

**IAG157-01-2013**  
**EXPERIENCIA DE FIRMES DESCONTAMINANTES EN ZONA URBANA.**  
**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA DEL FIRME**  
**TRANSCURRIDO UN TIEMPO MEDIANTE CAPTADORES PASIVOS**  
**EXTERNOS Y MÉTODOS EN LABORATORIO**  
**EXPERIÊNCIA DE ESTRADAS DESCONTAMINANTES EM ZONA**  
**URBANA. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR ATRAVÉS DE**  
**CAPTADORES PASSIVOS**

Julio López Ayerra

CTCON

Murcia, España

[jlayerra@ctcon-rm.com](mailto:jlayerra@ctcon-rm.com)

Carlos Rodríguez López

CTCON

Murcia, España

[crodriguez@ctcon-rm.com](mailto:crodriguez@ctcon-rm.com)

Antonio Trigueros Romero

CTCON

Murcia, España

[atrigueros@ctcon-rm.com](mailto:atrigueros@ctcon-rm.com)

Salvador Martínez Periago

CTCON

Murcia, España

[smartinez@ctcon-rm.com](mailto:smartinez@ctcon-rm.com)

Ignacio Garcia-Legaz Quesada

CTCON

Murcia, España

[igarcialegaz@ctcon-rm.com](mailto:igarcialegaz@ctcon-rm.com)

Manuel Iniesta

CTCON

Murcia, España

[minieta@ctcon-rm.com](mailto:minieta@ctcon-rm.com)

Jose Miguel Aranda

CTCON

Murcia, España

[jmaranda@ctcon-rm.com](mailto:jmaranda@ctcon-rm.com)

## Resumen

Las reacciones de combustión en presencia de oxígeno (del aire) son el origen de la formación de compuestos nitrogenados más conocidos como  $\text{NO}_x$ . Estos compuestos participan en la formación de lluvia ácida y en el smog fotoquímico. Un porcentaje alto de los  $\text{NO}_x$  presentes en la atmósfera proviene de los gases de escape de los coches. El dióxido de nitrógeno es un gas irritante que afecta rápidamente a las vías respiratorias, derivando en problemas que pueden ser especialmente peligrosos para los grupos de riesgo, tales como asmáticos, ancianos y niños.

Los  $\text{NO}_x$  generados en los gases de escape de los vehículos pueden ser destruidos gracias a la acción fotocatalítica del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

Este estudio contempla la descripción detallada de la aplicación del  $\text{TiO}_2$  en la pavimentación de un firme asfáltico en una vía urbana y la comprobación del proceso descontaminante citado. La aplicación del óxido de titanio ha sido realizada mediante deposición superficial entre la precompactación, y la compactación final de la mezcla bituminosa.

La evaluación del efecto descontaminante del firme ejecutado se ha estudiado con dos ensayos diferentes. En primer lugar, se han realizado determinaciones de la calidad del aire en la vía urbana donde se ha aplicado el firme descontaminante en periodos de tiempo anterior y posterior a la aplicación del producto fotocatalítico, con objeto de comparar la concentración de  $\text{NO}_x$ , en las mismas condiciones ambientales y al mismo tiempo. El método utilizado para la medición de las concentraciones de  $\text{NO}_x$  ha sido “in situ”, mediante captadores pasivos ubicados en la misma vía urbana pavimentada con firme descontaminante.

Asimismo, mediante la extracción de testigos del firme descontaminante se ha evaluado la capacidad fotocatalítica del firme después de transcurrido un tiempo en el laboratorio utilizando un reactor con introducción de gases contaminantes.

