

Evaluación de la reducción de óxidos de nitrógeno utilizando materiales fotocatalíticos comerciales. Proyecto LifeMinox-Street de la UE

S. Suárez¹, C. Martínez¹, I. Jansson¹, O. Vilanova¹, S. Nieto¹, L. Núñez², M. Palacios², M. Pujadas², G. Arias³, B. Sánchez¹

¹ FOTOAIR-CIEMAT- División de Energías Renovables; ² Departamento de Medioambiente, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid, España.

³ Ayuntamiento de Alcobendas Plaza Mayor, 1, 28100 Alcobendas (Madrid)

e-mail: benigno.sanchez@ciemat.es; silvia.suarez@ciemat.es

1. Resumen

Los altos niveles de contaminación por óxidos de nitrógeno (NO_x), detectados en grandes núcleos de población como Madrid, ponen de manifiesto la necesidad de desarrollar tecnologías que permitan reducir la concentración de estos compuestos. La fotocatalisis, englobada dentro de los denominados *Procesos Avanzados de Oxidación* (PAO), se postula como una alternativa para controlar la cantidad de óxidos de nitrógeno presentes en el aire. Este proceso requiere el uso de un semiconductor, generalmente TiO_2 , que actúa como catalizador al ser activado por la acción de radiación solar natural. En este escenario se enmarca el proyecto LifeMinox-Street, financiado por la Unión Europea y cuyo principal objetivo es la determinación de la eficiencia fotocatalítica de materiales existentes en el mercado y aplicados sobre diferentes superficies como fachadas, pavimentos de acera y asfaltos. Entre las últimas etapas del proyecto se encuentra la implementación de los materiales fotoactivos más prometedores en el municipio madrileño de Alcobendas (Madrid). El proyecto implica la participación de diferentes entes. Además del CIEMAT, participan el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), INECO, y el Ayuntamiento de Alcobendas. Para lograr este objetivo se han estudiado veintiséis productos diferentes y se han seleccionado los más adecuados en función de su eficiencia fotocatalítica y durabilidad, tanto en condiciones controladas de laboratorio como en condiciones reales.

2. Introducción

Las altas concentraciones de óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) presentes en el aire constituyen un problema cada vez más importante para los habitantes de los grandes núcleos urbanos. Estos compuestos son los responsables de serios problemas ambientales como el *smog* fotoquímico y la lluvia ácida [1]. Además, los NO_x pueden tener efectos nocivos en la salud, produciendo inflamación de las vías respiratorias, con la consecuente alteración de la función pulmonar, irritación de ojos, dolor de cabeza y enfermedades cardiovasculares, entre otras [2].

Ante esta problemática, los *Procesos Avanzadas de Oxidación* (PAOs), que pueden definirse como procesos basados en la generación de especies transitorias con alto poder de oxidación, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet), son una alternativa interesante para el tratamiento de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos [3].

Dentro de estas tecnologías, la *fotocatálisis heterogénea*, se postula como un proceso eficiente para la eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes en el aire. Se basa en la absorción directa o indirecta de energía

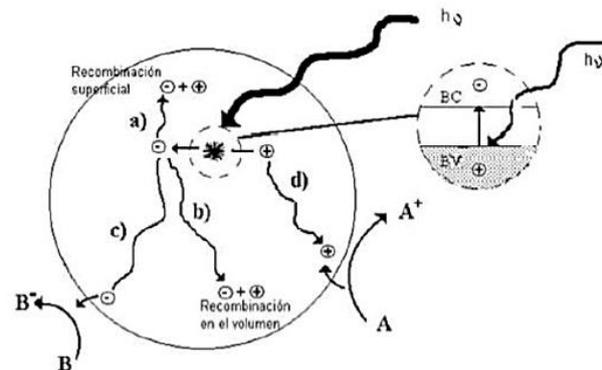
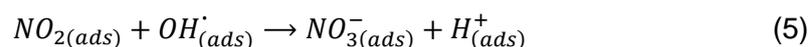
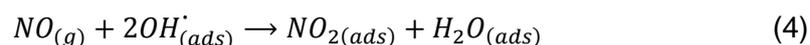


