



**Monitoring and modelling  
NO<sub>x</sub> removal efficiency  
of photocatalytic materials:  
a strategy for  
urban air quality management**

**Informe Científico  
del proyecto LIFE MINO<sub>x</sub>-STREET**

**Co-financiado por el instrumento financiero LIFE de la Unión Europea**



# Índice

Información del proyecto	Página 3
Contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno	Página 4
Purificación del aire mediante fotocatalisis:	
eliminación de óxidos de nitrógeno	Página 5
¿Para qué LIFE MINO <sub>x</sub> -STREET?	Página 6
Objetivos	Página 8
Resultados	Página 9
Principales conclusiones	Página 18
Más información sobre LIFE MINO <sub>x</sub> -STREET	Página 19



## Información del proyecto

---

### Administración:

Referencia de la Comisión: LIFE12 ENV/ES/000280

Presupuesto total: 1 982 619 €

Contribución UE: 916 913 €

Año de financiación: 2013

Duración: 1-julio-2013 a 1-julio-2018





## Contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno

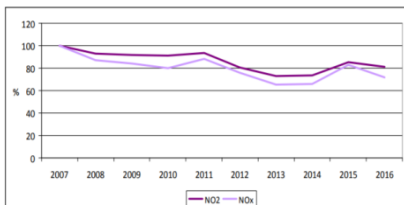
La contaminación atmosférica relacionada con el tráfico rodado continúa siendo uno de los problemas más acuciantes en algunas ciudades europeas. La exposición de la población en áreas densamente pobladas es elevada, lo que hace que la mejora de la calidad del aire sea una tarea urgente. La Unión Europea fija, en la Directiva 2008/30/CE, valores límite para ciertos contaminantes con el propósito de proteger la salud pública. Por ejemplo, los valores límites para el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) son 40 µg/m<sup>3</sup> (media anual) y 200 µg/m<sup>3</sup> (promedio horario que no debe ser excedido más de 18 veces en un año). A pesar del aumento de los requisitos de control y la instalación de sistemas de reducción de emisiones, dichos objetivos se incumplen frecuentemente para este contaminante. En el caso de España, superar esta situación constituye un objetivo prioritario en grandes áreas metropolitanas.

La Comunidad de Madrid (CM) es una de las diecisiete comunidades autónomas (regiones) de España situada, por tanto, en el área mediterránea sur. Se encuentra localizada en el centro de la Península Ibérica. Los patrones de transporte de las masas de aire dependen fuertemente de las características geográficas y climáticas, moduladas por las condiciones meteorológicas sinópticas. La región de Madrid se encuentra frecuentemente bajo la influencia de altas presiones que provocan una ventilación pobre y favorecen episodios significativos de contaminación atmosférica, especialmente en invierno y, en general, unos niveles moderados de concentración media de NO<sub>2</sub> y partículas.

El tráfico rodado es la principal fuente de emisiones antropogénicas de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) (70%) en la CM. Tanto la aglomeración de Madrid como otras aglomeraciones de la región (Corredor del Henares o Urbana Sur) exceden los límites horario y anual para el NO<sub>2</sub> (fundamentalmente de octubre a febrero). Por otra parte, el fenómeno de transporte de masas de aire contaminadas procedentes del área de Madrid, que se añaden a las emisiones locales de ciertos municipios, complican la problemática de mejora de la calidad del aire en algunas localidades (por ejemplo, el municipio de Alcobendas, socio de este proyecto, situado en la aglomeración Norte).

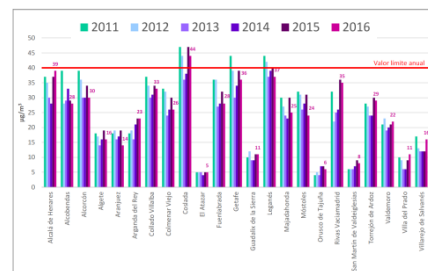
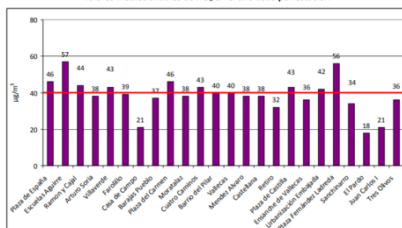
Aun cuando, desde 2012, se ha hecho evidente un ligero descenso de las medias anuales de contaminación por NO<sub>x</sub> en Madrid, las concentraciones de NO<sub>2</sub> siguen constituyendo un problema a solucionar. Esta tendencia se observa también en otras ciudades españolas y europeas. La razón es doble e ilustra el complejo comportamiento de la atmósfera. Por un lado, la relación de emisiones de NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> procedentes del tráfico rodado ha aumentado (debido, sobre todo, a la implantación de ciertos tipos de filtros de partículas diésel en autobuses y a la elevada penetración de coches de pasajeros diésel en el mercado). Por otro, el NO<sub>2</sub> secundario, formado a partir del óxido nítrico (NO) emitido directamente y, parcialmente, ozono (O<sub>3</sub>) o radicales peróxido (RO<sub>2</sub>), no decrece sustancialmente debido a la dependencia fuertemente no lineal de los niveles de NO<sub>x</sub> con las ya mencionadas reacciones y la fotólisis del NO<sub>2</sub> (equilibrio Leighton).

Evolución NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> de los últimos 10 años en las estaciones que permanecen en la red de vigilancia



Fuente: Ayuntamiento de Madrid (Memoria Anual Calidad del Aire 2016)

Valores medios anuales de NO<sub>2</sub> en el año 2016 por estación



Fuente: Comunidad de Madrid (Informe anual sobre la calidad del aire en la Comunidad de Madrid. Año 2016)

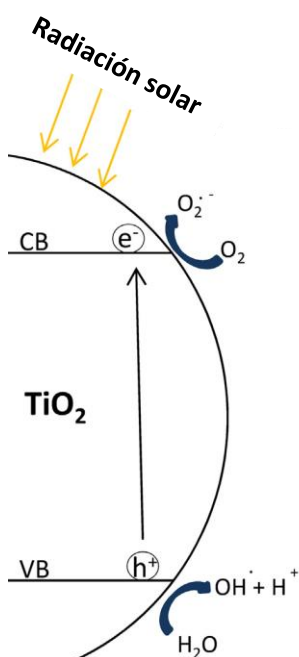
## Purificación del aire mediante fotocatalisis: eliminación de óxidos de nitrógeno



Con objeto de reducir la contribución de los NO<sub>x</sub> a la contaminación atmosférica en áreas urbanas, se vienen implementando y evaluando distintas estrategias de mitigación. Una de las opciones de control medioambiental emergentes con potencial éxito en la eliminación de contaminantes atmosféricos –en particular, del NO<sub>2</sub>– es el uso de materiales de construcción que incorporan compuestos fotocatalíticos como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que, activados por la luz solar, permiten eliminar del aire compuestos como los NO<sub>x</sub> a través de fotocatalisis por vía heterogénea. Esta tecnología ha tenido un desarrollo notable y ha dado lugar a la comercialización de distintos materiales de construcción que han encontrado en los entornos urbanos europeos un campo de aplicación potencial enorme con un propósito tanto auto-limpiador como descontaminante. En los productos fotocatalíticos comerciales, el TiO<sub>2</sub> se encuentra formando parte de pinturas o recubrimientos o bien como elemento constituyente del propio material de construcción.

