

ΔΠΜΣ
«ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΚΚΛΗΣΙΑΣΤΙΚΩΝ ΚΕΙΜΗΛΙΩΝ ΚΑΙ ΧΡΙΣΤΙΑΝΙΚΗΣ
ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ»

Μάθημα MB1
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ & ΦΘΟΡΑ ΥΛΙΚΩΝ

Ρυθμός φθοράς των υλικών από την ατμοσφαιρική ρύπανση

Κωνσταντίνη Σαμαρά Κωνσταντίνου
Ομ. Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας

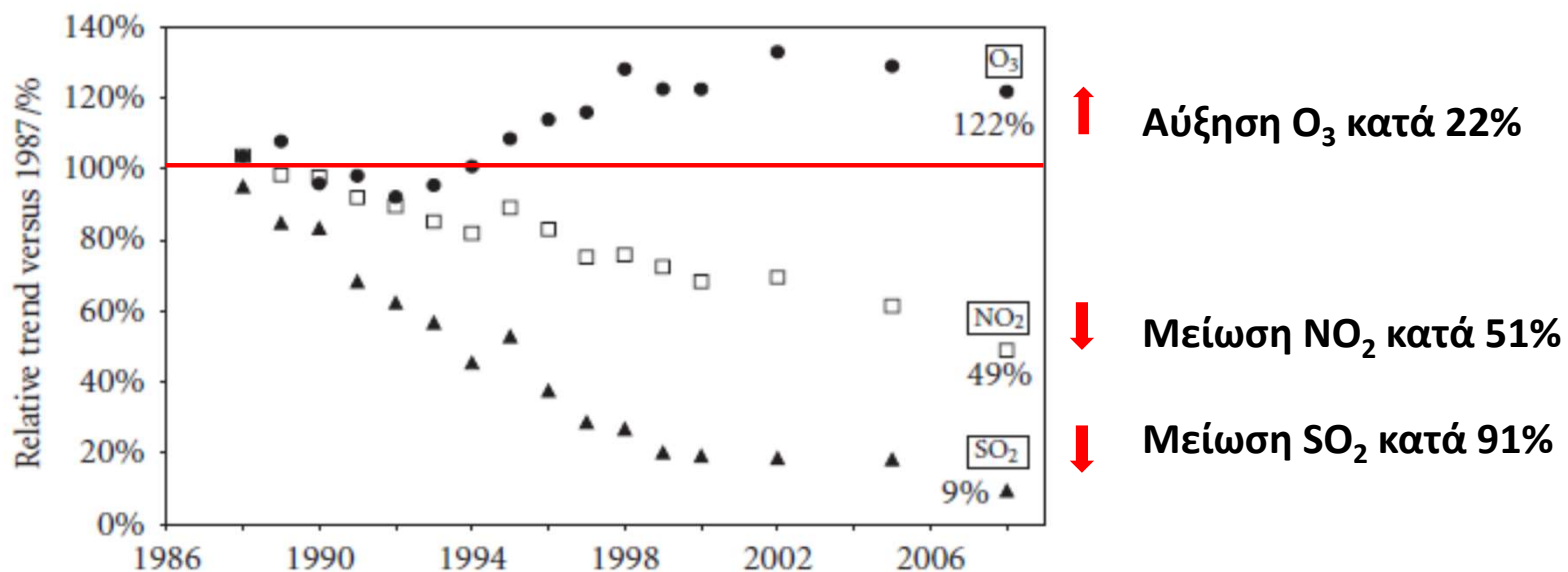
Σχέσεις φθοράς – ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Το Πρόγραμμα Διεθνούς Συνεργασίας ICP Materials

