry, B. Temime-Roussel, G. Brochard, V. Bergé, H. Worthama, and S. Gligorovski, “The impact of photocatalytic paint porosity on indoor NO_x and HONO levels,” *R. Soc. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 589–598, 2020. <https://doi.org/10.1039/c9cp05477d>
- [35] S. M. de Amorim, J. C. Sapatieri, D. Esteves Moritz, M. Di Domenico, L. Alves da Costa Laqua, C. D. Moura-Nickel, G. M. Falcão Aragão, and R. d. F. Peralta Muniz Moreira, “Antifungal and Photocatalytic Activity of Smart Paint Containing Porous Microspheres of TiO₂,” *Mat. Res.*, vol. 22, no. 6, 2019. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0470>
- [36] J. Wen, X. Li, W. Liu, Y. Fang, J. Xie, and Y. Xu, “Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 36, no. 12, pp. 2049–2070, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60999-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60999-8)
- [37] T. Li, Z. Shen, Y. Shu, X. Li, C. Jiang, and W. Chen, “Facet-dependent evolution of surface defects in anatase TiO₂ by thermal treatment: implications for environmental applications of photocatalysis,” *Environ. Sci. Nano*, no. 6, pp. 1740–1753, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9EN00264B>
- [38] I. M. Low, H. Albetran, V. De la Prida, and F. Yam, *Nanostructured Titanium Dioxide in Photocatalysis*, 1st ed. Singapore: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2021.
- [39] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, and S. Zinya, “Synthetic methods for titanium dioxide nanoparticles: A review,” in *Titanium Dioxide*, D. Yang, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2018, ch. 8. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75425>
- [40] Z. Z. Fan Wu and A. L. Hicks, “Life Cycle Impact of Titanium Dioxide Nanoparticle Synthesis through Physical, Chemical, and Biological Routes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 8, pp. 4078–4087, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06800>
- [41] C. Saiwan, S. Krathong, T. Anukulprasert, and I. E. O’rear, “Nano-titanium dioxide synthesis in AOT microemulsion system with salinity scan,” *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 37, no. 2, pp. 279–285, 2004.

- [42] S. Weon, F. He, and W. Choi, "Status and challenges in photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: Visible light utilization and catalyst deactivation," *Environ. Sci. Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 3185–3214, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9EN00891H>
- [43] A. Lee, J. A. Libera, R. Z. Waldman, A. Ahmed, J. R. Avila, J. W. Elam, and S. B. Darling, "Conformal Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalytic Coatings for Sunlight-Activated Membranes," *Adv. Sustain. Syst.*, vol. 1, no. 1-2, p. 1600041, 2017. <https://doi.org/10.1002/adsu.201600041>
- [44] F. Salvadores, O. M. Alfano, and M. M. Ballari, "Kinetic study of air treatment by photocatalytic paints under indoor radiation source: Influence of ambient conditions and photocatalyst content," , vol. 268, p. 118694, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118694>
- [45] M. Hosseini-Zori and Z. M. shourijeh, "Synthesis, characterization and investigation of photocatalytic activity of transition metal-doped TiO₂ nanostructures," *Progress in Color, Colorants and Coatings*, vol. 11, no. 4, p. 209–220, 2018. <https://doi.org/10.30509/pccc.2018.76671>
- [46] D. Kotzias, V. Binas, and G. Kiriakidis, "Smart Surfaces: Photocatalytic Degradation of Priority Pollutants on TiO₂-Based Coatings in Indoor and Outdoor Environments—Principles and Mechanisms," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 2, p. 402, 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15020402>
- [47] M. Długokęcka, J. Łuczak, Żaneta Polkowska, and A. Zaleska-Medynska, "The effect of microemulsion composition on the morphology of Pd nanoparticles deposited at the surface of TiO₂ and photoactivity of Pd–TiO₂," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 405, pp. 220–230, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.014>
- [48] A. A. Rodríguez-Rodríguez, S. Martínez-Montemayor, C. C. Leyva-Porras, F. E. Longoria-Rodríguez, E. Martínez-Guerra, and M. Sánchez-Domínguez, "CoFe₂O₄–TiO₂ Hybrid Nanomaterials: Synthesis Approaches Based on the Oil-in-Water Microemulsion Reaction Method," *J. Nanomater.*, vol. 2017, pp. 1–15, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/2367856>
