



**Nuevas metodologías para la caracterización del efecto descontaminante de los materiales fotocatalíticos en ambiente real en el marco del proyecto LIFE MINO<sub>x</sub>-STREET.**

**Autor:** Manuel Pujadas Cordero

**Institución:** Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

**Otros autores:** Magdalena Palacios (CIEMAT); Lourdes Núñez (CIEMAT); Mónica Germán (CIEMAT)

## Resumen

Con objeto de reducir 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 específica de los óxidos de nitrógeno (NOx) 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 estos compuestos a través de fotocatalisis por vía heterogénea.

Si bien los ensayos de laboratorio bajo norma vienen empleándose para evaluar y cuantificar la eficiencia de estos materiales en la reducción de NOx, el estudio de su empleo como parte de las estrategias de mejora de la calidad del aire urbano requiere del desarrollo de técnicas y ensayos que permitan la evaluación del efecto ambiental del uso de estos materiales a escala real.

En el contexto del proyecto LIFE MINOX-STREET, cofinanciado por el Instrumento Financiero para el Medio Ambiente de la Unión Europea, y tras una selección de diferentes materiales fotocatalíticos mediante ensayos rigurosos, se han diseñado, desarrollado, puesto a punto y validado dos métodos experimentales, diferentes pero complementarios, para caracterizar el comportamiento de dichos materiales como sumideros de NOx en condiciones ambientales reales.

El primer método está diseñado para evaluar la eficiencia fotocatalítica en condiciones semi-controladas. El sistema experimental consiste en un túnel fotocatalítico que permite exponer el material bajo estudio a la luz solar mientras se controla el caudal y la composición del aire de entrada. A lo largo del dispositivo se miden los gradientes de concentración de NOx y de temperatura del aire, pudiendo determinarse la masa eliminada de NOx en el túnel.

El segundo método utiliza una plataforma experimental diseñada para la caracterización de los gradientes verticales de NOx generados sobre la superficie fotocatalítica de interés, permitiendo la estimación del flujo o la velocidad de depósito seco de los NOx sobre la misma como función de diferentes factores ambientales (velocidad del viento, radiación solar UV disponible, temperatura del aire, humedad, etc.).

Los resultados de estas experiencias permitirán el desarrollo y la validación de un prototipo numérico a escala urbana que posibilite estimar los niveles de contaminantes que cabe esperar de la aplicación de materiales fotocatalíticos en escenarios urbanos reales.

**Palabras clave:** calidad del aire; fotocatalisis; tecnologías ambientales

## INTRODUCCIÓN

Con objeto de reducir 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 específica de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) es el uso de materiales de construcción que incorporan compuestos fotocatalíticos como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) que, activados por la luz solar, permiten eliminar del aire estos compuestos a través de fotocatálisis por vía heterogénea.

Para evaluar y cuantificar la eficiencia de estos materiales en la reducción de  $\text{NO}_x$  se suelen realizar ensayos de laboratorio bajo norma, pero para realizar una valoración realista de su verdadero potencial como parte de las estrategias de mejora de la calidad del aire urbano se requiere el desarrollo y aplicación de técnicas y ensayos distintos que permitan la evaluación del efecto ambiental del uso de estos materiales a escala real.

En el contexto del proyecto LIFE MINOX-STREET, cofinanciado por el Instrumento Financiero para el Medio Ambiente de la Unión Europea, y tras una selección de diferentes materiales fotocatalíticos mediante ensayos rigurosos, se han diseñado, desarrollado, puesto a punto y validado dos métodos experimentales, diferentes pero complementarios, para caracterizar el comportamiento de dichos materiales como sumideros de  $\text{NO}_x$  en condiciones ambientales reales.

El primer método utiliza una plataforma experimental diseñada para la caracterización de los gradientes verticales de concentración de  $\text{NO}_x$  generados sobre la superficie fotocatalítica de interés, permitiendo la estimación del flujo o la velocidad de depósito seco de los  $\text{NO}_x$  sobre la misma como función de diferentes factores ambientales (velocidad del viento, radiación solar UV disponible, temperatura del aire, humedad, etc.).

El segundo método está diseñado para evaluar la eficiencia fotocatalítica en condiciones semi-controladas. El sistema experimental consiste en un túnel fotocatalítico que permite exponer el material bajo estudio a la luz solar mientras se controla el caudal y la composición del aire de entrada. A lo largo del dispositivo se miden los gradientes de concentración de  $\text{NO}_x$  y de temperatura del aire, pudiendo determinarse la masa eliminada de  $\text{NO}_x$  en el túnel.