- Τα Προγράμματα διεθνούς συνεργασίας (International Cooperative Programmes, ICP) θεσμοθετήθηκαν από τη Συνθήκη CLRTAP για τη μεγάλης κλίμακας διασυνοριακή ρύπανση του αέρα (Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution), το πρώτο βήμα για την αναγνώριση των δυσμενών επιδράσεων της διασυνοριακής αέριας ρύπανσης σε όλα τα είδη οικοσυστημάτων.
- Το ICP του 1985 αφιερώθηκε στη φθορά των υλικών συμπεριλαμβανομένων των ιστορικών κτιρίων και μνημείων (**ICP Materials**).
- Η πρώτη φάση του προγράμματος ICP Materials (1987–1995) εστίασε στην ανάπτυξη **συναρτήσεων δόσης-απόκρισης** συσχετίζοντας μακροχρόνια δεδομένα διάβρωσης και ατμοσφαιρικής ρύπανσης από SO₂.
- Επειδή, την περίοδο αυτή, οι συγκεντρώσεις SO₂ ήταν σχετικά υψηλές αλλά με πτωτική τάση, το 1996 κρίθηκε σκόπιμο να εκπονηθεί ένα νέο πρόγραμμα έκθεσης υλικών ταυτόχρονα σε πολλούς ρύπους (1997–2009).
- Ο σκοπός του νέου προγράμματος ήταν να ποσοτικοποιηθούν όχι μόνο οι επιδράσεις του SO₂, αλλά και άλλων σημαντικών νέων ρύπων, όπως του HNO₃ και των αιωρούμενων σωματιδίων (PM).

Στο ICP Materials συμμετείχαν 39 αστικές θέσεις έκθεσης υλικών σε 12 Ευρωπαϊκές χώρες, ΗΠΑ και Καναδά

ICP Materials (1987-2009): Τάσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης

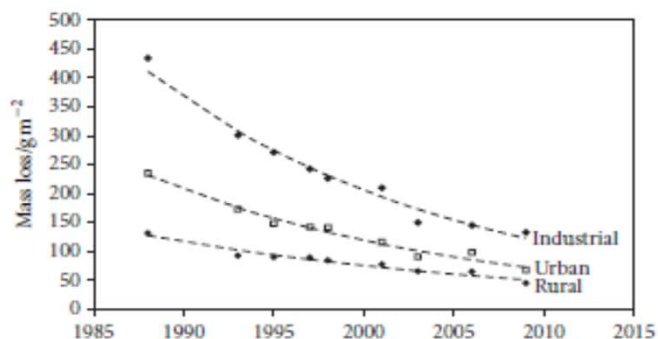
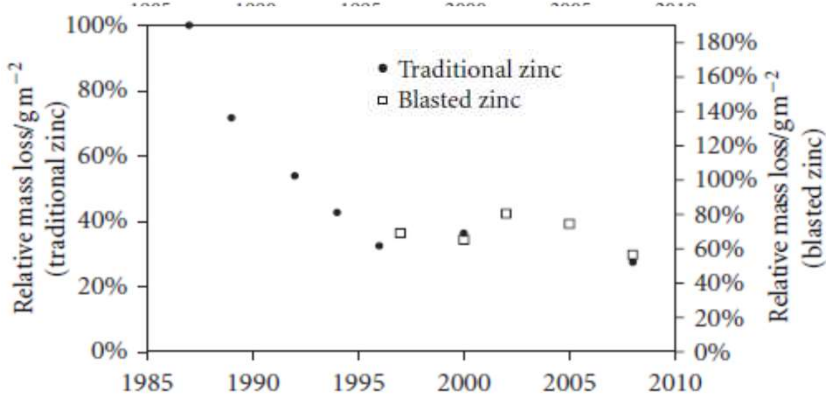
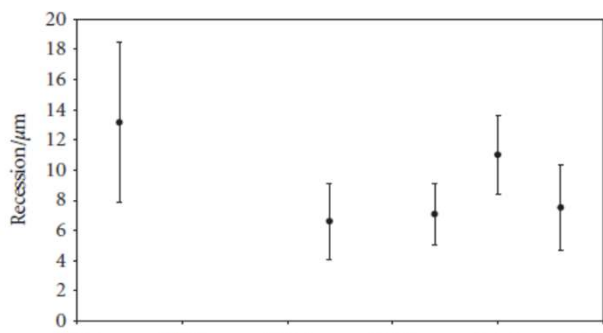