- [49] M. Karbassi, P. Zarrintaj, A. Ghafarinazari, M. Saeb, M. R. Mohammadi, A. Yazdanpanah, J. Rajadas, and M. Mozafari, "Microemulsion-based synthesis of a visible-light-responsive Si-doped TiO₂ photocatalyst and its photodegradation efficiency potential," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 220, pp. 374–382, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.078>
- [50] Z. Liu, X. Xu, J. Fang, X. Zhu, J. Chu, , and B. Li, "Microemulsion synthesis, characterization of bismuth oxyiodine/titanium dioxide hybrid nanoparticles with outstanding photocatalytic performance under visible light irradiation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 3771–3778, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.025>
- [51] A. I. Bulavchenko, N. O. Shaparenko, and M. G. Demidova, "Synthesis, characterization, and electrophoretic concentration of titanium dioxide nanoparticles in AOT microemulsions," *Electrophoresis*, vol. 38, no. 13–14, pp. 1678–1684, 2017. <https://doi.org/10.1002/elps.201600542>
- [52] J. Yuenyongsuwan, N. Nithiyakorn, P. Sabkird, E. A. O'Rear, and T. Pongprayoon, "Surfactant effect on phase-controlled synthesis and photocatalyst property of TiO₂ nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 214, pp. 330–336, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.111>
- [53] X. Cui, J. Wang, X. Zhang, Q. Wang, M. Song, and J. Chai, "Preparation of Nano-TiO₂ by a Surfactant-Free Microemulsion-Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity," *Langmuir*, vol. 35, no. 28, pp. 9255–9263, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01392>
- [54] J. Zhang, X. Hou, Z. Pang, Y. Cai, H. Zhou, P. Lv, and Q. Wei, "Fabrication of hierarchical TiO₂ nanofibers by microemulsion electrospinning for photocatalysis applications," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 15 911–15 917, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.166>
- [55] J. Laisney, A. Rosset, V. Bartolomei, D. Predoi, D. Truffier-Boutry, S. Artous, V. Bergé, G. Brochard, and I. Michaud-Soret, "TiO₂ nanoparticles coated with bio-inspired ligands for the safer-by-design development of photocatalytic paints," *Environ. Sci. Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 297–310, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0EN00947D>
- [56] A. Rosset, V. Bartolomei, J. Laisney, N. Shandilya, H. Voisin, J. Morin, I. Michaud-Soret, I. Capron, H. Wortham, G. Brochard, V. Bergé, M. Carriere, F. Dussert, O. L. Bihan, C. Dutouquet, A. Benayad, D. Truffier-Boutry, S. Clavaguera, and S. Artous, "Towards the development of safer by design TiO₂-based photocatalytic paint: impacts and performances," *Environ. Sci. Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 758–772, 2021. <https://doi.org/10.1039/D0EN01232G>
- [57] B. Zhenfeng and L. Hexing, "Solvothetical alcoholysis preparation of TiO₂ with tailored structures and enhanced activity in environmental and energy photocatalysis," in *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials*, X. Wang, M. Anpo, and X. Fu, Eds. Shanghai: Elsevier Inc., 2020, pp. 107–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819000-5.00008-4>
- [58] J.-H. Kim, S. M. Hossain, H.-J. Kang, H. Park, L. Tijing, G. W. Park, N. Suzuki, A. Fujishima, Y.-S. Jun, H. K. Shon, and G.-J. Kim, "Hydrophilic/Hydrophobic Silane Grafting on TiO₂ Nanoparticles: Photocatalytic Paint for Atmospheric Cleaning," *Catalysts*, vol. 11, no. 2, p. 193, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.025>

- 10.3390/catal11020193
- [59] J. Chen, M. Wang, J. Han, and R. Guo, “TiO₂ nanosheet/NiO nanorod hierarchical nanostructures: p–n heterojunctions towards efficient photocatalysis,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 562, pp. 313–321, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.031>
- [60] J. Shi, W. Huang, H. Zhu, J. Xiong, H. Bei, X. Wei, and S. Wang, “Modified TiO₂ particles for heterogeneous photocatalysis under solar irradiation,” *Mater. Lett.*, vol. 279, p. 128472, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128472>
- [61] C. H. A. Tsang, K. Li, Y. Zeng, W. Zhao, T. Zhang, Y. Zhan, R. Xie, D. Y. C. Leung, and H. Huang, “Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast,” *Environ. Int.*, vol. 125, p. 200–228, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.015>
- [62] W. Wang, G. Li, D. Xia, T. An, H. Zhao, and P. K. Wong, “Photocatalytic nanomaterials for solar-driven bacterial inactivation: recent progress and challenges,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 782–799, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7EN00063D>
- [63] P. Betancur, V. Hernández, y R. Buitrago, “Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio,” *Rev. Cuba. Investig. Biomédicas*, vol. 35, no. 4, pp. 387–402, 2016.
