

Herramienta de toma de decisiones para evaluación de materiales de construcción fotocatalíticos: “*PhotoScaling Decision Maker*”

Eva Jiménez-Relinque ^a, Francisco José Rubiano ^b, Ramón Hingorani ^c, Maria Grande ^d, Angel Castillo ^e, Román Nevshupa ^f y Marta Castellote ^{*,g}

^a Dr. Environmental science. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain.

^a Technician Architect. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain.

^cDr. Civil engineering. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain.

^dTechnician. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain

^eDr. Civil engineering. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain

^eDr. Mechanical engineering. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain

^fDr. Chemistry. Institute for Construction science Eduardo Torroja- CSIC, Madrid, Spain. martaca@ietcc.csic.es

RESUMEN

El objetivo global del proyecto LIFE-PHOTOSCALING (<https://www.life-photoscaling.eu/>), coordinado por el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC), con el Ayuntamiento de Madrid y la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (UPM), como miembros del consorcio, ha sido el establecimiento de los instrumentos necesarios para escalar la tecnología fotocatalítica desde ensayos de laboratorio hasta la aplicación en las ciudades, mediante el desarrollo de una herramienta de apoyo a la toma de decisiones que permita establecer un criterio de conformidad de los productos “*PhotoScaling Decision Maker*”.

ABSTRACT

The overall objective of LIFE-PHOTOSCALING project (<https://www.life-photoscaling.eu/>), coordinated by the Eduardo Torroja Institute of Construction Sciences (IETcc-CSIC), with the Madrid City Council and the Higher Technical School of Industrial Engineers (UPM), as members of the consortium, has been the establishment of the necessary instruments to scale photocatalytic technology from laboratory tests to application in cities, through the development of a decision support tool that allows to establish a criterion of conformity of the products “*PhotoScaling Decision Maker*”.

PALABRAS CLAVE: Fotocatálisis, Criterio conformidad, Multiescala, Herramienta toma decisiones

KEYWORDS: Photocatalysis, Compliance criteria, Multiscale, Decision making tool

1. Introducción

En las grandes ciudades con densa población y elevada carga de tráfico, pese a los esfuerzos

realizados en los últimos años, los problemas de calidad del aire persisten con el elevado riesgo

que ello conlleva para la salud humana. Por otro lado, el medio ambiente contaminado provoca suciedad y deterioro gradual en infraestructuras y monumentos. Un mantenimiento adecuado para preservar la estética y, lo que es más importante, la integridad estructural de la arquitectura urbana (edificios residenciales, instituciones, monumentos, patrimonio histórico, etc.) implica enormes gastos del presupuesto ordinario.

Para abordar estos problemas, en los últimos años, el uso de materiales de construcción fotocatalíticos ha surgido para ayudar en la remediación de la contaminación de la atmósfera urbana y mantener la estética y funcionalidad de las infraestructuras y patrimonio de la construcción. Los pavimentos y las superficies verticales de las infraestructuras proporcionan sustratos óptimos para la aplicación de soluciones fotocatalíticas dada la gran superficie expuesta y la configuración relativamente plana que facilitan la exposición del fotocatalizador a la luz solar.

La fotocatálisis heterogénea [1] se define como “un proceso catalítico durante el cual uno o varios pasos de reacción ocurren mediante pares hueco-electrón fotogenerados sobre la superficie de materiales semiconductores iluminados por una luz de energía suficiente” [2]. Los mecanismos básicos de fotocatálisis heterogénea han sido investigados por muchos científicos y se representa típicamente por el denominado modelo de “band-gap: Mediante la absorción de un fotón de energía mayor que la del band-gap, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC) en un semiconductor (en este caso nos referiremos a TiO_2), generándose consecuentemente un hueco en la primera [3]. Considerando que el band gap de la anatasa (la forma más activa del TiO_2) es de 3.2 eV, fotones del ultravioleta cercano con $\lambda \leq 388$ nm pueden promover la transferencia electrónica generando pares electrón-hueco. Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas,

ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor. Estas reacciones son las que dan lugar a la degradación de los contaminantes [4, 5].

