
**Mejora de la calidad del aire
en entornos urbanos mediante
el desarrollo de materiales de
construcción de última generación**

**Luis Sánchez
y col.**

Ayudas a la investigación 2010

Investigador Principal

Luis Sánchez
Universidad de Córdoba,
Profesor Titular del Dpto. de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Equipo Investigador

Manuel Cruz
Universidad de Córdoba, Profesor Contratado Doctor interino

Isabel Mármol
Universidad de Córdoba, Colaboradora Honoraria

Índice

	Página
1. RESUMEN	4
2. INTRODUCCIÓN	4
3. OBJETO Y ALCANCE	5
4. MATERIALES Y METODOLOGÍA	5
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	7
6. CONCLUSIONES	12
7. BIBLIOGRAFÍA	12

1. RESUMEN

Este trabajo aborda la preparación de nuevos materiales de construcción con capacidad de degradar gases contaminantes tipo NO_x. La adecuada formulación de las materias primas constituyentes permite obtener morteros de gran eficiencia para la descontaminación de atmósferas urbanas.

PALABRAS CLAVE: contaminación atmosférica, gases NO_x, materiales de construcción, fotoquímica.

2. INTRODUCCIÓN

Respirar aire limpio y sin riesgos para la salud es un derecho inalienable de todo ser humano. La calidad del aire, o mejor dicho su degradación o contaminación, es el resultado de fenómenos complejos derivados de una pluralidad de causas y efectos asociados, en general, a la actividad humana y a la emisión de contaminantes a la atmósfera. Teniendo en cuenta sus importantes efectos en la salud y el medioambiente, un aire limpio se ha convertido en un objetivo prioritario de la política ambiental y de las estrategias de desarrollo sostenible, ya que es un factor determinante de la calidad de vida y que se percibe como una demanda social creciente.

En este sentido, el problema de la contaminación del aire continúa siendo motivo de seria preocupación en España y en el resto de Europa (UE). En las dos últimas décadas se han realizado mejoras en el control y limitación de ciertos contaminantes, como el dióxido de azufre, fundamentalmente. No obstante, aún persisten concentraciones elevadas de otros contaminantes, como son el dióxido de nitrógeno y las partículas en suspensión, así como episodios de contaminación por ozono troposférico que se agudizada en el período estival por la mayor presencia de óxidos de nitrógeno. En los entornos urbanos, el transporte es uno de los focos principales de emisión de contaminantes y gases. Un vehículo medio emite por el tubo de escape una combinación de sustancias contaminantes entre las que destacan por su nocividad el CO₂, los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los hidrocarburos y compuestos orgánicos procedentes de la combustión incompleta de los combustibles [1].

En el caso específico de los óxidos NO_x, estos gases irritan el sistema respiratorio y aumentan la susceptibilidad a las infecciones respiratorias. Su respiración origina bronquitis, edema pulmonar y reducción del número de cilios del árbol bronquial, lo que se manifiesta a partir de exposiciones de 2 ppm [2]. Además, contribuyen a la formación de lluvia ácida y también acentúan el efecto invernadero (en una forma 207 veces más efectiva que el CO₂) y el cambio climático del planeta [3]. Por otra parte, cuando reaccionan con los compuestos orgánicos se produce ozono en las capas bajas de la atmósfera, especialmente en una región que, como en la mediterránea, alcanza tem-

peraturas muy elevadas en el período estival. Este cóctel fotoquímico produce dolor de cabeza e irritación del sistema respiratorio además de contribuir a la degradación de las masas forestales. Según estudios realizados por la UE, el coste que provoca el ruido y la contaminación emitidos por el sistema de transporte se estima en un 0,6% del PIB. Más del 90% de este valor está asociado al transporte por carretera, de cuyas emisiones los gases NO_x constituyen la segunda emisión contaminante, en volumen, tras los gases CO y CO₂. [4].

Independientemente de que se mejore la eficiencia energética y medioambiental de los medios de transporte, nuestra sociedad está aún lejos de eliminar las emisiones de NO_x debidas al uso de los mismos. En este sentido, resulta imprescindible estudiar las acciones que favorezcan su eliminación de la atmósfera en los centros urbanos, lo que justifica el desarrollo de este estudio. Una manera de disminuir la concentración de gases NO_x en la atmósfera de una ciudad es mediante la creación de grandes superficies descontaminantes que ayuden a la "limpieza" de los mismos en su entorno. Así, desde los muy recientes trabajos realizados por L. Cassar y colaboradores, se conoce que los materiales de construcción, principalmente el cemento, pueden actuar como descontaminantes de gases NO_x y la fracción BTEX (Benceno, Tolueno, Etanol y Xileno) de los compuestos orgánicos volátiles [5]. Esto es posible gracias a la presencia de aditivos fotocatalizadores, como el TiO₂, en su formulación. Así, mediante la acción de la luz solar, la reacción fotoquímica que tiene lugar en la superficie de las partículas de fotocatalizador permite la descomposición química de los contaminantes anteriormente mencionados, y por tanto su eliminación del aire [6]. Si bien este desarrollo tecnológico se ha estudiado en cemento [7,8], hormigones [9,10] y bloques de granito [11], no se ha implementado en gran medida sobre los morteros secos, material de construcción muy empleado en nuestro país para el recubrimiento final de las superficies edificables. Además, la porosidad de este material es muy superior a la que presenta el cemento, por lo que el contacto con el aire atmosférico estaría más favorecido, obteniéndose de este modo un mejor rendimiento de la acción descontaminante. También se ha de considerar que el coste del aditivo fotocatalizador TiO₂ es lo suficientemente elevado como para excluir su uso de forma extensa, lo que hace que la implantación de estos nuevos materiales de construcción con prometedoras aplicaciones descontaminantes sea muy limitada en nuestras ciudades.

En este trabajo se aborda una optimización de la formulación de morteros de cemento para su adecuación como materiales con capacidad descontaminante respecto a los gases NO_x. Se estudian morteros con diferente proporción de las materias primas, más específicamente de las arenas, y cada formulación específica se relaciona con las propiedades mecánicas y estructurales, así como con la evolución de la reacción de fraguado, de cada uno de los morteros. Finalmente, se demuestra que al establecer una formulación ade-

cuada se puede mejorar la capacidad de los morteros para la degradación de los gases NO_x .