- [64] J. Li, B. Xie, K. Xia, Y. Li, J. Han, and C. Zhao, “Enhanced antibacterial activity of silver doped titanium dioxide-chitosan composites under visible light,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 8, p. 1403, 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11081403>
- [65] C. Hu, “Solar Photocatalytic Disinfection by NanoAg-Based Photocatalyst,” in *Advances in Photocatalytic Disinfection, Green Chemistry and Sustainable Technology*, T. An, H. Zhao, and P. K. Wong, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, pp. 129–153. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53496-0_6
- [66] X. Zheng, Z. peng Shen, C. Cheng, L. Shi, R. Cheng, and D. hai Yuan, “Photocatalytic disinfection performance in virus and virus/bacteria system by Cu-TiO₂ nanofibers under visible light,” *Environ. Pollut.*, vol. 237, pp. 452–459, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.074>
- [67] S. Mathew, P. Ganguly, S. Rhatigan, V. Kumaravel, C. Byrne, S. J. Hinder, J. Bartlett, M. Nolan, and S. C. Pillai, “Cu-Doped TiO₂: Visible light assisted photocatalytic antimicrobial activity,” *Appl. Sci. MDPI*, vol. 8, no. 11, p. 2067, 2018. <https://doi.org/10.3390/app8112067>
- [68] R. Bucuresteanu, L.-M. Ditu, M. Ionita, I. Calinescu, V. Raditoiu, B. Cojocar, L. O. Cinteza, C. Curutiu, A. M. Holban, M. Enachescu, L.-B. Enache, G. Mustatea, V. Chihaiia, A. Nicolaev, E.-L. Borcan, and G. Mihaescu, “Preliminary Study on Light Activated Antimicrobial Agents as Photocatalytic Method for Protection of Surfaces with Increased Risk of Infections,” *Materials*, vol. 14, no. 18, p. 5307, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14185307>
- [69] G. D. Falco, A. Porta, A. M. Petrone, P. D. Gaudio, A. E. Hassanin, M. Commodo, P. Minutolo, A. Squillace, and A. D’Anna, “Antimicrobial activity of flame-synthesized nano-TiO₂ coatings,” *Environmental Science: Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 1095–1107, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7EN00030H>
- [70] W. Wang, D. Xia, and P. K. Wong, “Photocatalytic Disinfection by Metal-Free Materials,” in *Advances in Photocatalytic Disinfection, Green Chemistry and Sustainable Technology*, T. An, H. Zhao, and P. K. Wong, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, pp. 155–175. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53496-0_7
- [71] S. M. Zacarías, S. Marchetti, O. M. Alfano, and M. de los Milagros Ballari, “Photocatalytic paint for fungi growth control under different environmental conditions and irradiation sources,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 364, pp. 76–87, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.05.034>
- [72] M. Janus, E. Kusiak-Nejman, P. Rokicka-Konieczna, A. Markowska-Szczupak, K. Zajac, and A. W. Morawski, “Bacterial Inactivation on Concrete Plates Loaded with Modified TiO₂ Photocatalysts under Visible Light Irradiation,” *Molecules*, vol. 24, no. 17, p. 3026, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24173026>
- [73] V. S. Mohite, M. M. Darade, R. K. Sharma, and S. H. Pawar, “Nanoparticle Engineered Photocatalytic Paints: A Roadmap to Self-Sterilizing against the Spread of Communicable Diseases,” *Catalysts*, vol. 12, no. 3, p. 326, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12030326>
- [74] A. Gandolfo, L. Rouyer, H. Wortham, and S. Gligorovski, “The influence of wall temperature on NO₂ removal and HONO levels released by indoor photocatalytic paints,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, no. 2, pp. 429–436, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.021>
- [75] F. Salvadores, O. M. Alfano, and M. M. Ballari, “Assessment of the indoor air purification by photocatalytic paints,” *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 50, no. 5, pp. 71–76, 2020. <https://doi.org/10.52292/j.laar.2020.352>
- [76] K. H. Han, J. S. Zhang, and B. Guo, “Toward effective design and adoption of catalyst-based filter for indoor hazards: Formaldehyde abatement under realistic conditions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 331, p. 161–170, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.021>
- [77] M. Zhu, Y. Muhammad, P. Hu, B. Wang, Y. Wu, X. Sun, Z. Tong, and Z. Zhao, “Enhanced

- interfacial contact of dopamine bridged melamine-graphene/TiO₂ nano-capsules for efficient photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 232, p. 182–193, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.061>
