



## Revisión bibliográfica

**Problemática de calidad de aire interior en el puesto de trabajo y ambiente hospitalario. Comparativa entre métodos de descontaminación de aires. Fotocatálisis heterogénea y plasma no térmico como técnicas de descontaminación de aires.**

Documento divulgativo de carácter científico

**Resumen:** En la presente revisión se expone la problemática que engloba una mala calidad del aire interior de los edificios en el entorno de trabajo, centrándose en el ámbito hospitalario. Se revisan los métodos más comunes para el tratamiento de aires, focalizándose en la fotocatalisis heterogénea, plasma no térmico a presión atmosférica y su combinación como métodos de descontaminación química y biológica de ambientes interiores. Para ambas técnicas se exponen los fundamentos físicos y químicos, los principales parámetros a la hora de configurar los reactores, los factores que afectan a la eficacia del proceso y la capacidad de eliminación en cuanto a que compuestos químicos y microorganismos son capaces de inactivar.

**Nomenclatura:**

<b><math>\Delta E</math></b>	diferencia de energía
<b>Ce</b>	concentración de entrada ( $\text{g}/\text{m}^3$ )
<b>COVs</b>	compuestos orgánicos volátiles
<b>Cs</b>	concentración de salida ( $\text{g}/\text{m}^3$ )
<b>FTH</b>	fotocatalisis heterogénea
<b>FTR</b>	fotoreactor
<b>HR</b>	humedad relativa (%)
<b>I</b>	intensidad lumínica ( $\text{mW}/\text{Cm}^2$ )
<b>IPC</b>	catálisis in-plasma
<b>K</b>	velocidad de reacción
<b>Ko</b>	constante de velocidad
<b>NOx</b>	óxidos de nitrógeno
<b>NTP</b>	plasma no térmico (non thermal plasma)
<b><math>\text{O}_2^-</math></b>	radical superóxido
<b><math>\text{O}_3</math></b>	ozono
<b>OH</b>	radical hidroxilo
<b>PDC</b>	catálisis driven by plasma.
<b>PPC</b>	catálisis post-plasma
<b>SARS-CoV2</b>	coronavirus (Severe Acute Respiratory Syndrome coronavirus 2)
<b>SHE</b>	electrodo de hidrógeno estándar (standar hydrogen electrode)
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	óxido de titanio
<b>UV</b>	luz ultravioleta
<b><math>\text{ZrO}_2</math></b>	óxido de zirconio

## Índice:

<b>1. Introducción:</b> .....	4
1.1 Calidad interior del aire en el lugar de trabajo .....	5
1.2 Ambiente hospitalario:.....	5
1.3 Posibilidades de tratamiento de aire interior: .....	8
1.4 Tecnologías para el tratamiento de aires:.....	9
<b>2. Tecnología fotocatalítica:</b> .....	10
2.1 Parámetros a tener en cuenta a la hora de seleccionar el fotocatalizador: .....	10
2.2 Cinética de la reacción: .....	13
2.3 Parámetros relevantes a la hora de diseñar un reactor de fotocatálisis: .....	13
2.3.1 Disposición y concentración del fotocatalizador y disposición e intensidad de iluminación:.....	13
2.3.2 Dimensiones del reactor: .....	14
2.3.3 Parámetros implicados en la eficacia del proceso fotocatalítico:.....	15
2.4 Aplicaciones:.....	19
<b>3. Tecnología plasmática:</b> .....	20
3.1 Fundamento del plasma: Ruptura eléctrica.....	20
3.2 Parámetros a tener en cuenta a la hora de diseñar un reactor de plasma .....	21
3.2.1 Voltaje/potencia.....	21
3.2.2 Caudal.....	21
3.2.3 Distancia entre electrodos .....	22
3.3 Aplicaciones:.....	22
3.3.1 Viento iónico: .....	22
3.3.2 Descontaminación biológica: .....	22
3.3.3 Descontaminación química:.....	24
<b>4. Combinación de la tecnología plasmática y fotocatalítico:</b> .....	24
4.1 Subproductos indeseados del plasma.....	25
4.2 Efecto sinérgico: .....	26
4.2.1 Eficacia y capacidad de eliminación: .....	26
4.2.2 Rendimiento energético:.....	26
4.3 Parámetros que afectan a la eficacia y rendimiento del proceso:.....	26
4.3.1 Porosidad del catalizador: .....	26
4.3.2 Tipo de descarga según la disposición del catalizador:.....	27
4.3.3 Especies reactivas generadas: .....	27
4.3.4 Parámetros del sistema:.....	28
<b>5. Conclusiones:</b> .....	30
<b>6. Bibliografía:</b> .....	31

## 1. Introducción

El término conocido como “síndrome del edificio enfermo” fue reconocido como enfermedad por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1983 y se define como un conjunto de dolencias de génesis multifactorial con origen en la calidad del aire interior de los edificios, que en su mayoría afectan a las vías respiratorias, ojos y piel, provocando una serie de síntomas generales como dificultad respiratoria, dolor de cabeza y cansancio, que mejoran o incluso acaban por desaparecer cuando se abandona el edificio afectado (1). La OMS estima que entorno al 30% de los edificios presentan esta problemática, afectando al 20% de sus ocupantes.

El síndrome del edificio enfermo tiene su origen en la calidad del aire interior, viéndose empeorada ante la presencia de sustancias contaminantes en suspensión. Muchos estudios han determinado que la calidad del aire interior está sujeta a la presencia de sustancias químicas y biológicas en suspensión, además de una deficiente renovación del aire que fomenta su mantenimiento dentro del edificio. Por tanto, un ambiente interior es saludable cuando la combinación de agentes físicos, químicos y biológicos no causan ni agravan dolencias de los ocupantes.

La presencia de contaminantes en ambientes interiores viene determinada por las tendencias constructivas, los materiales y acondicionamiento empleados en el edificio, además de los hábitos y actividades llevadas a cabo dentro de este.

El tipo de ventilación (natural o artificial y cerrada o abierta) afecta a la concentración de contaminantes detectada en ambientes interiores. Actualmente las tendencias constructivas han ido dirigidas al ahorro de energía, aumentando los sistemas de ventilación cerrada que recirculan el aire interior, lo que conlleva un déficit en el ratio de intercambio de aire interior con el exterior. Se ha observado que la ventilación mecánica supone un mayor flujo de aire, siendo más eficaz que la ventilación natural. Los déficits de renovación del aire en espacios interiores están relacionados directamente con el aumento de bajas por enfermedad, por lo que es vital asegurar una tasa de renovación mínima del aire (2).

Actualmente, los elementos constructivos empleados en la edificación causan el 40% de los contaminantes en ambientes interiores (3). Materiales como el PVC de las tuberías, pladur (yeso), contrachapados de madera y pintura con el paso del tiempo se desgastan, generando sustancias volátiles o en suspensión en pequeñas cantidades, que acaban por ser inhaladas. Una exposición corta no supone un problema para la salud, pero su exposición a lo largo de toda la vida puede provocar enfermedades o dolencias graves.

La tendencia constructiva en cuanto a la madera ha ido encaminada a la sustitución de la madera tradicional, por contrachapados que necesitan de un adhesivo para su fijación al edificio. Los adhesivos están basados en sustancias como la urea y aldehídos, clasificados como sustancias peligrosas. Una vez se catalogó a los formaldehidos como sustancias potencialmente cancerígenas se han intentado reducir al máximo de los elementos constructivos, pero su presencia aun siendo baja es más que evidente (4). Las pinturas basadas en agua han sido sustituidas en las últimas décadas por pinturas basadas en disolventes, reduciendo la evaporación de compuestos volátiles. Nuevos tipos de pintura han sido producidas, como las

pinturas verdes, que generan compuestos orgánicos volátiles (COVs) insaturados que pueden reaccionar con el ozono (O<sub>3</sub>) para dar compuestos secundarios indeseables (5).

### **1.1 Calidad interior del aire en el lugar de trabajo**

Muchos son los estudios que han analizado la calidad de las atmósferas interiores para comprobar a que sustancias se está expuesto durante la estancia en determinados lugares. Teniendo en cuenta que los trabajadores se encuentran en su puesto de trabajo 8 horas al día (inhalando 4,66m<sup>3</sup> de aire), es importante estudiar la presencia, composición y concentración de los posibles contaminantes en suspensión en los diferentes ambientes interiores a los que se ven expuestos.

Estudios realizados en el interior de oficinas reflejan que una mala renovación del aire acaba generando un empeoramiento de la calidad del aire interior al que están expuestos los trabajadores. Se ha dado un creciente estudio de como los edificios pueden interaccionar con las personas, al que se ha denominado interacción humano-constructiva. Un empeoramiento del ambiente interior, genera pérdida de concentración y reducción del rendimiento de los trabajadores, además de dolor de cabeza, garganta seca e irritación de los ojos (6,7).

La calidad del aire interior en oficina está influenciada por los mecanismos y hábitos de ventilación (natural o artificial). La ventilación natural es más económica, pero menos eficiente que la artificial, además de que está sujeta a los cambios de temperatura que se dan durante el año. Oficinas con ventilación natural, reportan que en invierno la calidad del aire empeora por cierre de puertas y ventanas, viéndose mejorada en verano por la continua renovación del aire. La ventilación artificial es más efectiva, no viéndose afectada por los hábitos de ventilación ni por los cambios térmicos exteriores, pero su alto coste hace que su implantación no este ampliamente extendida.

Las actividades llevadas a cabo dentro de la oficina también pueden contribuir a la contaminación de los ambientes interiores. Zonas en las que se da una gran actividad de equipos electrónicos, como pueden ser las zonas de impresión de las oficinas, han mostrado elevadas concentraciones de tolueno, xileno, etilbenceno y estireno. Además, estudios como el Lee, Lam y Fai (2002), comprobaron que las impresoras láser, habituales en oficinas, producían concentraciones de O<sub>3</sub> y COVs significativamente mayores que las impresoras de tinta, pudiendo generar una atmósfera dañina para la salud (8).

Los hábitos y actividades llevadas a cabo dentro del lugar de trabajo, como ya se ha mencionado, pueden someter a los trabajadores a altos niveles de sustancias contaminantes. Al estudiar la problemática de la calidad del aire interior se ha prestado especial interés a los trabajadores del ámbito sanitario (hospitales y laboratorios), ya que están expuestos a una amplia gama de sustancias contaminantes derivadas de la manipulación de sustancias químicas y biológicas durante la actividad laboral.

### **1.2 Ambiente hospitalario:**

La OMS ha establecido una lista con los agentes químicos potencialmente peligrosos emitidos al aire, sus fuentes, sus concentraciones y tiempos de exposición máximos para no causar cambios, dolencias o enfermedad sobre las personas expuestas. Entre los compuestos más destacables por su ubicuidad y deterioro de la salud humana se encuentran el CO, formaldehído y COVs

(xileno, tolueno, benceno...). Para estos compuestos no hay un nivel de exposición seguro, por lo que se debe reducir su nivel de exposición al máximo para los trabajadores según se recomienda en el Real Decreto 665/1997 de 12 de mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo (9).

El formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) es una sustancia líquida, incolora, de olor fuerte y fijación rápida, ampliamente utilizada en todo tipo de laboratorios y hospitales. Usualmente se mezcla con agua o metanol para formar formol o formalina respectivamente. Es muy inflamable y puede formar atmósferas explosivas cuando sus concentraciones superan cierto límite. Es una sustancia muy volátil, siendo la principal vía de exposición la inhalatoria, pero también puede ser absorbido por el sistema gastrointestinal y por vía dérmica. Los efectos sobre la salud dependen del tiempo de exposición y las concentraciones en las que se presente. Los efectos derivados de la exposición a formaldehído varían de irritación de ojos, nariz y garganta (0,5-2ppm), dificultad para respirar, accesos de tos y sensación de quemazón en nariz y garganta (10-20ppm), edema pulmonar y neumonitis (25-30ppm), llegando a poder causar la muerte por concentraciones de 100ppm. La exposición a formaldehído puede generar una tolerancia tras 10 minutos de exposición sin equipos de protección, tras este periodo se puede dar una sensación de falsa seguridad, produciendo efectos nefastos sobre los trabajadores expuestos. La OMS recomienda niveles de exposición inferiores a  $0,1\text{mg}/\text{m}^3$  en periodos de 30 minutos (10).

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son una agrupación de compuestos químicos fundamentalmente constituidos por carbono, que incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos (clorados o no), además de aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes. Los COVs tienen la particularidad de que son muy volátiles a temperatura ambiente, pudiendo ser inhalados fácilmente. Sus concentraciones en ambientes interiores pueden aumentar rápidamente por su fácil evaporación y han sido ampliamente estudiados por su potencial cancerígeno y sus efectos nocivos para la salud. La OMS clasifica sus efectos dependiendo de las concentraciones, los tiempos de exposición y de la naturaleza del compuesto al que se ve expuesto. La exposición a corto plazo puede causar efectos transitorios como irritación de los ojos y las vías respiratorias, cefalea, mareo, trastornos visuales, fatiga, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náusea y trastornos de la memoria. La exposición a largo plazo a los COVs puede causar lesiones crónicas en hígado, riñones, sistema nervioso central y cáncer (10). COVs más relevantes:

- Tolueno: se recomiendan exposiciones inferiores a  $1\text{mg}/\text{m}^3$  en periodos de 30 minutos. Su exposición a mayores concentraciones y periodos pueden causar efectos agudos y crónicos sobre el sistema nervioso central, además de abortos espontáneos y anomalías congénitas(10).
- Benceno: se recomienda exposiciones inferiores a  $3,25\text{mg}/\text{m}^3$  en periodos de 8 horas. Ha demostrado ser hematóxico, genotóxico y carcinógeno. Genera depresión de médula ósea, produciendo anemia, leucopenia y trombocitopenia. Además se han observado aberraciones cromosómicas a niveles de exposición de  $4-7\text{mg}/\text{m}^3$  y produce cáncer en multitud de lugares (10).