## Resumo

As reacções de combustão na presença de oxigénio (ar) é a origem da formação de compostos de azoto, conhecidos como  $\text{NO}_x$ . Estes compostos estão envolvidos na formação de chuva ácida e fotoquímico. Uma elevada percentagem de  $\text{NO}_x$  presentes na atmosfera tem origem nos gases de escape dos automóveis. O dióxido de nitrogénio é um gás irritante que afeta rapidamente as vias aéreas, levando a problemas que podem ser especialmente perigosa para os grupos de risco como os asmáticos, idosos e crianças. O  $\text{NO}_x$  gerado nos gases de escape dos veículos pode ser destruída pela acção fotocatalítica do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

Este estudo fornece uma descrição detalhada da aplicação do  $\text{TiO}_2$  em forte pavimentação asfáltica em um descontaminação verificação urbana e citado processo. A aplicação do óxido de titânio foi realizado pela deposição de superfície entre a pré-compactação e compactação do betão final. A avaliação da firma executado efeito de descontaminação tem sido estudada em dois ensaios diferentes. Em primeiro lugar, foram feitas medições da qualidade do ar em estradas urbanas, onde descontaminante firmemente aplicadas em períodos antes e depois da aplicação do

produto fotocatalítico, a fim de comparar a concentração de NOx na mesma condições ambientais e ao mesmo tempo. O método utilizado para medir as concentrações dos NOx foi "in situ", utilizando amostradores passivos localizados na mesma estrada pavimentada urbano com forte descontaminante. Além disso, ao retirar o núcleo do descontaminante pavimento foi aviliada a capacidade firme fotocatalítico após uma hora no laboratório utilizando um reator com a introdução do gases poluentes.

## **INTRODUCCION**

Cada año mueren entre 16.000 y 20.000 personas en España, unas 300.000 en Europa y más de dos millones en todo el mundo a causa de la mala calidad del aire. Los estudios realizados por diversos organismos acreditados, entre los que se encuentra la Organización Mundial de la Salud (OMS), revelan que el tráfico genera alrededor del 75% de los contaminantes más dañinos, que causan desde alteraciones pulmonares y problemas cardíacos, hasta la muerte.

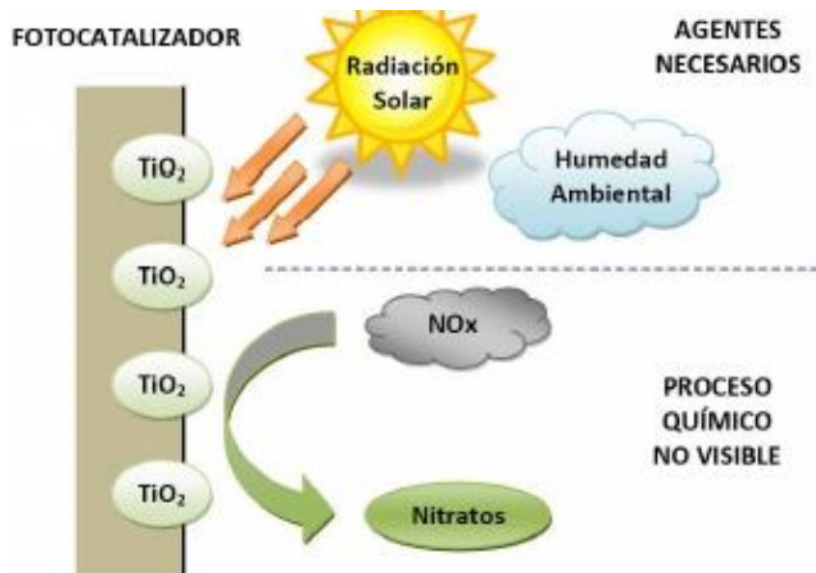
Entre los contaminantes que genera el tráfico, están los NO<sub>x</sub> que provienen principalmente de la combustión de la gasolina, el carbón y otros combustibles siendo los principales causantes del esmog fotoquímico y de la lluvia ácida. El primero, una mezcla entre niebla y humo, que se produce por la reacción entre los óxidos de nitrógeno con los compuestos orgánicos volátiles. En altas concentraciones, puede producir dificultades respiratorias en las personas asmáticas, accesos de tos en niños y trastornos en general del sistema respiratorio. La lluvia ácida se forma cuando la humedad en el aire se combina con los NO<sub>x</sub>, así como con el dióxido de azufre emitido por fábricas, centrales eléctricas y vehículos. Afectando a la vegetación y alterando la composición química del agua de los lagos y ríos.

La importancia de reducir los niveles de óxido de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles también radica en que son precursores del ozono troposférico, un potente agente oxidante que se forma mediante una serie de reacciones fotoquímicas en las que participan estos dos elementos y la radiación solar. Por ello, el área mediterránea y, en particular, la Región de Murcia, experimenta valores elevados de este contaminante entre los meses de mayo y agosto.