Uno de los principales problemas con que se encuentra la tecnología fotocatalítica en cuanto a su aplicación a escala real, es la dificultad para medir la eficiencia descontaminante [6-14]. Es cierto que a escala de laboratorio este tema está resuelto, con ensayos normalizados, pero la realidad es otra; hay constantes cambios de radiación solar, de humedad relativa, de régimen de vientos, de temperaturas, de confinamiento por efecto de la arquitectura urbana, etc, en una misma localización, lo que complica su monitorización y, por tanto, la valoración de la eficiencia final. Esto, junto con la falta de protocolos de referencia para establecer criterios de aceptación y rechazo en relación con la actividad, la durabilidad o los posibles efectos secundarios tras su aplicación en pavimentos, supone una barrera que a juicio del equipo LIFE-PHOTOSCALING desalienta a las autoridades públicas y a particulares en la implementación de esta tecnología.

Para dar respuesta a estos problemas nace el proyecto LIFE-PHOTOSCALING (2014–2019), en el que se han llevado a cabo las siguientes actividades:

- 1: Desarrollo de dos plataformas de demostración en las instalaciones del CSIC, una en Madrid (M-P) y otra en Arganda del Rey (AR-P) (mismos materiales, emplazamientos diferentes) a escala de planta piloto.
- 2: Desarrollo de prototipos para la medición in situ de la eficiencia fotocatalítica (PHOTONSITE) y de la emisión de nanopartículas por simulación de la fricción con los neumáticos (TEMIS-1000).
- 3: Desarrollo de indicadores para la evaluación de la eficiencia fotocatalítica, comportamiento intrínseco del material y posibles efectos no deseados.

4: Modelado de los procesos fotocatalíticos junto con las acciones ambientales.

5: Desarrollo de una herramienta de apoyo a la toma de decisiones, para evaluar cada solución en particular, incluida una evaluación del ciclo de vida (LCA).

6: Validación de la herramienta desarrollada en condiciones reales.

2. Plataformas de demostración

El proyecto se inició con una invitación abierta, publicada en el Boletín oficial del Ayuntamiento de Madrid, por parte del equipo LIFE-PHOTOSCALING, a los fabricantes de productos fotocatalíticos, para aplicar sus productos en las dos plataformas demostrativas anteriormente comentadas. En la selección de los productos el criterio fundamental fue el de la representatividad de materiales (distintas familias), el mayor valor añadido por Networking con otros proyectos y a igualdad de condiciones anteriores, la actividad fotocatalítica mayor. Finalmente se testaron emulsiones sobre asfalto y baldosas, slurries percolados en asfalto y baldosas fotocatalíticas (prefabricados de hormigón y cerámicos con impresión 3D). En total 10 combinaciones de materiales diferentes.

Se construyeron las dos plataformas, cada una de las cuales está constituida por 3 bancos de pruebas, uno de ellos para envejecimiento natural, otro para lixiviación y el tercero para ensayos de fricción. El conjunto se completa con un banco referencia con los mismos materiales sin fotocatalizador y con una estación meteorológica. Cada banco de pruebas está constituido por losas de cada uno de los materiales de 2 m² o 4 m². El banco de pruebas de lixiviación está preparado para recogida de los lixiviados procedentes de cada uno de los fotocatalizadores (Ver figura 1).



Figura 1. Ejemplo de banco de pruebas para lixiviación en plataforma M-P

3. Ensayos en las plataformas

En los materiales de estas plataformas se han llevado a cabo distintos ensayos, tanto in situ como en el laboratorio, realizándose más de 33 tipos diferentes de pruebas y más de 1600 ensayos correspondientes a los 3 bloques independientes que se llevaron a cabo en paralelo: 1) Eficiencia fotocatalítica, 2) Comportamiento intrínseco del material y 3) Posibles efectos no deseados. Como ejemplos de algunos resultados, señalar que con respecto a la disminución de la eficiencia de NO_x a lo largo del tiempo, datos durante 17 meses medidos in situ con el prototipo PHOTONSITE desarrollado por los autores (Figura 2) indicaron que las emulsiones fotocatalíticas sobre el asfalto poroso experimentaron una pérdida significativa de actividad a lo largo del tiempo, independientemente de las condiciones climáticas.