Las últimas tendencias se orientan a la mejora del rendimiento a través de un mayor control de la reacción mediante nuevos aditivos, así como a la introducción de distintas mezclas de fotocatalizadores. Asimismo, se está investigando la posibilidad de ampliar el rango de utilización de luz ultravioleta al visible. Por otra parte, se continúa investigando la cinética característica de los distintos procesos químicos que tienen lugar, enormemente dependientes del sustrato al que se incorpora el TiO<sub>2</sub> y los aditivos que se emplean. Todo ello dibuja un campo de experimentación y aplicabilidad enorme, referido tanto a aplicaciones en ambientes externos (ambiente urbano, fundamentalmente) como internos. Sin embargo, su aplicación a escala real sigue llena de incógnitas que hacen que estos materiales no acaben de tener la implantación esperada en las aglomeraciones con problemas de contaminación atmosférica.

### Reacciones en los sitios activos (TiO<sub>2</sub>)



La radiación solar ultravioleta ( $\lambda < 388 \text{ nm}$ ) promueve la generación de pares electrón-hueco entre la banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB) en el TiO<sub>2</sub>.



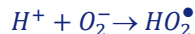
El  $h^+$  acepta el electrón del  $\text{OH}^-$  disociado del agua adsorbida para formar el radical hidroxilo.



El  $e^-$  es atrapado por el oxígeno molecular para formar el anión superóxido.



El anión superóxido reacciona con el  $\text{H}^+$  disociado del agua para producir radicales hidroxilo  $\text{HO}_2^\bullet$ .



El NO difunde hacia la superficie del TiO<sub>2</sub> y es oxidado a NO<sub>2</sub> por los radicales hidroxilo  $\text{HO}_2^\bullet$ .



El NO<sub>2</sub> reacciona con los radicales hidroxilo para formar ácido nítrico.



El NO, adicionalmente, puede reaccionar con los radicales hidroxilo.



Finalmente, se produce la desorción y eliminación del HNO<sub>3</sub> mediante lavado.

## ¿Para qué LIFE MINO<sub>x</sub>-STREET?

El TiO<sub>2</sub> es un fotocatalizador excelente para la descomposición de los NO<sub>x</sub> bajo irradiación ultravioleta en condiciones controladas, como evidencian los resultados obtenidos en los ensayos bajo normas europeas en laboratorio (ISO 22197-1:2007, UNI 11247:2010, XP B44-011:2009). Estas normas resultan muy útiles para contrastar el comportamiento y rendimiento de los materiales fotocatalíticos comerciales de una manera fiable antes de utilizarlos en ambiente real (calzadas, aceras y fachadas), siendo este estudio comparativo imprescindible para seleccionar los materiales más adecuados para dicho fin.



Por otra parte, las propiedades mecánicas y de durabilidad, tanto de los sustratos sobre los que se aplican revestimientos fotocatalíticos basados en TiO<sub>2</sub> como de los materiales de construcción que lo incorporan, podrían verse afectadas, alterando su funcionalidad e imposibilitando su utilización en las vías públicas, por lo que, una vez ensayada su actividad fotocatalítica, es necesario también asegurarse de que mantienen sus características.

Además, la forma de aplicación de los productos fotocatalíticos así como el sustrato sobre el que se aplica influyen en la reducción neta de NO<sub>x</sub> siendo imprescindible investigar este aspecto bajo norma antes de proceder a una selección definitiva de los materiales a implementar. En el caso de pavimentos bituminosos sobre los que se aplican materiales fotocatalíticos, la evaluación bajo norma del decaimiento de la actividad fotocatalítica, debido al uso, es conveniente antes de su implementación a gran escala, para lo cual las pruebas de desgaste acelerado en pista de ensayo resultan de gran ayuda.

Así mismo, es conveniente profundizar en el estudio del envejecimiento que sufren los materiales fotocatalíticos expuestos a intemperie así como de la influencia que tienen variables determinantes de la actividad fotocatalítica (irradiación UV-A, humedad relativa, concentraciones de NO<sub>x</sub> y caudal) en el rendimiento de purificación del aire, en condiciones controladas similares a las ambientales, para guiar la implementación de los materiales fotocatalíticos a escala real.

Aún cuando se disponga de evidencias sobre la eficiencia descontaminante de NO<sub>x</sub> de distintos productos fotocatalíticos, la incertidumbre asociada al potencial de reducción neto en escenarios urbanos reales es muy elevada. Además de los ya señalados, otros diversos factores influyen en el eventual efecto macroscópico observable: flujo de depósito y adsorción de los contaminantes dependientes de la concentración ambiente de los mismos, gran variabilidad de las condiciones meteorológicas (luz solar, viento, humedad, temperatura), características del viario de aplicación y de la zona del mismo en el que se coloca (acera, calzada, fachada) –geometría, relación entre el ancho de la vía y la altura de los edificios, distancia al foco emisor, orientación–, adhesión del material fotocatalítico al sustrato, inhibición de la fotoactividad por presencia de distintas sustancias que ensucian la superficie, reactivación del material fotocatalítico en caso de desactivación y condiciones de mantenimiento o necesidades de lavado de los pavimentos –agua de lluvia o baldeo–. Por ello, resulta obligado plantear experiencias piloto a escala real.

Como primer paso, una vez seleccionados los materiales más prometedores para su implementación en áreas urbanas, es recomendable abordar su caracterización en condiciones ambientales semi-controladas, evitando la influencia directa de focos emisores de NO<sub>x</sub>, con objeto de estimar la velocidad de depósito de los NO<sub>x</sub>, siendo este parámetro fundamental para su incorporación a modelos computacionales a microescala que permitan simular la dispersión de contaminantes y el efecto sumidero de NO<sub>x</sub> inducido por la presencia de superficies fotoactivas.