Los resultados de estas experiencias permitirán el desarrollo y la validación de un prototipo numérico a escala urbana que posibilite estimar los niveles de contaminantes que cabe esperar de la aplicación de materiales fotocatalíticos en escenarios urbanos reales.

### **A) Sistema experimental para la medida de la velocidad de depósito de $\text{NO}_x$ sobre superficies fotocatalíticas en ambiente exterior.**

Las Unidades de “Emisiones Contaminantes” y “Caracterización de la Contaminación Atmosférica y COPs”, pertenecientes a la División de Contaminación Atmosférica del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT, han implementado un procedimiento para la medida de la velocidad de depósito seco de  $\text{NO}_x$  sobre los materiales fotocatalíticos instalado en una superficie de planta horizontal ubicada en ambiente exterior.

Aunque algunos productos fotocatalíticos comerciales presentan eficiencias interesantes en condiciones controladas de laboratorio (por ejemplo, bajo norma ISO 22197-1 o UNI 11247:2007), comúnmente empleadas para estudiar su capacidad de eliminación de  $\text{NO}_x$ , otra cuestión bien distinta es que sus efectos se traduzcan en

cambios medibles en la calidad del aire de las zonas en las que puedan aplicarse estos productos.

Para que un producto fotocatalítico aplicado sobre una superficie horizontal en ambiente exterior presente una eficiencia de eliminación de  $\text{NO}_x$  macroscópicamente detectable, que pueda afectar positivamente a la calidad del aire de ese entorno, es preciso que se establezca un gradiente vertical de la concentración del gas estudiado como consecuencia del efecto sumidero inducido por la superficie fotocatalítica y que ese gradiente sea observable, esto es, pueda medirse.

El Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT ha diseñado, instalado y puesto en operación un sistema para la determinación experimental del depósito seco de  $\text{NO}_x$  sobre materiales fotocatalíticos en condiciones de ambiente exterior. Este sistema permite cuantificar el transporte de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  desde el aire hasta las superficies fotocatalíticas, en ausencia de precipitación, como consecuencia de la interacción de dichos gases con los centros activos de  $\text{TiO}_2$  presentes en dichas superficies.

El sistema experimental implementado se basa en la aplicación de un método consistente en medir en el aire ambiente los gradientes verticales de temperatura y de concentración de la sustancia depositable, para llegar a inferir, posteriormente, el flujo de depósito seco de dicha sustancia empleando la teoría del transporte por difusión turbulenta. Para poder implementar este método, el emplazamiento de medida debe satisfacer un conjunto de requisitos estrictos en sus condiciones de contorno, tanto físicos como químicos, relacionados con el comportamiento de la atmósfera en la zona en que está situado, lo que condiciona notablemente la elección del emplazamiento experimental. Desde el punto de vista práctico, estas exigencias implican, entre otras cosas, que el lugar de medida debe ser un espacio situado sobre una superficie plana y horizontal, suficientemente amplia y razonablemente alejada tanto de obstáculos que perturben los flujos de aire como de cualquier tipo de fuente emisora de las sustancias depositables y de cualesquiera otras que puedan reaccionar con ellas. La calidad de los datos de flujo de depósito que se puedan obtener depende crucialmente del cumplimiento de estas condiciones de contorno. El escenario elegido es una zona interior al recinto del CIEMAT que cumple los requisitos mínimos exigibles desde el punto de vista físico y que se encuentra lejos de la influencia directa de las vías de tráfico exteriores al CIEMAT.



Figura 1. Plataforma experimental para la para la medida de la velocidad de depósito de  $\text{NO}_x$  sobre superficies fotocatalíticas en ambiente exterior (instalaciones del CIEMAT).

El dispositivo experimental diseñado e implementado ha consistido en la preparación de una superficie cuasi-circular de aproximadamente  $700 \text{ m}^2$ , cubierta por un material fotocatalítico seleccionado para su implementación en calle en fases posteriores del proyecto, que constituye una auténtica “isla fotocatalítica” en cuyo centro geométrico se ha situado sistema experimental de medida de depósito (Figura 1).



Figura 2. Detalles de plataforma experimental: a) mástil con sensores y sondas; b) caseta de control; c) sistema de control, adquisición y tratamiento de datos.