Figura 2. Medida in situ con el reactor PHOTONSITE

Sin embargo, la eficiencia de los slurries y baldosas de hormigón, con el fotocatalizador aplicado en la superficie o en masa, principalmente dependía de la humedad del sustrato con una dependencia diferente para cada familia de materiales[6]. La actividad fotocatalítica se comprobó también mediante el uso de sondas de oxidación y reducción para determinar la producción de radicales hidroxilo y electrones libres respectivamente (equipo PHOLOURING desarrollado por los autores).



Figura 3. Medida in situ con el equipo PHOLOURING

Paralelamente, se ha llevado a cabo la medición de la concentración de NO y NO₂ a ras de suelo de forma simultánea sobre una losa fotocatalítica y su referencia sin fotocatalizador mediante sensores low cost, calibrados cada 3 meses en las estaciones de calidad del aire más cercanas a cada una de las plataformas, del Ayuntamiento de Madrid y Comunidad de Madrid respectivamente [15]. A partir de estos datos se ha llevado a cabo una modelización de la actividad con las acciones ambientales mediante el desarrollo de un modelo GAM entrenado utilizando los datos obtenidos en las plataformas, que permiten obtener una estimación del porcentaje de eficiencia de eliminación de NO₂. Con los productos fotocatalíticos utilizados en las plataformas, se alcanzaron reducciones de NO₂ a nivel del suelo del 0% al 30% dependiendo de las condiciones atmosféricas y del tipo y edad del

fotocatalizador. Se observaron mayores valores de porcentajes de descontaminación que en los resultados obtenidos con los ensayos normalizados, lo que se ha atribuido a la magnitud de las concentraciones de NO y NO₂, cercanas a un orden de magnitud menor en el aire ambiente, al elevado flujo de gas en los ensayos normalizados y a la influencia de la humedad relativa ambiental.

4. Indicadores y sub-indicadores: Criterio de conformidad

Todos estos ensayos han permitido la discriminación de los aspectos más importantes a implementar en ensayos de laboratorio específicos para evaluar los sub-indicadores (SI) dentro en cada uno de los tres grupos de indicadores previamente identificados, que han permitido establecer la conformidad de un producto (Figura 4), siendo:

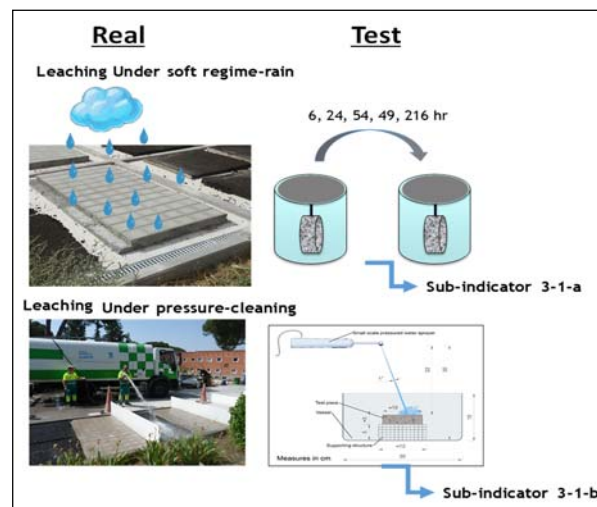


Figura 4. Ensayos desarrollados para simular efectos reales de lixiviación y cuantificar los Indicadores

II: Indicador Eficiencia fotocatalítica (PPE)

SI1-1: Band-Gap y posición de las bandas (eV): Distancia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción y nivel de energía de las mismas.