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico que tiene lugar en una partícula de semiconductor [3].

radiante por un fotocatalizador heterogéneo (generalmente TiO_2) y en la excitación del mismo, dando lugar a la formación de pares electrón-hueco y la consecuente formación de especies radicalarias altamente reactivas [3]. En la Figura 1 se puede ver una representación esquematizada de los procesos que tienen lugar en una partícula de un material semiconductor. El óxido de titanio es un compuesto no tóxico, de bajo precio, abundante y altamente eficiente en este proceso, por lo que es el material más utilizado como referencia. Este hecho, junto con el empleo de radiación solar natural como fuente de excitación, hace de la fotocatalisis heterogénea, un proceso desde el punto de vista ambiental y económico muy atractivo.

La foto-oxidación de los NO_x implica una serie de reacciones complejas con la participación del radical hidroxilo, de acuerdo a las siguientes reacciones (1-7) [4]:



El ión nitrato (NO_3^-) adsorbido en la superficie del fotocatalizador puede ser eliminado mediante una reacción de hidrólisis dando lugar a la formación de ácido nítrico [5][6].

El proyecto Life Minox-Street “Monitoring and modelling NO_x removal efficiency of photocatalytic materials: A STRategy for urban air quality managEmENT” es un proyecto que pretende proporcionar evidencias rigurosas y reales sobre las capacidades que tienen los materiales fotocatalíticos comerciales para el control y la reducción de la concentración de NO_x en núcleos urbanos [7]. Este proyecto engloba el estudio de más de veinte productos comerciales diferentes existentes en el mercado nacional y europeo, para aplicación en asfaltos, pavimentos de acera y fachadas. El análisis de sus propiedades iniciales, así como su evolución con el transcurso del tiempo desde su implementación o los procesos de desgaste, han sido algunas de las tareas abordadas. Estos estudios, han permitido seleccionar el producto más conveniente para cada tipo de sustrato. Finalmente, los productos seleccionados, están siendo aplicados en escenarios reales en el municipio de Alcobendas (Madrid).

3. Parte experimental

Los materiales se han preparado según las especificaciones técnicas establecidas por cada fabricante, depositando en cada sustrato la cantidad de producto indicada. Algunas probetas de pavimentos bituminosos fueron preparadas y suministradas directamente por las empresas colaboradoras del proyecto.

Los ensayos fotocatalíticos se han realizado según la norma de estandarización ISO 22197-1:2007 [8]. En la Figura 2, se muestra un esquema del sistema experimental descrito en esta norma.

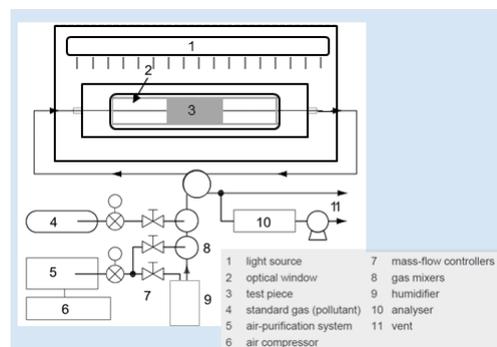


Figura 2. Esquema del sistema experimental descrito en la norma ISO 22197-1:2007.

Los ensayos fotocatalíticos se realizaron en las siguientes condiciones de operación: Caudal total: $3.000 \text{ mL min}^{-1}$, $[\text{NO}] = 1.000 \text{ ppb}$, humedad relativa H.R: 50%, irradiancia $I = 10 \text{ W m}^{-2} \text{ UV-A}$ [7]. La cantidad de NO , NO_2 y NO_x se determinó mediante un analizador de quimiluminiscencia, según lo establecido en la norma. Por otra parte, se estudió el efecto de la exposición a condiciones de intemperie en la actividad fotocatalítica. Para ello, se construyó un panel situado en una estructura, con orientación sur y ángulo de 45% respecto a la horizontal, donde se alojaron las probetas. Estas se retiraron cada 500 h, analizando la variación de la eficiencia fotocatalítica con el tiempo de exposición.