3. OBJETO Y ALCANCE

El principal objetivo de este estudio es el desarrollo de materiales de construcción tradicionales con nuevas propiedades, concretamente, el desarrollo de morteros secos con capacidad descontaminante. Se pretende preparar morteros de cemento capaces de actuar de forma efectiva sobre los agentes nocivos del aire y generados por la acción del hombre, específicamente en los óxidos de nitrógeno que indirectamente actuarán sobre la formación de ozono y el smog fotoquímico, minimizándolos y dejando un aire más limpio y menos contaminado en las grandes ciudades. En este sentido, al objeto de mejorar la interacción de los gases sobre la superficie del mortero y buscar la mejora en la degradación química de los gases NO_x , se estudian morteros con diferentes formulaciones de sus materias primas. Más específicamente, se aborda el estudio del uso de arenas de diferente granulometría y la variación de su porcentaje en la formulación del mortero, analizando las consecuencias sobre las propiedades físico-mecánico-químicas del mortero.

El alcance del estudio se limita a la investigación básica a escala de laboratorio para seleccionar el material de construcción, más específicamente un mortero de cemento, con la mejor capacidad de degradación de gases NO_x .

Los objetivos posteriores a este estudio contemplarían la preparación del material estudiado como producto comercial y, además, extender el estudio a la degradación de otros gases contaminantes de la atmósfera urbana, como pueden ser la fracción BTEX.

4. MATERIALES Y METODOLOGÍA

El presente estudio abarca una investigación de tipo básico que analiza el estudio de materiales de construcción,

más específicamente morteros de cemento, como elemento para la descontaminación de la atmósfera urbana. El estudio de descontaminación se centra en la degradación de los gases NO_x .

Los morteros de cemento, para enlucido de fachadas de edificios, elegidos para este estudio han sido elaborados por la empresa Grupo Puma S.L. Las probetas de mortero se prepararon utilizando cemento blanco, calcita como relleno (*filler*), arena tipo dolomita como agregado y aditivos orgánicos. El cemento tipo, portland BL I 52.5 R, se utilizó en una cantidad del 14 % en masa y los aditivos orgánicos en un 0.2 %. El resto de composición en peso corresponde al filler CaCO_3 y la arena dolomita. Esta última arena se utilizó con tres tipos diferentes de tamaño de grano, comprendidos en los límites de $> 1\text{mm}$, $0 - 1.0\text{ mm}$ y $0.0 - 0.5\text{ mm}$. Una de las variables estudiadas se corresponde con la tipología de formulación de las arenas en el mortero. Así los diferentes morteros estudiados se presentan en la Tabla 1. Para cada mortero, la distribución de tamaño de partícula de la mezcla total de los componentes se analiza por la técnica láser.

Otra variable objeto de estudio es la relación agua/cemento (A/C) a emplear para el fraguado del mortero. Dos conjuntos diferentes de muestras se prepararon variando la relación A/C, Tabla 2. Para un primer conjunto, denominado muestras ACF, se mantuvo la relación A/C fija a un valor de 1.2. Para el segundo conjunto de muestras, denominado ACA, la relación A/C fue ajustada para que el mortero presentara una consistencia normal y una trabajabilidad adecuada (según normas UNE-EN 1015-3 y ó UNE-EN 1015-2, respectivamente). Para la preparación de las probetas de las diferentes muestras de mortero se utilizaron moldes de $40 \times 40 \times 160\text{ mm}$ y una relación cemento/arena de 1:6. Las probetas fueron desmoldadas y posteriormente curadas a $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $65 \pm 5\%$ de humedad relativa. Las muestras fueron analizadas después de periodos de curado de 28, 90 y 150 días.

Los cambios físicos, químicos y mecánicos se analizaron mediante el empleo de varias técnicas. Los ensayos de

Tabla 1. Formulación de los morteros estudiados (% en peso).

Componente	Mortero					
	A	B	C	D	E	F
Dolomita 1 mm	-	10.3	50.8	-	25	-
Dolomita 0/1 mm	75.8	75.5	-	-	50.8	30
Dolomita 0/0.5 mm	-	-	25	60	-	30
CaCO_3 (filler) a	10	-	10	25.8	10	25.8
BL I 52.5 N	14	14	14	14	14	14
Aditivos	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Tabla 2. Relación agua/cemento y consistencia de las diferentes muestras de morteros estudiadas.

Muestra	Mortero	Relación agua/cemento	Consistencia / mm
A-ACF	A	1.20	190
B-ACF	B	1.20	200
C-ACF	C	1.20	> 230
D-ACF	D	1.20	157
E-ACF	E	1.20	222
F-ACF	F	1.20	195
A-ACA	A	1.14	182
B-ACA	B	1.12	180
C-ACA	C	1.00	185
D-ACA	D	1.24	181
E-ACA	E	1.00	182
F-ACA	F	1.13	185

resistencia a compresión de las probetas, norma UNE-EN 1015-11, se realizaron después de periodos de curado de 28, 90 y 150 días. Para estas mismas muestras se realizaron los estudios que se detallan a continuación. La distribución de tamaño de poro se determinó utilizando un porosímetro de mercurio. La superficie específica se estimó mediante la obtención de isothermas de adsorción de nitrógeno. Los análisis termogravimétricos se realizaron al calentar la muestra de 25 a 900 °C, a una velocidad de 5 °C·min⁻¹ en atmósfera ambiente, manteniendo la temperatura final durante una hora. La caracterización química se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo.

Para el estudio del proceso de degradación fotoquímica de gases NO_x, cuyo fundamento se explica más adelante, se procedió como sigue. A los morteros seleccionados se les añade, sobre su formulación de la Tabla 1, un 1% de aditivo fotocatalizador TiO₂ P25. Una vez que el mortero se amasa con la relación de agua/cemento que cada mezcla requiere se deja curar, a 20 °C y 65 ± 5 % de humedad relativa, durante 28 días. Una vez curado, cada muestra de mortero se introduce en un reactor que permite la exposición de una cara de la muestra a la luz. La muestra se irradia, durante una hora, con radiación UV-A (315 – 400

nm) con una incidencia superficial de 10 ± 1 W/m². Al mismo tiempo, sobre la superficie se hace pasar un flujo de 3 L/m de una mezcla de gases NO-NO₂-aire, en el que existe una concentración de NO igual a 1 ppm y una humedad relativa del 50 ± 10 % a 25 ± 2 °C. Antes y después del proceso de irradiación se mide la concentración de NO y NO_x en el flujo de salida del reactor, estableciéndose por diferencia el porcentaje de disminución de la misma como consecuencia del proceso fotocatalítico.

