



informe nº 6- 33 **Contrato CM-6-10**

peticionario D. TOMÁS AZORÍN VARELA

en nombre de SOCIEDAD FINANCIERA Y MINERA, S.A
C/ Vía de los Poblados, nº 1 Edificio C 6ª planta
28033, Madrid

ensayos solicitados Ensayos de medida de la actividad fotocatalítica de materiales de construcción a través del método de degradación del monóxido de nitrógeno (NO) y del dióxido de nitrógeno (NO₂) en flujo continuo

autor/es: Marta Mª Castellote Armero,
Dra. en Ciencias Químicas

muestras enviadas 4 muestras de 3 pavimentos diferentes



nota importante

Este Informe contiene, esencialmente, la exposición de los resultados obtenidos en los análisis, pruebas y ensayos a que han sido sometidas determinadas muestras de materiales, piezas o partes de obra, y las conclusiones que aquí se formulan no exceden, en ningún caso, el alcance y significado que permiten establecer dichos análisis, pruebas y ensayos.

Salvo expresa indicación en contrario (**en cuyo caso figuraría indicado en el presente Informe**), los ensayos referidos en este Informe han sido realizados **sobre muestras libremente elegidas y enviadas a este Centro por el peticionario**. Por ello, este Centro responde de las características por él analizadas **referidas a las muestras recibidas y no al producto en general**.

Por las razones mencionadas, **ninguna de las proposiciones formuladas en este documento puede tener carácter de garantía para las marcas comerciales**, ni para los posibles comportamientos de estructuras y producciones objeto del presente estudio.

Las opiniones que pudieran manifestarse en las conclusiones, o a lo largo de este escrito, se basan en las experiencias realizadas y en el estado actual de las Ciencias y de las Técnicas de la Construcción. La interpretación de los resultados obtenidos se hace según el leal saber y entender de los especialistas de este Centro.

Tres condiciones afectan a la formalidad de este Informe:

- 1ª Este Centro no facilitará información a terceros, salvo que lo autorice el peticionario del Informe, por ser estos trabajos de carácter particular y confidencial y, por tanto, absolutamente secretos.
- 2ª Se prohíbe la publicación de datos incompletos de los que figuran en este documento, siendo necesario exponer todos los resultados obtenidos en cada una de las diversas pruebas, sin limitarse a consignar cifras aisladas.
- 3ª En todo caso, la publicación del contenido total o parcial de este documento **únicamente podrá hacerse con la autorización previa de la Dirección de este Centro**.

observaciones

En este informe nº 6-33 ha participado activamente Francisco Rozas Gómez, Licenciado en Ciencias Químicas.



ÍNDICE:



1 ANTECEDENTES	2
2 OBJETO DEL INFORME	2
3 MATERIALES RECIBIDOS	2
4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	4
5 RESULTADOS	10
6 CONCLUSIONES	13

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



1 ANTECEDENTES

El Centro de Seguridad y Durabilidad Estructural y de Materiales (CISDEM), centro mixto del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) tiene suscrito con la Empresa SOCIEDAD FINANCIERA Y MINERA, S.A. un contrato de investigación para la realización de ensayos de medida de la actividad fotocatalítica de materiales de construcción, dentro del proyecto denominado TX (contrato con referencia CM-6-10), en el que se enmarca el presente informe.

2 OBJETO DEL INFORME

El objeto de este informe es el de presentar los resultados de los ensayos para determinar la actividad fotocatalítica de muestras de pavimento, a través del método de degradación del monóxido de nitrógeno (NO) y del dióxido de nitrógeno (NO₂) según la norma: UNI 11247:2010 “Determinazione dell’indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici: metodo di prova in flusso continuo”.

3 MATERIALES RECIBIDOS

Se recibieron en el CISDEM, el 29 de febrero del 2012, enviadas por Sociedad Financiera y Minera 4 muestras en total, de 3 materiales diferentes de pavimento, que fueron cortados en el CISDEM según las dimensiones marcadas en la Norma UNI 11247:2010. El aspecto de las probetas una vez cortadas se ilustra en la figura 1 y su identificación, dada en CISDEM a su recepción, y características se dan en la tabla 1.

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



- S₄ Fuente de aire
- F Calibrador de flujo
- C Cámara de control de humedad
- R Cámara de reacción
- A Analizador de NO/NO₂



Para la circulación del gas se utilizan tubos de politetrafluoroetileno que no alteren la concentración de los óxidos de nitrógeno.

S Fuentes de gas

- S1: Botella de NO en nitrógeno. Valor certificado de 4,6 ppmvol con incertidumbre de medida (% relativa) de ± 5 .
- S2: Botella de NO₂ en nitrógeno. Valor certificado de 15,7 ppmvol con incertidumbre de medida (% relativa) de ± 5 .
- S3: Gas de calibración; botella de NO en nitrógeno. Valor certificado de 449,1 ppbmol incertidumbre 4,9 ppbmol, para la calibración del equipo de quimiluminiscencia.
- S4: Botella de aire para gas-cromatografía.

