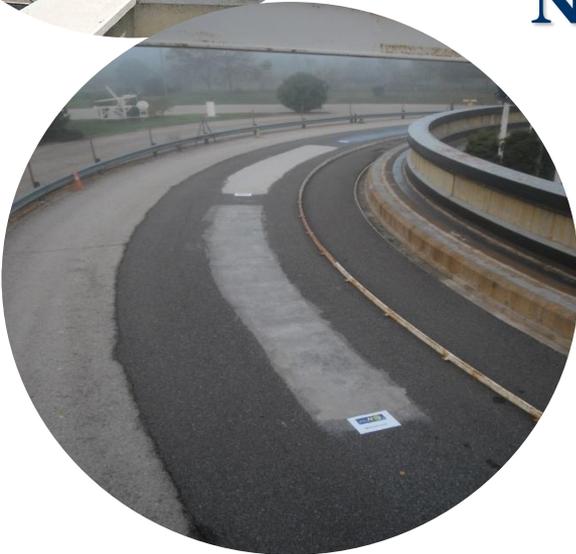




MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD

Ciemat
Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas



Resultados preliminares del estudio de aplicaciones fotocatalíticas para eliminación de óxidos de nitrógeno en zonas urbanas

Nuevas técnicas de medición de amoniaco

Jornadas Técnicas de gestores de calidad del aire

Cuacos de Yuste 23-24 abril 2015

Begoña Artíñano

Departamento de Medio Ambiente

CIEMAT

CONTENIDO

**Parte 1: Aplicaciones fotocatalíticas.
Proyecto LIFE MINOX_Street**

**Parte 2: Nuevas técnicas de medida
de amoniaco: resultados preliminares**



Parte I: Aplicaciones fotocatalíticas.

Proyecto LIFE MINOX_Street

Proyecto MINOX-STREET

Monitorización y modelización de la eficiencia de los materiales fotocatalíticos en la reducción de NOx. Una estrategia para la gestión de la calidad del aire en entornos urbanos





Proyecto MINOX-STREET

Título: Monitoring and modelling the NOx removal efficiency of photocatalytic materials.
A STRategy for urban air quality managEmEnT

Presupuesto total: 1.982.619 €

% Financiación UE: 46,25 %

Duración: 48 meses

Duración: Julio 2013– Julio 2017

Coordinación del proyecto: Ineco (Ingeniería y Economía del Transporte, S.A.)

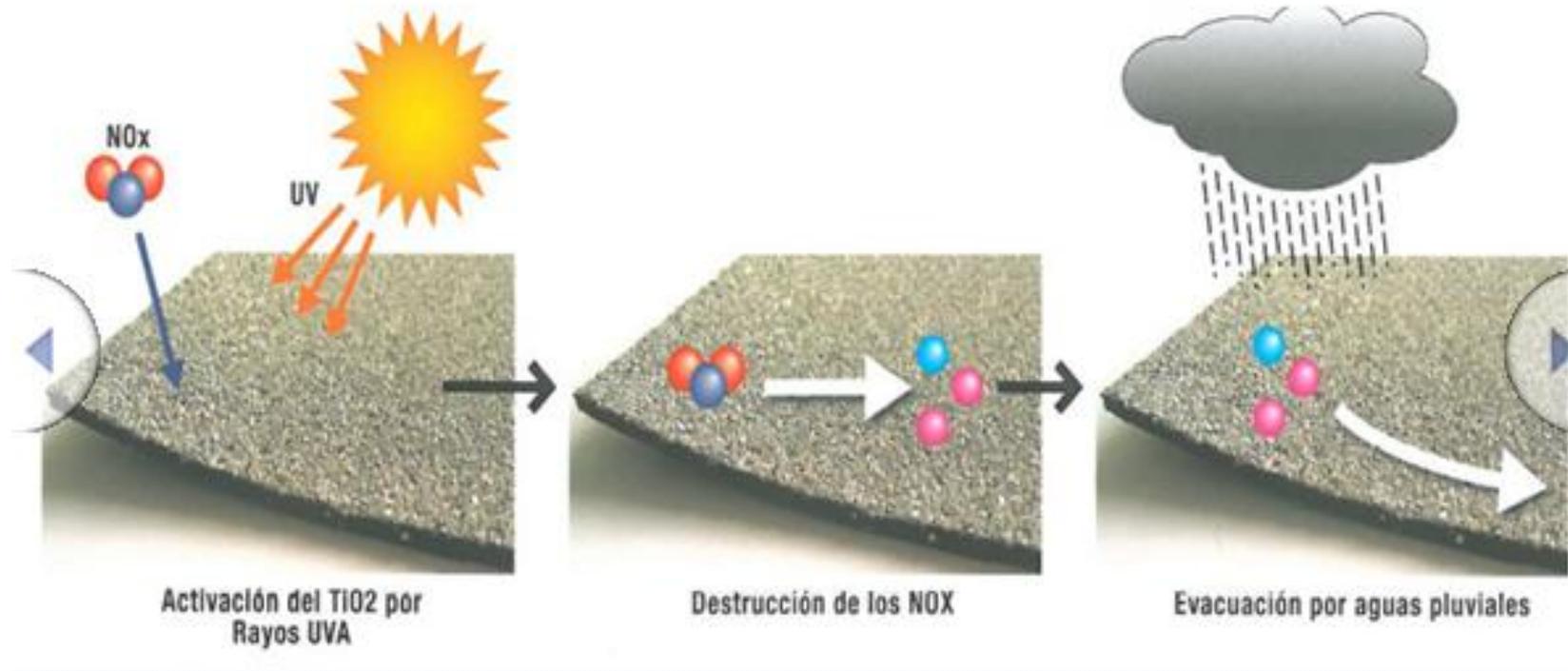
Contactos: gemma.caballero@ineco.com, magdalena.palacios@ciemat.es





OBJETIVOS

- Evaluación de propiedades físicas, mecánicas, de durabilidad y fotocatalíticas de un conjunto de productos comerciales y tipos de aplicaciones.
- Caracterización experimental a escala real de la capacidad reducción de NOx en atmósfera urbana.
- Desarrollo y validación de modelo numérico (dinámica y química) basado en modelo CFD en escenarios de urbanos.
- Elaboración de una guía para aplicación en políticas y estrategias de mejora de la calidad del aire (análisis coste-beneficio) asociado a su implementación y a las necesarias condiciones de uso y mantenimiento.



Fuente: Guía Práctica de la Fotocatálisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas

Autor: Marisol Faraldos (ICP-CSIC)

Institución: Asociación Ibérica de Fotocatálisis (AIF)

Otros autores: CONAMA 2012



MINISTERIO DE ECONOMÍA Y COMPETITIVIDAD



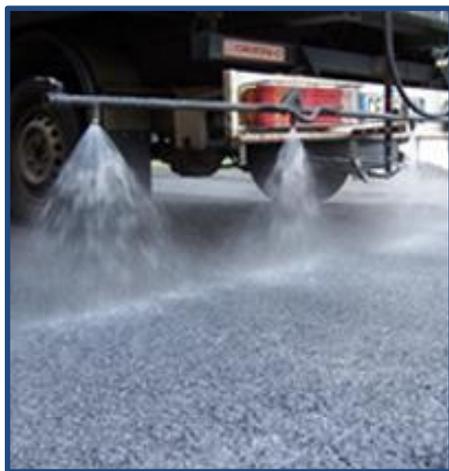
ineco

1. CALZADA

LECHADA



SOLUCIÓN ACUOSA



2. ACERA

LOSETAS Y ADOQUINES



3. FACHADA

PINTURAS DE EMULSIÓN DE SILICATO FOTOACTIVAS



PINTURAS FOTOACTIVAS DE BASE ACUOSA

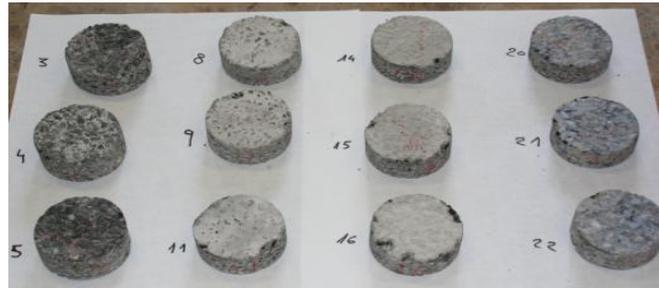


A2. Selección de materiales fotocatalíticos.

Parte I: Estudios mecánicos y de durabilidad sobre mezclas bituminosas y hormigones



1. CALZADA: MEZCLAS BITUMINOSAS



- Ensayo de permeabilidad
- Ensayo de resistencia al deslizamiento mediante el péndulo TRRL
- Ensayo de círculo de arena para medida de macrotextura
- Ensayo de medida de textura mediante perfiles de superficie
- Ensayo de regularidad transversal
- Densidad máxima
- Sensibilidad al agua
- Densidad y contenido de huecos
- Rigidez a 3 temperaturas
- Pérdida de partículas
- Resistencia a las deformaciones plásticas

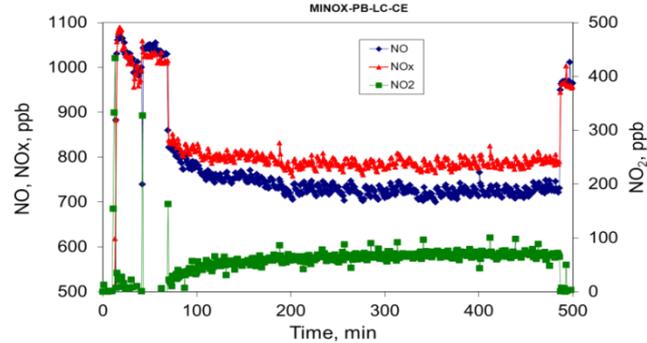
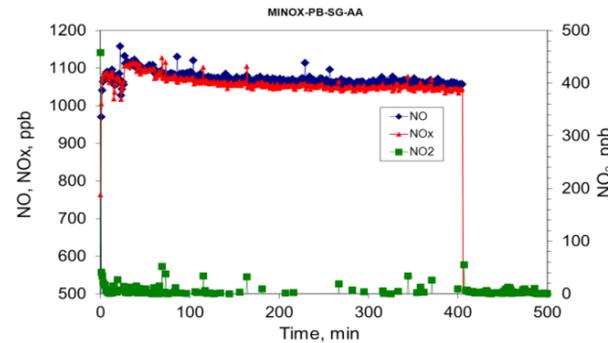
2. ACERA: HORMIGONES

Losetas y adoquines fotocatalíticos.
Losetas aditivadas con recubrimiento fotocatalítico (sol-gel, solución acuosa).