## ¿Para qué LIFE MINOX-STREET?

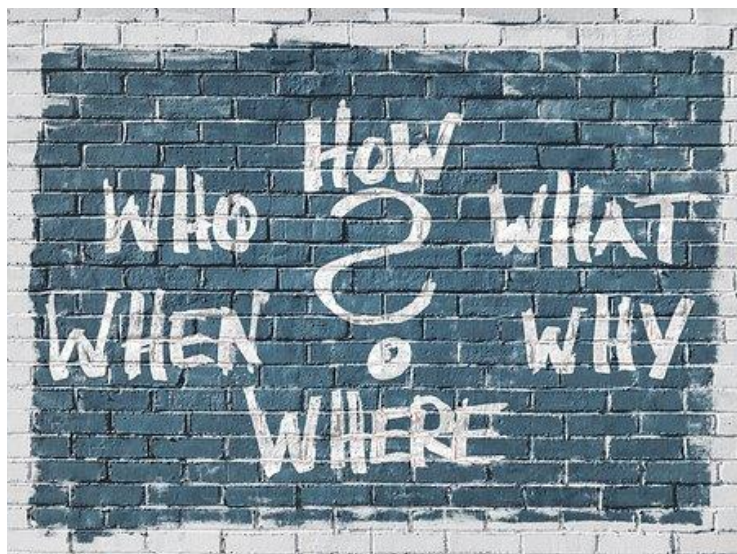
A continuación, resulta indispensable evaluar la efectividad real que se espera de la implementación de este tipo de productos en escenarios urbanos teniendo en cuenta las posibles áreas de utilización y eligiendo aquéllas más adecuadas a la hora de plantear una intervención a gran escala. Es necesario emplear metodologías experimentales alternativas a las ya empleadas en otras experiencias llevadas a cabo que permitan estudiar en profundidad la evolución dinámica y química de las masas de aire en contacto con las superficies fotocatalíticas y, por tanto, establecer una relación causa-efecto entre la presencia del material fotocatalítico y el presumible efecto de estas superficies en las concentraciones de NO<sub>x</sub> ambientales observadas.



Un estudio global de la aplicabilidad y efectividad de estos materiales para la reducción de NO<sub>x</sub> en emplazamientos urbanos concretos sólo se puede abordar partiendo de un conocimiento riguroso de los materiales comerciales disponibles y a través de la sinergia entre la experimentación en aire ambiente y la modelización matemática, que permite simular los fenómenos y procesos previamente caracterizados, permitiendo estimar el impacto de distintas opciones de aplicación de estos materiales en la contaminación atmosférica de dichos entornos. Para ello, es necesario el desarrollo y validación de modelos numéricos a microescala que incorporen el cálculo de la dispersión de contaminantes atmosféricos reactivos y las interacciones entre éstos y las superficies urbanas tratadas con materiales fotocatalíticos, esto es, en definitiva, su velocidad de depósito.

Adicionalmente, es necesario despejar las dudas existentes sobre los posibles efectos colaterales adversos derivados de la utilización de estos materiales tales como la presencia de titanio y otros subproductos, como nitratos, en los lixiviados que resultan del lavado de este tipo de superficies, o la presencia de titanio en las partículas resuspendidas inhalables y en la materia particulada depositada procedente del TiO<sub>2</sub> presente en los productos fotocatalíticos.

También es esencial, si la evaluación fuera positiva, cuantificar la relación coste/beneficio del uso de los materiales fotocatalíticos como estrategia descontaminante a través de un análisis comparativo con otras opciones que actualmente se vienen planteando en los planes de calidad del aire urbanos para analizar su complementariedad y ayudar a los gestores de calidad del aire a proteger a la población, sobre todo en áreas especialmente sensibles.



## Objetivos

---



- Proporcionar evidencias, a través de ensayos y pruebas rigurosas, acerca de las propiedades físico-químicas y de eficiencia descontaminante de NO<sub>x</sub> de varios materiales fotocatalíticos comerciales, tanto en condiciones controladas como en ambiente real.
- Parametrizar el efecto sumidero de los niveles de NO<sub>x</sub> sobre superficies fotocatalíticas en condiciones ambientales.
- Demostrar a escala real las capacidades descontaminantes de estos materiales implementados en diferentes escenarios urbanos.
- Desarrollar y poner a punto un modelo a microescala para simular el efecto sumidero de NO<sub>x</sub> y la dispersión de contaminantes en áreas urbanas.
- Analizar la eficiencia individual y combinada de varios materiales fotocatalíticos aplicados en distintas superficies urbanas a escala de distrito.
- Determinar la pérdida de actividad fotocatalítica de estos materiales en condiciones reales y recomendar una metodología de regeneración.
- Identificar y cuantificar los posibles compuestos secundarios (subproductos) generados que puedan tener efectos nocivos sobre la salud pública.
- Desarrollar metodologías, experimentales y numéricas, que se puedan trasladar a otras ciudades europeas.
- Generar un beneficio significativo en ámbitos clave: gestores medioambientales, industria, I+D+i y ciudadanía.
- Preparar el terreno para el desarrollo de tecnologías innovadoras y productos fotocatalíticos más eficientes.



## Resultados



### Estudio de mercado y elección de materiales fotocatalíticos comerciales para su ensayo

La recopilación de documentación científica relacionada y el inestimable apoyo de los responsables técnicos y de I+D+i de las distintas empresas comercializadoras y asociaciones de distintos productos, han permitido adquirir una visión global del panorama actual en lo que a productos fotocatalíticos ofertados y sus características se refiere. Se trata de un mercado que está continuamente avanzando en el desarrollo de nuevos materiales y en la mejora y eficiencia de los existentes.

Así, el análisis se ha hecho sobre materiales fotocatalíticos desarrollados específicamente para su empleo en la pavimentación de calzada (pavimentos bituminosos), aceras (pavimentos de hormigón) y en paramentos verticales (fachadas) de ladrillo, hormigón y morteros, habituales en el entramado urbano, centrándose en aquéllos cuya puesta en obra sea sencilla, aplicables en el mayor espacio urbano posible y cuyo rendimiento potencial fuera elevado según el fabricante.

En total, se estudiaron veinticuatro productos fotocatalíticos diferentes (cinco para calzada, nueve para aceras y diez para fachadas) comercializados por once fabricantes distintos para su ensayo tanto de sus propiedades mecánicas y de durabilidad como de su actividad fotocatalítica.

### Estudios mecánicos y de durabilidad en hormigones para selección de materiales fotocatalíticos

Se realizaron ensayos de laboratorio bajo norma sobre catorce pavimentos de hormigón fotocatalíticos (adoquines y baldosas): inspección visual, forma y dimensiones, absorción de agua, resistencia al desgaste, resistencia a la rotura en adoquines, resistencia a flexión y carga de rotura en baldosas, resistencia al deslizamiento, resistencia al hielo-deshielo con sales descongelantes y absorción de agua por capilaridad.

Todos los materiales ensayados cumplen los requisitos mínimos exigidos en estas normas relativos a las tolerancias dimensionales, resistencia al desgaste, resistencia a la rotura, resistencia a flexión y resistencia al deslizamiento.