Se sabe que algunos componentes electrónicos y tecnologías de descontaminación de aires son capaces de generar cantidades considerables de  $\text{O}_3$ . El  $\text{O}_3$  presenta un potencial de oxidación

capaz de dañar las estructuras pulmonares, por ello sus niveles de concentración deben ser controlados. La OMS establece como límite máximo de exposición de O<sub>3</sub> de los trabajadores en ambientes interiores en 150-200g/m<sup>3</sup> (≤ 0.1ppm).

La comunidad hospitalaria se encuentra expuesta a lo que se denomina enfermedades nosocomiales. Las enfermedades nosocomiales son aquellas que son adquiridas estrictamente durante la estancia en un hospital. La creciente resistencia a los antibióticos de los microorganismos presentes en los hospitales suscita una alarma dentro de la comunidad hospitalaria. Cada año se reportan más de 100.000 infecciones por *Staphylococcus Aureus Multiresistente* (MRSA) dentro de los hospitales, que resultan en 18.000 muertes (11). Otros microorganismos como *Clostridium Difficile* también están mostrando una creciente resistencia antibióticos. En Europa se reportan al año 37.000 muertes derivadas de enfermedades nosocomiales (12).

El virus emergido en china SARS-CoV-2 (*Severe Acute Respiratory Syndrome coronavirus 2*) ha acaparado todo el interés en 2020 por su rápida transmisión y la gravedad de sus síntomas. Entre diciembre de 2019 y julio de 2020 ya son más de 10.000.000 de casos confirmados y en aumento, sumando más de 500.000 muertes en todo el mundo. Actualmente los casos de contagio y muerte diarios mundiales rondan los 180.000 y 5.000 respectivamente. La salud pública mundial está centrando su interés en la presencia de SARS-CoV-2 dentro de los hospitales y ambientes interiores en general. Estudios realizados en China reflejan que de 7000 casos de contagio de SARS-CoV-2 que involucraron a más de 3 persona, todos se dieron en ambientes interiores (13).

El incremento del estudio de SARS-CoV-2 ha enfocado sus esfuerzos en entender los diferentes métodos de transmisión y su potencial permanencia en el ambiente, para prevenir contraer la infección y de esta forma evitar los rebrotes. El principal riesgo para contraer SARS-CoV-2 es compartir espacio interior con una persona infectada, ya que el virus es capaz de ser transmitido por el aire por medio de microgotas generadas al toser o estornudar. Se ha detectado ARN de SARS-CoV-2 en el aire de hospitales, incluso en áreas que se encuentran alejadas de pacientes infectados. Diferentes estudios han comprobado que la mayoría de los virus de transmisión aérea son transmitidos por microgotas de entre 1-4 micrómetros, siendo capaces de ser mantenidas en suspensión alrededor de 2 horas (14). Los costes económicos y en número de vidas derivados de la pandemia de SARS-CoV-2 hacen patente la presente necesidad de instaurar métodos de tratamiento biológico de aires dentro de zonas de riesgo como los hospitales o edificios públicos.

Toda la problemática que gira entorno a la calidad del aire interior ha generado un creciente estudio de los diferentes métodos de descontaminación y desinfección del aire interior para prevenir las dolencias y enfermedades derivadas de la exposición, de los trabajadores y ocupantes de un edificio en general, a sustancias químicas y biológicas durante largos periodos de tiempo. Para la limpieza y desinfección de superficies se opta por métodos de desinfección clásicos como son los productos químicos, que a su vez también generan sustancias volátiles peligrosas de inhalar. Para la descontaminación y desinfección de aires se ha optado por actuar a tres niveles.

### 1.3 Posibilidades de tratamiento de aire interior:

Como métodos para mejorar la calidad del aire interior hay tres entornos de aplicación donde se puede actuar:

- Aumentando la tasa de renovación: fomentando la ventilación general del espacio interior, ya sea de forma natural o artificial. La ventilación artificial muestra mejores resultados y no fluctúa con las estaciones. No siempre se puede aumentar la tasa de renovación del aire interior en todas las zonas.
- Control o eliminación de las fuentes de emisión: se sabe que ciertas actividades o situaciones fomentan la emisión de contaminantes a la atmósfera interior en un hospital, por lo que se deben aplicar medidas de prevención. Se pueden aplicar protocolos de correcta manipulación para reducir la emisión directa durante su manipulación, pero además se deben aplicar técnicas o tecnologías de control de la contaminación asociada con el tratamiento del foco emisor. Por ejemplo:
  - Zonas de tallado: en un laboratorio de anatomía patológica se hace uso de multitud de productos químicos que afectan negativamente al personal al estar expuestos durante largos periodos de tiempo. Se puede formar al personal para la correcta manipulación de los productos, reduciendo así la emisión al aire, pero también al ser desechados se debe seguir un protocolo estricto donde se implanten medidas y tecnologías para que no se disemine por el ambiente.
  - Zonas de estériles: En las farmacias hospitalarias existe una zona del laboratorio denominada zona de estériles donde se producen los medicamentos que se suministran vía parenteral, como ocurre en los casos de oncología.... En esta zona del laboratorio se manipulan sustancias citostáticas muy agresivas para las células. Su emisión debe estar controlado por su potencial daño para la salud de los trabajadores. Además, esta zona debe ser estéril, ya que los medicamentos son suministrados directamente vía sanguínea a individuos inmunodeprimidos y pequeñas contaminaciones podrían traer consecuencias nefastas.
  - Zona de procesados: los hospitales suelen contar con una zona de procesado de muestras biológicas para su análisis. Estas zonas son más susceptibles de presentar microorganismos aerotransportados, pudiendo provocar enfermedades nosocomiales en los trabajadores.
  - Zonas de residuos microbiológicos y citotóxicos: Todos los hospitales y laboratorios cuentan con un protocolo de gestión de residuos peligrosos. Se sabe que los contenedores de este tipo de residuos son fuentes de emisión de sustancias peligrosas, por lo que la implantación de métodos de contención y tratamiento de aires en estas zonas son altamente recomendables.
- Aplicación de tecnologías de tratamiento de aires: otra forma de reducir los efectos negativos de la mala calidad del aire interior es el tratamiento directo del aire contaminado mediante tecnologías descontaminantes. Las tecnologías de tratamiento de aires eliminan o retienen contaminantes y microorganismos de la corriente de gas mediante diferentes fundamentos físicos y químicos.



#### 1.4 Tecnologías para el tratamiento de aires:

Las técnicas clásicas para el tratamiento de aires interiores de COVs y microorganismos se puede clasificar en técnicas físicas (filtrado, adsorción), químicas (incineración u oxidación) o biológicas (biofiltrado). Además, las técnicas se pueden englobar en técnicas de retención o eliminación. Las técnicas de retención no modifican los contaminantes ni microorganismos, solo los retienen, y las técnicas de eliminación oxidan los contaminantes y microorganismos inactivándolos. Las técnicas para la descontaminación de aires más relevantes son:

Filtración: técnica de retención basada en el paso forzado del aire a través de filtros de fibra de vidrio, algodón y materiales sintéticos. Se puede acoplar un filtro HEPA que no permite el paso de materiales superiores a 0,3 micrones. Únicamente retiene material particulado, dejando el paso de sustancias químicas. Los filtros se deben cambiar entorno a los 3-4 meses debido a la acumulación de microorganismos y otras sustancias que acaban reduciendo su eficacia.

Adsorción: técnica de retención basada en el paso forzado del aire a través de carbono activado, silicagel o zeolitas, materiales que presentan afinidad por las sustancias contaminantes, reteniéndolas en su superficie por interacciones electrostáticas. La superficie de los materiales se acaba por saturar, siendo necesaria una regeneración del material por desorción de los compuestos adheridos a otra fase. Esta técnica no es eficaz en la retención de formaldehído. Son de larga duración si se regeneran periódicamente (15).

Ozonización: técnica de eliminación basada en la generación de ozono ( $O_3$ ), un fuerte oxidante que interacciona con los contaminantes. Se utiliza para desodorizar y desinfectar salas. Presenta altas eficacias en la destrucción de esporas, en cambio, presenta bajas eficacias en la destrucción de COVs. Se pueden generar COVs intermediarios indeseables por interacción del ozono y COVs insaturados. No es una técnica muy recomendada por la potencial toxicidad del ozono en ambientes cerrado (16).

Oxidación térmica/incineración: técnica de eliminación basada en la aplicación de temperaturas de entre 200-1100°C para la oxidación de los compuestos presentes en una corriente de gas. Presenta elevadas eficacias de eliminación, pero es necesaria la aplicación de combustible externo. Se recomienda para el tratamiento de concentraciones elevadas de COVs para que resulte económico (17).

Biofiltrado: técnica de eliminación basada en la capacidad biológica de algunos microorganismos de utilizar los contaminantes como fuentes de carbono, nutrientes y/o energía, degradándolos co-metabólicamente. Los contaminantes se transfieren a una fase líquida, donde se encuentran los microorganismos, para ser biodegradados. Es una técnica muy económica. Presenta complicaciones cuando el gas a tratar es una mezcla heterogénea de sustancias, pudiendo alguno de los contaminantes generar toxicidad sinérgica sobre los microorganismos. Los microorganismos son selectivos a la hora de degradar los contaminantes (18).

Todas las técnicas presentan ámbitos de aplicación específicos donde sus rendimientos son óptimos, la mayoría son aptas para el tratamiento de gases a nivel industrial, pero su aplicación a escala piloto es discutible. Las técnicas mencionadas no presentan altos rendimientos para el

tratamiento de aires interiores en los que las concentraciones de contaminantes son moderadas, además algunas no son aconsejables si hay personas expuestas a los subproductos de reacción. La tecnología fotocatalítica y plasmática presentan un gran potencial para el tratamiento de aires interiores por su gran capacidad oxidante, actuando de forma inespecífica sobre todo tipo de contaminantes en suspensión en la corriente de gas, inactivándolos. Además, presentan altos rendimientos energéticos sin costes de mantenimiento elevados.

## **2. Tecnología fotocatalítica**

La fotocatalisis heterogénea (FTH) es un proceso que engloba una serie de reacciones de oxidación avanzada que actúan sobre la estructura de los diferentes compuestos presentes en el ambiente, ya sean biológicos o químicos, mediante reacciones generadas por especies reactivas con alto poder de oxidación. Desde su descubrimiento la técnica ha sido estudiada en profundidad como método de descontaminación ambiental de aguas y aires por su capacidad oxidación. Actualmente la FTH sigue en constante estudio para mejorar su comprensión en cuanto a los contaminantes que pueden ser inactivados, su eficiencia en la eliminación y sus posibles utilidades en la industria.

La fotocatalisis, al contrario que la fotosíntesis, es un proceso catalítico natural en el que una sustancia semiconductor o catalizador se ve estimulada por los fotones emitidos por la luz. Cuando la energía absorbida por parte del semiconductor es igual o superior a la energía de salto de banda se genera una excitación de sus electrones, permitiendo que se comporte como un material conductor.

Hay dos procesos propuestos por los cuales el fotocatalizador oxida las sustancias contaminantes. El primero se puede denominar directo ya que el semiconductor oxida directamente las sustancias sobre su superficie y el segundo indirecto debido a que oxida el H<sub>2</sub>O y generando especies reactivas de oxígeno como radicales hidroxilo (HO), superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)(19). Estas especies son altamente reactivas, actuando conjuntamente sobre los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el ambiente, degradándolos mediante cascadas de oxidación hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

### **2.1 Parámetros a tener en cuenta a la hora de seleccionar el fotocatalizador:**

Muchos han sido los estudios que han valorado la idoneidad de los fotocatalizadores según la aplicación que se les va a dar y son varios los parámetros que van a determinar si un fotocatalizador va a ser apto para el reactor en cuestión.

El principal parámetro que determina la eficacia del proceso fotocatalítico es el potencial redox del fotocatalizador. Las propiedades fotocatalíticas de los catalizadores se pueden explicar mediante el modelo de “banda prohibida”. En un átomo la banda prohibida hace referencia al espacio que separa dos orbitales electrónicos entre los que hay intervalos energéticos no permitidos para los electrones. A estos intervalos se les denominan gap o banda de energía prohibida (Figura 1). La banda prohibida se define como la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre la banda de valencia y la de conducción, que debe ser lo suficientemente grande como para oxidar

y reducir las sustancias en cuestión. La banda de valencia contiene los electrones del orbital de mayor energía del átomo. Los electrones de esta banda (electrones de valencia) están implicados en los enlaces atómicos, pero no en la transmisión eléctrica. La banda de conducción es el primer orbital atómico sin electrones. Esta banda de conducción admite electrones que se deslizan fácilmente, estando implicados en la transmisión eléctrica. La banda de conducción del fotocatalizador debe tener un valor lo suficientemente positivo como para poder oxidar el contaminante a eliminar o el H<sub>2</sub>O (para la formación de hidroxilo), y a su vez la banda de valencia debe ser lo suficientemente negativa como para poder ceder sus electrones al O<sub>2</sub> o sustancia que se requiera reducir (20).