La torre de medida consta de un mástil soporte que cuenta con un conjunto de sensores meteorológicos y de sondas para el muestreo continuo de aire ambiente instalados a alturas distintas sobre la misma vertical (Figura 2a). Con este sistema de medida se puede determinar el gradiente vertical de temperatura entre dos niveles (a 25 y 220 cm), la humedad ambiente (a 25 cm), la radiación solar global en superficie (a 280 cm) y la velocidad y dirección del viento (a 350 cm). Las muestras de aire son obtenidas continuamente a tres niveles distintos (a 15, 80 y 270 cm) son transportadas por tubos de teflón calorifugados hasta un punto exterior a la superficie fotocatalítica, lejos de su influencia, en donde se sitúa la caseta de control del experimento (Figura 2b). Adicionalmente, se ha situado una sonda de muestreo de aire en un punto de referencia exterior fuera de la isla y a una altura suficientemente elevada, constituyendo el nivel referencia a efectos de la concentración de  $\text{NO}_x$ . Las cuatro líneas de muestra tienen la misma longitud. En el interior de la caseta se encuentra el monitor analizador de  $\text{NO}_x$ , el sistema de aspiración de las 4 líneas de aire de muestra, el sistema de electroválvulas para de selección secuencial de la muestra a analizar en cada momento. La cadencia de cambio de muestra es minutal de forma que cada ciclo completo de análisis dura 4 minutos. En la caseta se encuentra también el ordenador que controla todo el experimento y registra los datos (Figura 2c).

Todos los componentes del sistema experimental son chequeados periódicamente para garantizar su correcto funcionamiento. El sistema creado es versátil y admite la posibilidad de modificar su geometría.

Existen diversos métodos comúnmente usados para determinar el intercambio de masa y energía entre la atmósfera y superficies terrestres de diversa naturaleza. En todos ellos, el cálculo de una velocidad de depósito de un gas de interés está determinado, como hemos mencionado, por la existencia de un gradiente de concentración en la vertical o flujo de masa generado como consecuencia de dicho intercambio.

La covarianza de remolinos o “eddy covariance” (EC) es el método que se ha utilizado de forma extensiva durante las últimas décadas para obtener de manera directa los flujos turbulentos de momento, calores sensible y latente y gases sin el uso de ninguna constante empírica. La aplicación de este método requiere disponer de instrumentación de respuesta rápida. En concreto, esto se precisa para la medida de la temperatura del aire a varios niveles, la determinación de las tres componentes de la velocidad del viento mediante un anemómetro sónico tridimensional (5-20 Hz) así como las concentraciones del escalar de interés (gas cuyo flujo pretende estimarse) y sus fluctuaciones con sensores de respuesta rápida (tiempo de respuesta  $\sim 0.1$  s). También se requiere medir la humedad relativa y la radiación global. Asumiendo homogeneidad horizontal y suponiendo que los flujos verticales en la capa superficial son prácticamente constantes con la altura, las mediciones del flujo empleando el método EC se basan en la determinación de la correlación entre los cambios en la velocidad vertical del viento y las desviaciones de una cantidad escalar tal como la concentración del gas de interés o de la temperatura del aire. Tras un análisis espectral de los datos, y calculado el flujo turbulento del gas,  $F_g$ , la velocidad de depósito,  $V_d$ , puede estimarse mediante la relación  $F_g = -V_d \cdot C_o$ , siendo  $C_o$  la concentración del gas de interés próxima a la superficie.

Existen otras técnicas alternativas que permiten estimar los flujos turbulentos de gases derivándolos a través de la medida directa sónica del calor sensible y de las diferencias

verticales de la temperatura del aire y de la razón de mezcla (o de concentración) a la misma o distintas alturas (métodos de “Bowen Ratio”). Algunos autores, además, han adaptado estas técnicas para poder estimar la velocidad de depósito utilizando analizadores de respuesta lenta cuando no se cuenta con instrumentación de medida de gases de respuesta rápida, supuesta la disponibilidad, en todo caso, de medidas sónicas de velocidad y de temperatura para estimar los flujos turbulentos de un escaler utilizado como indicador cuyo gradiente vertical se asume idéntico al del gas a estudio.

La descripción detallada de todas las técnicas que se emplean en la actualidad para la estimación de flujos de depósito de gases queda fuera del alcance del presente trabajo. Baste decir que, además de los métodos más comúnmente empleados ya mencionados y algunos otros relacionados utilizados por varios autores (métodos de “Ratio Method”, “Ratio Offset Method”, “Disc Calibration Method”, etc.) es posible recurrir a parametrizaciones basadas en las leyes de la dinámica atmosférica para el cálculo de los flujos turbulentos, en particular, a la representación de la transferencia del calor y los gases mediante el esquema de una red de resistencias que sigue la analogía de la ley de Ohm.