ENSAYOS	Nº DE MUESTRAS ENSAYADAS
Forma y dimensiones	8
Resistencia y carga de rotura	8
Espesor de la doble capa	8
Resistencia al deslizamiento inicial	5
Resistencia al deslizamiento durante la vida útil	1
Resistencia al desgaste	3
Absorción de agua por capilaridad	2
Resistencia climática-Absorción de agua	5
-Resistencia al hielo/deshielo con sales fundentes	3
Nº TOTAL DE MUESTRAS	43



ISO 22197-1



- **CALZADA (mezcla bituminosa):** 5 productos (mezclas abierta y cerrada).
- **FACHADA (pinturas):** 6 productos (hormigón y ladrillo cara vista).
- **ACERA (hormigón):** 6 productos aditivados (losetas y adoquines), 1 solución acuosa.

TOTAL MUESTRAS: 72 (originales, con rodada, envejecimiento en intemperie, cámara de envejecimiento acelerado).

División de Contaminación Atmosférica . DMA

1. CALZADA



2. ACERA

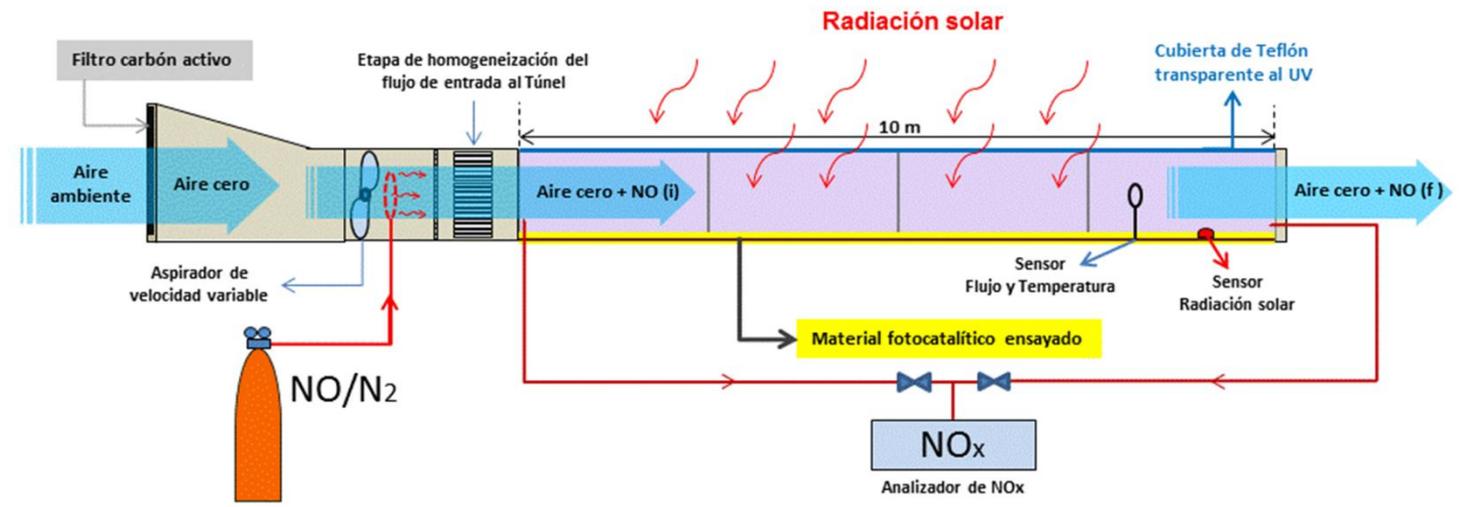


3. FACHADA

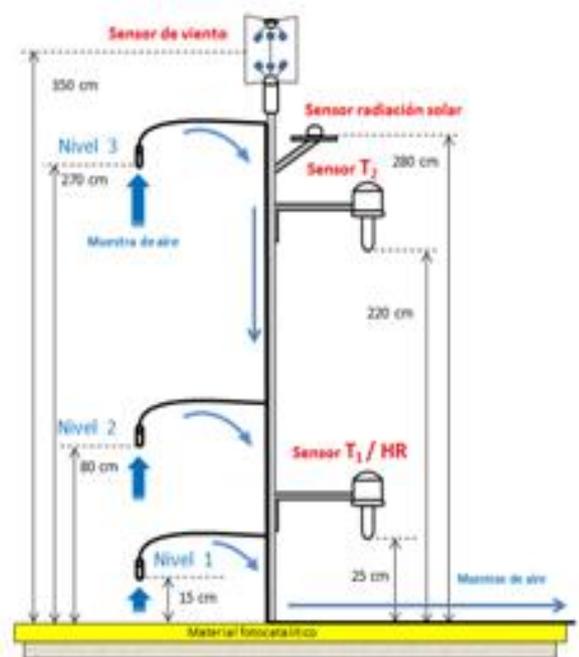


SISTEMA EXPERIMENTAL PARA LA ESTIMACIÓN DE LA EFICIENCIA DE SUPERFICIES FOTOCATALÍTICAS EMPLEADAS PARA LA REDUCCIÓN DE NOx EN CONDICIONES SEMI-CONTROLADAS: "TÚNEL FOTOCATALÍTICO"

Túnel fotocatalítico



División de Contaminación Atmosférica . DMA



SENSORES METEOROLÓGICOS:

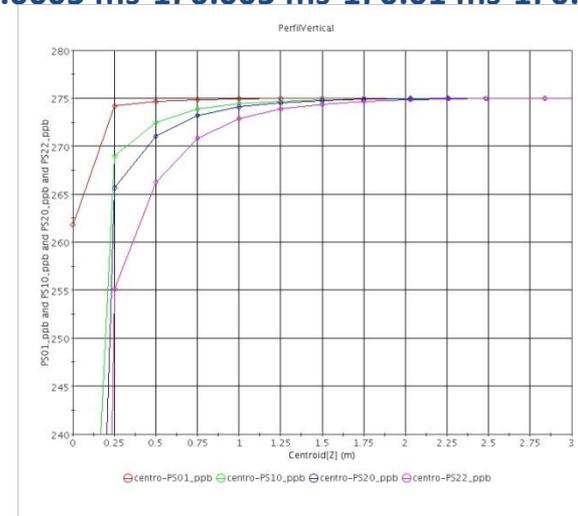
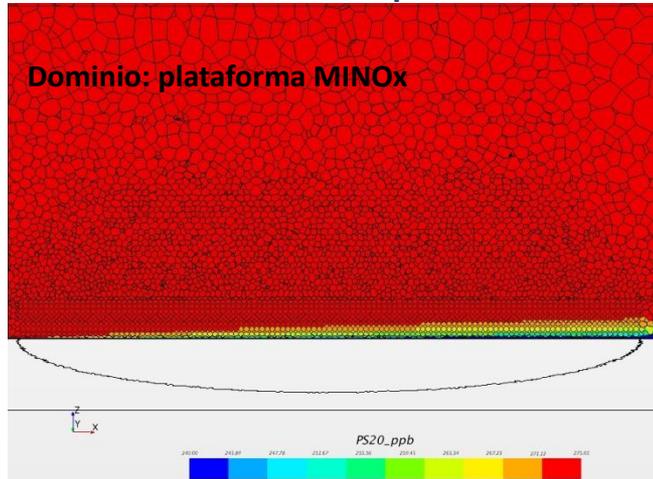
- Temperatura a 2 niveles y HR
- Velocidad y dirección de viento (1+1)
- Radiación solar global

GASES: NO, NO₂ (3 niveles) y O₃



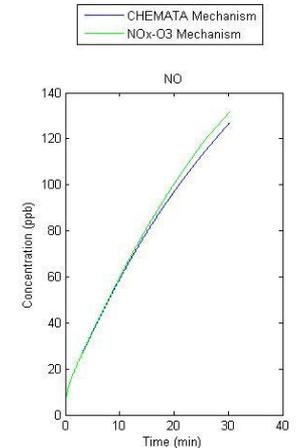
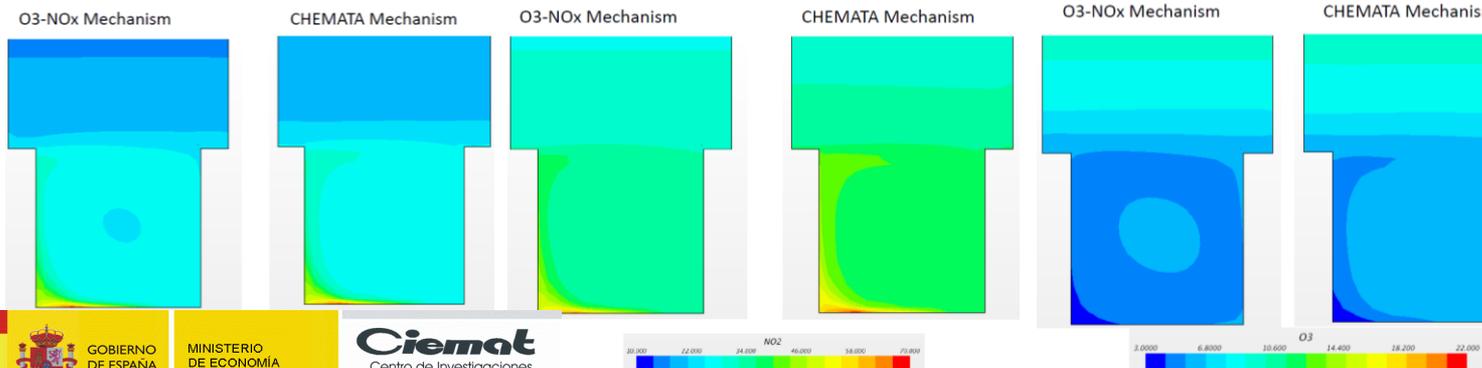
División de Contaminación Atmosférica . DMA