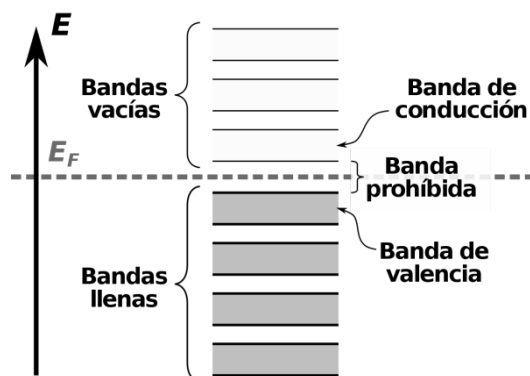


Figura 1. Representación del modelo de banda prohibida.

Otro parámetro a tener en cuenta a la hora de seleccionar el fotocatalizador es la resistencia ante los procesos, aunque en principio estos no sufren cambios químicos, los catalizadores están sometidos a multitud de agentes físicos, químicos y microbiológicos que pueden repercutir en un deterioro del material a largo plazo, reduciéndose la eficiencia del proceso con el paso del tiempo. Dependiendo de la utilidad que se le vaya a dar, resulta importante conocer parámetros como su toxicidad, resistencia térmica y su coste.

Se debe tener en cuenta la potencial desactivación/inactivación del fotocatalizador por la posible pérdida de eficacia. Muchos trabajos han estudiado el fenómeno de la desactivación atribuyéndolo a acumulaciones de compuestos de carbono surgidos de la degradación de los sustratos a eliminar, por el consumo excesivo de O<sub>2</sub> superficial y en ciertos casos se llegan a observar desactivaciones irreversibles como en el del decametiltetrasiloxano, el pirrol y el indol (21,22). Una elevada concentración de entrada de sustratos genera que los sitios de acción se saturen, acumulándose productos intermedios y el contaminante a eliminar sobre la superficie del catalizador, impidiendo la oxidación normal de los compuestos a tratar. Un ambiente muy seco puede favorecer la acumulación de productos intermedios sobre la superficie del catalizador por falta de grupos hidroxilo que oxiden los contaminantes, por lo que hay que asegurar un valor mínimo de humedad relativa. La temperatura favorece el proceso fotocatalítico hasta alcanzar un límite crítico en el que el proceso pierde eficacia por reducción de la adsorción del sustrato a la superficie del catalizador y por su desactivación (23)(24)(25) .

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es el material semiconductor más ampliamente utilizado debido a que es resistente a los ataques ácidos y básicos, es inocuo, termoestable, asequible y tiene un potencial redox muy adecuado para ser oxidante de la mayoría de los contaminantes

ambientales y  $H_2O$ , ya que su potencial de banda de conducción es +2,53V frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE) y su potencial de banda de valencia es -0,52V, siendo capaz de reducir el  $O_2$  (Figura 2). La fracción de la luz que genera excitación del  $TiO_2$ , y por tanto debe ser utilizada para catalizar las cascadas de oxidación, es la fracción del ultravioleta ( $\leq 390nm$ )(19).

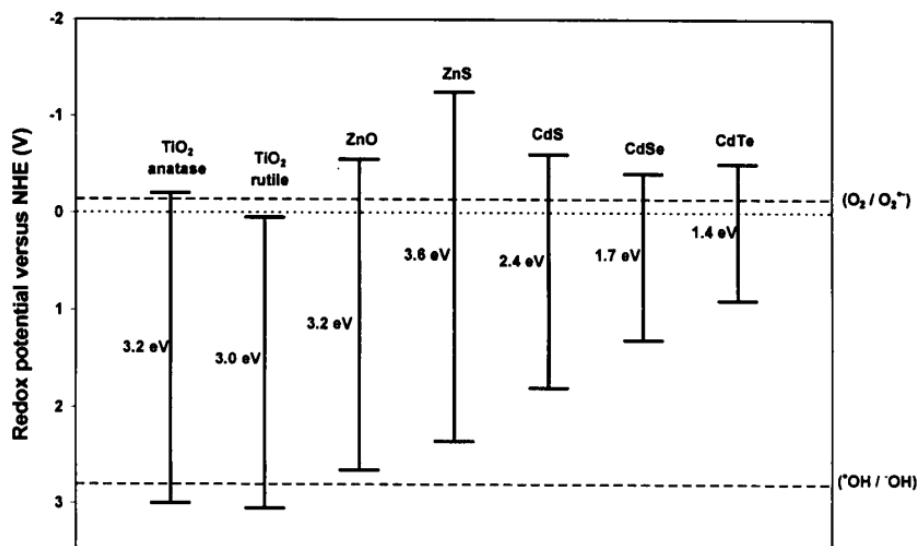


Figura 2. Potencial redox de diferentes fotocatalizadores frente al electrodo de hidrógeno estándar (SHE).

Las formas estructurales de  $TiO_2$  más conocidas son el rutilo y la anatasa. Ambas dos forman octaedros ( $TiO_6$ ) que se diferencian en el número de contactos entre ellos. El rutilo presenta 10 octaedros vecinos y la anatasa tiene 8 octaedros vecinos. La anatasa tiene un potencial redox más negativo (3.2 eV) que el rutilo (3.0 eV), presentando la capacidad de reducir el oxígeno a radical supero oxido (26). Diferentes estudios han comprobado que la combinación de las dos formas principales de  $TiO_2$  presentan mejores rendimientos, atribuyendo este efecto a que los electrones de la banda de conducción de la fase anatasa pasan a la banda de conducción del rutilo. Estos datos sugieren la combinación de anatasa y rutilo, observándose un rendimiento óptimo con una proporción 80:20 respectivamente, denominando a esta estructura Degussa P-25 (27).

El dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) se ha estudiado como potencial catalizador por sus elevado potencial redox (4,8 eV), su gran fuerza, durabilidad, mejor resistencia al desgaste, rigidez, resistencia al choque térmico y es inocuo (28). Es fotoestimulado por la luz visible (403nm y 537nm) y la luz UV (360nm). Además se han visto buenas tasas de degradación de contaminantes al hacer uso del  $ZrO_2$  como fotocatalizador (28).

Diferentes estudios han estudiado la combinación de diferentes fotocatalizadores y metales pesados para fomentar la actividad fotocatalítica de los reactores (29). J.Tian y su equipo en 2017 comprobaron que la eficiencia fotocatalítica se ve mejorada al combinar  $TiO_2$  con  $ZrO_2$ , atribuyendo esta mejora a que se reduce la recombinación entre los electrones del propio material, fomentando la transferencia electrónica con los contaminantes a degradar (30).

## **2.2 Cinética de la reacción:**

Langmuir-Hinshelwood (L-H) describieron una serie de ecuaciones que reflejan la cinética del proceso dado en la fotocatalisis heterogénea. Se observa que a concentraciones bajas de contaminante la velocidad de adsorción es baja, pero al incrementar paulatinamente la concentración de entrada, la velocidad de la reacción aumenta hasta llegar a un límite de saturación en la que permanece constante. Este fenómeno se produce debido a que a concentraciones bajas, el semiconductor presenta puntos de reacción libres para hacer frente a los incrementos del compuesto a degradar, pero llega un momento en el que todos los puntos están ocupados, alcanzando el punto de saturación crítica en el que la velocidad de reacción permanece constante (31). La cinética de reacción está estrechamente relacionada con la eficacia de eliminación, por lo que se comentan en el apartado 2.3.3.

## **2.3 Parámetros relevantes a la hora de diseñar un reactor de fotocatalisis:**

A la hora de diseñar un reactor fotocatalítico o fotoreactor (FTR) el objetivo final es asegurar la mayor área de contacto superficial entre el fotocatalizador y el sustrato a eliminar, además de seleccionar una intensidad lumínica que sea óptima para la concentración de fotocatalizador a estimular, evitando la pérdida energética. Estos dos parámetros van a influir en la eficiencia del proceso, pero también hay que tener en cuenta parámetros convencionales como el flujo, distribución, geometría, dimensiones, características ópticas de los materiales, y contaminantes a eliminar, ya que afectarán al rendimiento final del proceso.

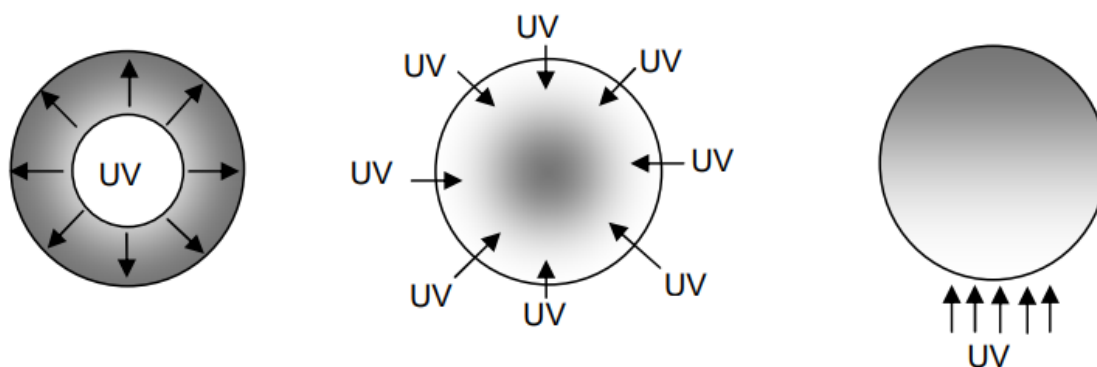
Antes de diseñar un FTR hay que tener en cuenta la finalidad con la que va a ser creado. Si el objetivo es la descontaminación ambiental (industria) las dimensiones del reactor serán mayores, prestándole especial atención a los rendimientos energéticos y los volúmenes a tratar. Se busca la eficiencia del proceso para la reducción de costes. Si el reactor es diseñado para el estudio de la fotocatalisis en laboratorio, el objetivo es conseguir una reproducibilidad de los resultados, manteniendo un entorno controlado para poder entender los fundamentos de la fotocatalisis heterogénea.

### **2.3.1 Disposición y concentración del fotocatalizador y disposición e intensidad de iluminación:**

Los parámetros de disposición, concentración e iluminación están estrechamente relacionados dentro de un FTR. En un FTR con un proceso fotocatalítico óptimo toda la radiación generada por la fuente de iluminación debe ser aprovechada por el catalizador. La absorción óptima depende de donde está situada la fuente lumínica y con qué intensidad irradia, y de cómo está dispuesto el catalizador y en qué concentración. Cuando existe un exceso de concentración de fotocatalizador para una intensidad lumínica deficiente, se produce un “efecto pantalla” o “apantallamiento” debido a la opacidad en el sistema. La densidad fotónica disminuye exponencialmente a lo largo del camino óptico recorrido a través del fotocatalizador, dificultando la estimulación del catalizador que se encuentra más alejado de la fuente de luz. Por el mismo principio, la velocidad de reacción se ve aumentada cuando las intensidades lumínicas son mayores (32).

Por lo tanto, cuando la concentración de fotocatalizador es elevada, la intensidad de luz debe ser mayor para que la totalidad del fotocatalizador sea fotoestimulado. Al contrario, si la concentración es baja, la intensidad de la luz debe ser reducida para evitar la pérdida energética.

Hay varios estudios que analizan la eficacia del proceso según las diferentes disposiciones entre la fuente lumínica y el catalizador (Figura 3). Hay tres posiciones principales:



*Figura 3. Efecto pantalla o apantallamiento ante la disposición de las fuentes de iluminación frente el fotocatalizador.*

Fuente lumínica en el core: La lámpara se encuentra posicionada en el interior y coaxial al reactor. El catalizador se dispone rodeando a la lámpara. El camino óptico es corto, dando buenos rendimientos energéticos. En caso de concentraciones excesivas de fotocatalizador el fenómeno de apantallamiento se da en la zona exterior del reactor.

Catalizador en el core: El fotocatalizador se encuentra en el interior y las lámparas se encuentran rodeándolo. Esta disposición supone una mayor eficacia, pero con mayor gasto energético.

Una única fuente de iluminación: La disposición de la lámpara frente al catalizador debe optimizar la superficie irradiada. Se recomiendan concentraciones bajas de catalizador para esta disposición, ya que suelen darse bajas densidades fotónicas, evitando el fenómeno de apantallamiento.

### **2.3.2 Dimensiones del reactor:**

El tamaño del reactor juega un papel importante que se debe considerar. Los reactores con fines industriales buscan el tratamiento de grandes caudales con el menor coste posible. Un FTR debe aprovechar al máximo la densidad fotónica generada por la fuente lumínica, fotoestimulando la mayor cantidad de catalizador posible. Reactores más grandes permiten mayores cantidades de catalizador, pero los fotones deben viajar más distancia para alcanzarlo. A la hora de diseñar un reactor fotocatalítico hay que garantizar que intervengan la mayor cantidad fotones posibles en la reacción. Además, se debe garantizar un tiempo de residencia mínimo (tiempo que permanece el sustrato a tratar dentro del reactor), que permita un proceso fotocatalítico completo. Si no se respeta un tiempo de residencia mínimo los contaminantes abandonan el reactor sin haber sido procesados.