Respecto de la absorción de agua, todos los materiales, excepto uno, resultaron resistentes a la helada. Con relación a la resistencia al hielo-deshielo con sales descongelantes, únicamente ocho tipos de pavimento presentaron un adecuado comportamiento frente a los ciclos de hielo-deshielo.

Algunas propiedades como la resistencia al hielo-deshielo con sales descongelantes y climática mejoran al aplicar el producto fotocatalítico "in-situ". Por el contrario, otras como la resistencia al deslizamiento se ve afectada negativamente, aun cumpliendo la normativa.

Finalmente, resultaron preseleccionados siete pavimentos de los catorce ensayados.

## Resultados



### Estudios mecánicos y de durabilidad en mezclas bituminosas para selección de materiales fotocatalíticos

Se estudiaron tres productos comerciales que fueron aplicados en la Pista de Ensayo del CEDEX sobre una mezcla bituminosa discontinua tipo BBTM11B, ya rodada, con el fin de conocer su influencia en diferentes propiedades del sustrato.

Además, se realizó un ensayo de desgaste en la Pista de Ensayo. Los productos se aplicaron sobre el firme ya rodado, creando distintas secciones que se sometieron al paso de cargas de tráfico pesado, con un total de 40.000 cargas de 6,5 t durante un mes. Se extrajeron muestras para evaluar la actividad fotocatalítica de los diferentes aditivos empleados en el pavimento, antes y después del ensayo.

La caracterización de las propiedades mecánicas de la mezcla bituminosa, con y sin aditivo fotocatalítico, se realizó mediante ensayos de laboratorio. Las características superficiales del firme se midieron mediante ensayos de auscultación funcional. Las diferentes características y propiedades se estudiaron comparando los resultados con los de la sección sin aditivos, utilizada como patrón, tanto al inicio como al final del ensayo de desgaste.

Se observó que algunas características superficiales del firme, como la resistencia al deslizamiento y la textura, se vieron afectadas negativamente. Además, estos materiales fotocatalíticos pueden causar una alteración de las propiedades mecánicas de las mezclas, por ejemplo, una disminución en el contenido de huecos.

### Ensayos de actividad fotocatalítica y envejecimiento sobre mezclas bituminosas, hormigones y pinturas para selección de materiales fotocatalíticos

Se analizaron las propiedades fotocatalíticas para la eliminación de NO<sub>x</sub> según norma ISO 22197-1:2007 de los productos comerciales identificados en el estudio de mercado para ser aplicados sobre mezclas bituminosas, pavimentos de acera y fachadas (un total de 418 ensayos). Los materiales estudiados se agruparon según su eficiencia fotocatalítica:

Clasificación	NO <sub>x</sub> e (μmol)	XNO <sub>x</sub> (%)
A	> 10	> 25
B	5 < B < 10	12.5 < B < 25
C	0.5 < C < 5	1.25 < C < 12.5

Alrededor del 18% de los materiales ensayados fueron clasificados como tipo A, el 30% como B y el 44% como C. El 8% restante no presentó actividad fotocatalítica para la eliminación de NO<sub>x</sub> (< 0.5 μmol).

Con relación a los pavimentos bituminosos, se caracterizó la actividad fotocatalítica de las catas extraídas de la Pista de Ensayo al inicio y al final del ensayo de desgaste, presentando una disminución de hasta un 75% de su capacidad descontaminante de NO<sub>x</sub> inicial máxima (18%). Ello obligó a incorporar dos nuevos productos al estudio que presentaron eficiencias iniciales superiores (37% y 22%).

Con respecto a los diecinueve productos fotocatalíticos para pavimento de acera y fachada, la eficiencia de conversión de NO<sub>x</sub> máxima obtenida fue del 56%, aunque con gran variabilidad de comportamiento.

## Resultados



### Ensayos de actividad fotocatalítica y envejecimiento sobre mezclas bituminosas, hormigones y pinturas para selección de materiales fotocatalíticos

Adicionalmente, se desarrollaron a cabo ensayos de envejecimiento en intemperie, sometiendo los materiales a condiciones ambientales reales (variaciones de temperatura, humedad relativa, irradiancia, etc). Para ello, se implementó una plataforma experimental de exposición prolongada del conjunto de probetas.

Los materiales mostraron un comportamiento dispar, desde los que se desactivaron fácilmente con el tiempo, hasta los que conservaron su actividad fotocatalítica tras dieciocho meses de exposición a la intemperie.

La naturaleza del sustrato, la porosidad, las propiedades texturales y la hidrofilia, son factores a tener en cuenta en las propiedades finales del material. También se constató la notable influencia del procedimiento de aplicación de cada producto sobre la eficiencia fotocatalítica finalmente obtenida. Así mismo, la composición y la presencia de aditivos juegan un papel importante en la actividad fotocatalítica. El estado del sustrato en el momento de la aplicación del producto también condiciona la estabilidad del recubrimiento y la durabilidad del material.

Los criterios de selección fueron: actividad, durabilidad, coste y disponibilidad. Los materiales seleccionados finalmente se implementaron en tres escenarios urbanos de Alcobendas (acera, calzada y fachada).

### Ensayo acelerado de firmes a escala real

Se estudió el comportamiento mecánico y durabilidad de los productos fotocatalíticos que mejor comportamiento presentaron, siendo aplicados sobre diferentes sustratos de pavimento bituminoso (mezclas cerrada tipo AC16S y discontinua tipo BBTM11B).

Se realizó un ensayo de desgaste por rodadura en la Pista de Ensayo del CEDEX, con una duración de dos meses, y se controlaron variables de carga y ambientales que influyen en el comportamiento de los firmes. Se aplicaron un total de 80.000 cargas de 6,5 t en cada una de las secciones.

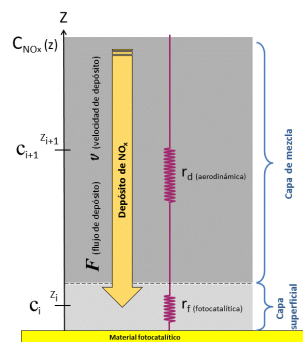
El comportamiento mecánico se estudió mediante ensayos de laboratorio sobre testigos extraídos del firme y ensayos de auscultación estructural periódicos. Además, se monitorizaron las deformaciones horizontales producidas en el fondo de la capa de mezcla bituminosa bajo el paso de una carga para evaluar el comportamiento estructural de los firmes.

Las características superficiales se estudiaron mediante auscultaciones funcionales periódicas. Además, se ensayó la estabilidad de los productos fotocatalíticos frente al desgaste por rodadura y riego.