Además de poner a punto el sistema experimental arriba descrito, el CIEMAT ha desarrollado una parametrización basada en un modelo de resistencias para calcular las velocidades de depósito de  $\text{NO}_x$  derivadas de la presencia de superficies fotocatalíticas partiendo de las medidas que ofrece la plataforma experimental. Así, la parametrización propuesta hace uso de las medidas directas de velocidad y dirección de viento y humedad relativa y radiación a una altura, así como de medidas de temperatura a dos niveles y de concentración de los gases a estudio a tres niveles. La resolución temporal de estas medidas, determinada por la capacidad de los sistemas de registro de datos, es de un minuto, lejos de los requerimientos de alta resolución temporal impuestos por los métodos de medida directa de flujos descritos más arriba. Sin embargo, tomando como base los supuestos de la “Teoría de la Semejanza”, el método numérico planteado utiliza dichas variables medidas en continuo por la plataforma experimental para derivar los valores de la velocidad de fricción y la flotabilidad de los flujos turbulentos. Dichos valores son necesarios para estimar la resistencia aerodinámica a las tres alturas diferentes a las que se miden las concentraciones de gases en el mástil y poder calcular, consecuentemente, una resistencia de suelo, inversa de la velocidad de depósito que se pretende estimar.

La plataforma experimental se encuentra operativa desde febrero de 2014. El sistema instalado posibilita la observación y la caracterización del comportamiento de una masa de aire contaminada en presencia de cualquier superficie fotocatalítica en ambiente exterior. No obstante, su operatividad queda supeditada, lógicamente, a la existencia de condiciones meteorológicas que propicien el desarrollo de episodios de contaminación atmosférica, en este caso por  $\text{NO}_x$ , indispensables para la medida de gradientes de concentración originados por la presencia de estos materiales fotocatalíticos y el cálculo de las correspondientes velocidades de depósito. En concreto, la ausencia tanto de vientos moderados o fuertes como de nubes, durante el periodo otoño-invernal, propician el desarrollo de condiciones episódicas bajo las cuáles poder sentir la influencia del área metropolitana de Madrid como fuente emisora de  $\text{NO}_x$  y, de este modo, comprobar la eficacia fotocatalítica de los materiales. Pero, además, constituyen el marco físico de condiciones dinámicas sin las cuáles no podrían garantizarse la homogeneidad horizontal

y el predominio del transporte turbulento en las cuáles se basa el cálculo de dichas velocidades de depósito.

**B) Sistema experimental para la estimación de la eficiencia de superficies fotocatalíticas empleadas para la reducción de NO<sub>x</sub> en condiciones semi-controladas: “Túnel fotocatalítico”.**

El CIEMAT ha desarrollado un segundo sistema experimental para evaluar la eficiencia de materiales fotocatalíticos en condiciones semi-controladas, menos dependiente de las condiciones meteorológicas (Figura 3). Está diseñado para evaluar la eficiencia de los materiales fotocatalíticos en presencia de luz solar cuando se hace circular por un túnel un caudal de aire con una concentración inicial conocida del gas contaminante que se estudia (NO(i)). El túnel es transparente a la radiación solar y permite regular el caudal y la concentración inicial del gas a estudio. Cuenta con un dispositivo que limpia el aire de entrada (aire ambiente), dejándolo libre de gases y partículas contaminantes. A continuación, este “aire cero” es aspirado por un ventilador de potencia variable y mezclado con gas (NO) procedente de una bala de gas de concentración conocida al objeto de generar a la entrada del túnel una mezcla de aire con la concentración inicial requerida de NO (“aire cero” + NO(i)). Posteriormente, este aire, tras pasar a través de un mecanismo que asegura la homogeneización del flujo, se ve impulsado a lo largo del túnel donde se ha dispuesto la superficie fotocatalítica. El túnel dispone de sondas conectadas a un analizador que posibilita la medida de la concentración de NO<sub>x</sub> en el aire de entrada y el de salida (“aire cero” + NO(f)). Asimismo, cuenta con sensores de caudal, temperatura y de radiación que permiten medir el flujo de aire dentro del túnel, su temperatura y la radiación solar recibida por el material fotocatalítico. Finalmente, el caudal de aire de salida es evacuado y los gases contaminantes eliminados antes de verterse al ambiente exterior.