Los FTR se clasifican en función de diferentes parámetros:

- Distribución del catalizador: impregnado, pellet, másico, soportado, polvo...
- Tipo de luz: natural o artificial.
- Escala: laboratorio, piloto o industrial.
- Geometría: plano, tubular, rectangular, anular...
- Clase de operación: continua o discontinua.

Cada reactor combina los diferentes parámetros en función de la finalidad que se le vaya a dar. Esto hace difícil la comparación y extrapolación de los datos para su posterior aplicación.

### 2.3.3 Parámetros implicados en la eficacia del proceso fotocatalítico:

La operatividad y funcionalidad de los reactores se expresa en términos de eficacia o capacidad de eliminación de contaminante, viéndose estrechamente influenciada por los parámetros de tiempo de residencia y carga másica volumétrica. De esta forma, a continuación, se describen las fórmulas para el cálculo de la eficacia o capacidad de eliminación y sus determinantes a la hora del diseño de un FTR:

Tiempo de residencia del contaminante dentro del reactor (s): Se define como el tiempo que permanece un elemento dentro del reactor y va estar determinado por el volumen del reactor ( $m^3$ ) sin contar los materiales de su interior y del caudal o flujo volumétrico ( $m^3/h$ ) que atraviesa la máquina.

$$\text{Tiempo de residencia (s)} = \frac{V_r}{Q} \cdot 3600$$

Carga másica volumétrica de contaminante ( $g/m^3h$ ): hace referencia a la concentración de contaminante que atraviesa el reactor por unidad de volumen y tiempo, dependiendo de la concentración de contaminante a la entrada del reactor ( $g/m^3$ ), del volumen del reactor ( $m^3$ ) y el caudal aplicado ( $m^3/h$ ).

$$\text{Carga másica volumétrica (g/m3h)} = \frac{C_e}{V_r} \cdot Q$$

Eficacia de eliminación (%): se define como la diferencia de concentración de contaminante entre la entrada y salida del reactor expresado en forma de porcentaje.

$$\text{Eficacia de eliminación (\%)} = \frac{C_e - C_s}{C_e} \cdot 100$$

Capacidad de eliminación ( $g/m^3h$ ): hace referencia a la cantidad de contaminante procesado por unidad de volumen, en un tiempo determinado, y depende de la diferencia de concentración del contaminante entre la entrada y salida del reactor ( $g/m^3$ ), del volumen del reactor ( $m^3$ ) y el caudal aplicado ( $m^3/h$ ).

$$\text{Capacidad de eliminación (g/m3h)} = \frac{C_e - C_s}{V_r} \cdot Q$$

### 2.3.3.1 Flujo del gas:

El flujo de gas a tratar afecta directamente a la transferencia de materia de la fase gaseosa a la superficie del catalizador. El proceso fotocatalítico se ve influenciado por la velocidad con la que el fluido recorre el reactor, observándose tres fases diferentes. Diferentes estudios han podido comprobar que a flujos de gas bajos, la capacidad de eliminación del contaminante a tratar se ve aumentada y por el contrario, flujos elevados provocan una disminución de la capacidad de eliminación (33). Para que un contaminante sea degradado eficazmente hay que asegurar un tiempo de residencia mínimo para que se complete el proceso de oxidación fotocatalítico. A flujos intermedios, se ha podido comprobar, que aun asegurando un tiempo de residencia mínimo, hay un punto en el que aun aumentando el flujo, la velocidad de reacción permanece constante. La reacción está limitada por el intercambio de masa entre la superficie del fotocatalizador y el fluido. El paso de una fase a otra va a ir determinada por la configuración del reactor y la cinética de la superficie del catalizador.

### 2.3.3.2 Intensidad lumínica:

Como ya se ha comentado anteriormente, los fotones generados por la luz UV presentan una energía elevada capaz de hacer saltar los electrones del catalizador de la banda de valencia a la de conducción, permitiendo de esta forma el salto de la banda prohibida, dándose el proceso fotocatalítico.

Si se representa la velocidad de reacción fotocatalítica, a concentraciones de sustrato elevadas, frente a intensidades de luz crecientes, se observan tres momentos cinéticos diferentes (figura 4)(34).

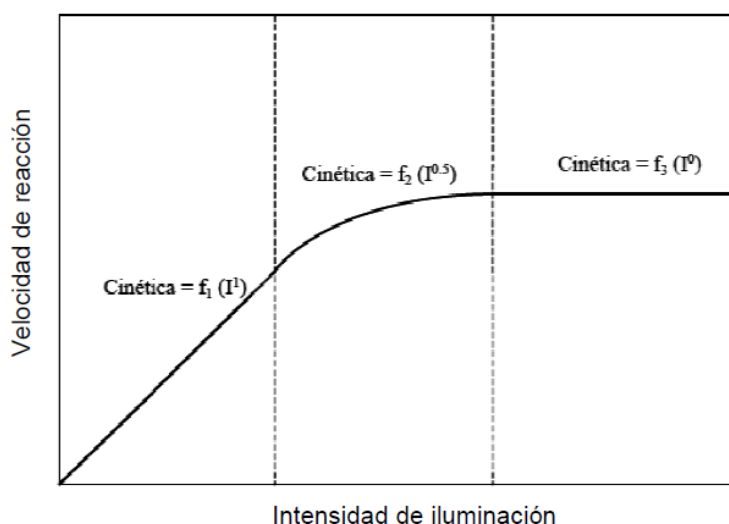


Figura 4. Cinética de reacción a concentraciones elevadas de sustrato e intensidades lumínicas crecientes.

En un primer momento, el aumento en la velocidad de degradación es constante a intensidades de luz creciente, observándose una correlación lineal y un orden próximo a 1. Esto es debido a que el catalizador presenta todos los puntos de reacción libres, permitiendo que el sustrato se una al catalizador sin problema.



En segundo lugar, se observa una fase en la que a intensidades lumínicas medias el incremento de velocidad de reacción se ve reducido respecto a la primera fase, y con un orden próximo a 0,5. Esto se explica porque no todos los electrones estimulados intervienen en la reacción debido a que se encuentran recombinando. Los electrones estimulados que han pasado de la banda de valencia a la de conducción, con el paso del tiempo pierden energía y regresan a su posición inicial. Cuando el electrón pasa a la banda de conducción se generan sitios de reacción activos, pero cuando vuelve a su posición inicial estos sitios desaparecen. Una mayor recombinación se traduce en un menor número de puntos de reacción para el sustrato a eliminar, reflejando dicha reducción de la velocidad.

En tercer lugar, se observa una fase de meseta donde la velocidad de reacción permanece constante independientemente de la intensidad lumínica, presentando una relación de orden de 0. La cinética de la reacción se estabiliza entorno a un valor que va determinado por el número de puntos de reacción libres. En esta tercera fase, las elevadas concentraciones de sustrato consiguen saturar los puntos de reacción del catalizador, definiendo la velocidad máxima de la reacción (35,36).

Por lo tanto la cinética de reacción (K) viene a depender de la constante de velocidad de reacción ( $k^0$ ) y la intensidad lumínica (I). Se puede representar mediante la siguiente ecuación

$$\text{Cinética de reacción (K)} = k^0 \cdot I^N$$

La constante de velocidad ( $k^0$ ) es una propiedad específica de cada fotocatalizador. Hace referencia a la reactividad intrínseca de la superficie del fotocatalizador frente a un sustrato. La relación entre la cinética de reacción y la intensidad lumínica viene determinada por la capacidad del fotocatalizador de absorber la radiación emitida, representada mediante el parámetro ( $I^N$ ), donde I es la intensidad lumínica y N es su orden. N es un exponente que viene determinado por la relación entre concentración de sustrato e intensidad lumínica. N alcanza valores de 1 para altas concentraciones de sustratos y bajas intensidades lumínicas, entorno al 0,5 a concentraciones de sustratos e intensidades lumínicas medias y valores de 0 para bajas concentraciones de sustrato y altas intensidades lumínicas. Por lo tanto, solo se puede comparar velocidades de reacción cuando las intensidades lumínicas y el catalizador son los mismos (37).

### **2.3.3.3 Longitud de onda**

Como se ha explicado anteriormente, los fotocatalizadores solo son estimulados por los fotones con la suficiente energía como para hacer saltar los electrones a través de la banda prohibida. El dióxido de titanio presenta una banda prohibida de 3.2V, siendo solo estimulado por fotones del UV cercano, es decir, con longitudes de onda  $\leq 388\text{nm}$ . Existen 3 tipos de lámpara UV (A, B Y C) que permiten la emisión de estas longitudes de onda. Las lámparas más utilizadas son la A y C, ya que presentan longitudes de onda (365nm y 247nm respectivamente) capaces de generar fotones que estimulan al  $\text{TiO}_2$  (38).

Diferentes estudios demuestran que lámparas con longitudes de onda corta (UV C) presentan mayor eficacia a la hora de degradar el contaminante a tratar que las lámparas de longitud de onda largas (UV A). La mayor eficacia se atribuye al rendimiento cuántico de cada longitud de onda. El rendimiento cuántico hace referencia a la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones capaces de ser absorbidos o capaces de formar OH. El rendimiento

cuántico a longitudes de onda cortas muestra valores mucho mayores ( $C = 1,0$ ) que a longitudes de onda largas ( $A = 0,0017$ ) (38). En otros estudios se han obtenido resultados similares, observándose que la radiación ultravioleta C es más eficaz que la A. En estos estudios la diferencia en la eficacia también se atribuye a un mayor flujo de fotones de la radiación ultravioleta C frente a la A (34).

Una vez obtenidos estos resultados, se estudiaron los rendimientos de ambos tipo de radiación A y C, con lámparas capaces de emitir un flujo fotónico similar. Con estas condiciones el rendimiento para longitudes de onda corta (C), en cuanto a la velocidad de reacción, capacidad de eliminación, mineralización y rendimiento cuántico, son mayores que a longitudes de onda larga (A)(39). La radiación ultravioleta C fomenta una menor recombinación y un aumento del número de centros activos, permitiendo una mayor transferencia de electrones entre el catalizador y los compuestos a degradar.

#### **2.3.3.4 Concentración de sustrato**

La cinética de reacción para diferentes concentraciones de contaminante se ajusta al modelo cinético descrito por L-H, que describe tres situaciones diferentes para la velocidad de degradación del contaminante a concentraciones crecientes de este (31,34). A pequeñas concentraciones de contaminante la velocidad de degradación presenta una correlación prácticamente lineal a los incrementos de concentración. Seguida de esta fase, a concentraciones medias de contaminante, el incremento en la velocidad de reacción se ve reducido, aunque sigue aumentando. En tercer lugar, a concentraciones elevadas de contaminante se observa una estabilización de la velocidad de reacción entorno a un valor.

#### **2.3.3.5 Temperatura**

Varios trabajos han estudiado el efecto de la temperatura sobre el proceso fotocatalítico. Se ha observado que incrementos de temperatura fomentan el proceso fotocatalítico hasta cierto punto (40). La velocidad de reacción aumenta a medida que se incrementa la temperatura, hasta llegar a un límite superior, dependiente de cada compuesto, en el que la velocidad de reacción permanece constante. La temperatura afecta a la relación adsorción-desorción de cada compuesto con la superficie del catalizador. A altas temperaturas la capacidad de adsorción del compuesto podría verse dificultada, por otro lado, temperaturas bajas podrían limitar el proceso por dificultad de desorción del compuesto. Además se ha podido observar que las altas temperaturas pueden desactivar el fotocatalizador (41). Según lo comentado, sería recomendable para mejorar el rendimiento utilizar temperaturas moderadas, evitando la inactivación de catalizador y fomentando un equilibrio adsorción-desorción óptimo del compuesto a tratar.

#### **2.3.3.6 Humedad relativa:**

La presencia de vapor de agua en el aire afecta a la vida útil del catalizador y al proceso de eliminación, estando influenciado por la concentración de agua, y del tipo y concentración de sustrato a eliminar. Al vapor de agua se le atribuyen dos efectos contrapuestos sobre la actividad fotocatalítica.

Como efecto positivo, se observa que concentraciones elevadas de vapor de agua fomenta un aumento de la formación de grupos OH, generando una reducción en la tasa de recombinación

del fotocatalizador, favoreciendo la degradación de los contaminantes (42). Como efecto negativo, se ha comprobado que elevadas concentraciones de agua en aire pueden generar competencias con el contaminante a la hora de unirse a los centros activos de la superficie del catalizador (33). A bajas concentraciones de contaminante y altas concentraciones de agua en aire, la molécula de agua compite de forma muy directa con el contaminante. Cuando las concentraciones de contaminante son muy elevadas su competitividad frente a la molécula de agua se ve incrementada, y además, la elevada concentración de contaminante favorece el consumo de grupos OH (43,44). Por lo tanto, se recomienda el uso de humedades relativas altas cuando las concentraciones de contaminante a tratar son elevadas, y al contrario cuando las concentraciones de contaminante son bajas.