- [78] S.-H. Liu and W.-X. Lin, “A simple method to prepare g-C₃N₄-TiO₂/waste zeolites as visible-light-responsive photocatalytic coatings for degradation of indoor formaldehyde,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 368, pp. 468–476, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.082>
- [79] E. B. Lied, C. F. M. Morejon, R. L. de Oliveira Basso, A. P. Trevisan, P. R. S. Bittencourt, and F. L. Fronza, “Photocatalytic degradation of H₂S in the gas-phase using a continuous flow reactor coated with TiO₂-based acrylic paint,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 40, no. 17, p. 2276–2289, 2019. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1440010>
- [80] S. Mahmoud, M. Emam, and W. Hegazy, “Assessment of Hydrogen Sulfide Gas in Petroleum Company and Photocatalytic Degradation Using mesoporous TiO₂ Nanostructured Thin Films,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 64, no. 10, pp. 5919–5927, 2021. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.68185.3486>
- [81] A. Velázquez-Palenzuela, K. Dam-Johansen, and J. M. Christensen, “Benchmarking of photocatalytic coatings performance and their activation towards pollutants degradation,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 147, p. 105856, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105856>
- [82] J. Morin, A. Gandolfo, B. Temime-Roussel, G. Brochard, V. Bergé, S. Gligorovski, and H. Wortham, “Key parameters influencing the uptake of m-xylene on photocatalytic paints,” *Build. Environ.*, vol. 179, p. 106979, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.106979>
- [83] A. Basso, A. P. Battisti, R. d. F. Peralta Muniz Moreira, and H. J. José, “Photocatalytic effect of addition of TiO₂ to acrylic-based paint for passive toluene degradation,” *Environ. Technol.*, vol. 41, no. 12, pp. 1568–1579, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.106979>
- [84] M. Arekhi and M. Jamshidi, “Influences of inorganic binder on photocatalytic oxidation (PCO) and degradation of nano/micro TiO₂ containing acrylic composites,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 115, pp. 1–8, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.10.012>
- [85] J. Fernandez, “Degradación de óxidos de nitrógeno nox mediante la aplicación de pintura fotocatalítica usando nanopartículas de tio2 para mejorar la calidad del aire,” Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Ambiental, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa, Perú, 2020.
- [86] Q. L. Yu, Y. Hendrix, S. Lorencik, and H. J. H. Brouwers, “Field study of NO_x degradation by a mineral-based air purifying paint,” *Build. Environ.*, vol. 142, pp. 70–82, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.06.014>
- [87] D. Enea, M. Bellardita, P. Scalisi, G. Alaimo, and L. Palmisano, “Effects of weathering on the performance of self-cleaning photocatalytic paints,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 96, no. July 2017, pp. 77–86, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.013>
- [88] D. Pill, P. Wiesen, and J. Kleffmann, “Temperature dependencies of the degradation of NO, NO₂ and HONO on a photocatalytic dispersion paint,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, no. 15, p. 9418–9427, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1CP01157J>
- [89] R. Han, R. Andrews, C. O’Rourke, S. Hodgen, and A. Mills, “Photocatalytic air purification: Effect of HNO₃ accumulation on NO_x and VOC removal,” *Catal. Today*, vol. 380, pp. 105–113, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.017>
- [90] D. P. Pedersen, N. Lock, and H. Jensen, “Removing NO_x Pollution by Photocatalytic Building Materials in Real-Life: Evaluation of Existing Field Studies,” *J. Photocatal.*, vol. 2, no. 2, pp. 84–96, 2021. <http://dx.doi.org/10.2174/2665976X02666210308151731>
- [91] P. Homa, B. Tryba, and A. Geşikiewicz-Puchalska, “Impact of paint matrix composition and thickness of paint layer on the activity of photocatalytic paints,” *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 19, no. 1, p. 113–119, 2017. <https://doi.org/10.1515/pjct-2017-0016>
- [92] A. H. Monfared and M. Jamshidi, “Effects of photocatalytic activity of nano TiO₂ and PAni/TiO₂ nanocomposite on the physical/mechanical performances of acrylic pseudo paints,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 136, p. 105300, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105300>