Una de las vías de actuación para reducir la contaminación y aumentar la calidad del aire pasa por disminuir el tráfico motorizado. Sin embargo, ante la dificultad que supone cambiar un estilo de vida basado en desplazamientos motorizados, una de las soluciones pasa por fabricar superficies cercanas al foco de contaminación capaces de absorber las sustancias nocivas para la salud humana.

En este sentido, surgen principios activos, como el Dióxido de Titanio que permiten, mediante procesos de fotocatalización, reducir las concentraciones de NO<sub>x</sub>, cuando estos se aplican sobre las capas de rodadura en las vías urbanas (Figura 1). Además de reducir la contaminación atmosférica en las ciudades, el Dióxido de Titanio tiene propiedades bactericidas y de degradación de la materia orgánica.

**Figura 1: Esquema del proceso descontaminante de los fotocatalizadores**



El objetivo de este trabajo experimental ha sido evaluar la capacidad de mejora de la calidad del aire por el empleo de un firme asfáltico con Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Para ello se han realizado mediciones en la vía pavimentada durante los meses previos y posteriores a la aplicación del producto.

## PLAN EXPERIMENTAL

### Características de los catalizadores

Para la elección del  $\text{TiO}_2$  más adecuado se realizaron ensayos previos sobre el material directamente. En primer lugar se evaluó la capacidad de **degradación de materia orgánica**. Para llevar a cabo este ensayo, se realizaron deposiciones sobre dos bandejas de un catalizador compuesto por  $\text{TiO}_2$  comercial (Dupont Ti-Pure R-706) de tamaño de partícula 360 nm, y de otro nanoestructurado de anatasa con tamaño de partícula de 20 nm a las que se le añadió rodamina en estado sólido y mezclada con agua. En la fotografía 1 se aprecian bandejas con el  $\text{TiO}_2$  convencional (bandeja grande) y el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado fotocatalítico (bandeja pequeña) (Fotografía 1).



Fotografía 1: Bandejas con los  $\text{TiO}_2$  (normal y nanoestructurado)

En las primeras 12 horas, el catalizador nanoestructurado había eliminado totalmente el residuo orgánico incorporado con agua, mientras que el  $\text{TiO}_2$  normal lo había hecho solo parcialmente (Fotografía 2). La rodamina sólida (sin agua) no fue eliminada por ninguno de los catalizadores empleados.



**Fotografía 2: Acción fotocatalítica de los  $\text{TiO}_2$  después de 12 horas de ensayo**

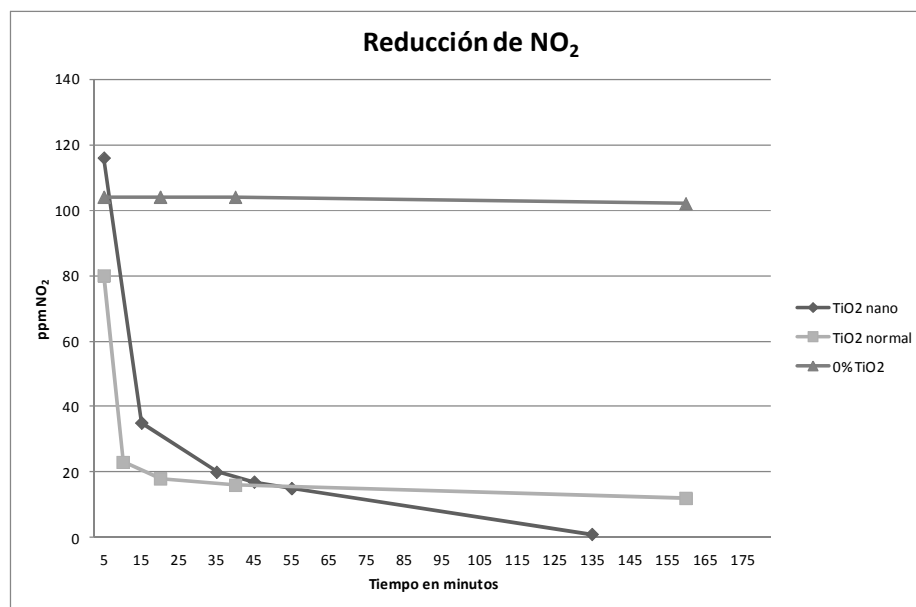
Paralelamente, se realizaron pruebas para evaluar la capacidad de **reducción de  $\text{NO}_x$** . Para ello, se realizaron ensayos en una cámara estanca en la que se introdujo gas con una concentración de 2000 ppm de  $\text{CO}_2$ , y 400 ppm de  $\text{NO}_2$ , y una bandeja que contenía los fotocatalizadores ( $\text{TiO}_2$ ) que se evaluaron (Fotografía 3).