En cuanto a la vida útil del catalizador, diferentes estudios han concluido que la presencia de vapor de agua en el aire disminuye la desactivación del catalizador, alargando su vida (45). La presencia de moléculas de agua en la corriente de gas genera una competencia directa con los productos intermedios de los contaminantes degradados. Esta competencia genera una dificultades de adsorción de los productos intermedios a los centros activos del catalizador, favoreciendo la formación de OH y por tanto la degradación de los compuestos (42).

## 2.4 Aplicaciones:

La FTH ha sido ampliamente estudiada como método de descontaminación ambiental de sustancias químicas nocivas para la salud humana. Son muchas las sustancias que pueden generarse por la actividad humana, por lo que se ha establecido una larga lista de contaminantes ambientales basándose en su toxicidad, concentración y ubicuidad, entre los que destacan los aldehídos, biocidas, compuestos halogenados, aromáticos, COVs y NOx (3). Son muchos los estudios que han demostrado la capacidad de la fotocatalisis para eliminación de sustancias inorgánicas y orgánicas por oxidación de sus componentes. Como técnica de descontaminación química es mucha la literatura que ha podido comprobar el potencial de degradación de sustancias como hidrocarburos monocíclicos aromáticos (benceno, xileno, tolueno...) alcoholes, aldehídos, compuestos clorados y sulfuros presentes en el aire (24,33,34,39,42,45,46).

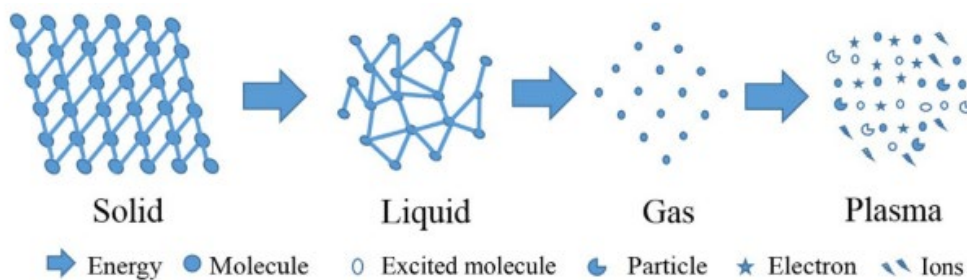
La efectividad de la FTH como desinfectante microbiológico fue estudiada por primera vez por el equipo de Matsunaga en 1985, reportando altas tasas de esterilización en fase líquida de *Lactobacillus acidophilus* (gram +), *Saccharomyces cerevisiae* (levadura) y *Escherichia coli* (gram -) por inhibición de la respiración celular (47). Tras este estudio se dio un incremento en el número de investigaciones relativas a la FTH como método de desinfección tanto en fase líquida como gaseosa. Así pues en la actualidad está más que evidenciada la efectividad de la FTH con TiO<sub>2</sub> como catalizador como método de desinfección de bacterias, virus, hongos, algas y protozoos de aguas y aires (48–50). La fotocatalisis ha demostrado ser eficaz en la eliminación de partículas virales y aunque no se han encontrado estudios referentes a la inactivación de SARS-CoV-2, probablemente la fotocatalisis presenta el potencial de oxidación necesario para degradar las partículas virales de SARS-CoV-2 de ambientes interiores.

La FTH es una tecnología de descontaminación ambiental prometedora ya que elimina las sustancias nocivas y microorganismos sin generar efectos secundarios sobre la salud (48). De tal forma, se ha utilizado la fotocatalisis como sistema de prevención dentro de aviones, hospitales

e industria alimentaria entre otras debido a su inocuidad y su poder de descontaminación y desinfección.

### 3. Tecnología plasmática

El término plasma se refiere al cuarto estado de la materia. El término fue acuñado en 1928 por Irving Langmuir, el cual lo definió como un gas constituido por partículas cargadas de iones libres y cuya dinámica presenta efectos colectivos dominados por las interacciones electromagnéticas de largo alcance entre las mismas (51). El plasma está presente en la naturaleza, algunos ejemplos pueden ser los rayos y las estrellas, pero puede ser generado de forma artificial sometiendo a un gas a grandes fuerzas electromagnéticas o temperaturas extremadamente altas.



En los últimos años se ha optado por la generación de plasma mediante aplicación de grandes fuerzas electromagnéticas debido a la poca funcionalidad de las temperaturas extremadamente altas. De esta forma, el plasma no térmico (NTP) se genera aplicando a un gas/aire una corriente eléctrica de alto voltaje entre dos electrodos. El alto voltaje provoca excitación de los electrones de los átomos del aire, cuando este voltaje supera un valor umbral, los electrones del orbital exterior saltan, separándose por un lado los átomos cargados positivamente (van al electrodo negativo) y los electrones (van al positivo). Los electrones al viajar en el gas alcanzan velocidades extremadamente altas, impactando contra moléculas presentes en el gas, ionizándolas y produciendo moléculas reactivas como ozono ( $O_3$ ), oxígeno molecular ( $O$ ), óxido de nitrógeno ( $NO$ ), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), iones hidroxilo ( $OH$ ), etc (52).

#### 3.1 Fundamento del plasma: Ruptura eléctrica

La ruptura eléctrica es el proceso de transformación de un elemento neutro, de no conductor a conductor mediante la aplicación de una intensa corriente electromagnética.

Los gases, por lo general, presentan una carga eléctrica neutra, por lo que no conducen corriente eléctrica, siendo buenos aislantes. Los átomos de un gas presentan fuerzas de atracción entre sus electrones (cargados negativamente) y el núcleo (cargado positivamente), generando un cómputo neutro. La aplicación de una intensa corriente eléctrica genera grandes fuerzas electrostáticas sobre los átomos, que cuando alcanzan un valor umbral que supera el de la fuerza de atracción entre núcleo y electrón, provocan la ionización del gas.

En definitiva, el gas es polarizado por las grandes fuerzas electrostáticas que se generan a nivel atómico, convirtiéndose en conductor eléctrico. Como el gas ionizado se encuentra entre dos electrodos, el electrón externo expulsado se dirige hacia el electrodo positivo (ánodo) y el núcleo

hacia el negativo (cátodo). Los electrones libres se aceleran en su recorrido hacia el ánodo, colisionando con átomos presentes en el gas, siendo capaz de arrancar otros electrones a su paso. Este proceso se repite por varias veces en su trayectoria, provocando lo que se denomina avalancha electrónica. La avalancha electrónica provoca la ionización de la mayor parte de las moléculas de gas (53).

Los microfilamentos de plasma se producen cuando se supera el voltaje umbral que permite el paso de la corriente eléctrica, generándose millones de microdescargas que duran del orden de nanosegundos. La duración y el tamaño de los filamentos de plasma vienen determinados por la composición del gas y la presión a la que esté expuesto. Bajas presiones generan mayor tamaño y número de filamentos.

## **3.2 Parámetros a tener en cuenta a la hora de diseñar un reactor de plasma**

### **3.2.1 Voltaje/potencia**

El voltaje o potencia hace referencia a la energía eléctrica suministrada al reactor y va a estar relacionada linealmente con la energía de descarga del plasma. A la hora de diseñar un reactor de plasma es necesario tener en cuenta que hay que suministrar un voltaje umbral para producir la rotura eléctrica de los átomos del gas. Por debajo del voltaje umbral no se produce la separación entre electrón y núcleo, ni por tanto la ionización del gas.

Diferentes estudios han reportado que, al incrementar la potencia en el reactor, aumenta la capacidad y eficacia de eliminación del contaminante. El aumento de la capacidad y eficacia de eliminación se atribuye a que un aumento del voltaje genera una mayor cantidad de electrones de alta energía, generando un incremento en la cantidad radicales libres y electrones, que con mayor probabilidad acabaran impactando o interactuando con las moléculas a eliminar, aumentando la eficacia de eliminación (53). Como efecto negativo se sabe que la aplicación de mayores voltajes genera mayor cantidad de  $O_3$ , molécula a la que se le ha prestado especial interés por su potencial toxicidad.

La eficiencia energética es uno de los parámetros más estudiados dentro de los reactores de descontaminación ambiental ya que va a determinar si su aplicación es viable económicamente. Se ha visto que a mayores voltajes el rendimiento en la eliminación aumentaba, es decir, por unidad de energía introducida se degradaba una mayor cantidad de compuesto (54).

### **3.2.2 Caudal**

Al estudiar el papel del caudal de tratamiento en la capacidad de eliminación de los contaminantes en un gas, se ha podido comprobar que a mayores caudales se dan incrementos en la capacidad de eliminación (53). Esto es debido a que, al aumentar el caudal, la cantidad de contaminante que ingresa en el reactor es mayor, aumentando la probabilidad de que las moléculas de contaminante impacten o interactúen con los electrones y radicales libres generados. Hay que tener en cuenta que al aumentar el caudal se reduce el tiempo de residencia del gas dentro del reactor, provocando una reducción de las interacciones entre las especies reactivas y electrones con el compuesto a eliminar. Se ha comprobado que mayores caudales

aumentan la capacidad de eliminación pero se ve reducida la eficacia en la eliminación de los compuestos (55).

### **3.2.3 Distancia entre electrodos**

A la hora de configurar el reactor se debe prestar especial atención a la distancia entre los dos electrodos. La implicación de la distancia entre electrodos en la eficacia de eliminación ha sido ampliamente estudiada. La reducción del espacio entre electrodos incrementa la eficacia de eliminación considerablemente. Estos resultados se atribuyen a que menores distancias generan mayor interacción entre el plasma y el aire a tratar, provocando una mayor ionización de gas. Reactores con una menor distancia entre electrodos necesitaran menos energía para mostrar las mismas eficacias de eliminación (53).

## **3.3 Aplicaciones:**

### **3.3.1 Viento iónico:**

En los últimos años, el plasma ha sido estudiado por su capacidad de controlar el flujo de un gas. Cuando se aplica una elevada corriente eléctrica entre dos electrodos, el gas que se encuentra entre ellos es ionizado. Como ya hemos comentado, la ionización provoca una avalancha electrónica que se dirige hacia el electrón positivo del reactor, generando lo que se denomina corriente o viento iónico. El viento iónico se produce al darse el movimiento de electrones e iones entre los electrodos, arrastrando el aire a su alrededor. La velocidad de movimiento aumenta con el voltaje aplicado. Los sistemas de control de fluidos por plasma están en auge debido a su capacidad de mover grandes caudales con reactores de menores dimensiones. Sus aplicaciones van desde el enfriamiento de superficies, gestión térmica de dispositivos electrónicos, redireccionamiento de flujos de gas y hasta aeronáutica (56). Este fenómeno puede ser aprovechado para la generación de presión negativa dentro del reactor, evitando la necesidad de acoplar un segundo sistema para la succión del aire a tratar.

### **3.3.2 Descontaminación biológica:**

El NTP a presión atmosférica ha demostrado ser eficaz en la desinfección bacteriana, fungia y vírica debido a que se generan especies reactivas, fotones (UV) y moléculas cargadas que interactúan con la estructura de los patógenos (52). Estas propiedades han generado que se estudie el plasma como una nueva tecnología utilizada para la desinfección de superficies y aires. Existen tres procesos por los cuales el plasma actúa sobre los microorganismos.

En primer lugar, el plasma tiene un efecto electroestático, es decir, las superficies o fluidos tratados se cargan negativamente. El efecto electroestático es inversamente proporcional al diámetro del cuerpo al que es sometido, presentando un efecto muy fuerte sobre organismos unicelulares y despreciable para pluricelulares, siendo inocuo para el ser humano. La corriente eléctrica genera una fuerza electroestática sobre el microorganismo, que cuando es superior a la fuerza de tensión de la membrana, lo rompe.

En segundo lugar, la avalancha electrónica generada da lugar a un desequilibrio químico del aire, produciéndose especies reactivas como  $O_3$ ,  $NO$ ,  $H_2O_2$ ,  $OH$ , etc. Estas especies son capaces de actuar sinérgicamente sobre los microorganismos induciendo daño oxidativo y radicales libre (57). Actuando sobre:

- Proteínas: actúan oxidando los grupos sulfhídrico y fragmentando péptidos, afectando a la estructura de las proteínas y por tanto a su funcionalidad.
- Lípidos: actúan peroxidando lípidos y alterando la producción de aldehídos.
- ADN: los procariotas no presentan membrana nuclear que proteja el DNA, por lo que la acción de estas especies reactivas es directa sobre las bases, produciéndose roturas directas sobre el DNA.
- Membranas: generan mayor hidrofobia y menor fluidez por alteración de la composición.

En tercer lugar, hay que tener en cuenta que en la reacción se generan fotones, emitiéndose luz visible y UVC. Está demostrado que la UVC tiene capacidad bactericida y germicida, pero la intensidad lumínica generadas en los NTP son despreciables para la inactivación microbiana.

Los mecanismos desactivantes del plasma son inespecíficos, actuando sobre todos los microorganismos sin ningún tipo de preferencia y de forma simultánea. Morfill y su equipo en 2009 observaron que independientemente de la bacteria tratada, tras su exposición al plasma, se reducían las cargas bacterianas.