La aplicación de estos materiales afectó negativamente a algunas de las propiedades mecánicas del sustrato (resistencia al deslizamiento y macrotextura). Se detectó una baja durabilidad de los productos, siendo mayor el desprendimiento superficial en el caso del sustrato de tipo cerrado. El recubrimiento fotocatalítico afectó positivamente a la temperatura del firme, disminuyéndola.



## Resultados



### Parámetros determinantes de la actividad fotocatalítica

Se analizó la actividad fotocatalítica de los testigos procedentes de la Pista de Ensayo, según norma ISO 22197-1:2007, para la selección final del producto a ser implementado en calzada. Se determinó que el tipo de porosidad del asfalto así como el estado del firme son parámetros importantes que condicionan las propiedades fotocatalíticas del material una vez aplicado y su durabilidad con el uso.

Por otro lado, las condiciones de ensayo establecidas en la norma ISO fueron modificadas observándose que el rendimiento de eliminación de NO<sub>x</sub> presenta una dependencia inversamente proporcional al caudal de gas, se reduce drásticamente cuando la irradiancia UVA es inferior a 10 Wm<sup>-2</sup> y disminuye a medida que aumenta la humedad relativa, observándose un fuerte decaimiento para valores de humedad superiores al 30-50% dependiendo del tipo de material.

Aunque la exposición a condiciones de intemperie se traduce en una sensible pérdida de rendimiento fotocatalítico, se pudo documentar que éste se mantuvo en torno al 10% tras largos periodos de exposición en los escenarios reales.

Finalmente, se analizó la desactivación de los centros activos de TiO<sub>2</sub> provocada por la adsorción de nitratos y por el ensuciamiento de la superficie, así como las posibles estrategias de regeneración. La eliminación de los nitratos se puede conseguir con un simple lavado con agua y la de la materia orgánica (grasa, partículas, etc.), especialmente en los asfaltos, utilizando los productos habituales para la limpieza del viario público.

### Velocidad de depósito de NO<sub>x</sub> sobre superficies fotocatalíticas en ambiente real

Para evaluar el efecto potencial de la aplicación de materiales fotocatalíticos sobre las concentraciones de NO<sub>x</sub> en aire antes de su implementación en áreas urbanas, se puso a punto un modelo numérico a microescala que computa los flujos de depósito de NO<sub>x</sub> utilizando velocidades globales de depósito, calculadas considerando las limitaciones de difusión y transporte convectivo y las velocidades de depósito superficiales estimadas experimentalmente.

Para ello, se emplazó en CIEMAT un sistema experimental de medida de depósito de NO<sub>x</sub> ubicado en el centro geométrico de una superficie fotocatalítica cuasi-circular de 700 m<sup>2</sup> ("isla fotocatalítica").

Se utilizó una torre instrumentada con sensores meteorológicos y sondas para el muestreo continuo de aire ambiente para determinar: el gradiente vertical de temperatura, la humedad ambiente, la irradiancia solar global en superficie, la velocidad y dirección del viento y las concentraciones de NO<sub>x</sub> a tres alturas distintas.

Se desarrolló una parametrización basada en un modelo de resistencias para calcular las velocidades de depósito de NO<sub>x</sub>. A partir de la "Teoría de la Semejanza" de Monin-Obukhov, el método numérico utiliza las variables medidas y deriva valores de velocidad de fricción y flotabilidad de flujos turbulentos. Con ellos se obtiene la resistencia aerodinámica a las tres alturas a las que se midieron las concentraciones de gases y se calcula, a partir de ella, una resistencia superficial, inversa de la velocidad de depósito superficial a estimar.

## Resultados



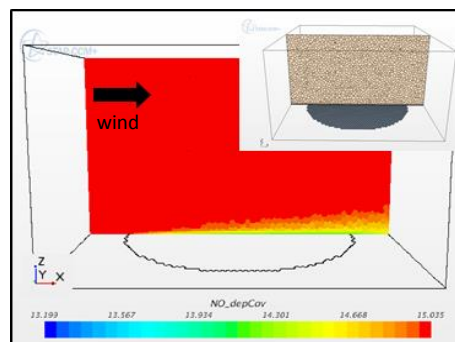
### Caracterización del efecto descontaminante de $\text{NO}_x$ de los materiales fotocatalíticos en ambiente real

Durante el periodo de medidas (septiembre de 2014 a febrero de 2015) realizadas sobre la “isla fotocatalítica”, tan sólo en tres intervalos se produjeron condiciones de estancamiento anticiclónico, las idóneas para observar el efecto sumidero (depósito) de  $\text{NO}_x$  sobre materiales fotocatalíticos. A lo largo de esas situaciones únicamente en cuatro días con condiciones muy específicas (velocidades del viento  $<1.5 \text{ ms}^{-1}$ , irradiancia solar  $>400 \text{ Wm}^{-2}$  y humedad relativa  $<63\%$ ) se pudo caracterizar el fenómeno.

La velocidad de depósito se estimó suponiendo que: el emplazamiento experimental es suficientemente horizontal y homogéneo para que se pueda aplicar la Teoría de Semejanza de Monin-Obukhov; las reacciones químicas atmosféricas entre los puntos de medición y la superficie pueden despreciarse.

Así, el flujo de  $\text{NO}_x$  depositado en la superficie es igual al flujo descendente de  $\text{NO}_x$  a cualquier altura en la capa superficial, siendo la velocidad de depósito fotocatalítica dependiente de los gradientes verticales de concentración de  $\text{NO}_x$  y de temperatura del aire, la velocidad del viento y la longitud de rugosidad superficial.

Los valores de las velocidades de depósito de NO así calculadas ( $1 - 4 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ ) fueron similares a las estimadas a partir de los ensayos ISO ( $4 - 6 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ ). Por otro lado, las calculadas para el  $\text{NO}_2$  fueron un orden de magnitud menor que las del NO.



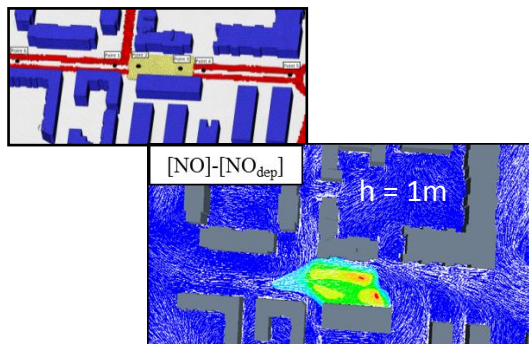
### Implementación de química reactiva y velocidad de depósito de $\text{NO}_x$ en un modelo de CFD

En un modelo de mecánica de fluidos computacional (CFD, Computational Fluid Dynamics) se introdujeron las reacciones químicas más relevantes que tienen lugar en la atmósfera urbana y el efecto de depósito del óxido nítrico (NO) inducido por los materiales fotocatalíticos.