**Fotografía 3: Ensayo para determinar la reducción de  $\text{NO}_2$ .**

En la gráfica 1 se muestran los resultados obtenidos. Como se puede apreciar, después de 135 minutos se produce una reducción total de los  $\text{NO}_2$  usando el  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado. En el caso del  $\text{TiO}_2$  de tamaño convencional, la reducción de  $\text{NO}_2$  es más lenta y no llega a reducirse al 100% durante el tiempo del ensayo. Se realizó un ensayo en blanco, sin catalizador, comprobándose que no existía reducción de  $\text{NO}_2$  en el transcurso del tiempo.

**Gráfica 1: Reducción de los  $\text{NO}_2$ .**



En definitiva, y después de analizar estos resultados previos se decidió emplear TiO<sub>2</sub> nanoestructurado, dado que tenía una mayor capacidad de reducir los NO<sub>x</sub>. Las características técnicas del fotocatalizador empleado se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1: Caracterización del TiO<sub>2</sub>**

Propiedad	Ensayo	Resultado
Estructura cristalina		Anatasa
Tamaño (nm)	Microscopio	20
Superficie específica (m <sup>2</sup> /gr)	ISO 4562	100
PH	ISO 787/9	5
TiO <sub>2</sub> contenido (%)	Ignición 900 C <sup>0</sup>	98

## Dosificación y puesta en obra

La aplicación del TiO<sub>2</sub> en la superficie de vía urbana, puede hacer que éste actúe rebajando las concentraciones de óxido de nitrógeno, y por lo tanto descontaminando el ambiente urbano. Este estudio consiste en comprobar estos pavimentos descontaminantes en vías céntricas de la ciudad de Murcia rodeadas de zonas comerciales donde existe abundante tráfico a baja velocidad (< 30 Km/h). El tipo de pavimento asfáltico de rodadura donde se ha aplicado el TiO<sub>2</sub> ha sido AC16 SURF 35/50 S, siendo la mezcla más habitual usada en vías urbanas de esa tipología de tráfico. El vial tratado tiene una longitud de 80 metros por 8 metros de ancho (640 m<sup>2</sup> aprox.), arquitectónicamente está rodeada de edificios altos, siendo esta circunstancia negativa para la disipación de los gases de combustión de los vehículos (Fotografía 4).



**Fotografías 4: Calle Madre Esperanza. Murcia**

Existen varias técnicas de aplicación de estos tratamientos en las superficies asfálticas, siendo las más habituales las siguientes:

- Percolación de una lechada de  $\text{TiO}_2$  sobre mezcla bituminosa. Esta aplicación se realiza en mezclas bituminosas drenantes. En nuestro caso no sería recomendable utilizarla por el tipo de mezcla que vamos a tratar.
- Pulverización. Esta técnica es más versátil y menos costosa que la técnica anterior. Consiste en la aplicación de  $\text{TiO}_2$  mediante su deposición superficial mediante pulverización entre la precompactación, y la compactación final de la mezcla bituminosa después de extenderla en la vía urbana. Es el método de ejecución que se ha utilizado.

La dotación de  $\text{TiO}_2$  utilizada ha sido de 25 grs./m<sup>2</sup>.



**Fotografías 5 y 6: Pulverización y final de compactación del firme.**

En las Fotografías 5 y 6 se aprecian detalles de la aplicación por pulverización del  $\text{TiO}_2$ , así como el aspecto del firme después de compactarse.