Simulación velocidades de depósito con STARCCM+: 0.0005 ms⁻¹: 0.005 ms⁻¹: 0.01 ms⁻¹: 0.2 ms⁻¹



Implementación RACM condensado en STARCCM+ y comparación con estado fotoestacionario: Evolución temporal de concentraciones de NO, NO₂ y O₃ (ppb) en street-canyon:

Spatial distribution at t=30 min



B4. Caracterización del efecto descontaminante de los materiales fotocatalíticos en ambiente real

1. CALZADA

2. ACERA

3. FACHADA



Calidad del aire (analizadores NO_x y O_3 , DOAS, FTIR, COVs, partículas, tráfico-emisiones)

Meteorología (unidad móvil instrumentada, torre MINOx)



RESULTADOS Y CONCLUSIONES PRELIMINARES

- Gran variabilidad de eficiencia fotocatalítica obtenida en los distintos materiales ensayados dependiente de la norma técnica aplicada y del soporte empleado.
- Gran variabilidad de eficiencia fotocatalítica dependiente de las condiciones de ensayo en fotoreactor (temperatura, radiación UV-A, tiempo de residencia, humedad, concentración).
- Antes de implementar en acera o calzada cualquier material fotocatalítico es necesario estudiar como afectan estos materiales a las propiedades físico-mecánicas del sustrato sobre el que se aplican para conocer si cumplen los requisitos mínimos exigidos por norma. Los recubrimientos fotocatalíticos pueden disminuir la respuesta de algunas propiedades (absorción, resistencia al hielo-deshielo).



RESULTADOS Y CONCLUSIONES PRELIMINARES

- El efecto sumidero macroscópico inducido por una superficie fotocatalítica en condiciones reales es sensiblemente inferior al previsible estimado a partir de los resultados obtenidos en los ensayos con fotoreactor.
- Se han empleado distintos métodos experimentales a diferentes escalas para estimar la velocidad de depósito de NOx. Se observa una elevada influencia de la orografía urbana, las condiciones meteorológicas, climáticas y composición de la atmósfera en los resultados obtenidos .
- Es previsible que los protocolos de mantenimiento de las superficies fotocatalíticas influyan notablemente en la durabilidad y evolución de la eficiencia fotocatalítica .



Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid

TECNICAS DE MEDIDA DE AMONIACO

- Quimioluminiscencia
- Espectroscopía acústica
- Espectrometría de Absorción óptica diferencial DOAS
- FTIR
- Captadores pasivos
-





Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid

ANTECEDENTES

Muestreo con captadores pasivos
campañas invierno-verano 2011



- Muestreo con captadores pasivos 60 puntos de medida
- Valor promedio ligeramente mas alto en verano
- Concentraciones mayores en depuradoras y con influencia de trafico

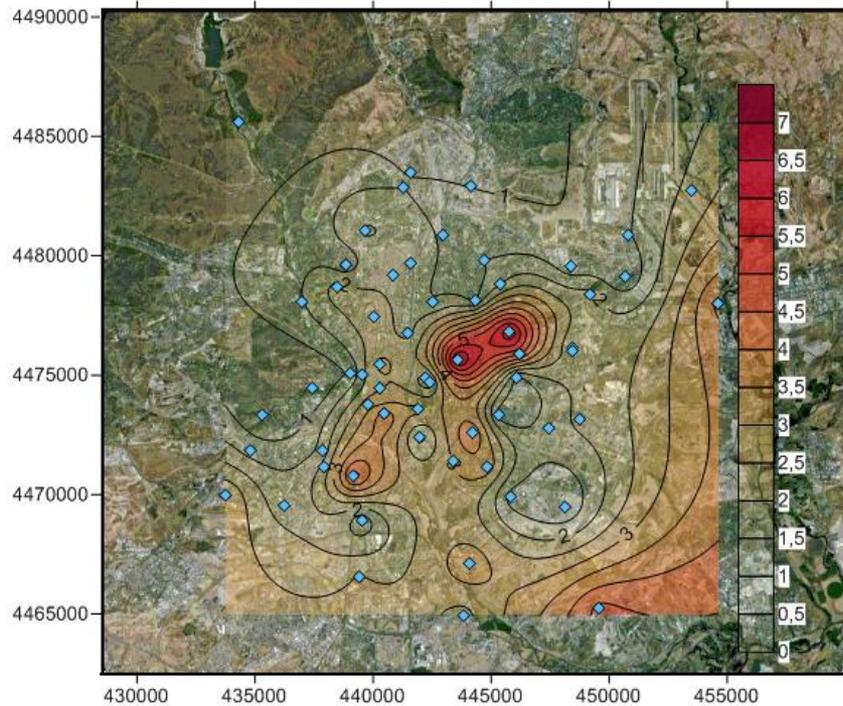
Type	No. sites	Winter ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Summer ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Traffic	30 Win – 25 Sum	2.7 ± 0.5	2.6 ± 0.4
Urban background	24 Win – 20 Sum	1.6 ± 0.3	1.5 ± 0.3
Water waste & Sewage treatment plant	4	3.0 ± 0.8	5.1 ± 2.8
Solid waste treatment plant	1	4.7	4.0
Total	59 Win – 50 Sum	2.2 ± 0.3	2.4 ± 0.4

Reche et al., 2015. Urban NH₃ levels and sources in six major Spanish cities. Chemosphere 119 (2015) 769–777

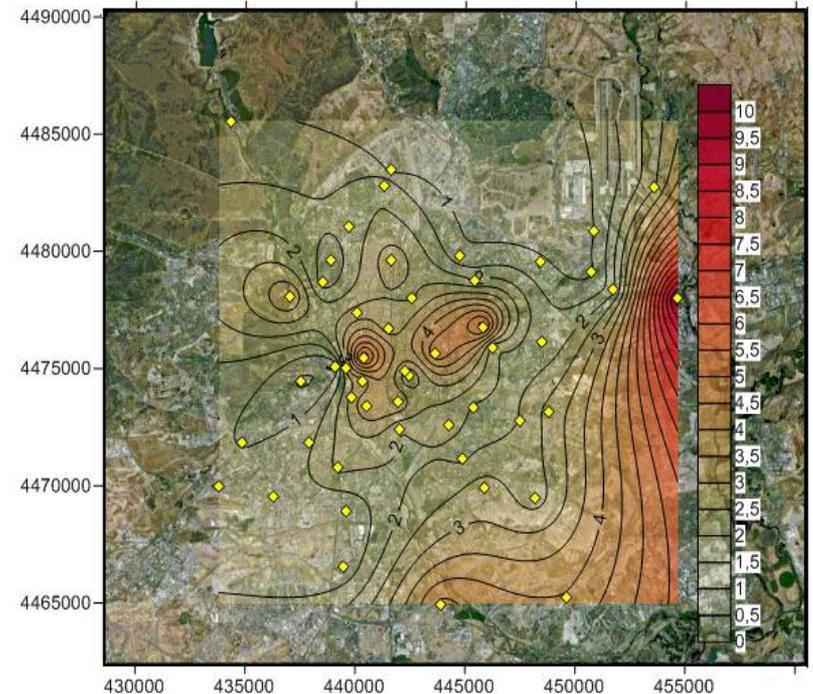


Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid

Winter 2011 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ of $[\text{NH}_3]$)



Summer 2011 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ of $[\text{NH}_3]$)



Revuelta A. (2013) Tesis Doctoral: Estudio de compuestos secundarios inorgánicos del aerosol en atmósfera urbana: evolución temporal y caracterización de episodios.

Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid

City	NH ₃ (µg m ⁻³) in autumn-winter				NH ₃ (µg m ⁻³) in spring-summer			
	Mean	Max	Min	St. Dev	Mean	Max	Min	St. Dev
Barcelona	45	12.5	0.8	2.1	9.2	39.6	1.1	6.6
Barcelona (without the historical city centre)	4.1	12.5	0.8	1.6	7.3	17.9	1.1	3.9
Madrid	2.3	6.5	0.6	1.3	2.6	6.2	0.4	1.8
A Coruña	1.5	15.1	0.2	2.2	0.8	4.1	0.1	0.8
Valencia	1.5	4.7	0.2	0.9	0.5	2.3	0.1	0.4
Huelva	2.8	20.0	0.1	3.8	1.2	3.5	0.0	0.9
Sta. Cruz de Tenerife	1.6	3.9	0.2	1.0	1.0	4.3	0.1	4.7

Mean NH ₃ (µg m ⁻³)	Traffic		Urban background		Waste-water treatment plant		Solid waste treatment plant	
	Autumn-Winter	Spring-Summer	Autumn-Winter	Spring-Summer	Autumn-Winter	Spring-Summer	Autumn-Winter	Spring-Summer
Barcelona	4.6 (1.5)	7.6 (3.6)	3.9 (2.5)	10.6 (7.3)	3.2	3.7	-	-
Madrid	2.4 (1.3)	2.4 (1.1)	1.6 (1.0)	1.7 (1.0)	3.0 (1.3)	5.5 (2.8)	4.7	4.0
A Coruña	1.6 (2.0)	0.8 (0.7)	1.2 (1.0)	0.6 (0.5)	-	-	-	-
Valencia	1.4 (1.0)	0.5 (0.4)	1.4 (1.0)	0.5 (0.4)	-	-	-	-
Huelva	1.6 (0.6)	1.2 (0.7)	1.3 (0.9)	0.9 (0.8)	-	-	-	-
Sta. Cruz de Tenerife	1.3 (0.2)	0.5	1.5 (0.7)	0.9 (0.7)	3.8 (1.7)	1.9 (0.7)	-	-

Reche et al., 2015. Urban NH₃ levels and sources in six major Spanish cities. *Chemosphere* 119 (2015) 769–777

Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid



Efecto “alcantarilla”

Concentraciones ligeramente superiores en las proximidades de las alcantarillas

Site	Sewer adjacent	NH ₃	Sewer >10m	NH ₃
Traffic	P7b	2.3	P7a	2.0
	P20b	1.1	P20a*	4.7
	P12a	4.0	P12b	3.4
Urban bg	P21a	1.1	P21b	1.0

- Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid

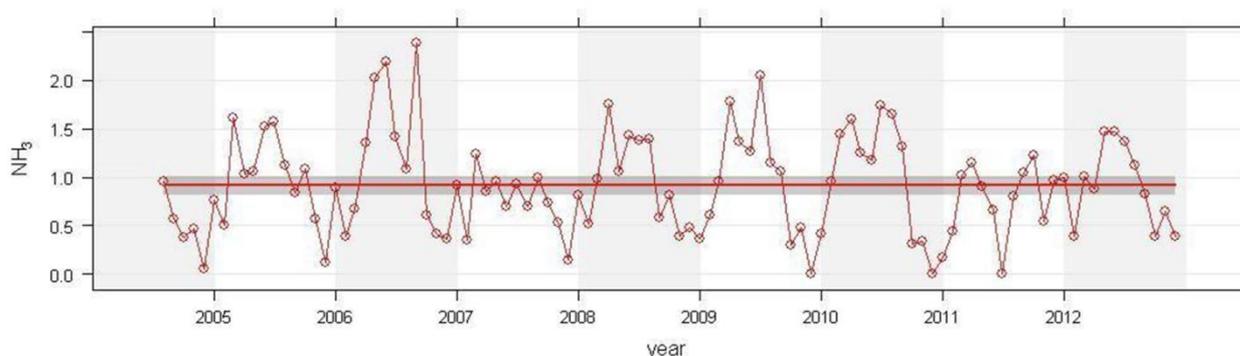
Resultados de NH₃ en zonas de fondo urbano

Reference	City	Dates	[NH ₃] µg/m ³
Reche et al (2012)	Barcelona	July 2010 January 2011	10.6 3.9
Vogt et al. (2005)	Münster (Germany)	May-June 2004	3.9
Pio et al. (1991)	Aveiro (Portugal)	August 1988-May 1989	3.1
Anatolaki and Tsitouridou (2007)	Thessaloniki (Greece)	April 2002-March 2003	2.3
Revuelta (2013)	Madrid	March 2011 July 2011	1.6 1.5

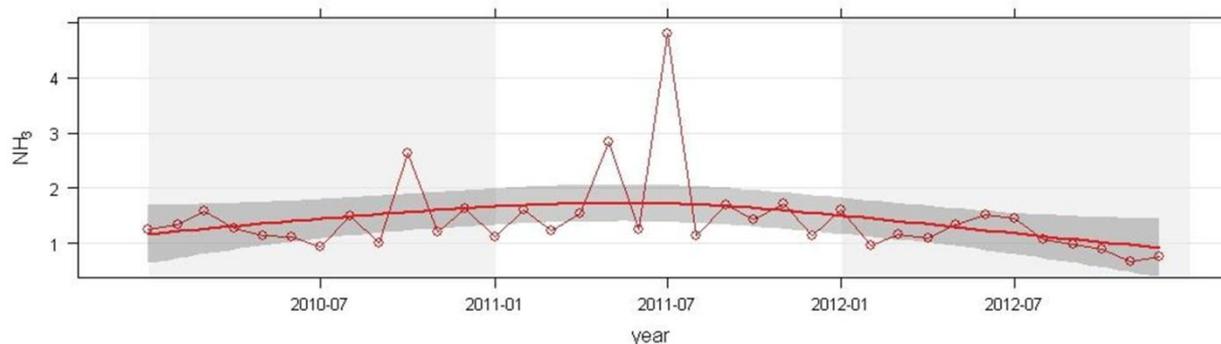
Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid

NH₃ en estaciones de fondo rural: Estaciones EMEP

Campisabalos 2005-2013



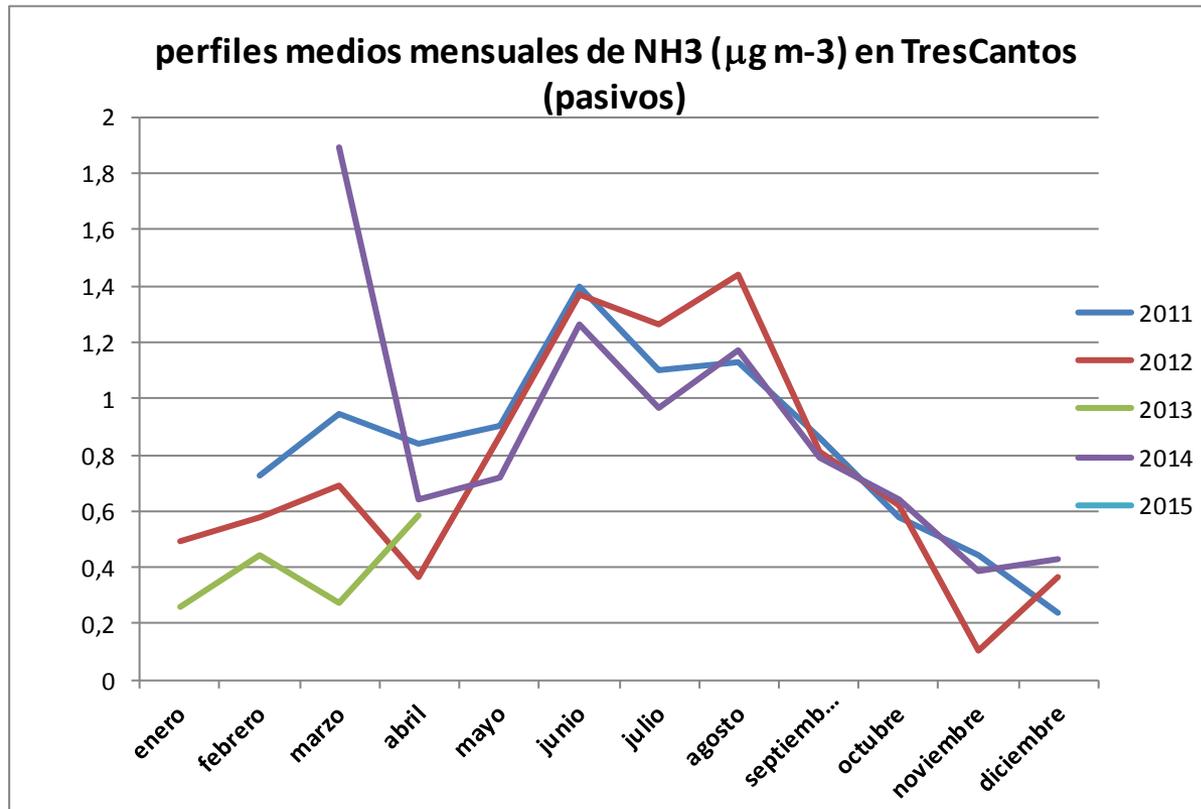
Niembro 2010-2012



Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid

Resultados PRELIMINARES

NH₃ en estaciones de rurales: Tres Cantos (Comunidad de Madrid)



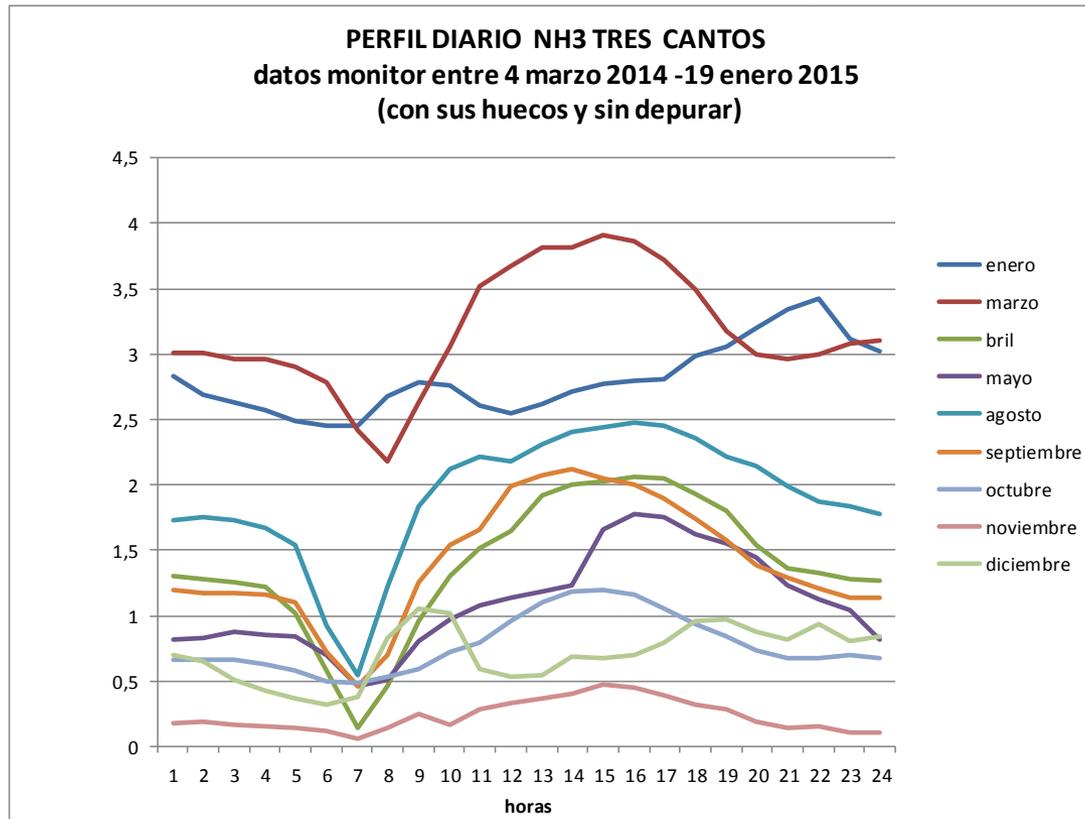
García H., Ecotoxicología (CIEMAT)

Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoníaco: Resultados preliminares en Madrid

Resultados PRELIMINARES

Técnicas de Medida en continuo

NH3 en estaciones de rurales: Tres Cantos (Comunidad de Madrid)



Analizador 171-BZPAB ANALIZADOR DE NO-NO2-NH3 por quimiluminiscencia

García H., Ecotoxicología (CIEMAT)

Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados en Madrid

Técnicas de Medida en continuo

Nuevas Técnicas: LGR's cavity enhanced laser absorption spectroscopy

Modelo portátil

Tiempo de respuesta: 1Hz-100Hz

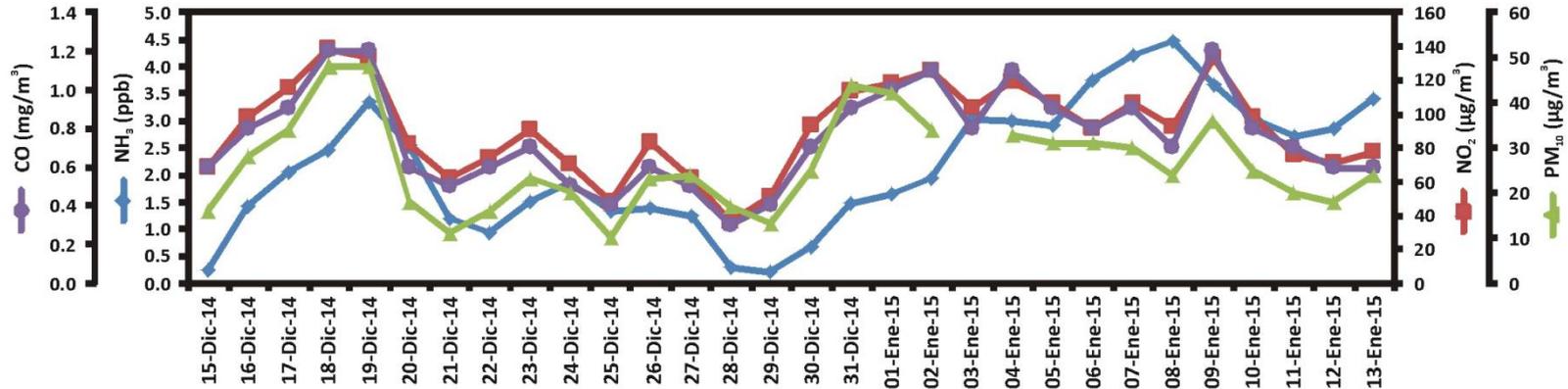
Rango de medida: 1 ppb-10 ppm

El análisis del espectro continuo permite eliminar interferentes. La medida es selectiva en sí misma. Al medir H₂O los resultados se pueden expresar en base seca o húmeda.

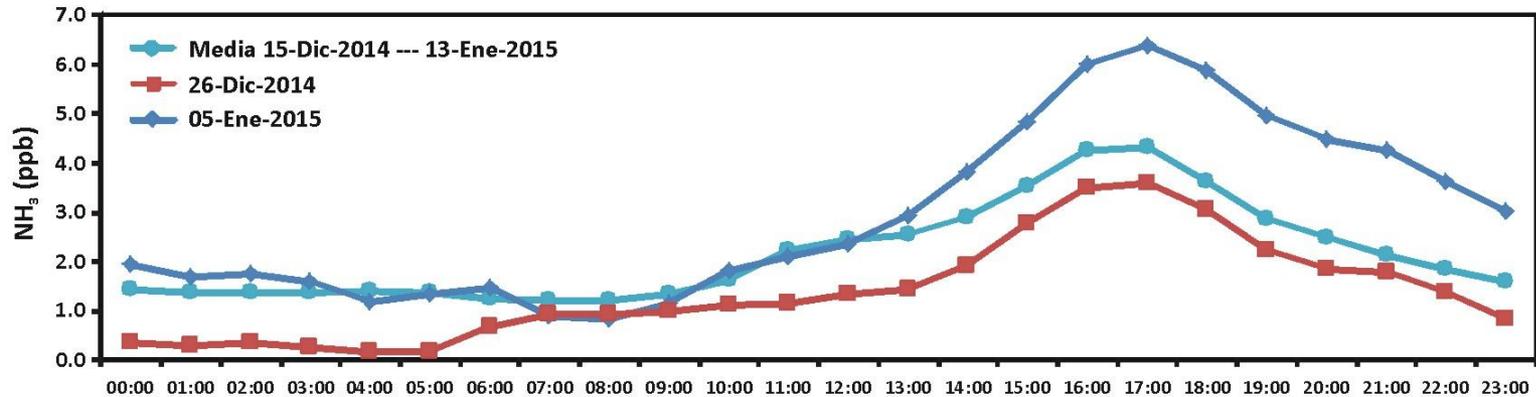


Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados preliminares en Madrid

CIEMAT: Periodo 15 diciembre 2014- 13 enero 2015(medias diarias)



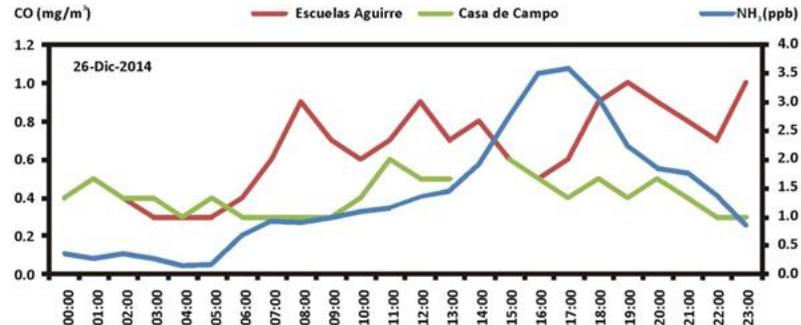
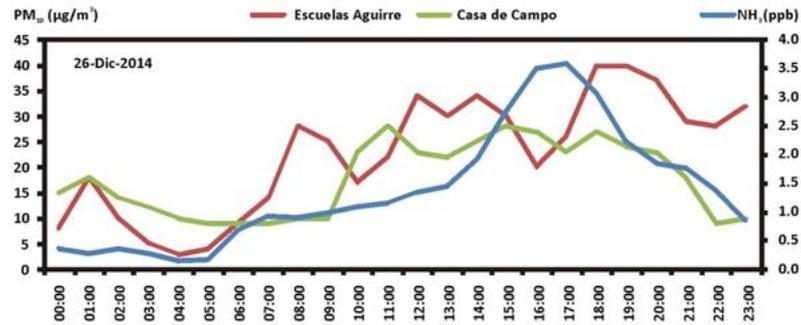
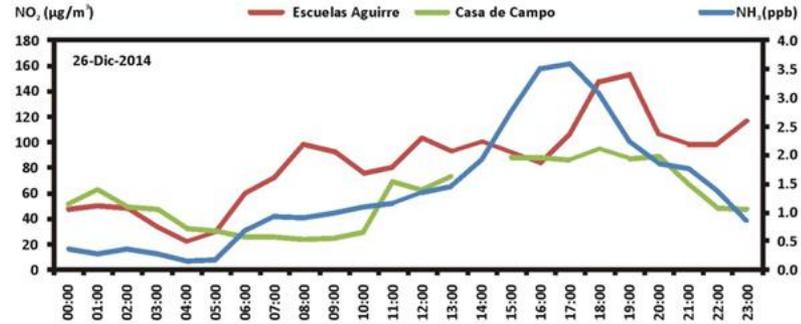
CIEMAT: Patrón de evolución diaria



Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados preliminares en Madrid



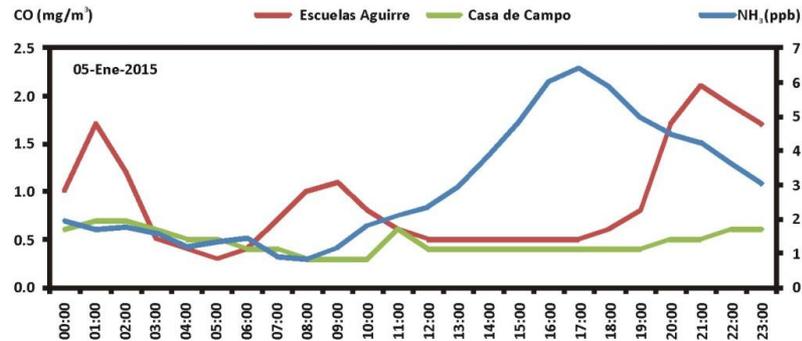
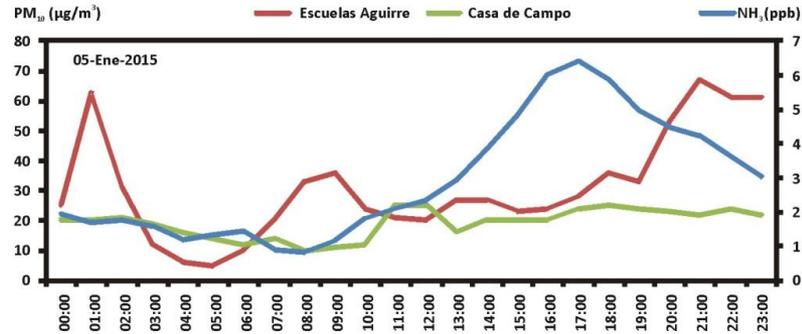
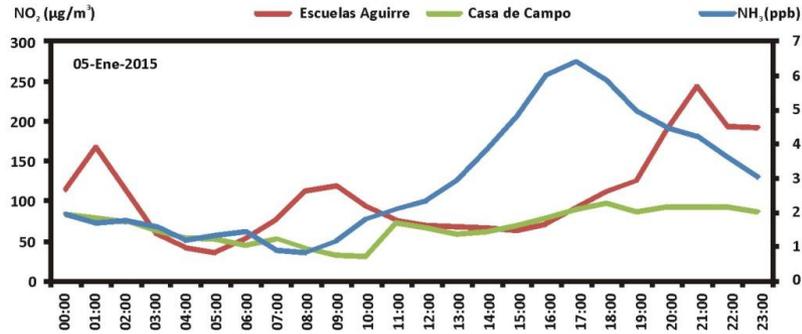
Punto de muestreo: CIEMAT



Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados preliminares en Madrid

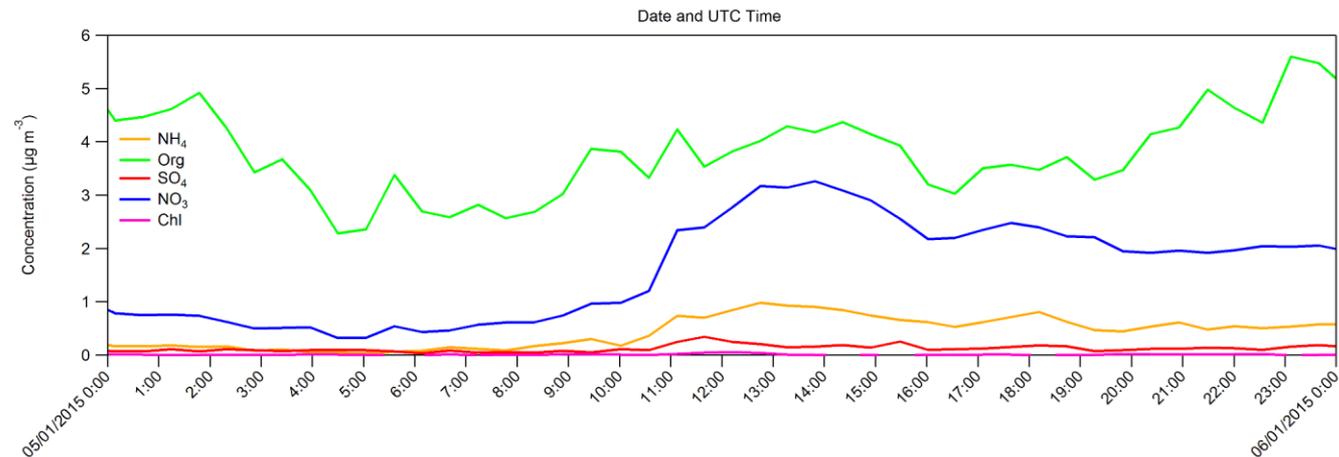
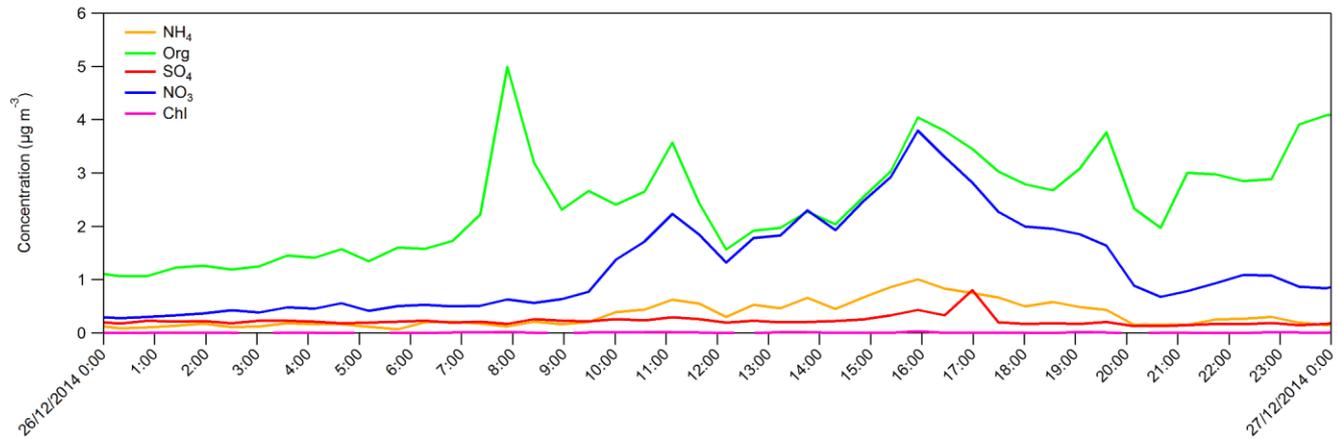


Punto de muestreo: CIEMAT



Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados preliminares en Madrid

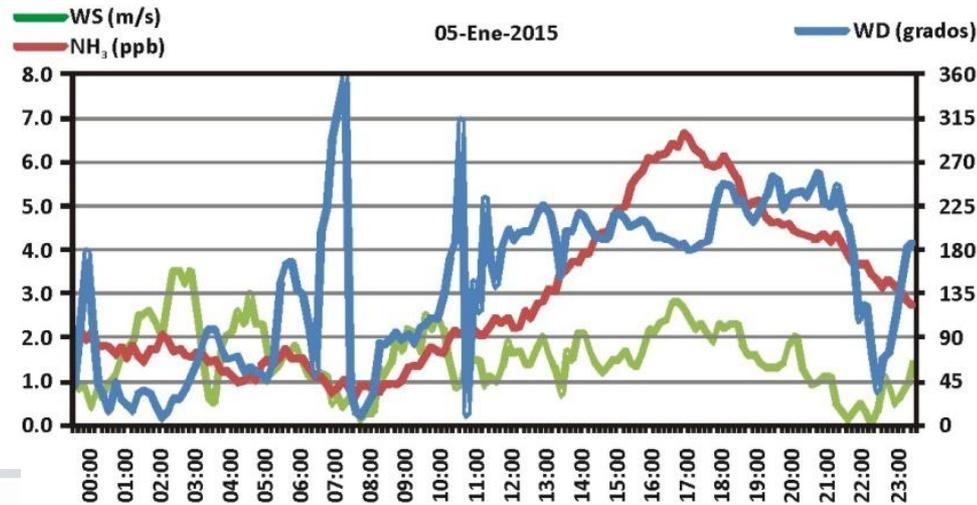
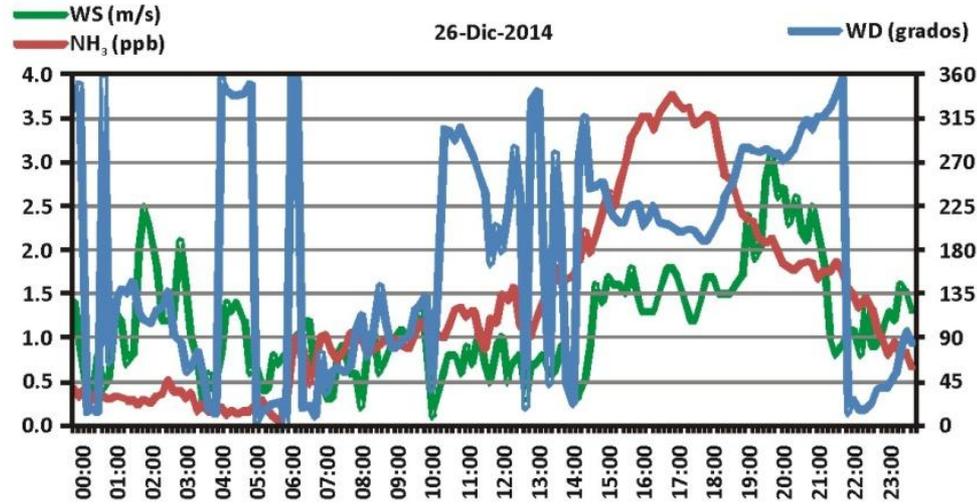
Nitrato amónico: ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)- CIEMAT



Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados preliminares en Madrid

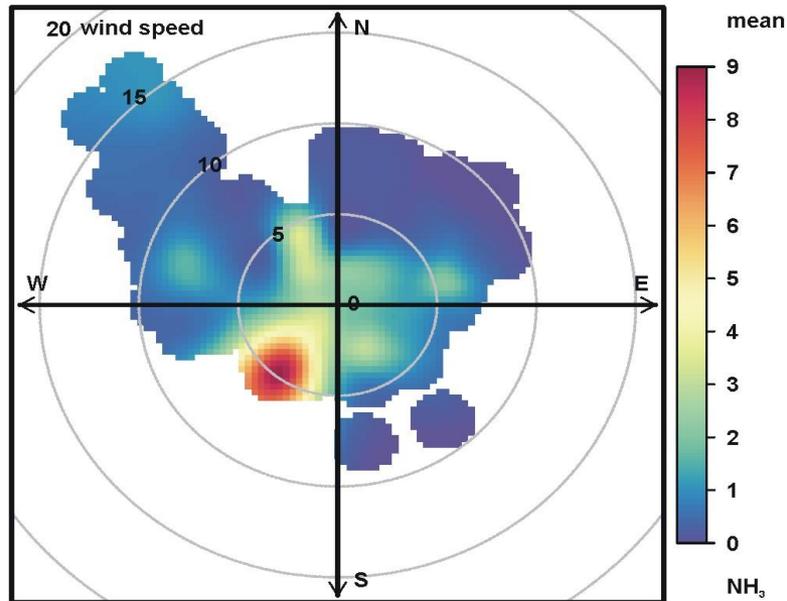


Estación Meteorológica de CIEMAT

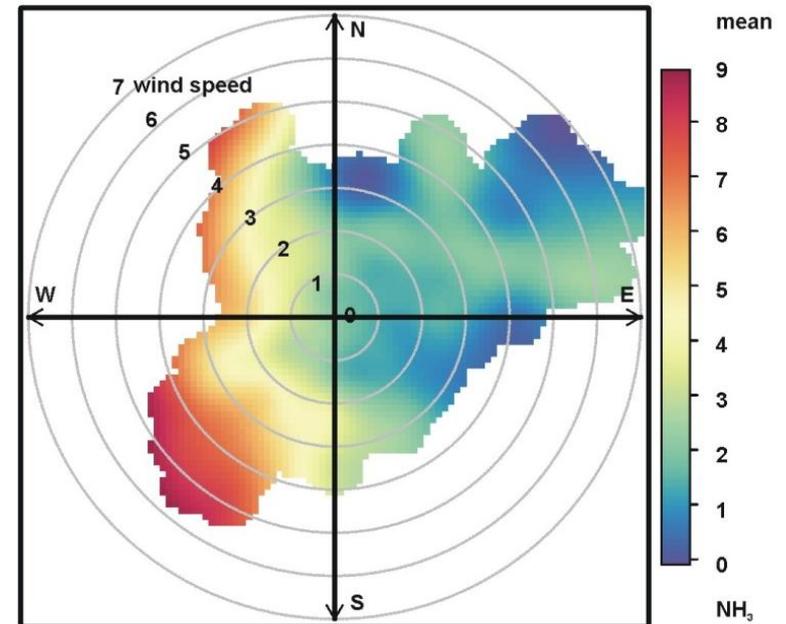


Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados preliminares en Madrid

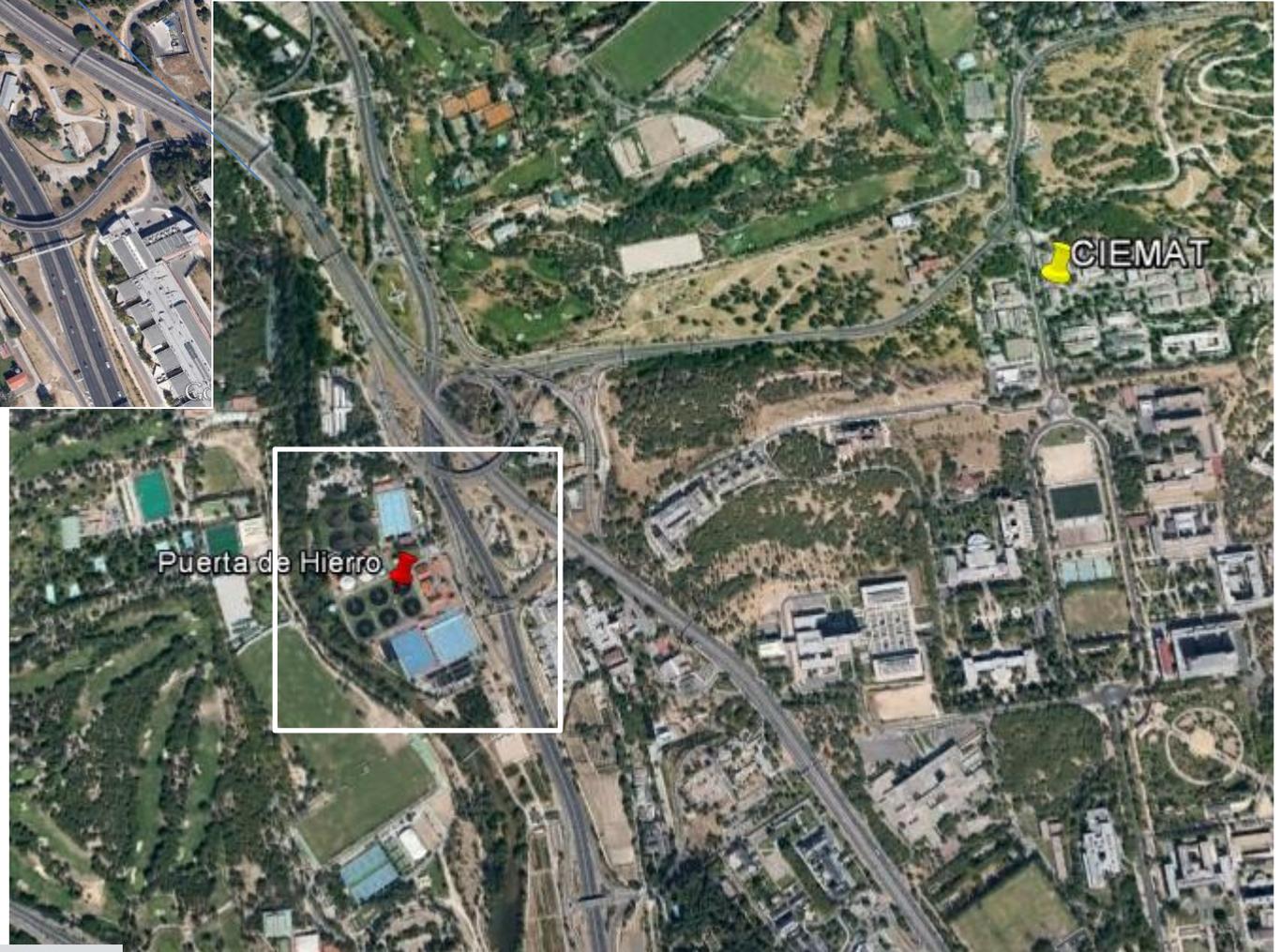
Periodo 15 Diciembre 2014 - 13 Enero 2015



Periodo 02 - 13 Enero 2015



Parte II: Nuevas técnicas de medida de amoniaco: Resultados preliminares en Madrid



Muchas gracias!

Co-Autores:

CIEMAT: Magdalena Palacios, Manuel Pujadas, Lourdes Nuñez, Mónica Germán, Pedro Salvador, Esther Coz, Marta Becerril, Benigno Sánchez, Silvia Suarez, Jose Luis Santiago ,Alberto Martilli

INECO: Gemma Caballero, Beatriz Sánchez

UNED: Jaime Fernández-Pampillón

AEMET: Aranzazu Revuelta

Y la colaboración de :

MINECO, CEDEX, Ayuntamiento de Alcobendas, IDAEA-CSIC



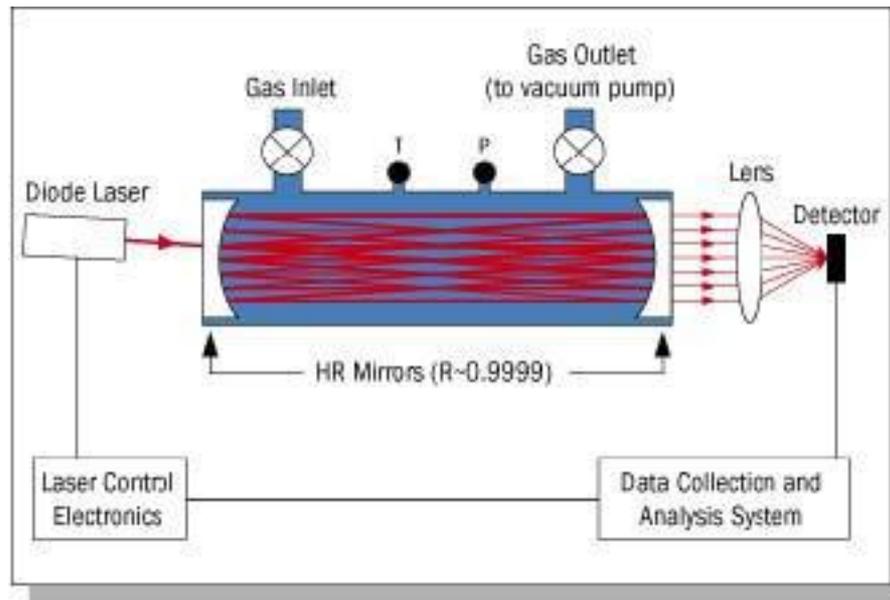
Ismael Setién García
+34 608 756 759
isetien