Para ello, se implementaron en el modelo CFD distintos mecanismos químicos. El más sencillo, que consiste en la interacción de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) con el ozono ( $\text{O}_3$ ), y un mecanismo químico más completo, que también incluye las principales reacciones de los precursores del  $\text{O}_3$  y los compuestos orgánicos volátiles (COV). En cuanto al efecto sumidero del NO debido a los materiales fotocatalíticos, se parametriza en el modelo CFD mediante un flujo superficial en la cubierta fotocatalítica, dependiente de la velocidad de depósito y la concentración de NO ( $F_{\text{dep}} = -V_d \cdot [\text{NO}]$ ).

Para comprobar que ambos procesos se han implementado correctamente en el modelo, se llevaron a cabo múltiples simulaciones y se validaron los resultados de concentración de  $\text{NO}_x$  con medidas realizadas en la “isla fotocatalítica” dispuesta en CIEMAT. Los resultados simulados mostraron un buen ajuste a los datos experimentales. La reducción de la concentración de NO en aire resultante de la simulación, debida al material fotocatalítico, es sólo apreciable muy cerca de la superficie fotoactiva.

## Resultados



### Caracterización del efecto descontaminante de NO<sub>x</sub> de los materiales fotocatalíticos en escenarios urbanos: calzada

El material fotocatalítico (eficiencia fotocatalítica para NO del 47% bajo ensayo ISO 22197-1:2007) se aplicó sobre un tramo central del Paseo de la Chopera (Alcobendas), en un área de aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>, de forma que a lo largo de la calle elegida había tres zonas consecutivas: calzada convencional-calzada fotocatalítica-calzada convencional.

Desde septiembre a noviembre de 2015, se midió de manera continua la concentración de NO<sub>x</sub> ambiental en seis puntos situados a lo largo del eje de la calle (un punto en cada extremo y los otros cuatro en las zonas centrales, dos dentro de la zona fotocatalítica y dos fuera de ella), a 40 cm de altura sobre la superficie de la mediana. Adicionalmente, se implementó un séptimo punto de medida (meteorología, NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub>) sobre la azotea del edificio de la Policía Municipal, a unos 380 m de la zona de interés y a 15 m de altura.

Los valores de las concentraciones de NO obtenidas para los periodos nocturnos/diurnos, antes y después de la implementación del recubrimiento fotocatalítico, son muy similares y no mostraron la existencia de ningún efecto sumidero de NO debido a la presencia del material fotocatalítico sobre la calzada.

La pequeña magnitud de las velocidades de depósito asociadas es la razón fundamental que explica este resultado, aunque la ausencia de concentraciones de NO<sub>x</sub> elevadas sostenidas en el tiempo y las perturbaciones inducidas por el tráfico cercano al área de estudio también influyeron de manera decisiva.

### Modelización con código CFD-química reactiva-velocidad de depósito de NO<sub>x</sub> en escenarios urbanos: calzada

Se simuló la dispersión de contaminantes reactivos con el modelo CFD para evaluar la reducción de concentración de NO al aplicar el material fotocatalítico seleccionado en una zona de calzada del Paseo de la Chopera de Alcobendas. Para ello, se utilizaron los dos esquemas químicos introducidos en el modelo CFD en fases previas. Ambos tienen en cuenta las reacciones NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> y uno de ellos, más complejo, engloba, además, las reacciones químicas debidas a los COV. El efecto sumidero de NO se considera en la superficie fotoactiva utilizándose una velocidad de depósito de NO  $V_d = 5 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ , obtenida a través de ensayos de laboratorio.

Las simulaciones se realizaron para un período de una hora, en el que las condiciones ambientales fueron óptimas para poder observar un posible efecto sumidero de NO, y se evaluaron utilizando los datos experimentales obtenidos en la campaña realizada en la zona. Los resultados de concentración de NO<sub>x</sub> simulados con ambos esquemas químicos proporcionan una buena aproximación a los datos observados en los seis puntos de medida.

Se llevaron a cabo dos simulaciones, una considerando el depósito de NO y otra en la que no se incluye este efecto. El efecto sumidero de NO se cuantificó mediante la diferencia de las concentraciones de ambas simulaciones. El análisis de la reducción de concentración de NO en aire se llevó a cabo a distintas alturas, concluyéndose una reducción inferior a 1 ppb a la altura del peatón.



## Resultados



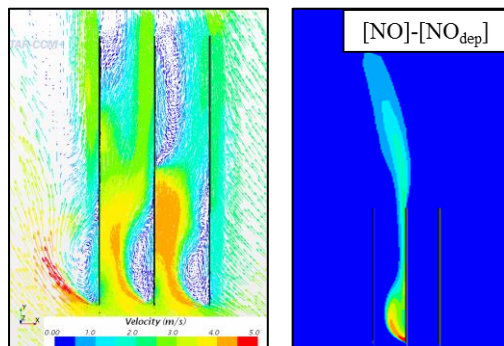
### Caracterización del efecto descontaminante de NO<sub>x</sub> de los materiales fotocatalíticos en escenarios urbanos: acera

Se construyó un modelo a escala de dos calles peatonales (doble “street canyon”), en una zona urbana de Alcobendas, para aplicar el producto fotocatalítico finalmente seleccionado (eficiencia fotocatalítica de NO del 65% bajo ensayo ISO 22197-1:2007).

El “street canyon” consistió en dos calles lineales, paralelas y contiguas de 20 m x 4 m, delimitadas por muros de 5 m de altura y pavimentadas con baldosas. El material fotocatalítico se implementó en una de las calles (“calle fotoactiva”) mientras que la otra no se trató y se utilizó como “calle de referencia”.

Desde mayo a junio de 2016 se midieron de manera continua tanto las concentraciones de NO<sub>x</sub> en dos puntos de cada calle, situados en el interior de las mismas sobre el eje central a 30 cm de altura y a 90 cm de los extremos, como variables meteorológicas en la calle fotoactiva. La orientación sur-norte de las calles permitió que estuvieran iluminadas durante las horas centrales del día (11-13 UTC), con una prevalencia de flujos cuasi-paralelos al eje de las calles. La dinámica del aire, similar en ambas calles, permitió la comparación de las concentraciones observadas.

Los valores de las concentraciones de NO medidas en los cuatro puntos de muestreo, tanto para los períodos nocturno y diurno, como antes y después de implementar el material fotocatalítico, fueron muy similares y, por tanto, no reflejan la existencia de un efecto sumidero de NO sobre la superficie fotoactiva.