F Calibrador de flujo

El flujo de gas y la concentración de los óxidos de nitrógeno se mantiene constante mediante 3 caudalímetros másicos de Brooks modelo 5850S.

C Cámara de medición de temperatura y humedad

La temperatura y humedad del gas dentro del sistema se monitoriza mediante un medidor modelo PCE-HT-110 colocado dentro de una cámara de medición de temperatura y humedad.

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



R Sistema de radiación de las muestras

- Características de la lámpara

La fuente de iluminación consiste en una lámpara de Osram Ultravitalux con potencia de 300 W y emisión simultánea de luz ultravioleta, visible e infrarrojo. El máximo en UVA se encuentra en 365 nm.

La distancia de la lámpara a la superficie del reactor se regula de tal forma que el flujo radiante integrado entre 315 y 400 nm, resulta ser de $20 \text{ W/m}^2 \pm 1$ en el nivel y en el centro de la superficie de la probeta.

El flujo radiante está medido por un medidor Delta Ohm 2102.1 con sensor LP471 UVA que mide la intensidad de UV-A en el rango de 315 hasta 400 nm, con un máximo en 360 nm. El sensor se coloca en el interior del reactor con su ventanilla de medición al nivel de la superficie de la probeta y en los cuatro ángulos rectos en los extremos de la superficie ocupada por la probeta. El valor de irradiación detectado se reporta como el valor medio de los cinco puntos de medición. La desviación de cada valor debe ser inferior al 25% respecto del promedio. La ubicación de los cinco puntos de la medida de irradiación se ilustra en figura 2. En todos los casos se mide la irradiación después de la estabilización de la intensidad debido al calentamiento de la lámpara.

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



Figura 2.- Ubicación de los cinco puntos de la medida de la irradiación en las superficies de las probetas estudiadas.

- *Características del reactor y de las muestras*

El reactor utilizado es de vidrio Pyrex con un volumen vacío total de 2,81 litros y una altura de 13,5 cm. Las muestras deben tener una superficie expuesta de 64 cm² cada una.

A Analizador de NO/NO₂

El análisis de la concentración de NO y NO₂ se lleva a cabo por quimiluminiscencia por el equipo AC32M de Environment S.A, número de serie: 855, que mide simultáneamente la concentración de ambos compuestos.

4.4 Preparación y colocación de las muestras

Se desactivan los lados de la probeta con una capa de parafilm dejando únicamente la superficie superior de la probeta sin cubrir y expuesta a la radiación. Las muestras se colocan sobre un soporte de vidrio para ajustar el nivel vertical de su superficie. La suma de las alturas (muestra y soporte inerte) se mantiene a una distancia de 0,8 cm hasta 1,5 cm entre superficie y punto de entrada de gas en la cámara de reacción. El

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



volumen total ocupado por la muestra y soporte ocupa menos del 20% del volumen de reactor.

Como paso previo al ensayo, las muestras se acondicionan durante 3 días en ambiente controlado a temperatura de $23\pm 5^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa de $60\pm 10\%\text{HR}$.

4.5 Ensayos de degradación de NOx

El flujo del gas, así como las concentraciones de NO y NO₂ se mantienen constantes en la cámara de reacción y dentro del rango estipulado por la norma durante todo el ensayo. La temperatura del gas se mide antes de su entrada al reactor.

El flujo de alimentación es constante en 1,5 litros/min. Los experimentos se llevan a cabo a una temperatura entre 20 y 35 °C y en gas seco.

Se llevan a cabo las siguientes medidas en las secuencias indicadas:

- 1 – La concentración inicial de los óxidos de nitrógeno antes de entrar en el reactor fotoquímico (C_A).
- 2 – La concentración en la salida del reactor fotoquímico en la oscuridad (C_B).
- 3 – La concentración en la salida del reactor fotoquímico con iluminación (C_L).

4.6 Expresión de los resultados

La actividad fotocatalítica de reducción de los óxidos de nitrógeno, A_C para distintos tiempos de reacción se calcula a partir ecuación 1:

$$A_C = 100 \times \frac{(C_B - C_L)}{C_B} \times \frac{I_N}{I} \times \frac{S_N}{S} \quad (1)$$

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



Donde:

- A_C es la índice adimensional de la degradación bajo las condiciones experimentales (en porcentaje)
- C_B y C_L son las concentraciones (NO_x , NO_2 , NO) anteriormente definidas
- S es el área geométrica de la muestra a examen en cm^2
- S_N es la área nominal de la probeta ($64 cm^2$)
- I es la intensidad adimensional del flujo luminoso, obtenida indicando la intensidad medida experimentalmente
- I_N es la irradiación nominal

A_C hace referencia a $NO + NO_2$ (NO_x), NO y NO_2 .