- [93] A. Bonnefond, E. González, J. Asua, J. Leiza, E. Ieva, G. Brinati, S. Carella, A. Marrani, A. Veneroni, J. Kiwi, C. Pulgarin, and S. Rtimi, “Stable photocatalytic paints prepared from hybrid core-shell fluorinated/acrylic/TiO₂ waterborne dispersions,” *Crystals*, vol. 6, no. 10, p. 136, 2016. <https://doi.org/10.3390/cryst6100136>
- [94] A. Gandolfo, S. Marque, B. Temime-Roussel, R. Gemayel, H. Wortham, D. Truffier-Boutry, V. Bartolomei, and S. Gligorovski, “Unexpectedly high levels of organic compounds released by indoor photocatalytic paints,” *Environmental Sci. Technol.*, vol. 52, no. 19, p. 11328–11337, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03865>
- [95] J. Morin, A. Gandolfo, B. Temime-Roussel, R. Strowski, G. Brochard, V. Bergé, S. Gligorovski, and H. Wortham, “Application of a mineral binder to reduce VOC emissions from indoor photocatalytic paints,” *Build. Environ.*, vol. 156, pp. 225–232, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.04.031>
- [96] D. Truffier-Boutry, B. Fiorentino, V. Bartolomei, R. Soulas, O. Sicardy, A. Benayad, J.-F. Damlén-

- court, B. Pépin-Donat, C. Lombard, A. Gandolfo, H. Wortham, G. Brochard, A. Audemard, L. Porcar, G. Gebel, and S. Gligorovski, "Characterization of photocatalytic paints: a relationship between the photocatalytic property – release of NanoParticles and Volatile Organic Compounds," *Environ. Sci. Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 1998–2009, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7EN00467B>
- [97] F. Xu, T. Wang, H. Chen, J. Bohling, A. M. Maurice, L. Wu, and S. Zhou, "Preparation of photocatalytic TiO₂-based self-cleaning coatings for painted surface without interlayer," *Progress in Organic Coatings*, vol. 113, pp. 1–24, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.005>
- [98] S. Lyu, H. Hao, X. Li, and X. Lang, "Cooperative TiO₂ photocatalysis with TEMPO and N-hydroxysuccinimide for blue light-driven selective aerobic oxidation of amines," *Chemosphere*, vol. 262, p. 127873, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127873>
- [99] G. Liu, H. Xia, Y. Niu, X. Zhao, G. Zhang, L. Song, and H. Chen, "Fabrication of self-cleaning photocatalytic durable building coating based on WO₃-TNs/PDMS and NO degradation performance," *Chem. Eng. J.*, vol. 409, p. 128187, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128187>
- [100] G. Liu, H. Xia, W. Zhang, L. Song, Q. Chen, and Y. Niu, "Improvement mechanism of NO photocatalytic degradation performance of self-cleaning synergistic photocatalytic coating under high humidity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 418, p. 126337, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126337>
- [101] A. Velázquez-Palenzuela, H. Wang, N. Yang, K. Dam-Johansen, and J. M. Christensen, "Preparation of TiO₂-based hollow microspheres by spray drying and their use as novel active pigments for photocatalytic coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 160, p. 106518, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106518>
- [102] J. Zhao, W. Li, L. Fan, Q. Quan, J. Wang, and C. Xiao, "Yolk-porous shell nanospheres from silver-decorated titanium dioxide and silicon dioxide as an enhanced visible-light photocatalyst with guaranteed shielding for organic carrier," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 534, p. 480–489, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.052>
- [103] H. Fu, M. Gong, X. Ning, X. Yang, X. An, Q. Zou, S. Xiong, and D. Han, "Au modified nanosheet-branched TiO₂ hollow spheres exhibiting superior performance of adsorption and solar-light-driven photocatalysis," *Powder Technol.*, vol. 376, p. 593–603, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.08.078>
- [104] A. K. Priya, R. Suresh, P. S. Kumar, S. Rajendran, D. V. N. Vo, and M. Soto-Moscoso, "A review on recent advancements in photocatalytic remediation for harmful inorganic and organic gases," *Chemosphere*, vol. 284, p. 131344, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131344>
- [105] O. Długosz, N. Wąsowicz, K. Szostak, and M. Banach, "Photocatalytic properties of coating materials enriched with bentonite/ZnO/CuO nanocomposite," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 260, p. 124150, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124150>
- [106] A. Malik, M. Muhyuddin, G. Ali, A. Wadood, A. Tauqir, and M. A. Basit, "Bi-efficacious incorporation of Indium in TiO₂/PbS based nanocomposites for photocatalytic and solar paint applications," *Sol. Energy*, vol. 228, p. 216–225, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.09.057>