Se ha comprobado que esta técnica de aplicación por pulverización del  $\text{TiO}_2$  en los firmes asfálticos, después de su extendido y antes de la compactación, presentan propiedades de adhesividad con el ligante y de durabilidad para soportar el desgaste debido a las cargas de tráfico y a los fenómenos meteorológicos, ya que en algunas zonas que quedaron con aplicación irregular se ha mantenido el fotocatalizador adherido al ligante después de transcurrido un tiempo.

## **Ensayos**

*Captadores pasivos*

Para la evaluación del efecto descontaminante en el firme ejecutado se ha procedido de dos formas distintas. En primer lugar, se han realizado determinaciones de la calidad del aire en la vía urbana ejecutada en periodos de tiempo anterior y posterior a la aplicación del producto fotocatalítico, con objeto de comparar las mediciones de concentración de  $\text{NO}_x$ , en las mismas condiciones ambientales y al mismo tiempo. El método utilizado para la medición de las concentraciones de  $\text{NO}_x$  ha sido “in situ”, mediante captadores pasivos ubicados en la misma vía urbana pavimentada con firme descontaminante. Los captadores pasivos son unos dispositivos que adsorben los contaminantes de gas o de vapor de la atmósfera, con una velocidad controlada por un proceso físico como la difusión a través de una capa de aire estático, o de permeación a través de una membrana, sin la intervención de un movimiento activo de aire a través del captador. El captador posee una geometría de tipo longitudinal en forma de tubo. El captador pasivo para medida de dióxido de nitrógeno se basa en el principio de que el  $\text{NO}_2$  en la atmósfera se difunde a lo largo del tubo captador para ser quimiadsorbidos en el filtro impregnado de trietanolamina (TEA) que se encuentra al fondo del captador. El  $\text{NO}_2$  se quimiadsorbe en la TEA como nitrito. Al concluir cada periodo de muestreo, se procedió a la retirada de los equipos y a la recogida de las muestras, que, junto a los ensayos en blanco, fueron selladas “in situ”, y almacenadas en condiciones adecuadas (refrigeración y atmósfera controlada) hasta su posterior tratamiento y análisis en el laboratorio mediante espectrofotometría.

Se colocaron dos captadores pasivos de Óxidos de Nitrógeno en la calle del centro de la ciudad de Murcia donde se iba a utilizar el firme descontaminante (Fotografía 7). El captador número 1 se instaló en la esquina de la vía pavimentada con material descontaminante, mientras que el captador número 2 se instaló a mitad de dicha vía. La localización exacta de los dos medidores se muestra en la Fotografía 8



**Fotografías 7: Captador pasivo**



**Fotografías 8: Localizador captadores**

Para evitar que se saturaran los tubos captadores se realizaron muestreos cada quince (15) días. Se llevaron a cabo cuatro determinaciones (dos meses) en los periodos anterior y posterior a la ejecución del tratamiento.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 2:

**Tabla 2: Resultados de concentración de  $\text{NO}_x$  en los captadores pasivos**



LOCALIZACION CAPTADOR	PERIODO MEDICION	Concentración NO <sub>x</sub> (µg/m³)	LOCALIZACION CAPTADOR	PERIODO MEDICION	Concentración NO <sub>x</sub> (µg/m³)
PUNTO 1	ANTERIOR AL TRATAMIENTO ( mediciones cada quince días)	13,60	PUNTO 2	ANTERIOR AL TRATAMIENTO ( mediciones cada quince días)	14,80
		14,74			15,02
		12,34			13,82
		13,75			11,55
		10,47			12,50
	POSTERIOR AL TRATAMIENTO ( mediciones cada quince días)	11,52		POSTERIOR AL TRATAMIENTO ( mediciones cada quince días)	11,98
		10,95			14,20
		12,52			13,45

En los resultados se aprecia que en los periodos de tiempo después del tratamiento descontaminante en el punto 1 existe una disminución de la concentración de NO<sub>x</sub>, siendo en el punto 2 los valores más similares. Por lo tanto, se deberían aumentar el número de determinaciones para que los resultados sean más representativos y concluyentes. Siendo recomendable en próximas experiencias realizar más determinaciones de la calidad del aire a lo largo del tiempo, además de determinaciones de la calidad del aire en zonas cercanas, donde no se ha aplicado el producto, con objeto de comparar las mediciones de concentración de NO<sub>x</sub>, en las mismas condiciones ambientales y en el mismo periodo, que en las zonas donde se ha aplicado el producto fotocatalítico.