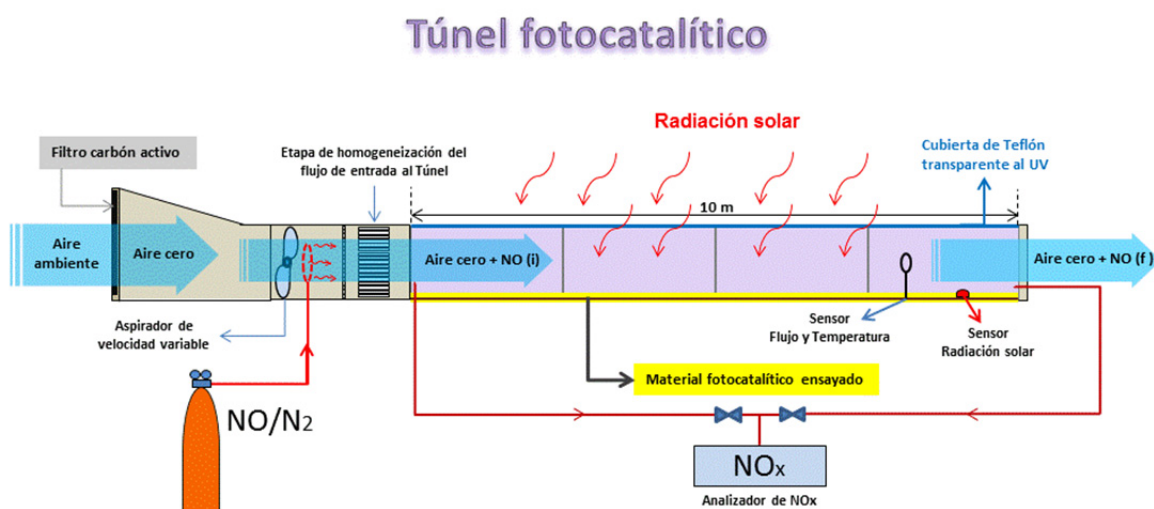


Figura 3. Esquema de funcionamiento del “Túnel fotocatalítico”.



Si la mezcla turbulenta, fundamentalmente inducida por el calentamiento potencial de la superficie fotocatalítica expuesta a la radiación solar, no es muy elevada, en la salida del túnel se establece un gradiente horizontal y vertical de concentraciones dependiente, básicamente, de la concentración inicial de NO, del flujo de entrada y del tiempo de residencia de la masa de aire en el túnel, de la cantidad de radiación solar que alcanza la superficie y de la eficiencia del material fotocatalítico bajo estudio (Figura 4).

### Simulación numérica del funcionamiento del Túnel fotocatalítico

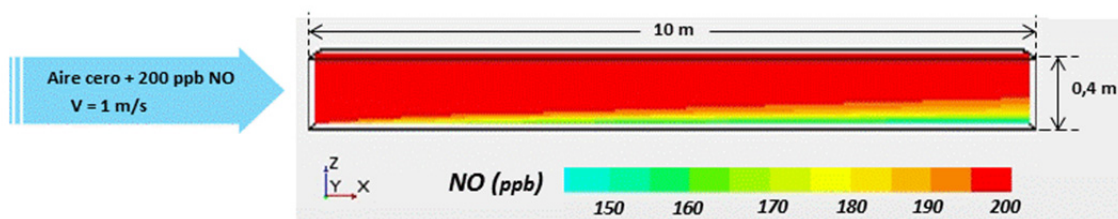


Figura 4. Ejemplo de simulación numérica con código CFD del funcionamiento del “Túnel fotocatalítico” para unas condiciones de velocidad de entrada de 1 m/s y 200 ppb de concentración de NO (cedido por Beatriz Sánchez, trabajo desarrollado en el Departamento de Medio Ambiente, CIEMAT).

Aunque la turbulencia no permita el establecimiento del perfil vertical de viento esperado como consecuencia de la fricción inducida por la superficie fotocatalítica y, por tanto, la observación de un gradiente vertical de temperaturas, en caso de que el material fotocatalítico sea eficiente la concentración promedio de NO en el aire de salida será inferior a la del aire de entrada. Atribuyendo los gradientes de concentración de NO que se establezcan entre la entrada y la salida del túnel al efecto sumidero inducido por el material fotocatalítico y calculando la eliminación neta de masa de NO producida se podrá calcular la eficiencia del material fotocatalítico siguiendo un esquema de cálculo similar al empleado por las normas ISO o UNI arriba mencionadas.