SI1-2: Eficiencia fotocatalítica del producto, según la Norma ISO 22197-1 (versión simplificada)

SI1-3: Adherencia del producto fotocatalítico al sustrato, según la Norma *Cross-Cut Test* ISO 2409: 2013 modificada.

SI1-4: Susceptibilidad a la carbonatación (ensayo diseñado ad hoc)

I2: Comportamiento intrínseco del material (IP)

I2-1: Coeficiente de resistencia al deslizamiento, con el péndulo TRRL, según Norma EN14231.

I3: Posibles efectos no deseados (USE).

SI3-1: Lixiviación de partículas de titanio (mgr Ti/cm^2) mediante 2 ensayos diferentes simulando agua de lluvia (ensayado según la Norma CEN/TS 16637-2 modificada) y agua tras la limpieza de calles con agua a presión. Este ensayo no tiene normativa asociada y se ha diseñado un ensayo ad hoc mediante irrigación.

SI3-2: Nivel de emisión de nanopartículas a la atmósfera mediante ensayo con TEMIS-1000, medido en $\text{Ud} \times 1000/\text{cm}^3$

SI3-3: Selectividad en la conversión fotocatalítica a nitratos, determinada a partir del mismo ensayo que para el I1-2. [16]

Según el resultado obtenido en cada uno de los ensayos específicos, cada SI se ha clasificado en cuatro categorías: a la peor categoría se le ha asignado 1 punto y así sucesivamente hasta asignar 4 puntos para los resultados más favorables del método. Además, para algunos de los SI, se aplica la puntuación de 0 si el valor obtenido en el ensayo hace que el producto no se deba instalar en la calle. Si un producto tiene 0 en cualquiera de los SI, ese producto es rechazado. Los distintos SI están ponderados de forma diferente en función de su peso en la valoración final del indicador.

Después de calcular el valor obtenido para cada indicador, se aplica un factor de ponderación de cada uno de ellos en la clasificación global. Se ha aplicado un factor de 2.5 al indicador PPE. En el caso de IP se ha asignado a 1. USE ha sido el indicador con más peso ya que estos materiales se desarrollan para mejorar la calidad de nuestro

medio ambiente, y por tanto, si son susceptibles de producir algún efecto adverso, esto debe ser penalizado en gran medida. Por lo tanto, el factor asignado ha sido dos veces más que el de PPE, por lo tanto, un factor de 5.

5. Herramienta de soporte a la toma de decisiones “PhotoScaling Decision Maker”

Como uno de los principales resultados del proyecto, se ha desarrollado una herramienta de soporte para la toma de decisiones “PhotoScaling Decision Maker” que proporciona tres tipos de resultados:

1: Criterio de conformidad de un producto:

Este resultado es el aspecto más importante y práctico alcanzado en el proyecto. Se le pide al usuario que introduzca los valores obtenidos para cada uno de los SI definidos previamente. Cada dato de entrada tiene una explicación del significado y el método utilizado para determinarlo. La herramienta proporciona el resultado del producto para cada SI y la nota global promedio del producto en tanto por ciento.

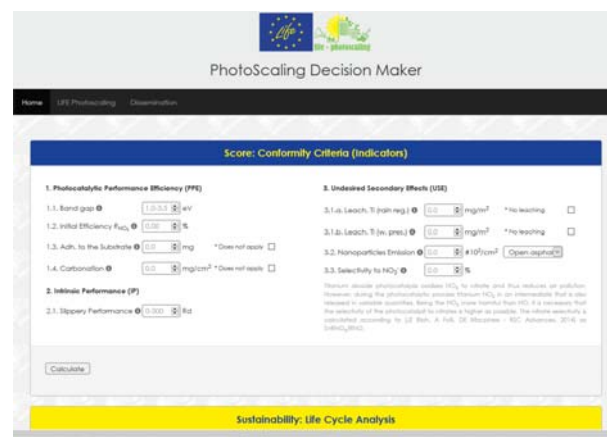


Figura 5. “Photoscaling Decision Maker”