De acuerdo con los objetivos descritos, la metodología para el desarrollo del trabajo de investigación se dividió en dos actividades principales. Con la primera actividad se procedió a la selección de los materiales (Tarea 1) y al diseño del mortero (Tarea 2). Una vez establecidas las composiciones idóneas, se determinaron las propiedades físico-químicas óptimas de los morteros a diseñar, haciendo hincapié en el estudio de la porosidad del material (Tarea 3). La segunda actividad englobó la evaluación de la capacidad de descontaminación del mortero mediante estudios de degradación de óxidos de nitrógeno (NO_x) (Tarea 4).

El cronograma específico de las actividades realizadas es el siguiente:

Tareas	mes											
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
Tarea 1: Selección de las materias primas.	■	■										
Tarea 2: Diseño del mortero.			■	■	■							
Tarea 3: Estudio de la influencia de la distribución de tamaño de grano, de las materias primas del mortero, en la porosidad.				■	■	■	■	■				
Tarea 4: Evaluación de la actividad descontaminante del mortero.									■	■	■	■

La validez de los resultados que se presentan se avala por la reiteración de las medidas realizadas, por triplicado o duplicado según los casos. Los resultados obtenidos corresponden a un estudio preliminar de investigación básica, que por tanto tiene limitado su implantación directa en aplicación práctica comercial. Para este último caso sería necesario escalar el estudio y ensayos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las curvas de distribución de tamaño de partícula (DTP) correspondientes a la mezcla de las materias primas de cada mortero, según la formulación establecida en la Tabla 1. Cuatro máximos diferentes se pueden observar en las curvas. Los primeros, localizados a 4, 25 y 150 μm se corresponden con la presencia en el mortero de cemento y filler [12,13]. El cuarto máximo aparece a diferentes valores por encima de 300 μm en correspondencia con la diferente presencia de cada una de las arenas tipo dolomita utilizadas en la formulación del mortero. De este modo, podemos considerar tres tipos diferentes de curvas DTP: Tipo I, para morteros con el mayor contenido de filler y arena dolomita del menor tamaño de grano (morteros D y F); Tipo II, para morteros con el mayor contenido de arena dolomita de tamaño de grano medio (morteros A y B) y Tipo III, para morteros con el mayor contenido de arena dolomita de tamaño de grano más grueso (morteros C y E).

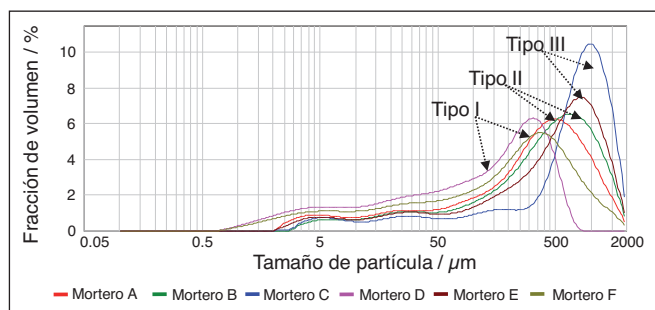


Figura 1. Distribución de tamaño de partícula para cada una de las formulaciones de los morteros objeto de estudio y tipología asociada a las curvas.

Un primer estudio abarca el conocimiento de la influencia de la DTP en las propiedades mecánicas del mortero, más específicamente en su resistencia a la compresión. Considerando que el contenido de agua de la mezcla tiene influencia en la microestructura final del mortero fraguado, se procedió a preparar dos conjuntos de muestras con diferente relación A/C, Tabla 2. En un conjunto (muestras ACF) se estableció una relación A/C = 1.2 fija, lo que discrimina la influencia del contenido de agua en las diferencias que se observaron en la microestructura. Sin embargo, considerando que el cliente exigirá trabajar con morteros de adecuada trabajabilidad y consistencia, un segundo conjunto de muestras (ACA) se preparó con una relación A/C ajustada para obtener valores óptimos de estos parámetros. En la Figura 2 se muestran los valores de resistencia a

la compresión para cada muestra a diferentes tiempos de curado.

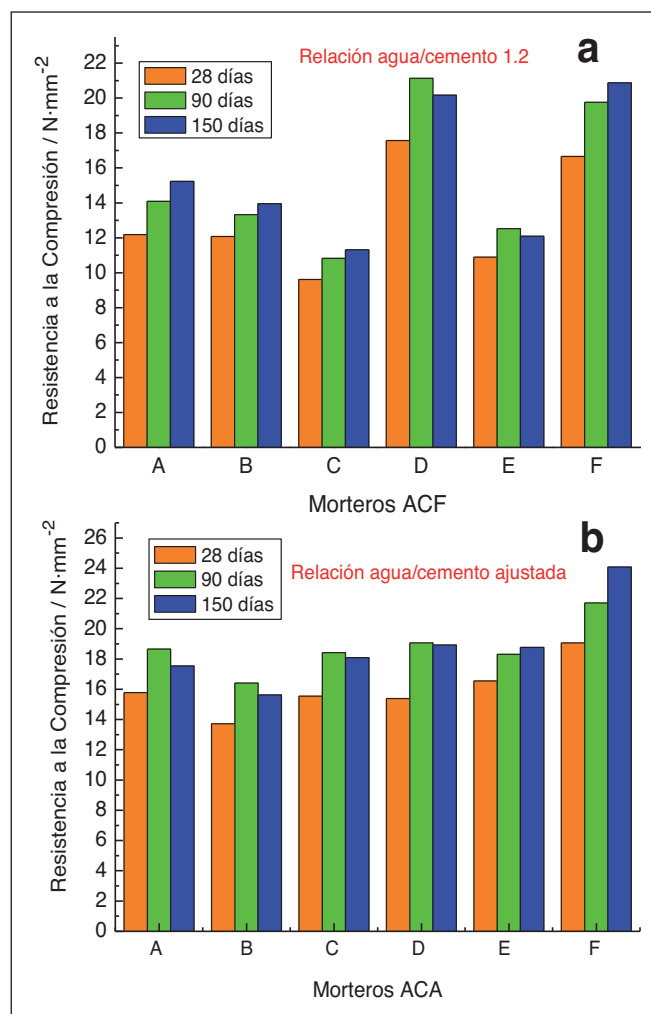


Figura 2. Valores de resistencia a la compresión de morteros, preparados con relación A/C (a) fija ó (b) ajustada a trabajabilidad, medidos después de 28, 90 y 150 días de curado.