Μέσες τάσεις ρύπανσης για SO₂, NO₂ & O₃ σε σχέση με το 1987 (έτος αναφοράς)

ICP Materials (1987-2009): Τάσεις διάβρωσης υλικών

Η διάβρωση (corrosion) μιας επιφάνειας εκφράζεται ως:

- ✓ απώλεια μάζας του υλικού (mass loss, ML, gm^{-2})
- ✓ απομείωση της επιφάνειας (recession, μm)



Υλικό	Μονάδες διάβρωσης	Αποτελέσματα
Ασβεστολιθικές επιφάνειες	Μέση ετήσια απομείωση επιφάνειας (μm)	Δεν υπάρχει εμφανής πτώση μετά το 1998
Ψευδάργυρος (Zn)	Μέση σχετική απώλεια μάζας (gm^{-2})	Δεν υπάρχει εμφανής πτώση μετά το 1998
Χάλυβας σε βιομηχανικές, αστικές και αγροτικές θέσεις του προγράμματος	Απώλεια μάζας (gm^{-2})	Εκθετική πτώση

Συναρτήσεις Δόσης-Απόκρισης

ICP Materials

- Οι Συναρτήσεις Δόσης-Απόκρισης (Dose-Response Functions, **DRFs**) ποσοτικοποιούν τις **συνδυασμένες επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και των μετεωρολογικών παραγόντων σε διάφορα υλικά.**
- Περιγράφουν τη σχέση μεταξύ:
 - (α) αέριων ρύπων και κλιματικών παραγόντων & (β) της φθοράς των δομικών υλικών
- Αντικατοπτρίζουν την υπάρχουσα φυσικοχημική γνώση σχετικά με τις συνεργιστικές επιδράσεις σε διάφορα υλικά των ατμοσφαιρικών ρύπων (SO_2 , O_3 , HNO_3 , PM_{10} , H^+ βροχής) και των μετεωρολογικών παραμέτρων (T, RH).
- Συναρτήσεις Δόσης-Απόκρισης έχουν αναπτυχθεί για διάφορα υλικά όπως ασβεστόλιθο, χαλκό, μπρούντζο, ψευδάργυρο, χάλυβα.

Ατμοσφαιρικά δεδομένα που περιλαμβάνονται στις συναρτήσεις Δόσης-Απόκρισης

Δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν στο multipollutant exposure project (1987-2009)*

Material	SO ₂	O ₃	HNO ₃	PM ₁₀	T	RH	Rain	pH
Carbon steel	X			X	X	X	X	X
Zinc	X				X	X		
Bronze	X		X	X	X	X	X	X
Copper	X	X					X	X
Limestone	X		X	X		X	X	X

*Μετρήσεις συγκεκριμένων ρύπων και κλιματικών παραμέτρων σε επίπεδο εδάφους ή δορυφορικές μετρήσεις

Ρυθμός διάβρωσης του ασβεστόλιθου

Ο ρυθμός διάβρωσης ή απομείωση του ασβεστόλιθου, R ($\mu\text{m}/\text{year}$), μπορεί να υπολογισθεί με βάση τη συνάρτηση:

$$R = 4 + 0.0059[\text{SO}_2]\text{RH60} + 0.054\text{Rain}[\text{H}^+] + 0.078[\text{HNO}_3]\text{RH60} + 0.0258\text{PM}_{10}$$

όπου $[\text{SO}_2]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$[\text{O}_3]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$[\text{NO}_2]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

RH60 = η μέση ετήσια σχετική υγρασία του αέρα (%); $\text{RH}-60$ όταν $\text{RH} > 60$ και 0 διαφορετικά

T = η μέση ετήσια θερμοκρασία του αέρα ($^\circ\text{C}$)

Rain = η μέση ετήσια ποσότητα βροχής (mm/year)

$[\text{H}^+]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση των H^+ στη βροχή ($[\text{H}^+] = 1007.97 \cdot 10^{-\text{pH}} \approx 10^{3-\text{pH}}$)

$[\text{HNO}_3]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*

PM_{10} = η μέση ετήσια συγκέντρωση PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