4. Resultados y discusión

Sobre los veintiséis productos comerciales seleccionados inicialmente para su estudio, se han llevado a cabo un total de 340 ensayos fotocatalíticos de acuerdo a la norma ISO 22197-1. Estos productos comerciales están indicados para los tres tipos de sustratos (asfalto, pavimento de acera y fachadas de edificios) tanto del mercado nacional como del europeo.

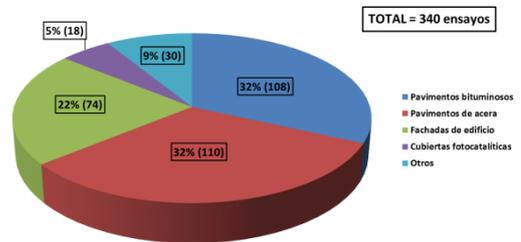


Figura 3. Distribución de los ensayos fotocatalíticos realizados en función del sustrato.

Los pavimentos bituminosos han ocupado una gran parte del estudio (Figura 3). El análisis de la variación de la actividad fotocatalítica con el envejecimiento por rodadura (ensayos realizados en el CEDEX) ha sido una parte importante y extensa del mismo. Se han analizado asfaltos de mezcla cerrada y abierta, tanto nuevos como envejecidos. El resto de los ensayos se ha destinado a la evaluación de la eficiencia fotocatalítica de fachadas de edificios, pavimentos de acera y otros sustratos.

Un ejemplo de la representación de los resultados obtenidos según la norma ISO se muestra en la Figura 4. En esta figura, se aprecian las diferentes etapas de la reacción y la variación de la cantidad de NO, NO_x eliminados así como el NO₂ formado con el tiempo. Tras la estabilización de la corriente de aire que contiene óxido nítrico en la alimentación en modo *by-pass* y el paso por el reactor, tiene lugar el proceso fotocatalítico en presencia de radiación UV-A. Estos datos, permiten calcular los μmoles de NO eliminados, el NO₂ formado y, por tanto, los micromoles de NO_x totales eliminados en la reacción (NO_x_e = NO_e - NO_{2f}).

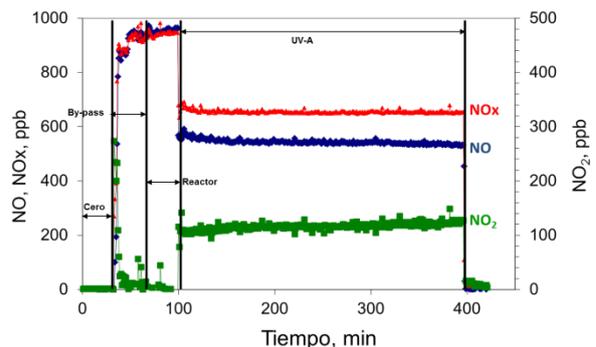


Figura 4. Ejemplo de gráfica típica tras ensayos de actividad. Variación de la cantidad de NO, NO₂ y NO_x con el tiempo.

En la Ilustración 1 se recogen los diferentes tipos de pavimentos de aceras, asfaltos y fachadas estudiados a lo largo del proyecto. Se pueden distinguir dos tipos de productos fotocatalíticos: aquellos que modifican el aspecto del sustrato por el color del pigmento y los que preservan su apariencia, generalmente basados en nanopartículas de óxido de titanio. Por tanto, la modificación del aspecto del sustrato es un parámetro a tener en cuenta a la hora de la implementación final del producto. Las diferentes fachadas de edificio ensayadas, fueron recubiertas con quince productos fotoactivos diferentes. Un 12,5% de los productos analizados no presentaron ninguna eficiencia, es decir no mostraron capacidad para eliminar el óxido nítrico en las condiciones especificadas en la norma. Casi dos tercios de esos materiales presentaron capacidad para reducir la

cantidad de NO_x , con valores inferiores a 5 μmoles y el resto mostraron valores entre 5-10 μmoles . Las propiedades fotocatalíticas de uno de los materiales destacaron frente al resto, alcanzando valores de eliminación de NO_x superiores a 15 μmoles (correspondiente a un valor de conversión del 40 %).