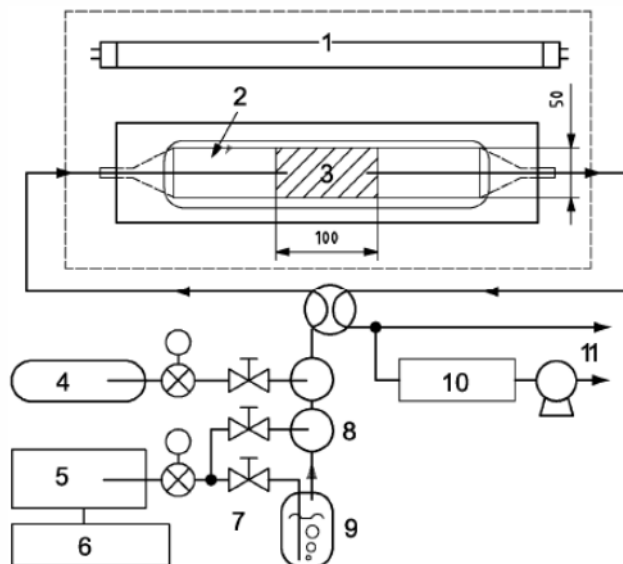
#### *Ensayo evaluación capacidad fotocatalítica en laboratorio*

Otro método para comprobar la capacidad fotocatalítica del firme descontaminante transcurrido un tiempo, se realizó mediante la extracción de testigos de dicho firme y se han sometido a la norma UNE-EN 22197-1, comprobando la capacidad que tiene el firme con material fotocatalítico de eliminar el óxido nítrico.

El método de ensayo descrito pretende obtener el rendimiento en la purificación de aire de materiales fotocatalíticos mediante la exposición de una probeta a un aire contaminado modelo bajo iluminación ultravioleta (UV). La elección del óxido nítrico (NO) se debe a que es un contaminante típico en el aire y a que genera productos no volátiles en la fotocatálisis. La probeta, que se coloca en un foto-reactor de tipo flujo, se activa con iluminación UV, y adsorbe y oxida NO en fase gaseosa formando ácido nítrico (o nitrato) en su superficie. Una parte del NO se convierte en dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) en la probeta. El rendimiento en la purificación de aire se determina por la cantidad eliminada neta de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) (= NO eliminado – NO<sub>2</sub> formado). La adsorción y desorción simple de NO por parte de la probeta (no debida a la fotocatálisis) se evalúa mediante ensayos en la oscuridad. Aunque la actividad fotocatalítica se reduce por la acumulación de productos de reacción, esta normalmente se restaura mediante el lavado con agua. El ensayo de elución proporcionado aquí da información sobre la facilidad de regeneración y sobre el balance material de contaminantes.

El equipo de ensayo permite examinar la capacidad de eliminación de contaminantes de un material fotocatalítico mediante el suministro continuado del gas de ensayo mientras se proporciona irradiación para activar el fotocatalizador. Está formado por un suministrador de gas de ensayo, foto-reactor, fuente de luz, y equipamiento para la medición de contaminantes. Un esquema del equipo sería lo siguiente (Gráfico 2) :

**Gráfica 2: Esquema del foto-reactor de laboratorio.**



- 1.- Fuente de luz
- 3.- Probeta
- 8.- Mezcladores de gases
- 10.- Analizador

Los resultados obtenidos por este ensayo nos mide la cantidad de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) eliminados por la probeta expresada en  $\mu\text{mol}$  durante 5 horas de fotoirradiación, mediante la siguiente fórmula:

$$n\text{NO}_x \text{ eliminados} = n\text{NO}_x \text{ adsorbido} + n\text{NO eliminado} - n\text{NO}_2 \text{ formado} - n\text{NO}_x \text{ desorbido}$$

Se han extraído dos testigos en la calle donde se extendió el firme descontaminante en los puntos donde se ubicaron los dos captadores pasivos (punto 1 y 2) transcurridos cuatro meses de su puesta en obra.