* Αν δεν υπάρχουν δεδομένα, η συγκέντρωση του HNO_3 , μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση: $[\text{HNO}_3] = 516 \cdot e^{-3400/(T+273)}([\text{NO}_2][\text{O}_3]\text{RH})^{0.5}$

Ρυθμός διάβρωσης του μπρούντζου

Η συνάρτηση υπολογισμού του ρυθμού διάβρωσης (απώλειας μάζας) του μπρούντζου, ML (g/m² year) είναι:

$$ML = 0.15 + 0.000985[SO_2]RH60 * e^{f(T)} + 0.0465Rain[H^+] + 0.00432PM_{10}$$

όπου $[SO_2]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση SO_2 (μg/m³)

$RH60$ = η μέση ετήσια σχετική υγρασία του αέρα (%); $RH-60$ όταν $RH > 60$ και 0 διαφορετικά

$f(T) = 0.060(T^{-11})$ όταν $T < 11$ °C, $0.067(T-11)$ όταν $T > 11$ °C

$Rain$ = η μέση ετήσια ποσότητα βροχής (mm/year)

$[H^+]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση των H^+ στη βροχή ($[H^+] = 1007.97 \cdot 10^{-pH} \approx 10^{3-pH}$)

T = η μέση ετήσια θερμοκρασία του αέρα (°C)

PM_{10} = η μέση ετήσια συγκέντρωση PM_{10} (μg/m³)

Ρυθμός διάβρωσης του χαλκού

Η συνάρτηση υπολογισμού του ρυθμού διάβρωσης (απώλειας μάζας) του χαλκού, ML (g/m² year), είναι:

$$ML = 4.2 + 0.00201[SO_2]^{0.4}[O_3]RH60^*e^{f(T)} + 0.0878 \text{ Rain}[H^+]$$

όπου $[SO_2]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση SO_2 (μg/m³)

$[O_3]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση O_3 (μg/m³)

RH60 = η μέση ετήσια σχετική υγρασία του αέρα (%); RH-60 όταν RH > 60 και 0 διαφορετικά

$f(T) = 0.083(T-10)$ όταν $T < 10$ °C, και $0.032(T-10)$ όταν $T > 10$ °C

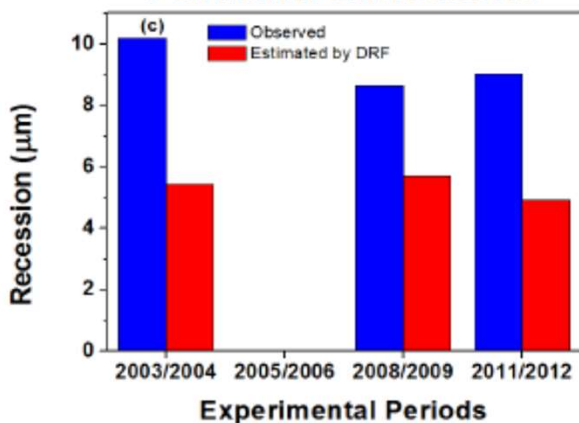
T = η μέση ετήσια θερμοκρασία του αέρα (°C)

Rain = η μέση ετήσια ποσότητα βροχής (mm/year)

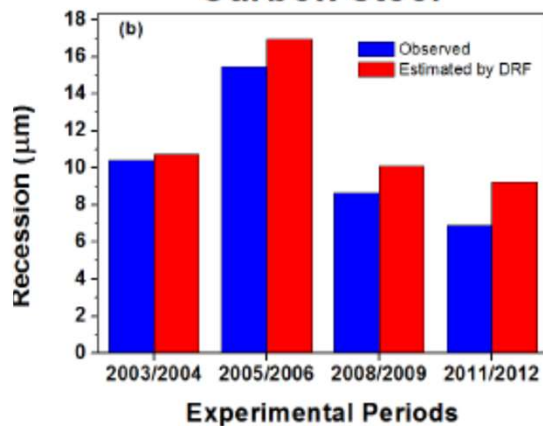
$[H^+]$ = η μέση ετήσια συγκέντρωση των H^+ στη βροχή ($[H^+] = 1007.97 \cdot 10^{-pH} \approx 10^{3-pH}$)