2: Análisis del ciclo de vida:

“From gate to gate”, de acuerdo con la Norma ISO 14040: 2006. Como resultado del LCA, se obtienen dos bloques de impactos sobre la acidificación terrestre, la eutrofización marina, la formación de oxidantes fotoquímicos y la

materia particulada: Como aspecto positivo, los resultados de la evaluación de impacto para la reducción de NOx en el aire por los sistemas de pavimento fotocatalítico (por unidad funcional) y como negativo, los impactos por las materias primas y su transporte por unidad funcional).

3: Estimación del porcentaje de eficiencia de eliminación de NO₂

Los resultados del modelo GAM entrenado utilizando los datos obtenidos en las plataformas se han implementado en la herramienta para obtener una estimación del porcentaje de eficiencia de eliminación de NO₂. Da el promedio de un año en exposición al aire libre a nivel de suelo sin tener en cuenta otros efectos como la degradación debido a la fricción de los neumáticos. Debido a las hipótesis e incertidumbres asociadas, este valor debe considerarse un ejercicio a fines comparativos más que una predicción.

6. Validación en una calle de Madrid

De entre los ensayados, el producto que obtuvo la mejor puntuación, según el criterio de conformidad de **“PhotoScaling Decision Maker”** se aplicó a escala real en la calle José Antonio de Armona de Madrid. La calle Bernardino Obregón (sin tratamiento fotocatalítico) sirvió de “blanco” a efectos de comparación de resultados (Figura 6).

Los criterios de elección de la calle fueron los siguientes: Orientación N-S; Calle con configuración de “Calle Cañón”; Zona de elevada contaminación; Buen estado del pavimento existente; Tramo de aplicación aproximado de 4000 m²; Calle dotada de alumbrado público para colocación de tubos pasivos.



Figura 6. Aplicación a escala real del producto seleccionado

Tras la aplicación a escala real, se realizaron los ensayos de control tanto in-situ como en laboratorio, a partir de testigos tomados antes y después de la aplicación. Se llevaron a cabo los ensayos correspondientes a los Indicadores, pudiéndose validar los resultados obtenidos en las plataformas. Desde diciembre de 2018 a junio de 2019, se evaluó la eficiencia descontaminante del pavimento “in situ” mediante el dispositivo PHOTONSITE y sondas colorimétricas; se evaluó la emisión de nanopartículas por fricción mediante TEMIS-1000 y se analizó la lixiviación de Ti, así como pH, conductividad y nitratos mediante sonda multiparamétrica.

En cuanto a evaluación ambiental, se midió la concentración de nanopartículas en ambiente, no detectándose variación estadísticamente significativa en la concentración numérica o la distribución del tamaño de partículas finas suspendidas en la calle fotocatalítica en comparación con las calles vecinas. Se tomaron muestras de aire para análisis de partículas y sólo ocasionalmente, las partículas capturadas contenían Ti, pero siempre estaban en el rango de tamaño de micrómetros. Esto lleva a la conclusión de que para el producto aplicado, las nanopartículas no se liberaron en una cantidad significativa del recubrimiento fotocatalítico al aire de acuerdo con los resultados obtenidos

para ese producto utilizando la herramienta “*PhotoScaling Decision Maker*”.

Respecto a la monitorización de la eficiencia fotocatalítica en ambiente, se realizó mediante los sensores de bajo coste utilizados en las plataformas, mediante tubos pasivos y mediante la aplicación del modelo GAM desarrollado. Se utilizaron dos métodos distintos de cuantificación con los que se obtuvieron eficiencias de eliminación de NO₂ ambiental entre el 1% y el 4% a unos tres metros de altura. Cabe señalar que ninguno de ellos métodos se puede considerar estadísticamente significativo por la elevada incertidumbre en las medidas. La aplicación del modelo GAM dio como resultado un 28.6% de reducción media de NO₂ a nivel de suelo durante los tres primeros meses de aplicación.