TESTIGO 2.1.- AC16-SURF 35/50-S.- Muestra de firme descontaminante - Punto 1

TESTIGO 2.2.- AC16-SURF 35/50-S.- Muestra de firme descontaminante - Punto 2

Se ha realizado una determinación por testigo y los resultados han sido los siguientes (Tabla 3):

**Tabla 2:  $\text{NO}_x$  eliminado en testigos según norma UNE ISO 221797-1**

TESTIGO	NO <sub>x</sub> ELIMINADO (μmol)
TEST. 2.1 - TiO <sub>2</sub>	0,55
TEST. 2.2 - TiO <sub>2</sub>	0,44

En la actualidad se está pendiente de realizar más determinaciones a los mismos testigos y de extraer más especímenes (testigos) de los mismos firmes ensayados para poder sacar conclusiones objetivas.

## CONCLUSIONES

Esta tecnología permite utilizar un sistema descontaminante (productos fotocatalíticos en firmes asfálticos de rodadura) junto al principal foco de contaminación de las grandes ciudades como son los gases de combustión de los vehículos.

En referencia al método de pulverización de aplicación del TiO<sub>2</sub> utilizado, se comprueba que puede ser efectivo para la durabilidad del firme descontaminante por la óptima adhesividad del producto fotocatalítico al ligante.

Las mediciones realizadas con captadores pasivos nos demuestra la capacidad descontaminante de los firmes con productos fotocatalíticos, si bien los resultados no han sido concluyentes, siendo necesaria la realización de más mediciones para cuantificar la reducción de los NO<sub>x</sub> de los firmes descontaminantes.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo manifiestan su agradecimiento a la Concejalía de Calidad Urbana e Infraestructuras del Ayuntamiento de Murcia (España) por su colaboración en el proyecto realizado.

## REFERENCIAS

UNE ISO 12197-1.- Métodos de ensayo relativos al funcionamiento de materiales fotocatalíticos semiconductores para la purificación del aire. Parte 1.- Eliminación del óxido nítrico.

RD 102/2011, de 28 de Enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

Maury, A. & De Belie, N.: “State of the art of TiO<sub>2</sub> containing cementitious materials: self- cleaning properties”. Materiales de Construcción (2010), doi: 10.3989/mc.2010.48408

Baena R, J.M.; Lesueur, D y Rousseau, P. Carreteras descontaminantes: El firme NOXER de Madrid (IV Jornadas Nacionales de ASEFMA 2009)

Moncunill F., C y Puig G, C. Propuestas para un etiquetado ambiental de las mezclas bituminosas (V Jornadas Nacionales de ASEFMA 2010).

Adan Delgado. M. C.- Fotocatalizadores nanuestructurados de  $\text{TiO}_2$  para la degradación de compuestos aromáticos mediante luz solar. Tesis Doctoral. UAM -2008.

Agrios, A. G.; Pichat, P.: "State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over  $\text{TiO}_2$ ". Reviews in Applied Electrochemistry, vol. 58 (2005), pp. 655-663. doi:10.1007/s10800-005-1627-6

Lin, H.; Huang, C. P.; Li, W.; Ni, C.; Ismat Shah, S.; Yao-Hsuan, Tseng.: "Size dependency of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol". Applied Catalysis B: Environmental, vol. 68 (2006), pp. 1-11. doi:10.1016/j.apcatb.2006.07.018

Bakardjieva, S.; Stengl, V.; Szatmary, L.; Subrt, J.; Lukac, J.; Murafa, N.; Niznansky, D.; Cizek, K.; Jirkovsky, J.; Petrova, N.: "Transformation of brookite-type  $\text{TiO}_2$  nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity". Mater. Chem., vol. 16 (2006), pp. 1709-1716. doi:10.1039/b514632a

Blöß, S. P.; Elfenthal, L.: Doped titanium dioxide as photocatalyst for UV and visible light. Proc. Int. RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials. Florence, Italy. 8-9 October (2007), pp. 31-38.