Εκτιμήσεις vs. Πειραματικά αποτελέσματα

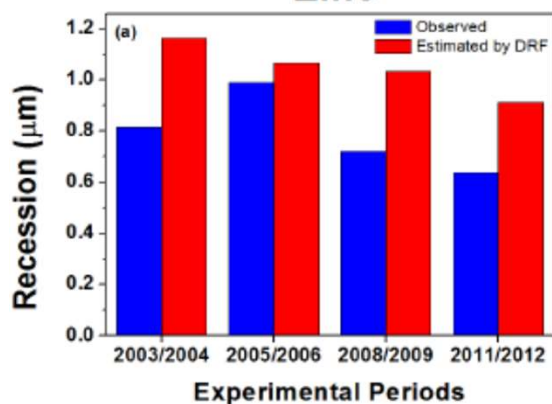
Portland Limestone



Carbon steel



Zinc



- Για αρκετά υλικά, οι Συναρτήσεις Δόσης-Απόκρισης του προγράμματος ICP Materials έδωσαν εκτιμήσεις πολύ κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα που παρατηρήθηκαν στα πειράματα έκθεσης.
- Σήμερα, οι Συναρτήσεις Δόσης-Απόκρισης χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση (ή και πρόγνωση) του βαθμού της διάβρωσης ή/και της αμαύρωσης των υλικών που χρησιμοποιούνται σε μνημεία και κατασκευές, γενικότερα.
- Ωστόσο, απαιτούνται πιο πολυ-παραμετρικές συναρτήσεις για τη μοντελοποίηση της συνεισφοράς όλων των παραμέτρων που εμπλέκονται στη διαδικασία της φθοράς των υλικών και των κατασκευών.

Άλλες συναρτήσεις δόσης – απόκρισης για τον ασβεστόλιθο

Συνάρτηση Lipfert
Λαμβάνει υπόψη και τη διαλυτότητα του CaCO_3 σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO_2