La eficacia de inactivación del plasma sobre bacterias gram positivas o negativas está siendo ampliamente discutida ya que se han observado resultados diferentes dependiendo de las particularidades de membrana de cada microorganismo. Se ha podido observar que el efecto electrostático generado por el plasma puede causar la rotura de la membrana de bacterias gram negativas, en cambio, su efecto sobre las gram positiva no esta tan claro (58). Estudios bajo microscopia electrónica revelan que bacterias gram positiva sometidas a plasma son eficazmente desactivadas, pero la integridad estructural de la envuelta celular se observaba intacta, no pudiendo atribuir la desactivación al efecto electrostático del plasma. El hecho de que las bacterias gram positivas no se vean afectadas por el efecto electrostático se le atribuye a que la envuelta celular, que presenta membrana y pared celular, otorga mayor robustez y rigidez a los microorganismos (59).

Independientemente del efecto electrostático, la tecnología de plasma ha mostrado ser eficaz en la reducción de carga bacteriana, formas vegetativas y endotoxinas, por mecanismos inducidos por la avalancha electrónica y generación de especies reactivas de oxígeno (60,61). Las especies reactivas reaccionan con lípidos, proteínas, peptidoglicanos, etc de la membrana celular, alterando su fluidez y funcionalidad, provocando su ruptura y entrada de especies reactivas al citoplasma bacteriano, donde atacan a todas la estructuras celulares incluyendo el DNA (62). Bacterias gram positivas presentan tiempos de inactivación mayores que los observados en gram negativas, siendo atribuido a una mayor protección por parte de la pared celular a la entrada de especies reactivas de oxígeno.

En cuanto a los hongos y virus, en multitud de estudios la tecnología de plasma ha resultado ser eficaz en la eliminación de ambos tipos de microorganismos mediante los mecanismos previamente mencionados (52,63–65). Cabe destacar que, aunque no hay estudios referentes a la inactivación de SARS-CoV-2 mediante el plasma, la técnica ha mostrado resultados positivos a la hora de inactivar otras partículas virales aerotransportadas semejantes, presentando el potencial de oxidación necesario para la eliminación de SARS-CoV-2.

### **3.3.3 Descontaminación química:**

El NTP ha sido ampliamente estudiado como técnica de descontaminación química durante los últimos 20 años debido a su alta eficiencia de eliminación.

El potencial del NTP como tecnología de descontaminación se debe a su capacidad de oxidación, fomentando la disociación molecular y generación de especies reactivas de oxígeno. La eliminación de contaminantes se produce por la avalancha electrónica generada por los altos voltaje que provoca la disociación e ionización de los contaminantes presentes en el gas, a la par que se generan especies reactivas de oxígeno como (OH, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) que acaban oxidando las diferentes moléculas hasta CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

Los mecanismos de eliminación del NTP son inespecíficos, por lo que presenta potencial de actuación sobre una amplia gama de sustancias. Diferentes estudios han comprobado la eficacia de eliminación del plasma sobre diversos contaminantes, observando ser eficaz para COVs aromáticos (66,67), alifáticos (68,69), clorados (70) y aldehídos (55), además de compuestos inorgánicos como SO<sub>2</sub> (71), H<sub>2</sub>S (72) y NO<sub>x</sub> (73).

Hay que tener en cuenta que la tecnología plasmática ioniza las moléculas presentes en el aire, incluyendo el O<sub>2</sub>, produciendo cantidades considerables de O<sub>3</sub>. El O<sub>3</sub> es una molécula altamente reactiva, con un gran potencial de oxidación. La presencia de O<sub>3</sub> fomenta la degradación de los contaminantes presentes en el aire, pero su formación debe ser controlada debido a su potencial tóxico para el ser humano (67).

## **4. Combinación de la tecnología plasmática y fotocatalítico:**

La importancia de la problemática generada por una mala calidad del aire interior ha provocado un estudio muy creciente de las diferentes técnicas de descontaminación ambiental y su posible combinación para incrementar su eficiencia de eliminación y reducir su costo total (consumo, coste de producción y vida media).

Una vez descrita la tecnología fotocatalítica y plasma no térmico muchos son los trabajos que han estudiado el prometedor potencial de la combinación de ambas técnicas para la descontaminación ambiental de aires interiores. El NTP ha mostrado buenos resultados, pero su alto consumo energético por unidad de contaminante a tratar, además de la generación de subproductos indeseados para la salud humana como O<sub>3</sub>, CO, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>, ha hecho decrecer el interés para su implantación a gran escala. En cambio, la FTH no presenta costes energéticos muy elevados, pero su eficacia en la eliminación de sustancias indeseadas presenta un rendimiento mejorable.

La combinación de ambos fundamentos para generar un sistema híbrido de oxidación mediante fotocatalisis heterogénea impulsado por plasma no térmico a presión atmosférica, comúnmente denominada *catalysis driven by plasma* (PDC), ha demostrado presentar un efecto sinérgico sobre la eliminación de contaminante del aire interior. Los sistemas PDC presentan altas capacidades y eficacias de eliminación con consumos energéticos menores (74).

El creciente estudio de la PDC ha provocado el análisis de diferentes disposiciones entre plasma y catalizador, definiéndose dos configuraciones predominantes. La primera configuración se



denomina *catálisis in-plasma* (IPC) en la que plasma y catalizador se encuentran en el mismo reactor, y hace referencia a que la superficie del fotocatalizador está en contacto con la zona de descarga del plasma. La segunda configuración se denomina *catálisis post-plasma* (PPC) debido a que el reactor fotocatalítico está situado seguidamente del reactor de plasma, sin presentar contacto entre fotocatalizador y la zona de descarga. Se ha prestado especial interés a la disposición IPC porque la descarga generada por el plasma es capaz de activar directamente el catalizador sin necesidad de luz UV (75), cosa que no ocurre en la disposición PPC. La disposición PPC al no ser activada por la descarga presenta peores resultados, situación que cambia cuando se aplican fuentes UV externas (76). Ambas configuraciones han mostrado resultados semejantes, pero significativamente mejores que plasma y fotocatalisis por separado.

#### **4.1 Subproductos indeseados del plasma:**

El NTP presenta un gran poder de oxidación, por lo que al degradar el contaminante presente en el aire genera multitud de moléculas intermediarias como de COVs indeseables, además de O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub>. Diferentes estudios detectaron hidrocarburos como ácido fórmico, benzaldehído, alcohol bencílico, metil-nitrofenoles tras el tratamiento de aire con plasma para la destrucción de tolueno y otros COVs (77,78). Adicionalmente, hay que tener en cuenta que la eficacia de eliminación de contaminantes por parte del NTP se encuentra relacionada linealmente con la energía suministrada al reactor, pero se ha comprobado que la producción de O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> se incrementa al aumentar la potencia suministrada (79). De igual forma, se ha podido comprobar que el plasma puede generar una recombinación entre los subproductos de la degradación de COVs, pudiendo generando nuevas especies indeseables (80). Por ello, en los sistemas de descontaminación de aire NTP debe aplicarse una energía moderada que permita la destrucción de la mayor parte de contaminantes indeseados, pero no implique una producción excesiva de O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> que perjudique la salud. Estas contraindicaciones han generado una avalancha de estudios dirigidos al acople de un sistema adicional que permita una oxidación completa de los productos indeseados hasta CO<sub>2</sub>.

El O<sub>3</sub> es el subproducto al que se le ha prestado mayor interés por su alto potencial de oxidación y su toxicidad, siendo capaz de desencadenar reacciones de oxidación en el pulmón que conllevan consecuencias nefastas para la salud humana (67). La FTH con TiO<sub>2</sub> como catalizador ha mostrado un potencial de oxidación mayor al producido por el O<sub>3</sub> (3,2 eV frente a 2,07eV, respectivamente), presentando la capacidad de oxidar y disociar el O<sub>3</sub> (81,82). Wallis y su equipo (2007) pudieron comprobar con su sistema PDC que los niveles de O<sub>3</sub> se reducían drásticamente al acoplar la catálisis al sistema. También pudieron ver reducciones del 90% de NO<sub>x</sub>, además de menor producción de CO a la vez que mejoraba la eficacia de eliminación del reactor (83). Por ello la FTH con TiO<sub>2</sub> es el sistema que presenta mayor potencial para su acople a los sistemas NTP a presión atmosférica.

Se ha demostrado que la combinación de la catálisis y plasma presenta una mayor oxidación de los contaminantes a degradar a favor de la producción CO<sub>2</sub> en vez de CO (84). El plasma presenta una ratio de residuo de carbono que se decanta hacia la formación de CO, producto indeseable para la salud humana. Se ha comprobado que al incorporar la fotocatalisis al proceso, el ratio de carbono se desplaza hacia la formación de CO<sub>2</sub> (78,85).

## **4.2 Efecto sinérgico:**

### **4.2.1 Eficacia y capacidad de eliminación:**

Sistemas PDC con una disposición IPC ( $\text{TiO}_2$  en contacto con la descarga) han demostrado mayores eficacias de eliminación de compuestos contaminantes que los dos sistemas por separado. Esta eficacia se le atribuye a la capacidad del  $\text{TiO}_2$  de captar y retener electrones de alta energía, especies excitadas y radicales libres producidas por el plasma.

En los sistemas PDC, aunque el catalizador puede ser estimulado por los electrones de alta energía del plasma, se ha comprobado que añadiendo luces UV externas, el catalizador es estimulado en mayor medida, presentando más cantidad de puntos de reacción donde poder adsorber sustratos para ser posteriormente oxidados (78). La combinación de plasma con fotocátalisis estimulada con una luz UV externa presenta efectos sinérgicos sobre la eficacia de eliminación, resultando en más que la suma de ambos métodos por separado.

Estudios como el de Wallis 2007 analizan la eficacia de eliminación de compuestos halogenados (difluoroclorometano) de un reactor de NTP frente a un reactor PDC en disposición IPC. Los resultados mostraron un aumento del 125% en la eficacia de eliminación de los contaminantes cuando se introducía catalizador en la zona de descarga. Otros estudios comparaban la eficacia de eliminación del tolueno de un FTR de  $\text{TiO}_2$  estimulado con luz UV en comparación con uno estimulado con la descarga del plasma (IPC). La estimulación del  $\text{TiO}_2$  con plasma mostró eficacias de eliminación superiores (70%) frente al de fotocátalisis estimulada con UV (30%) (75,86). De igual forma, se han estudiado multitud de disposiciones para la eliminación de diferentes compuestos indeseables, observándose eficacias de eliminación muy prometedoras.

### **4.2.2 Rendimiento energético:**

Desde el punto de vista económico, es importante estudiar las necesidades energéticas del reactor para asegurar un rendimiento óptimo que permita la descomposición de la mayor cantidad de contaminante con la menor energía posible. Disposiciones IPC y PPC muestran mayores eficacias de eliminación que reactores NTP suministrando la misma energía. Este fenómeno se le atribuye a la mejor distribución de las cargas sobre la superficie del catalizador, mejorando la adsorción, el tiempo que permanece el contaminante dentro del reactor y por tanto la probabilidad de que sea estimulado (74).

## **4.3 Parámetros que afectan a la eficacia y rendimiento del proceso:**

Muchos son los estudios que han querido caracterizar los parámetros que influyen sobre la eficacia del proceso dentro de reactores IPC y PPC. La amplia cantidad de parámetros que influyen en el proceso ha generado dificultades a la hora de comparar los rendimientos y eficacias entre diferentes reactores.

### **4.3.1 Porosidad del catalizador:**

Guaitella y su equipo en 2008 estudiaron el efecto de la porosidad del catalizador sobre la tasa de destrucción de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , comprobando que la tasa de destrucción aumentaba al incrementar la superficie efectiva de catalizador en la zona de descarga. La mejora en la tasa de destrucción se le atribuyó a una mayor superficie de catalizador para la utilización de especies producidas por el plasma como  $\text{O}_3$  y  $\text{NO}_x$  (especies de larga vida) u  $\text{O}$  y  $\text{O}_2^-$  (especies de corta vida) para las reacciones de oxidación del metano ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Catalizadores más porosos presentan mayor

superficie efectiva, contando con más sitios de reacción para la adsorción de sustratos. Se ha comprobado que una mayor porosidad incrementa la degradación de COVs, probablemente debido a una mayor tasa de adsorción y por tanto mayor tiempo para la interacción dentro del reactor.

Posteriormente, se comprobó que un material más poroso genera mayores velocidades de oxidación (87), sin necesidad de que fuese un material catalizador. En los estudios realizados por Guaitella dispusieron en la zona de descarga un material compuesto únicamente por sílice (sin propiedades catalizadoras) y se comparó con otro solo formado por  $\text{TiO}_2$  (en ausencia de luz UV), observando que el sílice mejoraba de igual forma la eficacia de eliminación de los contaminantes que con solo  $\text{TiO}_2$ . Esto es debido a que ambos materiales aportaban mayor superficie efectiva al reactor para la adsorción de sustratos y generación de especies reactivas, permitiendo un mayor tiempo de residencia y exposición a los agentes oxidantes.

#### **4.3.2 Tipo de descarga según la disposición del catalizador:**

Se ha podido observar que la disposición del catalizador afecta al tipo de descarga producida por el plasma. Existen dos tipos de descarga en función de la disposición del catalizador dentro del reactor. Cuando el reactor sigue una disposición PPC los filamentos del plasma se dirigen de un electrodo al otro, siguiendo la distribución clásica. Cuando el reactor presenta una disposición IPC los filamentos de plasma se transmiten a través de la superficie del catalizador debido a la emisión secundaria de electrones por el propio material (84).