Como era de esperar, la hidratación continua de las fases de cemento presentes en el mortero, para formar principalmente silicatos de calcio hidratados (fases CSH), origina el incremento de los valores de resistencia con el tiempo de curado. En el caso de las muestras ACF, se encuentra una relación directa entre el tipo de curva DTP y los valores de resistencia medidos, Figura 2a. El orden jerárquico de valores de resistencia observado fue de muestras Tipo I > Tipo II > Tipo III (ó morteros D,F > A,B > C,E), disminuyendo los valores conforme la presencia de granos gruesos se hace más abundante en la formulación del mortero. Esta secuencia se mantiene a diferentes periodos de curado, indicando que la microestructura del mortero fraguado es consecuencia del ordenamiento inicial de los granos de arena. Sin embargo, en el caso de las muestras ACA, la resistencia mecánica no sólo se encuentra influenciada por la tipología DTP del mortero sino también por el agua utilizada para su fraguado (Figura 2b). Así, para muestras similares – Tipo I, muestras D and F – los valores de resistencia se hacen más pequeños al

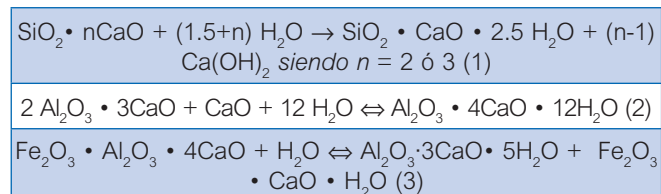
aumentar la relación A/C (Tabla 2). No obstante, para la misma relación A/C el orden de resistencia Tipo I > Tipo II prevalece. Por otra parte, los valores de resistencia de los morteros C y E aumentaron cuando la relación A/C disminuyó de 1.2 a 1.0, Figuras 2a and 2b.

La estructura porosa de los morteros fraguados se analizó al objeto de tener un mejor conocimiento de la influencia de la DTP en la microestructura. Como se describe en trabajos anteriores, la porosidad de la estructura tiene influencia en la resistencia que exhiben los morteros de cemento [14-16]. De este modo, mediante el estudio de la tipología y fracción de volumen de los poros formados se conoce la microestructura que se origina después del curado de las muestras y se puede relacionar la misma con los valores de resistencia mecánica observados. Las Figuras 3 y 4 muestran el incremento de volumen de intrusión de mercurio en función del diámetro de poro para morteros curados a 28, 90 y 150 días (muestras ACF y ACA). Los diámetros de poros que se observan coinciden con los valores previamente descritos para morteros similares [14, 17]. La baja proporción de poros con tamaño inferior a los 80 nm, cuyo origen se asigna al gel y poros capilares de las fases CSH [17, 18], es consistente con la pequeña cantidad de cemento utilizada en la formulación de los morteros. Para las muestras ACF, el principal tamaño de poro observado está estrechamente relacionado con la tipología de las curvas DTP, Figura 3. Así, para las muestras Tipo I, Tipo II y Tipo III el diámetro de poro observado es de 0.4-0.55, 1.0-1.5 y 1.5-2.0 μm , en buena concordancia con la relación establecida para los valores de resistencia medidos. De este modo las muestras Tipo I, con el diámetro de poro inferior, son las que presentan mayores valores de resistencia mecánica. La distribución de volumen de poro apenas cambia con el tiempo de curado lo que indica, de nuevo, que la microestructura interna se desarrolla durante las primeras etapas de curado. Para todas las muestras se observa una pequeña desviación del pico principal hacia diámetros de poro superiores y un incremento de la fracción de poros de diámetro más pequeño, como consecuencia de que los poros de diámetro medio se están rellenando con los productos de hidratación. Ocasionalmente en algunas muestras aparecen poros de diámetros muy grandes, en el rango de 3.0-10.0 μm , que desaparecen conforme progresa el curado de la muestra sin influir en los valores de resistencia medidos.

En el caso de las muestras ACA, Figura 4, las diferencias observadas en la distribución de diámetro de poro son similares a las descritas para la Figura 3. Ahora, la relación entre la tipología de las curvas DTP y el tamaño principal de poro sólo se puede evidenciar en aquellas muestras con igual relación A/C (morteros B y F). Para todas las muestras ACA, excluyendo la muestra D, se observa un menor tamaño principal de poro dado que la relación A/C se ajustó adecuadamente, sin que existiera un exceso de agua en la mezcla. Esta evidencia está de acuerdo con el hecho de que las muestras ACA presenten mayores valores de resistencia mecánica a la compresión que las muestras ACF, Figura 2b. En cambio, un hecho

opuesto se observa para la muestra D a pesar de que se preservó una similar relación A/C, lo que indica que la DTP Tipo I elegida para esta muestra es muy sensible a mínimos cambios en la relación A/C (de 1.2 a 1.24).

La influencia de la microestructura en el progreso de las reacciones de hidratación se estudió, de forma indirecta, mediante el análisis termogravimétrico (TG) de los morteros fraguados a 28 y 150 días de curado. En los registros obtenidos, no mostrados aquí, se observan cuatro etapas diferentes de pérdida peso (medido en % total respecto al peso perdido) correspondientes a los procesos siguientes: *i*) Pérdida de peso debida a la evaporación de moléculas de agua adsorbidas físicamente sobre la superficie de las partículas. Esta etapa ocurre en el rango de temperatura de 25-125 $^{\circ}\text{C}$ [19]; *ii*) Pérdida de peso como consecuencia de la eliminación de moléculas de agua retenidas mediante enlace químico. Esta etapa transcurre en el rango de temperatura de 125-430 $^{\circ}\text{C}$ [20]; *iii*) Reacción de deshidroxilación de la fase portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que ocurre a unos 430-490 $^{\circ}\text{C}$ [21]; *iv*) Descomposición de la fase calcita, CaCO_3 , a temperaturas superiores a 600 $^{\circ}\text{C}$ [22]. En los morteros objeto de estudio, el porcentaje de pérdida de peso de la segunda de las etapas comentadas se utilizó como indicación del avance de la reacción de fraguado en cada muestra. Esta pérdida de peso se relaciona con pérdida de agua correspondiente a las fases mayoritarias obtenidas durante la hidratación del cemento, según las reacciones:



Si bien la pérdida de peso que se calcula para la etapa *iii* también indica el progreso de la reacción de fraguado, no hemos estimado conveniente su estudio dado la incertidumbre en el análisis de los resultados. En el caso de la etapa *iii*, la incertidumbre ocurre debido a que la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se estima presente en el mortero no se origina sólo por el progreso de la reacción (1) sino que la diferente porosidad de estos morteros puede favorecer en diferente manera la carbonatación y posterior desaparición de la fase portlandita. Además, resulta difícil de cuantificar el progreso de esta reacción de carbonatación (a partir de la etapa *iv*) puesto que las propias materias primas dolomita y filler, mayoritarias en la formulación del mortero con un porcentaje del 86 %, también se descomponen a esa temperatura, por lo que resulta casi imposible discernir la poca cantidad de carbonato formado. Por tanto, como se ha comentado, el análisis TG se restringe a cuantificar la cantidad de agua que se pierde en el rango de temperatura de 125-430 $^{\circ}\text{C}$, cuyos valores se muestran en la Figura 5. Este análisis se realiza sólo para los morteros ACF, ya que al utilizar la misma relación A/C la cantidad de agua empleada en la mezcla no sería una variable a considerar en la evolución de la reacción de fraguado.

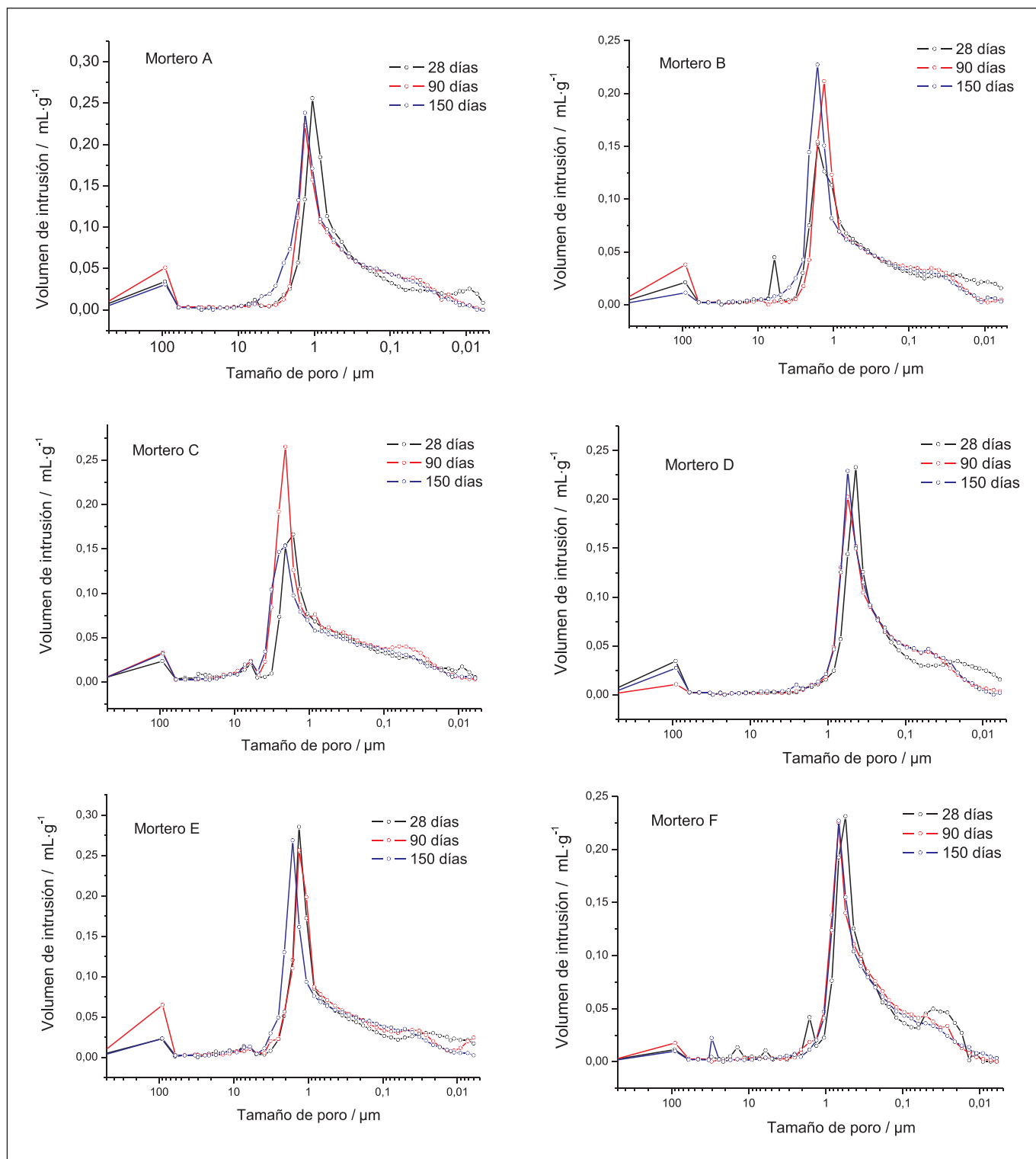


Figura 3. Distribución de diámetro de poro de los morteros ACF, con relación A/C fija, después de 28, 90 y 150 días de curado.

Para todas las muestras se observa un aumento de la pérdida de peso (correspondiente a agua eliminada) con el tiempo de curado, lo que indica que una mayor cantidad de fase hidratada se produce conforme progresan las reacciones (1), (2) y (3). Esta observación está en concordancia con el aumento de resistencia mecánica y disminución de tamaño de poro, con el tiempo de curado, descrito anteriormente (Figuras 2 y 3, respectivamente). Por otra parte, se puede establecer una relación con la tipolo-

gía DTP. En las muestras de Tipología II (A y B) el porcentaje de pérdida es mayor que en las de Tipo I (D y F). Dado que las primeras tienen mayor porosidad es de esperar una mayor interacción con las moléculas de agua y la generación de mayor cantidad de fases hidratadas. No obstante resulta sorprendente que en las muestras de Tipología III (D y E), que son con diferencia la que presentan mayor volumen de poros según el estudio MIP (Figura 3), la reacción de fraguado no haya progresado más que en