La prueba debe realizarse en dos muestras diferentes del mismo material y se considera válido si los valores de A_C obtenidos en las dos pruebas no difieren de su promedio en más del 10%.

El resultado de la prueba se presenta como el valor medio de la reducción A_C obtenidos por las dos muestras del mismo material.

4.7 Diferencias respecto al protocolo seguido y norma UNI 11247:2010

La diferencia respecto de la norma UNI 11247:2010, en el procedimiento seguido es la siguiente:

- El máximo de la detección del radiómetro es 360 nm en vez de 365 estipulado por la norma, pero sigue siendo medición en el rango UVA.

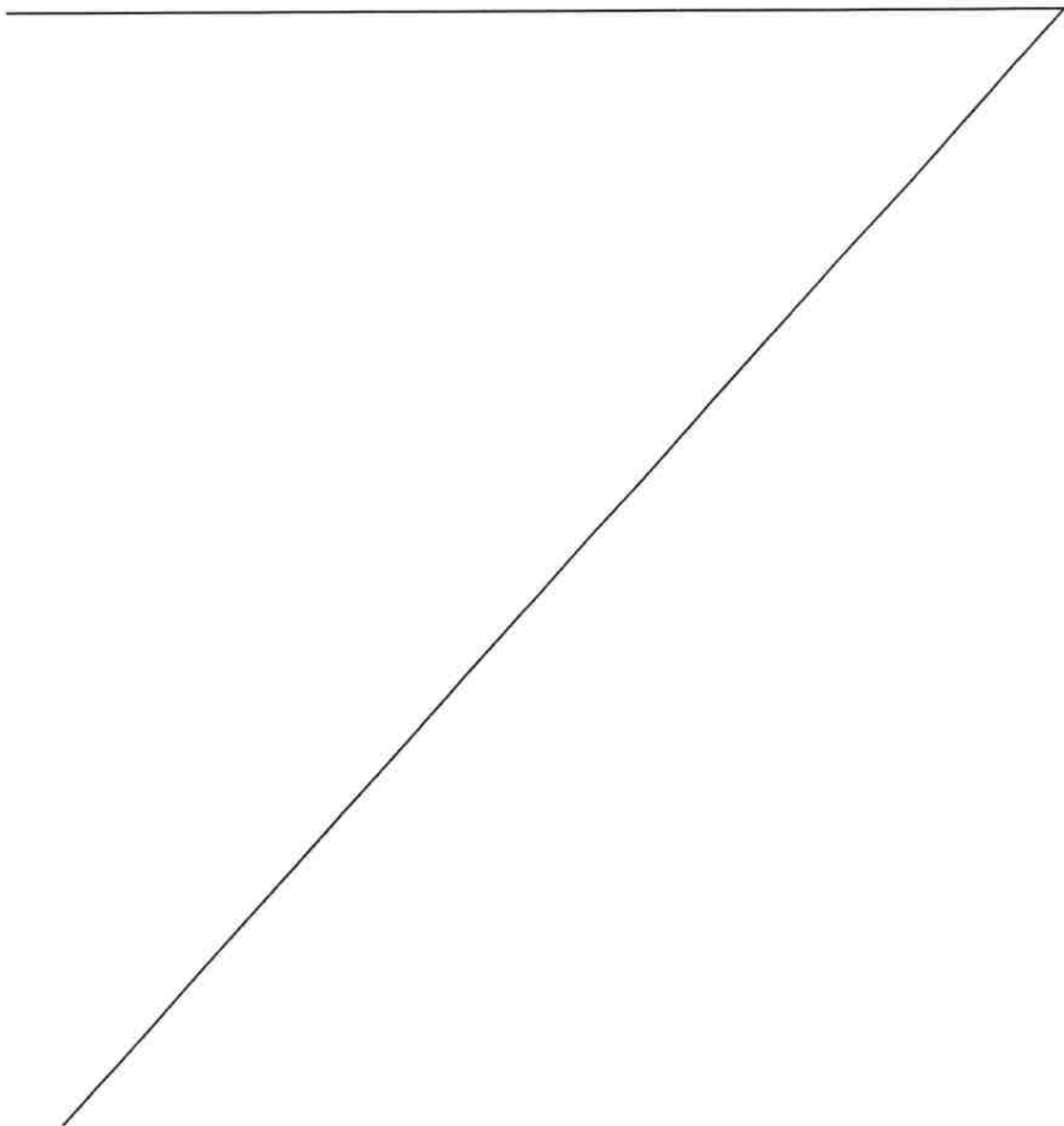
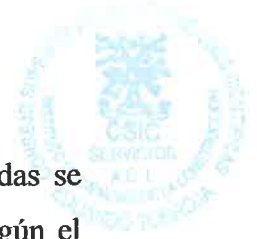
Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



5 RESULTADOS

Los detalles concretos del procedimiento experimental de las probetas ensayadas se presentan en la tabla 2. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos, según el criterio marcado en el punto 4.6 (A_C).



Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



Probeta	Fecha prueba	Flujo (l/min)	IN (W/m ²)	SN (cm ²)	I (W/m ²)					S (cm ²)	Temperatura (°C)	Humedad relativa (% RH)	
					punto 1	punto 2	punto 3	punto 4	punto 5				promedio
AR	20/03/2012	1,5	20	64	20,0	20,6	20,0	20,1	19,8	20,1	64	29,5	0
AN	20/03/2012	1,5	20	64	20,3	20,4	19,9	20,3	19,9	20,2	64	30,3	0
AGI	20/03/2012	1,5	20	64	20,2	20,1	20,1	20,1	20,1	20,1	64	28,3	0
AGZ	20/03/2012	1,5	20	64	20,2	20,2	19,9	20,0	19,8	20,0	64	28,3	0

Tabla 2. Condiciones experimentales durante los ensayos de los pavimentos

Probeta	Tiempo de iluminación (min)	Ca			Cb			Cc			Degradación (%)			Ac		
		NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x	NO	NO ₂	NO _x
AR	30	429,5	150,0	579,5	404,9	116,3	521,2	365,5	109,0	474,5	10	6	9	10	6	9
AN	30	420,5	154,8	575,3	398,0	110,0	508,0	381,2	99,5	480,7	4	10	5	4	10	5
AGI	30	417,5	158,6	576,1	386,7	107,4	494,1	281,3	105,1	386,4	27	2	22	27	2	22
AGZ	30	413,4	150,4	563,8	380,9	104,5	485,4	286,7	101,2	387,9	25	3	20	25	3	20

Tabla 3. Resultados obtenidos para las probetas de los pavimentos

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



La desviación de irradiación en cada punto de medida es menor de 25%, ver tabla 4, cumpliendo el criterio estipulado por la norma.

Probeta	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5
AR	0	2	1	0	1
AN	1	1	1	1	1
AG1	0	0	0	0	0
AG2	0	0	1	1	1

Tabla 4.-Desviación porcentual de la intensidad de la irradiación en cada punto de medición al respecto del promedio de ellos mismos.

En la tabla 5 se presenta un resumen de los resultados finales de los ensayos, expresados en forma de índices adimensionales (en porcentaje) de degradación de NOx según el criterio marcado en el punto 4.6, únicamente para el material AG, que es para el que se dispone de varias muestras. La repetibilidad del ensayo se da en base al coeficiente de variación de A_C de NOx, donde 10% es el límite que marca la norma seguida para considerar válidos los resultados obtenidos.

Identificación	$A_C(\%)$			$A_C \pm 10\%$	
	NO	NO ₂	NOx	NOx	Resultados válidos
Pavimentos AG	26	3	21	19-23	SI

Tabla 5.- Resumen de los resultados de los pavimento AG1 y AG2 y la verificación si los resultados son validos según punto 4.6.

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



6 CONCLUSIONES

Se han realizado ensayos para determinar la actividad fotocatalítica de muestras de pavimento a través del método reducción de óxidos de nitrógeno por vía fotocatalítica correspondiente la norma UNI 11247:2010 “Determinazione dell’indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici fotocatalitici: metodo di prova in flusso continuo”.

Los resultados medios correspondientes a los índices adimensionales (en porcentaje) de degradación de NOx (Ac), referidos únicamente a las condiciones de ensayo establecidas en la norma UNI 11247:2010, han sido los siguientes:

Identificación	Ac(%)		
	NO	NO ₂	NOx
AR	10	6	9
AN	4	10	5
AG	26	3	21

Los resultados obtenidos indican que los pavimentos AR y AN presentan valores de los índices adimensionales (en porcentaje) de degradación de NOx del 9% y 5% respectivamente, mientras que la media del pavimento gris AG es del 21%

La repetibilidad del ensayo para el material AG se enmarca dentro de los límites definidos por la norma seguida para considerar válidos los resultados obtenidos.

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas



Este informe consta de 14 hojas numeradas y selladas

Madrid, 23 de marzo de 2012

VºBº Director del CISDEM

Vicente Sánchez Gálvez
Dr. Ingeniero de Caminos

Marta Mª Castellote Armero
Dra. en Ciencias Químicas

Informe 6-33

Los datos, resultados y conclusiones que se incluyen en este Informe, obtenidos de los análisis, pruebas o ensayos realizados, son únicamente aplicables a las muestras ensayadas