Del mismo modo, se evaluaron nueve tipos de pavimento de acera con cinco productos fotocatalíticos diferentes. En este caso, la rugosidad y porosidad de la superficie mostró un efecto claro en la cantidad de producto fotocatalítico depositado y por tanto en la velocidad de reacción. El material más eficiente, mostró valores de hasta 20 μmoles de NO_x eliminados y una conversión cercana al 55%.



Ilustración 1. Materiales de acera, asfalto y fachadas, seleccionados en el proyecto.

Los análisis realizados en asfaltos fotocatalíticos indicaron la importancia de la naturaleza del asfalto, así como el estado inicial del mismo en la adherencia y distribución del componente fotocatalíticamente activo. Se evaluó la eficiencia de tres tipos diferentes de pavimentos bituminosos tratados con cinco productos fotocatalíticos distintos. De los productos analizados, dos no mostraron prácticamente eficiencia fotocatalítica y otros dos presentaron resultados de 7 y 15 μmoles de NO_x eliminados respectivamente (conversiones de NO_x del 15% y 40%).

Estos datos revelan la importancia de evaluar la eficiencia fotocatalítica de los productos comerciales bajo las normas de estandarización, en condiciones controladas de laboratorio y antes de su implementación en ambientes reales.

Una vez analizada la actividad fotocatalítica inicial de los productos comerciales, es necesario evaluar la durabilidad de estas propiedades con el tiempo, tras exposición prolongada a condiciones de intemperie. Estos materiales deben soportar cambios bruscos de temperatura, humedad y radiación, característicos de los ciclos día-noche y la presencia de otros compuestos presentes en el aire (partículas, COV, O_3 , etc...).



Ilustración 2. Dispositivo experimental para la exposición de la muestras en condiciones de intemperie.

Para ello, se diseñó un dispositivo experimental basado en un panel situado en una estructura con orientación sur y ángulo de inclinación de 45° respecto a la horizontal, donde se colocaron un total de 66 probetas. Las muestras se retiraron tras periodos de

500 h de exposición para ser analizadas en el laboratorio. En el caso de las muestras más activas el periodo de exposición se ha prolongado por encima de las 11.500 horas.

En general, se observó una pérdida gradual de la actividad tras un periodo relativamente corto (500 h). Esta pérdida de eficiencia se ha atribuido a dos fenómenos: (1) pérdida de material fotoactivo y (2) fenómenos de desactivación del fotocatalizador por bloqueo de los centros activos, donde el proceso fotocatalítico tiene lugar.