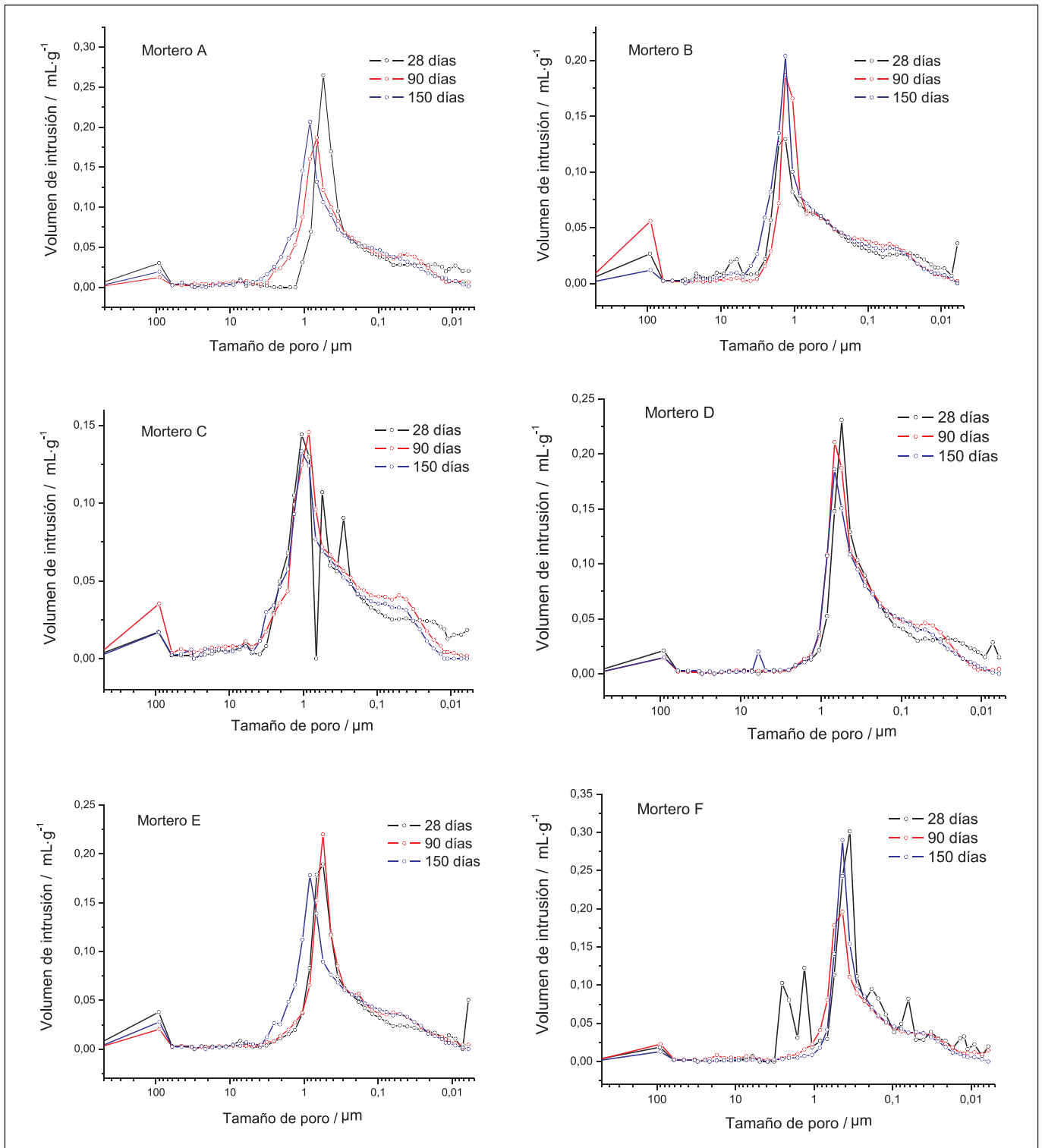


Figura 4. Distribución de diámetro de poro de los morteros ACA, con relación A/C ajustada, después de 28, 90 y 150 días de curado.

las otras, resultando los valores de pérdida de peso inferiores a los medidos para la muestras Tipo II y similares a los de las muestras Tipo I. Para comprender esta controversia se hicieron estudios adicionales consistentes en evaluar la superficie activa de los materiales. En la Figura 6, se muestra el área superficial calculada, a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno correspondientes (área BET), para las muestras ACF tras 28 días de curado.

Las muestras C y E son las que presentan los menores valores de área específica a pesar de tener los poros

de mayor volumen, Tipología III. Esto hace pensar que muchos de estos serían poros cerrados y no serían accesibles a las moléculas de gases o agua, lo que explica que la reacción de fraguado progrese en menor medida en comparación con los otros morteros (según lo observado en la Figura 5).

Finalmente y para cumplir el objetivo último del trabajo de investigación, se realizaron las medidas de degradación de gases NO_x sobre la superficie de los morteros. Para estas medidas se seleccionaron dos grupos de tres

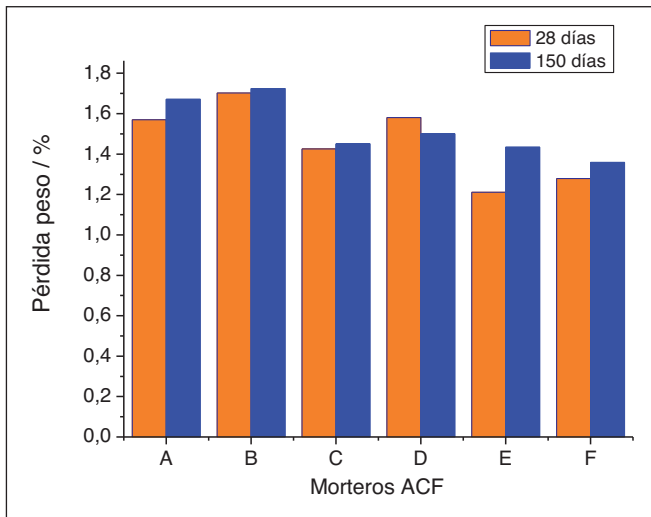


Figura 5. Porcentaje de pérdida de peso, en el rango de temperatura 125-430 °C, calculada para los morteros ACF después de 28 y 150 días de curado.