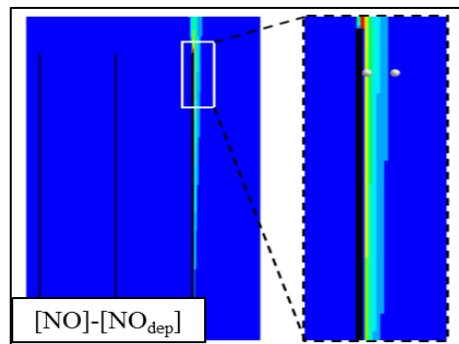
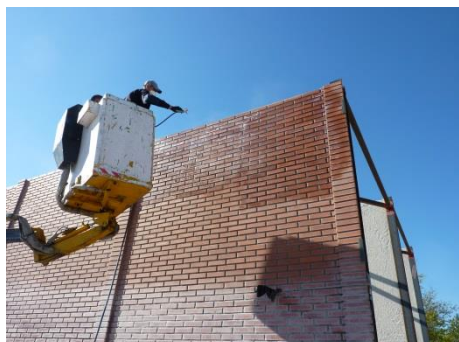
### Modelización con código CFD-química reactiva-velocidad de depósito de NO<sub>x</sub> en escenarios urbanos: acera

El potencial efecto sumidero de NO del material fotocatalítico implementado en acera, en el escenario del doble “street canyon” peatonal, se modelizó considerando el mecanismo químico NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> y el flujo superficial dependiente de la velocidad de depósito estimada para este material a través de ensayos de laboratorio ( $V_d = 10.1 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ).

Se llevó a cabo un estudio de la influencia de la dirección del viento incidente en el “street canyon”, obteniéndose grandes variaciones en los flujos que producen heterogeneidades en la distribución espacial del efecto fotocatalítico a la altura del peatón. Así, dicho efecto depende enormemente de las condiciones meteorológicas que, además, en ambiente real son extremadamente variables en duración e intensidad, dificultando la detección y cuantificación del efecto fotocatalítico real producido.

Para simular este efecto, se utilizaron los datos obtenidos en las condiciones ambientales más favorables registradas. Se realizó una simulación correspondiente a dos horas y como valores de entrada se emplearon la dirección de viento (SE) y los promedios cincominutales del resto de parámetros. La reducción promedio de NO obtenida a la salida del “street canyon” fue inferior al 4% a 30 cm del suelo, concluyéndose que dicho efecto en aire queda limitado a las proximidades de la superficie fotoactiva, algo difícilmente observable en condiciones reales.

## Resultados



### Caracterización del efecto descontaminante de NO<sub>x</sub> de los materiales fotocatalíticos en escenarios urbanos: fachada

En la pared exterior orientada al este del doble “street canyon”, se montó un muro de ladrillos recubierto con el producto fotocatalítico seleccionado (eficiencia fotocatalítica para NO: 29%, según ISO 22197-1:2007).

De octubre a diciembre de 2017, se midieron en continuo las concentraciones de NO<sub>x</sub> en dos áreas sobre el muro (a 90 cm de ambos extremos y a 2.5 m de altura) disponiéndose, en cada zona, dos puntos de muestreo de aire (a 8 cm y a 40 cm del muro). Los movimientos del aire sobre la fachada fueron monitorizados mediante un anemómetro sónico situado sobre el centro geométrico del muro. Además, se registraron la irradiancia solar (UVA), la temperatura del aire y la humedad relativa (HR).

Los parámetros meteorológicos registrados mostraron la existencia de un flujo bien definido de componente norte o sur a lo largo de la fachada. Ello permitió realizar comparaciones entre las concentraciones de NO<sub>x</sub>, medidas en ambos extremos de la pared, para evaluar los posibles gradientes de concentración, en la dimensión paralela o perpendicular a la fachada, generados por el efecto sumidero.

Tan sólo hubo un evento (<1 h) en condiciones climático-meteorológicas muy específicas (UVA >10 Wm<sup>-2</sup>, HR <60 %, viento sur <1 ms<sup>-1</sup>, [NO] >100 ppb, sin influencia directa del tráfico rodado) en el que se pudo observar una reducción de NO en el rango del 15-20%, sólo muy cerca de la superficie fotocatalítica (8 cm).

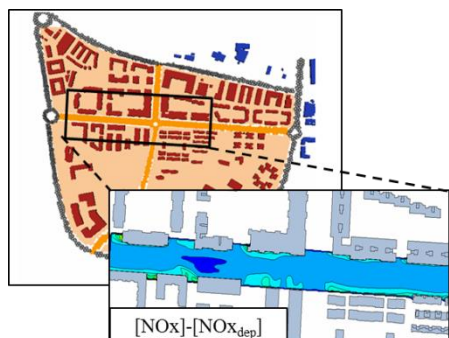
### Modelización con código CFD-química reactiva-velocidad de depósito de NO<sub>x</sub> en escenarios urbanos: fachada

Se modelizó la eficiencia del material fotocatalítico específico para fachada, implementado en una de las paredes del doble “street canyon”, utilizando el mecanismo químico NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> y considerando un flujo superficial determinado por una velocidad de depósito estimada para este material a través de ensayos de laboratorio ( $V_d = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ ).

Dada la variabilidad de las condiciones ambientales que influyen de manera determinante en el impacto esperado derivado del uso de materiales fotocatalíticos, se simuló la concentración de NO utilizando los valores experimentales observados durante un evento de reducción de NO de duración de aproximadamente una hora durante el cual las condiciones ambientales fueron muy favorables (viento del sector sur) y el muro estuvo plenamente iluminado.

Se realizaron dos simulaciones con y sin flujo de depósito en la superficie del muro, de manera que la diferencia entre éstas permitió evaluar el impacto inducido en la concentración de NO en el aire. La reducción máxima de la concentración de NO simulada en la dimensión paralela del muro a 8 cm de la superficie fue del 12% y a 40 cm de la misma fue menor del 1%, en las condiciones atmosféricas específicas de la simulación. Por otro lado, su efecto disminuye considerablemente cuando aumenta la velocidad del viento.

## Resultados



### Modelización con código CFD-química reactiva-velocidad de depósito de NO<sub>x</sub> a escala de distrito

El objetivo de este estudio fue modelizar la reducción máxima de NO<sub>x</sub> en condiciones hipotéticas asumiendo que todas las superficies de una zona urbana fueran fotoactivas simultáneamente. Para ello, se consideró una superficie fotocatalítica de aproximadamente 1 km<sup>2</sup> donde se distinguió la eficiencia del tipo de material implementado en fachada, acera y calzada. Dado que el efecto de estos materiales está influenciado por las condiciones atmosféricas y características de la ciudad en términos de contaminación (contaminantes de fondo o emisiones de tráfico), se evaluó cómo afectan la velocidad del viento y la variabilidad de las emisiones de tráfico en la reducción de NO<sub>x</sub>. En general, se encontró que el efecto de estos materiales en la reducción de concentración de NO<sub>x</sub> no es significativa en cualquiera de las condiciones atmosféricas estudiadas, siendo la máxima diferencia obtenida del 3% en la calle con una velocidad del viento de 2 ms<sup>-1</sup> (velocidad de viento en la zona en condiciones episódicas en el rango de 0.8 - 2 ms<sup>-1</sup>).