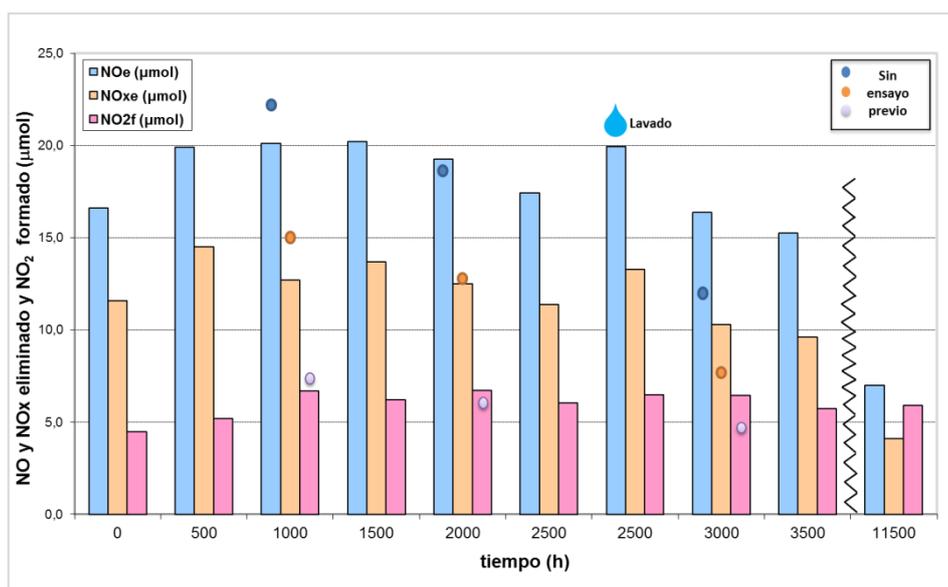


Figura 5. Variación de la cantidad de NO, NO_x eliminado y NO₂ formado con el tiempo de exposición a condiciones de intemperie.

La Figura 5 recoge los datos de la cantidad de NO y NO_x eliminado y de NO₂ formado en diversos ensayos a lo largo de 11.500 horas de exposición para una de las muestras estudiadas. Los resultados indican que la eficiencia se mantiene durante aproximadamente 2.000 h, disminuyendo de forma progresiva a partir de este valor. Tras 11.500 h la eficiencia se ve reducida notablemente, si bien se observan valores de NO eliminados superiores a 5 µmoles. Estos valores están por encima del valor de 0,5 µmoles establecido por la *Photocatalysis Industry Association of Japan (PIAJ)* [9], para obtener el estándar de certificación. El análisis de diferentes réplicas tras 1000, 2000 y 3000 h, indica que el decaimiento de la actividad está provocado por las condiciones de intemperie y no por los ensayos sucesivos a los que se ha sometido la muestra. A los efectos provocados por las condiciones de intemperie, hay que sumarles otros parámetros, como son la acumulación de partículas y suciedad, entre otros.

Los procesos de limpieza periódica de la superficie, mediante riego o baldeo con agua, pueden dar lugar al desanclaje del material fotoactivo y pérdida de la eficiencia. Los datos indican la necesidad de la renovación periódica de la película fotoactiva, que dependerá

del tipo de sustrato, la adherencia del material y los efectos de desgaste a los que estén sometidas (tráfico, uso peatonal, limpieza, etc...).

En el caso de los pavimentos bituminosos, la exposición al tráfico rodado es la causa principal de la disminución de la eficiencia fotocatalítica. Esta disminución se ha asociado a la eliminación parcial del componente activo en la superficie (como muestran los análisis realizados por microcopia SEM-EDX) y al depósito de suciedad y grasa.

El proceso de mineralización lleva asociado la formación de nitratos adsorbidos en los centros activos del fotocatalizador, que provocan la desactivación del fotocatalizador y la pérdida de la actividad fotocatalítica. Estos nitratos pueden ser eliminados mediante la reacción de hidrólisis con agua y la formación de ácido nítrico en disolución. Por este motivo, se llevaron a cabo ensayos de regeneración, económicamente viables y de bajo impacto ambiental (similar al producido por el agua de lluvia), con el fin de recuperar la actividad fotocatalítica original. Los resultados obtenidos muestran una ligera mejora de la actividad fotocatalítica tras el proceso de lavado con agua.

Actualmente, el proyecto se encuentra en fase de implementación de los productos seleccionados en ambiente real. Para ello, se ha recubierto un tramo de pavimento bituminoso situado en el Paseo de la Chopera (Alcobendas) con el producto fotoactivo. Una vez depositado el material y transcurrido el tiempo de secado necesario para la correcta fijación del producto, se abrió al tráfico de vehículos. A continuación se fueron extrayendo testigos durante diferentes periodos de tiempo, para el análisis de las propiedades fotocatalíticas, como se aprecia en la Ilustración 3 (izquierda).



Ilustración 3. Fotografías de implementación de los productos fotocatalíticos seleccionados en asfalto (izquierda) y en aceras Street Canyon (derecha) en el municipio de Alcobendas-Madrid.