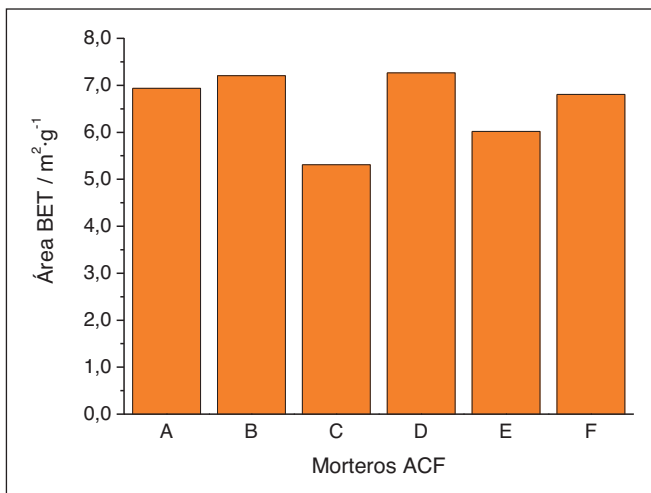


Figura 6. Área BET calculada para los morteros ACF después de 28 días de curado.

muestras, cada una de ellas de diferente tipología DTP, y con una adición del 1% en su formulación de aditivo fotocatalizador TiO₂ P25.

En la Figura 7, se observa como la capacidad de degradación de gases NO_x es diferente para cada uno de los morteros y que, de nuevo sigue una relación con la tipología DTP y con el progreso de la reacción de fraguado analizada anteriormente (Figura 5). La muestra D (Tipo I) presenta la mayor eficacia de degradación fotocatalítica de óxidos de nitrógeno, siendo la B (Tipo II) la de peor rendimiento. Esta secuencia es inversa a la descrita anteriormente para el progreso de la reacción de fraguado. La degradación de los gases contaminantes transcurriría según la siguiente secuencia de reacciones [6]. Mediante este mecanismo los gases se oxidan y se retienen como especies nitrato en el mortero ó, más probablemente, se eliminan de la superficie del hormigón como ácido nítrico débil.

$TiO_2 + hv \rightarrow h^+ + e^-$	(4)
$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\cdot$	(5)
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^\cdot-$	(6)
$H^+ + O_2^\cdot- \rightarrow HO_2^\cdot$	(7)
$NO + HO_2^\cdot \rightarrow NO_2 + OH^\cdot$	(8)
$NO_2 + OH^\cdot \rightarrow HNO_3$	(9)

En este sentido, una mayor degradación existirá cuando los reactivos necesarios para llevar a cabo las reacciones anteriores –TiO₂, H₂O y O₂– estén presentes en la superficie del mortero. La formación de los productos hidratados de cemento en forma de gel puede atrapar en su interior las partículas de TiO₂, y por tanto, retirarlas de la superficie. Esto explica que sea el mortero B, en el que más progresa la reacción de fraguado, el que presente menor porcentaje de degradación de gases NO_x. Por otra parte la accesibilidad a las moléculas de agua y oxígeno será proporcional a la superficie específica de la muestra expuesta a los gases (Figura 6), por ello el mortero D presenta los mayores valores de degradación.

Tabla 3. Formulación de los morteros fotocatalíticos estudiados (% en peso).

Componente	Mortero fotocatalítico					
	B-ACF-T	C-ACF-T	D-ACF-T	B-ACA-T	C-ACA-T	D-ACA-T
Dolomita 1 mm	10.3	50.8	-	10.3	50.8	-
Dolomita 0/1 mm	75.5	-	-	75.5	-	-
Dolomita 0/0.5 mm	-	25	60	-	25	60
CaCO ₃ (filler) a	-	10	25.8	-	10	25.8
BL I 52.5 N	14	14	14	14	14	14
Aditivos	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
TiO ₂	1	1	1	1	1	1
Relación agua/cemento	1.3	1.3	1.3	1.22	1.1	1.34

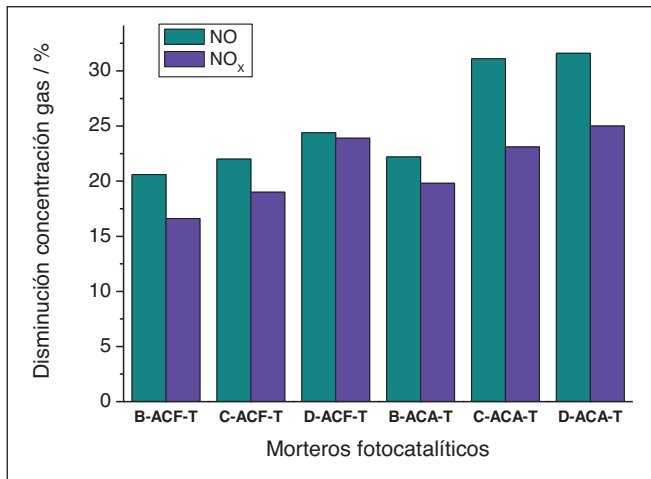


Figura 7. Porcentaje de degradación de gases NO y NO_x sobre la superficie de los morteros B, C y D obtenidos tras 28 días de curado.

6. CONCLUSIONES

El presente trabajo aborda el desarrollo de nuevos materiales de construcción para la degradación de gases contaminantes presentes en la atmósfera urbana, más específicamente los gases NO_x. Se estudiaron morteros con una composición básica de cemento portland BL I 52.5 R (14 %), arena dolomita y filler CaCO₃ (85,8 %) y aditivos orgánicos (0.2 %). En los mismos se utilizó como variable la fracción de filler y arena dolomita a emplear, para esta última según el tipo de tamaño de grano, con valores comprendidos en los límites de > 1mm, 0-1.0 mm y 0.0-0.5 mm. Para cada mortero se analizó su DTP característica y se estudió su relación con las propiedades mecánicas y estructurales, así como con la evolución de la reacción de fraguado. También se estudió la influencia de la relación A/C utilizada. Respecto a lo anterior, las principales conclusiones obtenidas son:

- Las DTP se pueden clasificar en Tipo I, Tipo II y Tipo III según la cantidad de filler y el componente mayoritario de la arena dolomita empleados en la formulación.
- Los valores de resistencia mecánica son acordes a la jerarquía Tipo I > Tipo II > Tipo III, siendo los morteros que utilizan mayor cantidad de filler y dolomita de pequeño tamaño de grano (Tipo I) los más resistentes. Es decir, aquellos morteros con menor volumen de poro son los que presentan mayor resistencia mecánica.
- Al aumentar la relación A/C disminuyen las resistencias mecánicas del mortero. No obstante, en los morteros de relación A/C ajustada, en los que se evita un exceso de agua de amasado, se observan los mayores valores de resistencia.
- La microestructura porosa se fija, prácticamente, en los primeros días de curado. De nuevo, la tipología DTP sirve para clasificar los morteros según el tamaño de poro principal: Tipo I < Tipo II < Tipo III.
- El progreso de la reacción de fraguado, analizado por TG, es mayor en los morteros Tipo II que en los

Tipo I (los menos porosos). La menor superficie específica que exhiben las muestra Tipo III hace pensar que una parte de su gran volumen de poros corresponde a poros cerrados.