FINANCIACIÓN: PROGRAMA EU LIFE+, Plan Nacional MINECO

Reto de medida	Modelo Portátil de LGR	Modelo a Prestaciones mejoradas de LGR
Variabilidad temporal y estacional	Campo de medida entre 1ppb y 10ppm. Posibilidad de uso en plataformas aéreas, incluyendo UAV's	Campo de medida entre 0,5ppb y 10ppm. Posibilidad de uso en plataformas aéreas.
Intercambio suelo atmósfera	Portátil. Consumo 60W, alimentación a red o cc. Funcionamiento desatendido durante largos periodos de tiempo	Tiempo de respuesta de 5Hz, ideal para trabajos sobre covarianza de microturbulencias. Muy bajo mantenimiento
Tiempos de respuesta	1Hz a 100Hz	Desde 5Hz
Origen de emisiones (estudios de transporte de nitrógeno reactivo)	Campo de medida de cuatro órdenes de magnitud. Posibilidad de empleo en emisiones de altas concentraciones de NH ₃	Muy amplio campo de medida. Tiempo de respuesta desde 5Hz. Posibilidad de disponer de 8 o 16 entradas de muestra
Diferenciación entre fuentes en entornos urbanos	Con tiempos de respuesta cortos, umbrales bajos de detección y cierta información adicional, conocer el origen de las emisiones puede resultar bastante sencillo	Con tiempos de respuesta cortos, umbrales bajos de detección y cierta información adicional, conocer el origen de las emisiones puede resultar bastante sencillo
Presencia de interferentes	El análisis del espectro continuo, permite eliminar fácilmente los interferentes. La medida es selectiva en sí misma. No precisa de conversión del NH ₃ . Los resultados pueden expresarse en base seca o húmeda	El análisis del espectro continuo, permite eliminar fácilmente los interferentes. La medida es selectiva en sí misma. No precisa de conversión del NH ₃ . Los resultados pueden expresarse en base seca o húmeda

ESPECTROSCOPIA DE FUGA A CAVIDAD INTEGRADA ASIMÉTRICA (OA-ICOS)

PRINCIPIO DE MEDIDA. DIAGRAMA BÁSICO

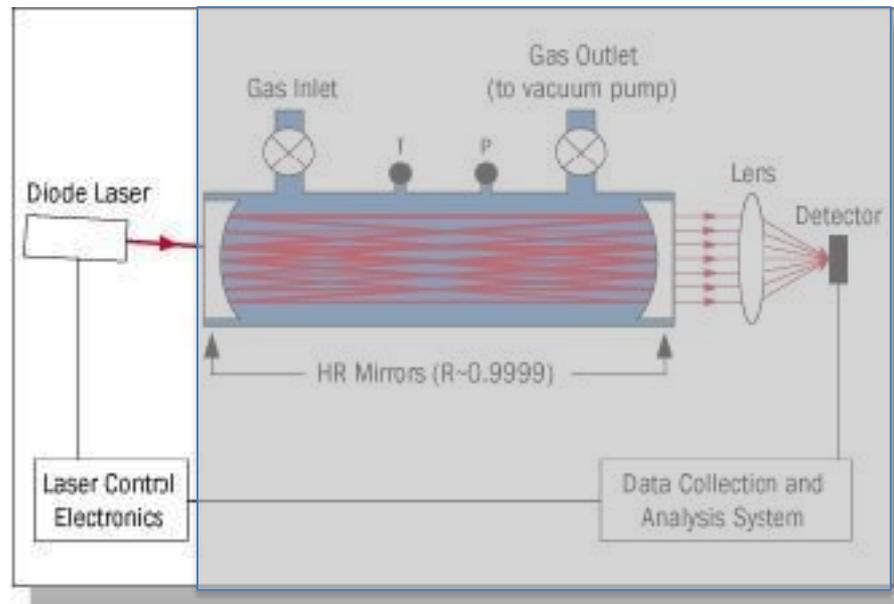


OA-ICOS se basa en ecuaciones derivadas de la Ley de Lambert-Beer, aplicadas a medidas a elevada sensibilidad (Espectroscopía)

ESPECTROSCOPIA DE FUGA A CAVIDAD INTEGRADA ASIMÉTRICA (OA-ICOS)

PRINCIPIO DE MEDIDA.

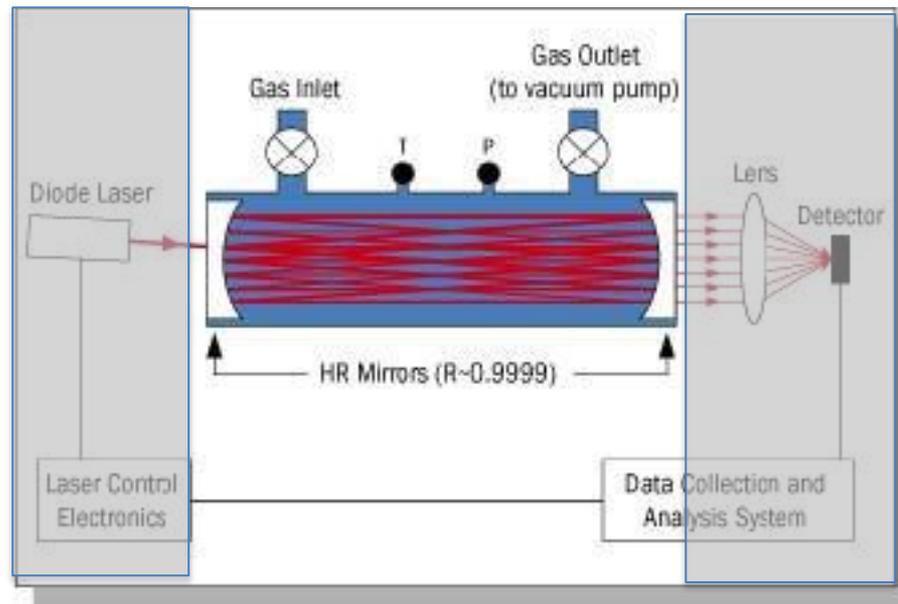
La fuente laser se sitúa fuera del eje formado por los dos espejos enfrentados (asimetría). Su longitud de onda está ajustada a las características de absorción del gas a detectar y cuantificar



ESPECTROSCOPIA DE FUGA A CAVIDAD INTEGRADA ASIMÉTRICA (OA-ICOS)

PRINCIPIO DE MEDIDA.

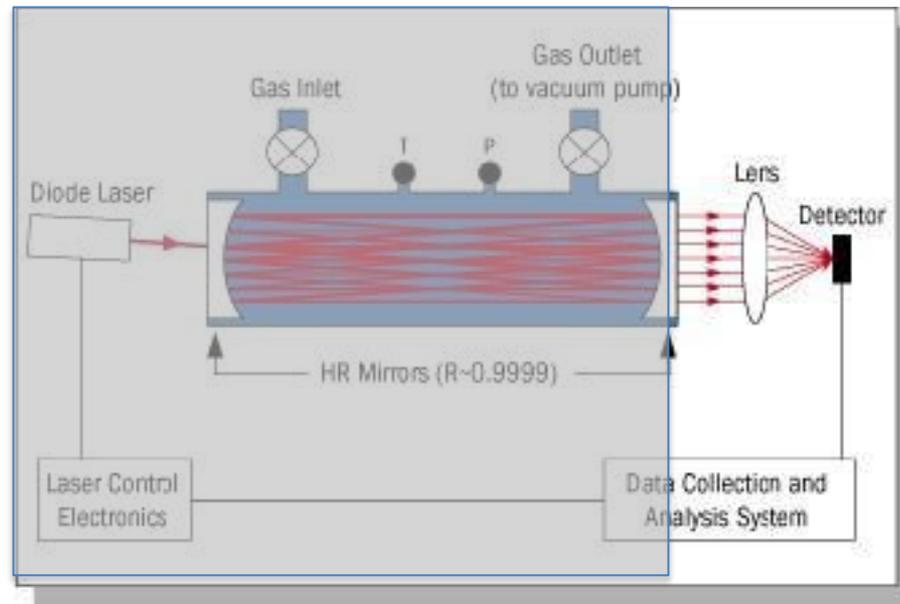
La cavidad queda definida por dos espejos 99,99% reflectivos, separados unos 25 cm, cuyos centroides se encuentran en el mismo eje (Cavidad Integrada). El fotón laser queda retenido en la cavidad, realizando múltiples desplazamientos dentro de la misma (varios miles de metros de recorrido óptico)



ESPECTROSCOPIA DE FUGA A CAVIDAD INTEGRADA ASIMÉTRICA (OA-ICOS)

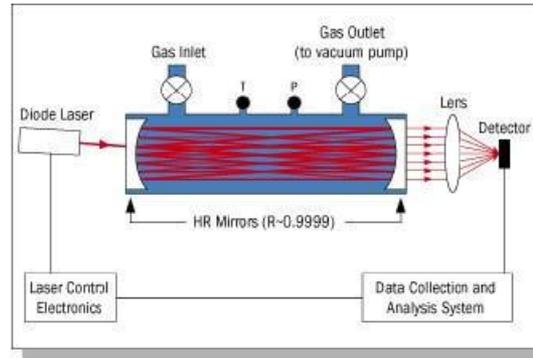
PRINCIPIO DE MEDIDA. DIAGRAMA BÁSICO

Los fotones que fugan de la cavidad, inciden sobre un sistema de conteo de alta eficacia (puede estar refrigerado para disminuir la corriente de oscuridad) formado por lente concentradora, fotodetector y cadena electrónica asociada



ESPECTROSCOPIA DE FUGA A CAVIDAD INTEGRADA ASIMETRICA (OA-ICOS)

PRINCIPIO DE MEDIDA. CARACTERÍSTICAS



- Dado que el recorrido del haz depende, únicamente, de las pérdidas ópticas y no de una sola trayectoria, el alineamiento óptico es muy robusto
- La trayectoria óptica se determina apagando el laser y midiendo el tiempo que tarda la luz en abandonar la cavidad (alrededor de decenas de microsegundos)
- El espectro de absorción se registra y combina con las medidas de temperatura y presión del gas en la celda, la trayectoria real y la función de linealidad, para obtener la medida cuantitativa directa de la tasa de mezcla