Estos resultados muestran que el impacto de estos materiales sobre la concentración de NO<sub>x</sub> en aire en una zona urbana depende de muchos factores: condiciones meteorológicas (dirección y velocidad de viento), emisiones, composición atmosférica (concentración de NO<sub>x</sub> ambiente), heterogeneidad de la concentración de contaminantes atmosféricos en la calle, distancia desde la superficie fotoactiva o iluminación de estas superficies fotocatalíticas.



### Guía para el uso de materiales fotocatalíticos

Los resultados del proyecto MINOX-STREET culminan con la elaboración de la “Guía para el uso de materiales fotocatalíticos” con objeto de reducir la contaminación atmosférica urbana por óxidos de nitrógeno. Esta guía es un producto del proyecto que pone en conocimiento de los gestores de calidad del aire urbano toda la experiencia y las lecciones aprendidas durante el mismo. Además, también está dirigida a otros organismos europeos que tienen esta responsabilidad.

La Guía recoge diversos resultados del proyecto que ayudan a despejar algunas de las numerosas incógnitas asociadas al comportamiento de estos materiales añadiendo, además, contenidos que dan respuesta a las dudas y falta de información que tienen los ayuntamientos como, por ejemplo, qué materiales comerciales existen, qué coste y periodo de retorno tienen o qué ensayos realizados por un fabricante son considerados necesarios para conocer realmente las características y prestaciones de estos materiales.

En esta guía, se indica qué papel podrían tener este tipo de materiales en los planes de calidad del aire urbano considerando las características específicas estudiadas en el proyecto, tanto su viabilidad en determinadas condiciones como sus limitaciones.

Por último, en la Guía se reflexiona acerca de la evolución de la problemática de los NO<sub>x</sub> a partir de las previsiones que existen de desarrollo e implantación de ésta y otras nuevas tecnologías y estrategias de control de la contaminación atmosférica.



## Principales conclusiones

- Enorme variabilidad entre las eficiencias de descontaminación de NO<sub>x</sub> en aire de los diferentes productos fotocatalíticos comerciales.
- El rendimiento en la purificación del aire depende de varios factores (producto fotocatalítico en sí mismo, procedimiento de aplicación, sustrato, condiciones ambientales, desgaste, suciedad, mantenimiento).
- Las bajas velocidades de depósito y la alta relación volumen de aire/superficie fotoactiva hacen que el efecto macroscópico fotocatalítico inducido sea muy débil.
- Gran dificultad para establecer la posible relación de causa-efecto entre cualquier reducción ambiental observada de NO<sub>x</sub> y la presencia de superficies fotocatalíticas.
- Baja reducción de la concentración de NO<sub>x</sub>, sólo producida muy cerca de las superficies fotoactivas con muy baja incidencia global en el aire ambiente.
- Algunas propiedades mecánicas y físicas de los pavimentos bituminosos y de acera pueden verse afectadas por la aplicación del producto fotocatalítico por lo que es imprescindible su ensayo previo a la implementación a escala real.
- Antes de implementar cualquier material fotocatalítico en ambiente real, su eficiencia fotoactiva debe ser ensayada en laboratorio. En el caso de recubrimientos fotocatalíticos, esta caracterización debe considerar, adicionalmente, la superficie real sobre la que se piensa aplicar el producto.
- Se necesita avanzar en la investigación sobre materiales fotocatalíticos para lograr una mejora general de su rendimiento, así como explorar nuevos diseños de ingeniería y aplicaciones.
- Se ha puesto a punto un modelo a microescala para simular la dispersión de contaminantes a escala urbana en escenarios urbanos reales. Dicho prototipo está listo para simular el impacto del uso individual y combinado de estos materiales fotocatalíticos a nivel de distrito.
- No hay evidencia de efectos locales sobre el aire ambiente o los lixiviados debido al uso de productos fotocatalíticos.
- El seguimiento "in situ" de la actividad fotocatalítica es muy recomendable teniendo en cuenta el desgaste por el uso y el ensuciamiento de las superficies fotocatalíticas.
- Se han desarrollado metodologías, experimentales y numéricas, que se puedan trasladar a otras ciudades europeas.



## Más información sobre LIFE MINO<sub>x</sub>-STREET

El proyecto está coordinado por INECO y desarrollado conjuntamente con tres instituciones públicas de España: un centro de investigación en energía, medio ambiente y tecnología (CIEMAT); un centro de estudios y experimentación de obras públicas (CEDEX); y un ayuntamiento de la Comunidad de Madrid (Alcobendas). Los informes completos sobre el estudio realizado acerca de la utilización de materiales fotocatalíticos para reducir la contaminación atmosférica por óxidos de nitrógeno, recomendaciones para su uso, así como un informe resumen para las partes interesadas, están disponibles en la página Web del proyecto.

### Contacto

Gemma Caballero Íñigo  
([gemma.caballero@ineco.com](mailto:gemma.caballero@ineco.com))  
+34 91 452 13 62 Ext. 1589  
<http://www.lifeminoxstreet.com>

### Coordinador beneficiario



Ingeniería y Economía del Transporte, S. A. (INECO)  
Dirección de Consultoría y Medio Ambiente  
<http://www.ineco.com>

### Participantes



Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

<http://www.ciemat.es/>

Departamento de Medio Ambiente: Magdalena Palacios Gómez ([magdalena.palacios@ciemat.es](mailto:magdalena.palacios@ciemat.es))

Departamento de Energía: Benigno Sánchez Cabrero ([benigno.sanchez@ciemat.es](mailto:benigno.sanchez@ciemat.es))

Departamento de Tecnología: Alberto Quejido Cabezas ([alberto.quejido@ciemat.es](mailto:alberto.quejido@ciemat.es))



Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX)

<http://www.cedex.es/>

Centro de Estudios del Transporte: Belén Cadavid Jaúregui ([belen.cadavid@cedex.es](mailto:belen.cadavid@cedex.es))

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales: Gonzalo Pazó Coyola ([gonzalo.pazo@cedex.es](mailto:gonzalo.pazo@cedex.es))



Ayuntamiento de Alcobendas

<http://www.alcobendas.org>

Ayuntamiento de Alcobendas: Félix Moral Pérez ([fmoral@aytoalcobendas.org](mailto:fmoral@aytoalcobendas.org))



Informe editado por CIEMAT

Co-financiado por el instrumento financiero LIFE de la Unión Europea