Del análisis anterior se puede comprender el comportamiento de los morteros respecto a la degradación de los gases NO_x. Los datos parecen indicar que la presencia del aditivo fotocatalizador en la superficie del mortero es consecuencia del progreso de la reacción de fraguado, que a su vez depende de la porosidad del mortero. En los morteros con menor porosidad, como el mortero D, la reacción de fraguado progresa menos, originando menor cantidad de fases tipo gel de productos hidratados del cemento. Estas fases son las que, en su solidificación, podrían embutir en su interior a las partículas de TiO₂, retirándolas de la superficie. Esta hipótesis explicaría que en estos morteros, que además exhiben un elevado valor de superficie específica, sea donde se obtiene un mayor porcentaje de degradación de los gases NO y NO_x. Este rendimiento estaría asociado a una mayor presencia del aditivo fotocatalizador en la superficie, respecto a los otros morteros, lo que se ha podido modular en la elaboración de los morteros. Según los datos obtenidos, modulando la composición y microestructura de los morteros, se pueden obtener variaciones de hasta un 52 % de rendimiento en la degradación de gases NO_x y hasta un 38 % en los valores de resistencia mecánica. Esto permite aumentar los límites de aplicabilidad de estos productos a costa de rebajar en un valor considerable la cantidad de cemento y aditivo fotocatalizador a emplear, siendo éstas las materias primas más caras de este tipo de producto. Es decir, se podrán preparar morteros de cemento con adecuadas propiedades mecánicas y fotocatalíticas con una menor adición, aún por cuantificar, de cemento y TiO₂.

Por tanto, como conclusión principal del presente estudio, se puede afirmar que el estudio optimizado de la formulación de un mortero permite mejorar, en gran manera, sus propiedades mecánicas y de degradación de gases NO_x. En el caso este último, se recomienda la preparación de morteros de baja porosidad y elevada superficie específica. En general, mediante la preparación de nuevos morteros secos de última generación más económicos se podrá convertir los nuevos elementos edificables en núcleos descontaminantes de la atmósfera de las grandes vías, plazas y calles de nuestras ciudades.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Plan de Infraestructuras para la Sostenibilidad del Transporte en Andalucía 2007-2013 (PISTA 2007-2013), Consejería de Obras Públicas, Junta de Andalucía.
2. Capó Martí, M. Principios de ecotoxicología. Diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente. McGRAW-HILL; 2002.
3. Domenech X. Química atmosférica. Origen y efectos de la contaminación. Mirabueno ediciones; 1995.
4. Emisiones de las Fuentes de Área Móviles. En: Inventario de emisiones a la atmósfera en la Comunidad Autónoma Andaluza. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía.; 2007. p 4.2-4.11.

5. Cassar, L. Photocatalysis of cementitious materials: clean building and clean air. *Materials Research Society Bulletin* 2004; 328-31.
6. Chen, J., Poon, C.S., Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. *Building and Environment* 2009; 44: 1899-1906.
7. Lackhoff, M., Prieto, X., Nestle, N., Dehn, F., Niessner, R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement – influence of semiconductor type and cement ageing. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003; 43: 205-16.
8. Ramírez, A. M., Demeestere, K., De Belie, N., Mäntylä, T. Levänen E. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: preparation, characterization and toluene removal potential. *Building and Environment* 2010; 45: 832-38.
9. Hüsken, G., Hunger, M., Brouwers, HJH. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. *Building and Environment* 2009; 44: 2463-74.
10. Chen, J., Poon, C.S., Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials – Influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates. *Journal of Environmental Management* 2009; 90: 3436-42.
11. Poon CS, Cheung E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials. *Construction and Building Materials* 2007; 21: 1746-53.
12. Cruz-Yusta M, Mármol I, Morales J, Sánchez L. Use of Olive Biomass Fly Ash in the Preparation of Environmentally Friendly Mortars. *Environmental Science and Technology* 2011; 45: 6991–96.
13. Mármol Prados, I. Preparación de nuevos morteros de construcción a partir de residuos industriales y basados en la cal como agente aglomerante [tesis doctoral], Córdoba, Universidad de Córdoba; 2010.
14. Lanás, J, Álvarez, J.I. Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behaviour. *Cement and Concrete Research* 2003; 33: 1867–76.
15. Mosquera, M.J., Benítez, D., Perry, S.H., Pore structure in mortars applied to restoration. Effect on properties relevant to decay of granite buildings. *Cement and Concrete Research* 2002; 32: 1883-88.
16. Poon, C.S., Wong, Y.L., Lam, L. The influence of different curing conditions on the pore structure and related properties of fly-ash cement pastes and mortars, *Construction Building Materials* 1997; 11: 383–93.
17. Ballester, P., Hidalgo, A., Mármol, I., Morales, J., Sánchez, L. Effect of brief heat-curing on microstructure and mechanical properties in fresh cement based mortars. *Cement and Concrete Research* 2009; 39: 573–79.
18. Scrivener, K.L. The effects of heat treatment on inner product C–S–H. *Cement and Concrete Research* 1992; 22: 1224–26.
19. Biscontin, G., Birelli, M.P., Zendri, E. Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars. *Journal of Cultural Heritage* 2002; 3: 31-37.
20. Lanás, J., Álvarez, J.I. Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions. *Thermochimica Acta* 2004; 423: 1-12.
21. Adams, J., Dollimore, D., Griffiths, D.L. Thermal analytical investigation of unaltered Ca(OH)₂ in dated mortars and plasters. *Thermochimica Acta* 1998; 324: 67-76.
22. Bruni, S., Cariati, F., Fermo, P., Pozzi, A., Toniolo, L., Characterization of ancient magnesian mortars coming from northern Italy. *Thermochimica Acta* 1998; 321: 161-65.