7. Conclusiones y Recomendaciones equipo LIFE-PHOTOSCALING

Este proyecto, y la herramienta “*PhotoScaling Decision Maker*” desarrollada supone un hito en la evaluación de materiales de construcción fotocatalíticos, ya que por primera vez se dispone de criterios de conformidad cuantificados que permiten la aceptación o rechazo de un producto. “*PhotoScaling Decision Maker*” está alojada en la página web del proyecto, <https://www.life-photoscaling.eu>, y es de libre uso. Es una herramienta viva que se irá actualizando en base al nuevo conocimiento del que se vaya disponiendo. Los rangos de parametrización de cada sub-indicador así como los umbrales de aceptación se presentan en la web, en la que se ha implementado una ventana para hacer llegar comentarios al el equipo Life-Photoscaling al respecto.

Como recomendación final, el equipo Life-Photoscaling considera que los productos que hayan obtenido puntuaciones menores del 50% para al menos uno de los sub-indicadores y que

presenten una puntuación global menor del 60%, no deberían ser implementados en la calle como pavimentos.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer la co-financiación del programa LIFE a través del proyecto LIFE13ENV/ES/001221 a los fabricantes de los productos fotocatalíticos por su suministro para el proyecto y a todos los que de una forma u otra han participado en el proyecto.

Referencias

1. Fujishima, A. and K.J.n. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. 1972. **238**(5358): p. 37.
2. Palmisano, L. and A. Sclafani, *Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes*. Heterogeneous photocatalysis, 1997. **3**: p. 110.
3. Serpone, N. and E. Pelizzetti, *Photocatalysis : fundamentals and applications*. 1989, New York: Wiley.
4. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)*. Topics in catalysis, 2005. **34**(1-4): p. 49-65.
5. Bengtsson, N. and M. Castellote, *Photocatalytic Activity for NO Degradation by Construction Materials: Parametric Study and Multivariable Correlations*. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2010. **13**(3): p. 341-349.
6. Jiménez-Relinque, E., et al., *In situ evaluation of the NO_x removal efficiency of photocatalytic pavements: statistical analysis of the relevance of exposure time and environmental variables*. 2019: p. 1-8.
7. Jimenez-Relinque, E., et al., *Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure*. Cement and Concrete Research, 2015. **71**: p. 124-131.

8. Folli, A., et al., *Rhodamine B discolouration on TiO₂ in the cement environment: a look at fundamental aspects of the self-cleaning effect in concretes*. 2009. **12**(1): p. 126-133.
9. Folli, A., et al., *TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: insights into self-cleaning and depollution chemistry*. Cement and Concrete Research, 2012. **42**(3): p. 539-548.
10. Maggos, T., et al., *Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels*. Environmental monitoring and assessment, 2008. **136**(1): p. 35-44.
11. Fujishima, A. and X. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(5): p. 750-760.
12. Jimenez-Relinque, E. and M. Castellote, *Quantification of hydroxyl radicals on cementitious materials by fluorescence spectrophotometry as a method to assess the photocatalytic activity*. Cement and Concrete Research, 2015. **74**: p. 108-115.
13. Mendoza, C., et al., *TiO₂ and TiO₂-SiO₂ coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **178**: p. 155-164.
14. Jimenez-Relinque, E. and M. Castellote, *Rapid assessment of the photocatalytic activity in construction materials: Pros and cons of reductive inks and oxidative fluorescence probes versus standardized NO_x testing*. Catalysis Today, 2019.
15. Cordero, J., et al., *NO_x removal efficiency of urban photocatalytic pavements at pilot scale*. Science of The Total Environment, 2020: p. 137459.
16. Bloh, J.Z., A. Folli, and D.E.J.R.A. Macphee, *Photocatalytic NO_x abatement: Why the selectivity matters*. 2014. **4**(86): p. 45726-45734.