Se ha visto que aplicando voltajes constantes para las disposiciones con y sin catalizador, se observan descargas de mayores potencias al presentar catalizador en la zona de descarga. La disposición IPC genera que la descarga se produzca a través del catalizador, pudiendo generarse especies reactivas de vida corta directamente y sobre toda la superficie del catalizador. Las especies de vida corta, como su propio nombre indica desaparecen casi al ser formadas para degradar contaminantes o generar nuevas especies de vida larga. La disposición IPC permite que estas especies puedan actuar durante más tiempo y sobre más sustratos, mejorando la eficacia de eliminación de los contaminantes.

#### **4.3.3 Especies reactivas generadas:**

Cuando el plasma interacciona con el aire ionizándolo se generan especies reactivas de vida corta ( $\text{O}$ ,  $\text{O}_2^-$ ) y larga ( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ). Muchos trabajos han estudiado el papel de las especies reactivas generadas por el plasma en la sinergia observada al combinarlo con la fotocatalisis. El efecto sinérgico del PDC es debido a un incremento de especies reactivas oxígeno y especies oxidantes producidas por la ionización del gas, que se adsorben e interaccionan en mayor medida en la superficie del catalizador. Las especies de vida corta se destruyen prácticamente una vez generadas, al contrario de lo observado con las de vida larga.

Para estudiar el efecto de ambas dos sobre la superficie de los fotocatalizadores se estudió el efecto sobre la destrucción de contaminantes en reactores IPC (efecto de especies de vida corta y larga) y PPC (efecto de especies de vida larga). El efecto de las especies reactivas de vida corta como el  $\text{O}_2^-$  sobre la fotocatalisis únicamente se da en disposiciones en la que el catalizador se encuentra en contacto con la zona de descarga ya que su reactividad es tan grande que desaparecen una vez generadas. La mayor parte del  $\text{O}$  y  $\text{O}_2^-$  generado por los electrones de alta

energía del plasma presentan una vida media de 14ms, pudiendo desplazarse unos 30mm (87). Una vez pasado ese tiempo el O y  $O_2^-$  pasan a formar  $O_3$ , siendo más estable. Cuando el catalizador está posicionado en la zona de descarga, la corriente es transmitida a través del material, generando el oxígeno molecular directamente sobre la superficie del catalizador, siendo capaz de actuar directamente sobre los sustratos adsorbidos.

Al estudiar la producción de  $O_3$  en un reactor IPC se observa que el plasma generaba menos concentración de  $O_3$  cuando hay contaminante a degradar en el aire. Se podría pensar que el  $O_3$  se ve reducido porque oxida el contaminante directamente, pero se ha podido observar que son las especies de vida corta las responsables de la oxidación de los contaminantes, reduciéndose su cantidad para la formación de  $O_3$ . El catalizador permite la adsorción de mayor cantidad de contaminante a la vez que fomenta la formación de especies reactivas de vida corta sobre su superficie, incrementando las interacciones entre ellos y por tanto la oxidación de contaminante (74).

En una disposición PPC las especies de vida corta generadas pasan a formar  $O_3$ . El  $O_3$  tiene capacidad para viajar hasta el catalizador posicionado tras la zona de descarga. Ohtani y su equipo en 1999 demostraron que la fotocatalisis ayudada por el  $O_3$  es más eficiente porque el  $O_3$  puede descomponerse en la superficie del catalizador oxidando los componentes adsorbidos (76). Huang y ye en 2009 estudiaron la degradación de tolueno en función a la concentración de  $O_3$  en un reactor PPC con y sin luz UV externa. Los resultados mostraron mayores eficacias de eliminación de tolueno cuando se hacía uso de luz UV externa, viéndose un claro papel del  $O_3$  en la degradación del contaminante. Concluyeron que la luz UV estimulaba el catalizador, fomentando la adsorción de sustancias y la descomposición de  $O_3$ , implicando una mayor oxidación del tolueno.

Todos los estudios verifican la capacidad de la FTH para reducir los niveles de  $O_3$  producidos por el NTP, demostrando la idoneidad del acoplamiento de ambos sistemas.

#### **4.3.4 Parámetros del sistema:**

##### **4.3.4.1 Concentración de contaminante:**

Mayores concentraciones de contaminante a la entrada del reactor están relacionadas con menores eficacias de eliminación. La explicación viene dada a que incrementos en la concentración de contaminante a la entrada del reactor genera una disminución en la proporción de impacto de electrones por molécula en el gas, permitiendo que las moléculas de contaminante atraviesen el reactor sin ser estimuladas. Reactores de plasma con catalizador no se ven tan afectados por este fenómeno ya que las moléculas son retenidas por adsorción en la superficie porosa durante más tiempo, habiendo una mayor posibilidad de que sean excitadas (88).

##### **4.3.4.2 Energía suministrada:**

Diferentes estudios han demostrado que aumentando la energía suministrada al reactor de plasma se mejoran las eficiencias de eliminación del contaminante, pero se observan incrementos en la producción de  $O_3$ . En reactores PDC el incremento de energía de entrada mejora la eficacia de eliminación y generan menos cantidades de  $O_3$  que las observadas en

reactores de plasma, debido a la activación del catalizador, presentando mayor interacción de las especies reactivas con el contaminante (76).

#### **4.3.4.3 Humedad relativa:**

La humedad relativa juega un papel importante en los reactores PDC. El H<sub>2</sub>O en contacto con la descarga del plasma genera iones OH que presentan un potencial de oxidación muy elevado. Además, la presencia de agua en la corriente de gas genera que la carga eléctrica producida por la descarga del plasma sea de menor potencia. Estos dos fenómenos presentan efectos contrapuestos que pueden acabar por anularse dependiendo del contaminante a degradar. La presencia de agua provoca una reducción de O<sub>3</sub> por la interacción del OH con el oxígeno molecular (principal precursor del O<sub>3</sub>). También hay que tener en cuenta que en reactores PPC el agua puede depositarse en forma de capa sobre la superficie del catalizador, reduciendo la capacidad de adsorción del contaminante y especies reactivas en los sitios activos (76,88).

#### **4.3.4.4 Fuente de iluminación:**

En reactores PDC se ha podido comprobar que, aunque el plasma es capaz de estimular el catalizador por medio de la descarga, el uso de una fuente externa de iluminación UV activa en mayor medida la superficie del catalizador. Un estudio que analizaba la eficacia de eliminación en función de la longitud de onda e intensidad de la lámpara UV en un reactor PPC, determinó que las eficacias de eliminación eran superiores a longitudes de onda de 254nm y a intensidades medias de 8W (76). Intensidades lumínicas superiores, aunque generan densidades fotónicas mayores resultaban en peores eficacias de eliminación, probablemente debido a una mayor recombinación entre los electrones del catalizador, al contrario, intensidades menores no generarían la densidad fotónica necesaria para estimular el catalizador de forma óptima. Hay que tener en cuenta, como ya se ha comentado, que la disposición del catalizador respecto a la fuente de iluminación afecta a la capacidad del catalizador para absorber la radiación emitida.

## 5. Conclusiones:

Los sistemas de oxidación PDC presentan una acción sinérgica e inespecífica sobre los contaminantes presentes en ambientes interiores, siendo una tecnología con un gran potencial para la inactivación de sustancias químicas en suspensión.

La literatura entrono a la capacidad de inactivación de microorganismos por los sistemas híbridos PDC es prácticamente inexistente, pero se espera que al igual que con los contaminantes químicos, ambos principios actúen de forma sinérgica en la inactivación de bacterias, hongos y virus.

### **Los sistemas híbridos PDC han demostrado:**

- Mayores eficacias de eliminación para el tratamiento de COVs y sustancias químicas que ambos sistemas por separado.
- Mejores rendimientos energéticos a la hora de descomponer contaminantes que ambos sistemas por separado.
- Reducir la concentración de NOx que ambos sistemas por separado.
- Reducir las concentraciones de O<sub>3</sub> residuales generadas por la ionización del plasma.
- Una mejora en la ratio de conversión de C a favor de la generación de CO<sub>2</sub> en vez de CO.
- Potencial capacidad de inactivación de bacterias, virus y hongos, incluyendo formas vegetativas.

## 6. Bibliografía:

1. Crook B, Burton NC. Indoor moulds, Sick Building Syndrome and building related illness. *Fungal Biol Rev.* 1 de agosto de 2010;24(3-4):106-13.
2. L. Sandoval-Flores. Aspectos físicos, químicos y biológicos de la contaminación hospitalaria. *ELSEVIER.* 2014;2(1):35-42.
3. Rojo N, Obregón I, Manrique R, Elías A. APROXIMACIÓN A LA PROBLEMÁTICA DEL AIRE INTERIOR.
4. Hematabadi H, Behrooz R, Shakibi A, Arabi M. The reduction of indoor air formaldehyde from wood based composites using urea treatment for building materials. *Constr Build Mater.* 1 de marzo de 2012;28(1):743-6.
5. Lamorena RB, Jung SG, Bae GN, Lee W. The formation of ultra-fine particles during ozone-initiated oxidations with terpenes emitted from natural paint. *J Hazard Mater.* 6 de marzo de 2007;141(1):245-51.
6. Haverinen-Shaughnessy U, Moschandreas DJ, Shaughnessy RJ. Association between substandard classroom ventilation rates and students' academic achievement. *Indoor Air.* 1 de abril de 2011;21(2):121-31.
7. Maula H, Hongisto V, Naatula V, Haapakangas A, Koskela H. The effect of low ventilation rate with elevated bioeffluent concentration on work performance, perceived indoor air quality, and health symptoms. *Indoor Air.* 1 de noviembre de 2017;27(6):1141-53.
8. Lee SC, Lam S, Kin Fai H. Characterization of VOCs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber. *Build Environ.* 1 de agosto de 2001;36(7):837-42.
9. Real Decreto 665/1997, de 12 de mayo, sobre la protección de los trabajadores contra los riesgos relacionados con la exposición a agentes cancerígenos durante el trabajo. TEXTO CONSOLIDADO Última modificación: 4 de julio de 2015. LEGISLACIÓN CONSOLIDADA. España;
10. OMS. Air Quality Guidelines for Europe Second Edition. 2000.
11. Klein E, Smith DL, Laxminarayan R. Hospitalizations and deaths caused by methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, United States, 1999-2005. *Emerg Infect Dis.* 2007;13(12):1840-6.
12. Goettsch W, De N, EARSS the D, Laboratories. EARSS: European Antimicrobial Resistance Surveillance System; data from the Netherlands (1999) Incidence and resistance rates for *Streptococcus pneumoniae* and *Staphylococcus aureus*. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM; 2001 jul.
13. Qian H, Miao T, LIU L, Zheng X, Luo D, Li Y. Indoor transmission of SARS-CoV-2. *medRxiv.* 7 de abril de 2020;
14. Liu Y, Ning Z, Chen Y, Guo M, Liu Y, Gali NK, et al. Aerodynamic analysis of SARS-CoV-2 in two Wuhan hospitals. *Nature.* 27 de abril de 2020;1-4.
15. Wang H, Wang B, Li J, Zhu T. Adsorption equilibrium and thermodynamics of acetaldehyde/acetone on activated carbon. *Sep Purif Technol.* 31 de enero de

- 2019;209:535-41.
16. Lara-Fernández GE, Ariosa-Acuña CM, Borroto-Rodríguez V, Puerta-Armas Á, Ortiz-Hernández R, Villalobos-Morales C. Ozono como método de desinfección del ambiente hospitalario. *Acta Med Costarric.* 2020;62(2):72-8.
  17. Wang F, Lei X, Hao X. Key factors in the volatile organic compounds treatment by regenerative thermal oxidizer. *J Air Waste Manag Assoc.* 3 de mayo de 2020;70(5):557-67.
  18. Wu H, Yan H, Quan Y, Zhao H, Jiang N, Yin C. Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment. *J Environ Manage.* 15 de septiembre de 2018;222:409-19.
  19. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev.* 2000;1:1-21.
  20. Candal RJ, Bilmes SA, Blesa MA. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. En: Editor: Miguel Blesa, editor. Editor: Miguel Blesa. VIII-G. Red CYTED; 2001. p. 79-101.
  21. Peral J, Ollis DF. TiO<sub>2</sub> photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics. *J Mol Catal A Chem.* 29 de enero de 1997;115(2):347-54.
  22. Cunningham J, Hodnett BK, Ilyas M, Tobin J, Leahy EL, Fierro JLG. Dehydrogenation versus dehydration of aliphatic alcohols on metal oxides. *Faraday Discuss Chem Soc.* 1 de enero de 1981;72(0):283-302.
  23. Chang C-P, Chen J-N, Lu M-C, Yang H-Y. Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Chemosphere.* 1 de febrero de 2005;58(8):1071-8.
  24. Lichtenberger J, Amiridis MD. Deactivation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts during the oxidation of meta-dichlorobenzene in the presence of methyl-naphthalene. *Catal Today.* 1 de diciembre de 2004;98(3):447-53.
  25. Bum Kim S, Tae Hwang H, Chang Hong S. Photocatalytic degradation of volatile organic compounds at the gas-solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Chemosphere.* 1 de julio de 2002;48(4):437-44.
  26. Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem Rev.* 1995;95(3):735-58.
  27. Sattler ML, Liljestrang HM. Method for predicting photocatalytic oxidation rates of organic compounds. *J Air Waste Manag Assoc.* 2003;53(1):3-12.
  28. Venkata Reddy C, Babu B, Neelakanta Reddy I, Shim J. Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Ceram Int.* 2018;44:6940-8.
  29. Kumar SG, Rao KSRK. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> and ZnO). *Appl Surf Sci.* 1 de enero de 2017;391:124-48.
  30. Tian J, Shao Q, Zhao J, Pan D, Dong M, Jia C, et al. Microwave solvothermal carboxymethyl chitosan templated synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites toward



- enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B. Z Guo) *J Colloid Interface Sci.* 2019;541:18-29.
31. Hinshelwood CN. kinetics of chemical change in gaseous systems. The Clarendon Press; 1926.
  32. Fernández-Ibáñez P, Malato S, De Las Nieves FJ. Relationship between TiO<sub>2</sub> particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency. *Catal Today.* 3 de diciembre de 1999;54(2-3):195-204.
  33. Wang KH, Hsieh YH. Heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in vapor phase by titanium dioxide. *Environ Int.* 1 de abril de 1998;24(3):267-74.
  34. Kim SB, Hong SC. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Appl Catal B Environ.* 25 de enero de 2002;35(4):305-15.
  35. Sun R De, Nakajima A, Watanabe I, Watanabe T, Hashimoto K. TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds. *J Photochem Photobiol A Chem.* 31 de agosto de 2000;136(1-2):111-6.
  36. Zalazar CS, Romero RL, Martín CA, Cassano AE. Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid. *Chem Eng Sci.* septiembre de 2005;60(19):5240-54.
  37. Mills A, Holland CE, Davies RH, Worsley D. Photomineralization of salicylic acid: a kinetic study. *J Photochem Photobiol A Chem.* 25 de octubre de 1994;83(3):257-63.
  38. Nie Y, Hu C, Qu J, Hu X. Efficient photodegradation of Acid Red B by immobilized ferrocene in the presence of UVA and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J Hazard Mater.* 15 de junio de 2008;154(1-3):146-52.
  39. Coutts JL, Levine LH, Richards JT, Mazyck DW. The Effect of Photon Source on Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol by a Silica-Titania Composite. *J Photochem Photobiol A Chem.* 1 de diciembre de 2011;225(1):58-64.
  40. Sánchez B, Cardona AI, Romero M, Avila P, Bahamonde A. Influence of temperature on gas-phase photo-assisted mineralization of TCE using tubular and monolithic catalysts. *Catal Today.* 3 de diciembre de 1999;54(2-3):369-77.
  41. Yamazaki S, Tsukamoto H, Araki K, Tanimura T, Tejedor-Tejedor I, Anderson MA. Photocatalytic degradation of gaseous tetrachloroethylene on porous TiO<sub>2</sub> pellets. *Appl Catal B Environ.* 28 de septiembre de 2001;33(2):109-17.
  42. Einaga H, Futamura S, Ibusuki T. Photocatalytic decomposition of benzene over TiO<sub>2</sub> in a humidified airstream. *Phys Chem Chem Phys.* 15 de octubre de 1999;1(20):4903-8.
  43. Demeestere K, Dewulf J, Van Langenhove H, Sercu B. Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25. *Chem Eng Sci.* 1 de junio de 2003;58(11):2255-67.
  44. Jeong J, Sekiguchi K, Lee W, Sakamoto K. Photodegradation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) using TiO<sub>2</sub> photoirradiated by an ozone-producing UV lamp: decomposition characteristics, identification of by-products and water-soluble organic intermediates. *J Photochem Photobiol A Chem.* 5 de febrero de 2005;169(3):279-87.

45. Maira AJ, Yeung KL, Soria J, Coronado JM, Belver C, Lee CY, et al. Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO<sub>2</sub> catalysts. *Appl Catal B Environ.* 12 de febrero de 2001;29(4):327-36.
46. Demeestere K, Dewulf J, Van Langenhove H. Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: State of the art. Vol. 37, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* Taylor & Francis Group; 2007 nov.
47. Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, Wake H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders (Sterilization; semiconductor; *Saccharomyces cerevisiae*; coenzyme A). Vol. 29, *FEMS Microbiology Letters.* 1985.
48. Blake DM, Maness C, Huang Z, Wolfrum EJ, Huang J, Jacoby WA. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells. Vol. 28, *Separation and Purification Methods.* 1999.
49. Ibáñez JA, Litter MI, Pizarro RA. Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on *Enterobacter cloacae* Comparative study with other Gram (-) bacteria. *J Photochem Photobiol A Chem.* 21 de abril de 2003;157(1):81-5.
50. Vohra A, Goswami DY, Deshpande DA, Block SS. Enhanced photocatalytic inactivation of bacterial spores on surfaces in air. *J Ind Microbiol Biotechnol.* agosto de 2005;32(8):364-70.
51. Irving Langmuir. Oscillations in ionized gases, *Proceedings of the National Academy of Sciences. USA* 14, 627-637. . Vol. 14, *Proc. Roy. Soc. Schenectady N.Y: Davies and Horton;* 1928.
52. Maisch T, Shimizu T, Isbary G, Heinlin J, Karrer S, Klämpfl TG, et al. Contact-free inactivation of *Candida albicans* biofilms by cold atmospheric air plasma. *Appl Environ Microbiol.* 15 de junio de 2012;78(12):4242-7.
53. Palau Romera J. Depuración de emisiones de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera mediante fotocatalisis y su combinación con tratamientos biológicos y plasma de descarga dieléctrica. [Valencia]: *Escuela Técnica Superior de Ingeniería;* 2012.
54. Lee HM, Chang MB. Abatement of Gas-phase p-Xylene via Dielectric Barrier Discharges. *Plasma Chem Plasma Process.* septiembre de 2003;23(3):541-58.
55. Lee HM, Chang MB. Gas-phase removal of acetaldehyde via packed-bed dielectric barrier discharge reactor. *Plasma Chem Plasma Process.* 3 de septiembre de 2001;21(3):329-43.
56. Shyy W, Jayaraman B, Andersson A. Modeling of glow discharge-induced fluid dynamics. *Artic J Appl Phys.* 1 de diciembre de 2002;92(11):6434-43.
57. G E Morfill, T Shimizu, B Steffes, H-U Schmidt. Nosocomial infections-a new approach towards preventive medicine using plasmas *Recent citations. New J Phys.* 2009;11.
58. Mendis DA, Rosenberg M, Azam F. A note on the possible electrostatic disruption of bacteria. *IEEE Trans Plasma Sci.* 2000;28(4):1304-6.

59. Mai-Prochnow A, Clauson M, Hong J, Murphy AB. Gram positive and Gram negative bacteria differ in their sensitivity to cold plasma. *Sci Rep.* 9 de diciembre de 2016;6(1):1-11.
60. Lee K, Paek KH, Ju WT, Lee Y. Sterilization of bacteria, yeast, and bacterial endospores by atmospheric-pressure cold plasma using helium and oxygen. *J Microbiol.* 1 de junio de 2006;44(3):269-75.
61. Marsit NM, Sidney LE, Branch MJ, Wilson SL, Hopkinson A. Terminal sterilization: Conventional methods versus emerging cold atmospheric pressure plasma technology for non-viable biological tissues. *Plasma Process Polym.* 1 de julio de 2017;14(7):1600134.
62. Elisa Cabiscol, Jordi Tamarit, Joaquim Ros. Oxidative stress in bacteria and protein damage by reactive oxygen species. *Int Microbiol.* 1 de septiembre de 2003;6(3):155-6.
63. Shi XM, Zhang GJ, Wu XL, Peng ZY, Zhang ZH, Shao XJ, et al. Effect of low-temperature plasma on deactivation of hepatitis B virus. *IEEE Trans Plasma Sci.* 2012;40(10 PART 2):2711-6.
64. Zimmermann JL, Morfill G, Boxhammer V, Schlegel J, Zimmermann JL, Dümmler K, et al. Effects of cold atmospheric plasmas on adenoviruses in solution. *Artic J Phys D Appl Phys.* 2011;44:505201-10.
65. Filipić A, Ion Gutierrez-Aguirre @, Primc G, Mozetič M, Dobnik D. Cold Plasma, a New Hope in the Field of Virus Inactivation. *Trends Biotechnol.* 2020;
66. Urashima K, Chang JS. Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* octubre de 2000;7(5):602-14.
67. Oda T. Non-thermal plasma processing for environmental protection: Decomposition of dilute VOCs in air. *J Electrostat.* 1 de marzo de 2003;57(3-4):293-311.
68. Futamura S, Zhang A, Prieto G, Yamamoto T. Factors and intermediates governing byproduct distribution for decomposition of butane in nonthermal plasma. *IEEE Trans Ind Appl.* 1998;34(5):967-74.
69. Ogata A, Mizuno K, Kushiya S, Yamamoto T. Methane decomposition in a barium titanate packed-bed nonthermal plasma reactor. *Plasma Chem Plasma Process.* 1998;18(3):363-73.
70. Penetrante BM, Hsiao MC, Bardsley JN, Merritt BT, Vogtlin GE, Kuthi A, et al. Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing. *Plasma Sources Sci Technol.* 1997;6(3):251.
71. Li R, Yan K, Miao J, Wu X. Heterogeneous reactions in non-thermal plasma flue gas desulfurization. *Chem Eng Sci.* 15 de abril de 1998;53(8):1529-40.
72. Czernichowski A. Gliding Discharge Reactor for H<sub>2</sub>s Valorization or Destruction. En: *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control.* Springer Berlin Heidelberg; 1993. p. 371-87.

73. Kiyokawa K, Matsuoka H, Itou A, Hasegawa K, Sugiyama K. Decomposition of inorganic gases in an atmospheric pressure non-equilibrium plasma. *Surf Coatings Technol.* 1 de febrero de 1999;112(1-3):25-8.
74. Sano T, Negishi N, Sakai E, Matsuzawa S. Contributions of photocatalytic/catalytic activities of TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in nonthermal plasma on oxidation of acetaldehyde and CO. *J Mol Catal A Chem.* 15 de febrero de 2006;245(1-2):235-41.
75. Kang M, Kim BJ, Cho SM, Chung CH, Kim BW, Han GY, et al. Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/TiO<sub>2</sub> catalytic system. *J Mol Catal A Chem.* 11 de marzo de 2002;180(1-2):125-32.
76. Huang H, Ye D. Combination of photocatalysis downstream the non-thermal plasma reactor for oxidation of gas-phase toluene. *J Hazard Mater.* 15 de noviembre de 2009;171(1-3):535-41.
77. Van Durme J, Dewulf J, Sysmans W, Leys C, Van Langenhove H. Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge. *Chemosphere.* 1 de agosto de 2007;68(10):1821-9.
78. Thevenet F, Guaitella O, Guillard C, Puzenat E, Stancu G, Roepcke J, et al. Comparison of the Plasma-Photocatalyst Synergy at Low and Atmospheric Pressure. *Int J Plasma Environ Sci Technol.* 2007;1(1):52-6.
79. Cooray V, Rahman M. Efficiencies for production of NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> by streamer discharges in air at atmospheric pressure. *J Electrostat.* 1 de junio de 2005;63(6-10):977-83.
80. Thevenet F, Guaitella O, Puzenat E, Herrmann JM, Rousseau A, Guillard C. Oxidation of acetylene by photocatalysis coupled with dielectric barrier discharge. *Catal Today.* 15 de abril de 2007;122(1-2):186-94.
81. Wallis AE, Whitehead JC, Zhang K. Plasma-assisted catalysis for the destruction of CFC-12 in atmospheric pressure gas streams using TiO<sub>2</sub>. *Catal Letters.* 24 de enero de 2007;113(1-2):29-33.
82. Cotton FA., Wilkinson G., Murillo CA., Bochmann M., Grimes R. *Advanced inorganic chemistry*. En 1969. p. 494-500.
83. Lee H, Lee DH, Song YH, Choi WC, Park YK, Kim DH. Synergistic effect of non-thermal plasma-catalysis hybrid system on methane complete oxidation over Pd-based catalysts. *Chem Eng J.* 1 de enero de 2015;259:761-70.
84. Guaitella O, Thevenet F, Puzenat E, Guillard C, Rousseau A. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oxidation by plasma/TiO<sub>2</sub> combination: Influence of the porosity, and photocatalytic mechanisms under plasma exposure. *Appl Catal B Environ.* 8 de mayo de 2008;80(3-4):296-305.
85. Zhu T, Li J, Jin Y, Liang Y, Ma G. Decomposition of benzene by non-thermal plasma processing: Photocatalyst and ozone effect. *Int J Environ Sci Technol.* 1 de junio de 2008;5(3):375-84.
86. Li D, Yakushiji D, Kanazawa S, Ohkubo T, Nomoto Y. Decomposition of toluene by streamer corona discharge with catalyst. *J Electrostat.* 1 de julio de 2002;55(3-4):311-9.

87. Holzer F, Roland U, Kopinke FD. Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds. Part 1. Accessibility of the intra-particle volume. *Appl Catal B Environ.* 2002;38(3):163-81.
  
88. Vandebroucke AM, Morent R, De Geyter N, Leys C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *J Hazard Mater.* 15 de noviembre de 2011;195:30-54.