Por otro lado, se ha construido un *Street Canyon*, para evaluar el efecto de un pavimento de acera fotocatalítico en la eliminación de los NO_x presentes en el ambiente, así como la

dispersión de contaminantes (Ilustración 3 derecha). El estudio comparativo de la cantidad de NO_x presente en las dos calles adyacentes (con y sin producto fotocatalítico), permitirá determinar el efecto provocado por el material fotoactivo en la reducción de NO_x en condiciones reales. Así mismo la extracción de testigos a distintos periodos de tiempo desde su implementación permitirá evaluar la durabilidad del material a largo plazo.

5. Conclusiones

El proyecto LifeMinox-Street, financiado por la Unión Europea, ha permitido seleccionar de entre veintiséis productos fotocatalíticos comerciales, destinados a sustratos asfálticos, pavimentos de acera y fachadas de edificios, los más eficientes en la mineralización de óxido nítrico, de acuerdo a sus propiedades fotocatalíticas (ISO 22197-1) y físico-químicas.

La eficiencia fotocatalítica de los productos comerciales analizados es muy heterogénea. Esto engloba desde materiales que no muestran actividad fotocatalítica alguna en la eliminación de óxido nítrico, hasta otros productos capaces de convertir hasta valores en torno al 50 % de NO_x . Por tanto, es necesario un análisis preliminar fiable de las indicaciones referidas por los fabricantes.

La naturaleza del sustrato es un parámetro fundamental que determinará la cantidad de producto fotoactivo incorporado, la adherencia y por tanto la eficiencia fotocatalítica. El tipo de mezcla del asfalto, la porosidad y el estado inicial, son parámetros que establecerán la eficiencia fotocatalítica de los pavimentos bituminosos. Las propiedades texturales, hidrofilia y rugosidad del sustrato, son otros de los factores a tener en cuenta en las propiedades finales de materiales destinados a la construcción.

En el caso de los pavimentos bituminosos, se observó un decaimiento de la actividad con el tiempo de exposición del material al tránsito de vehículos. Esto se ha asociado fundamentalmente a la pérdida de material fotoactivo, junto con la deposición de aceites y partículas en la superficie del fotocatalizador. Por otra parte, los estudios de envejecimiento de los materiales por la exposición a condiciones de intemperie revelaron un decaimiento de la actividad con el tiempo. Por tanto, el análisis de las propiedades fotocatalíticas a lo largo del tiempo de vida del fotocatalizador, es de vital importancia para determinar la durabilidad de los materiales.

Finalmente se puede concluir que la mayor parte de los materiales analizados cumplen el certificado de estandarización de la *Photocatalysis Industry Association of Japan* (PIAJ) con una cantidad de NO_x eliminado superior $0.5 \mu\text{moles}$, incluso tras ser sometidos a procesos de desgaste.

6. Bibliografía

1. Ballari, M. M.; Brouwers, H. J. H. (2013) *Full scale demonstration of air-purifying pavement*, Journal of Hazardous Materials, 254, 406-414.
2. OMS (2005) *Guía de calidad del aire ambiente (exterior) y salud* (actualización de Septiembre 2016).
3. Domenech, X.; Jardim, W.F.; Litter, M.I. in: Blesa, M.A.; Sánchez, B. (Eds.) (2004) *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, CIEMAT, Madrid.
4. Dalton, J. S.; Janes, P. A.; Jones, N. G.; Nicholson, J. A.; Hallam, K. R.; Allen, G.C. (2002) *Photocatalytic oxidation of NOx gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach*, Environmental Pollution, 120 (2), 415-422.
5. Suarez, S.; Portela, R.; Hernández-Alonso, M. D.; Sánchez, B. (2014) *Development of a versatile experimental setup for evaluation of the photocatalytic properties of construction materials under realistic conditions*, Environmental Science and Pollution Research, 21.
6. Sánchez, B.; Suárez, S.; Hernández-Alonso, M.D.; Portela, R. (2013), *Experimental device for evaluation of photocatalytic efficiency*, ES1087480 U, España.
7. <http://www.lifeminoxstreet.com/life>
8. International Standard Organization (ISO) (2007), *ISO 22197-1: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials*, Ginebra.
9. <http://www.piaj.gr.jp/roller/>