Reference	Function	Variables involved
Lipfert (1989)	$L = 18.8 \cdot R + 0.016 \cdot [\text{H}^+] \cdot R + 0.18 (V_{\text{de}} [\text{SO}_2] + V_{\text{de}} [\text{HNO}_3])$	L = surface recession per year ($\mu\text{m year}^{-1}$); 18.8 = intercept term based on the solubility of CaCO_3 in equilibrium with 330 ppm CO_2 ($\mu\text{m m}^{-3}$); R = precipitation (m year^{-1}); 0.016 = constant valid for precipitation pH in the range 3-5; $[\text{H}^+]$ = hydrogen ion concentration ($\mu\text{mol l}^{-3}$) evaluated from rain yearly pH; 0.18 = conversion factor from (cm s^{-1}) ($\mu\text{g m}^{-3}$) to μm ; V_{de} = deposition velocity of SO_2 (cm s^{-1}); $[\text{SO}_2]$ = SO_2 concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$); V_{de} = deposition velocity of HNO_3 (cm s^{-1}) and $[\text{HNO}_3]$ = HNO_3 concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$).
Livingston (1992)	$\Delta[\text{Ca}^{2+}] = \Delta[\text{SO}_4^{2-}] + \{10^{-11.6} (1/\gamma_0 [\text{H}^+]_0 + 1/\gamma_0 [\text{H}^+]_0) - 1/2 [\text{H}^+]_{\text{ro}} - [\text{H}^+]_0\} + \{10^{-11.6} (1/\gamma_0 [\text{H}^+]_0 + 1/\gamma_0 [\text{H}^+]_{\text{r}}) - 1/2 ([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]_{\text{r}})\}$	$\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ and $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$ = differences in concentration (mol l^{-3}) of the ions Ca^{2+} and SO_4^{2-} between rainwater and runoff water; $[\text{H}^+]_0$ = effective hydrogen ion concentration (mol l^{-3}) of the rainwater in the absence of anthropogenic pollutants ($10^{-5.6}$); $[\text{H}^+]_{\text{r}}$ = effective hydrogen ion concentration (mol l^{-3}) of rain; $[\text{H}^+]_{\text{ro}}$ = hydrogen ion concentration (mol l^{-3}) of the runoff; γ = activity coefficient.
Webb et al. (1992)	Stone loss (mdl) = $ADV_{\text{de}} C_{\text{SO}_2} + (K_1 K_2 P_{\text{CO}_2} / 2 [\text{H}^+]_{\text{r}}) 3 \Sigma(A_i R - E_{\text{vap}}) + ([\text{H}^+]_{\text{r}} / 2) 3 \Sigma(A_i R)$	C_{SO_2} ($\mu\text{m m}^{-3}$) = mean SO_2 concentration during the exposure of duration (D), V_{de} = deposition velocity (cm s^{-1}), A = surface area of the exposed stone, A_i = rainfall interception area, $[\text{H}^+]_{\text{r}}$ and $[\text{H}^+]_{\text{ro}}$ = volume-weighted mean hydrogen ion concentrations of the runoff and rainfall (mol l^{-3}), respectively, E_{vap} (mm^3) = volume of rainfall evaporating from the stone sample, K_1 and K_2 = equilibrium constants of carbonate and bicarbonate in equilibrium with atmospheric concentration of 350 ppm CO_2 (Henry constant and first dissociation constant respectively) and R = amount of rainfall (mm).
Baedecker et al. (1992)	Stone loss (mmol/l) = $0.16 [1.0 - 0.015T + 0.000922T^2] / 0.683 + 0.49 [\text{H}^+]$	T = temperature ($^{\circ}\text{C}$) and $[\text{H}^+]$ = hydrogen ion concentration (mol l^{-3}).
Tidblad et al. (1998); Tidblad et al. (2001)	$R = 2.7 [\text{SO}_2]^{0.46} \exp\{f_{\text{p}}(T)\} t^{0.96} + 0.019 \text{Rain} [\text{H}^+]^{0.96} f_{\text{m}}(T) - 0.018T$	R = surface recession per year ($\mu\text{m year}^{-1}$), $[\text{SO}_2]$ = SO_2 concentration (1-83 $\mu\text{m m}^{-3}$), T = temperature (2-19 $^{\circ}\text{C}$), Rain = amount of rainfall (327-2144 mm) and $[\text{H}^+]$ = H^+ concentration (0.0006-0.13 mg l^{-3}), t = time (1-8 years).
Kucera et al. (2007)	$R = 3.95 + 0.0059 [\text{SO}_2] \text{RH}_{60} + 0.054 \text{Rain} [\text{H}^+] + 0.078 [\text{HNO}_3] \text{RH}_{60} + 0.0258 \text{PM}_{10}$	R = surface recession per year ($\mu\text{m year}^{-1}$), $[\text{SO}_2]$ = SO_2 concentration ($\mu\text{m m}^{-3}$), RH_{60} = is the measured relative humidity when $\text{RH} > 60$ otherwise 0, Rain = amount of rainfall (mm) and $[\text{H}^+]$ = H^+ concentration (0.0006-0.13 mg l^{-3}), $[\text{HNO}_3]$ = HNO_3 concentration ($\mu\text{m m}^{-3}$), PM_{10} = particulate matter concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Αξιολόγηση του ρυθμού διάβρωσης

- Επειδή η φθορά των υλικών που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα είναι μία συσσωρευτική, μη-αναστρέψιμη διαδικασία, που προχωρεί ακόμη και απουσία ρύπων, δεν είναι εύκολο να καθοριστούν «κρίσιμες» τιμές όπως, π.χ. για κάποια φυσικά οικοσυστήματα.
- Ο ρυθμός διάβρωσης των υλικών από ατμοσφαιρικούς ρύπους αξιολογείται σε σχέση με τον ρυθμό διάβρωσης υποβάθρου (background corrosion rate, R_b).
- Ο ρυθμός διάβρωσης υποβάθρου (background corrosion rate, R_b) εκφράζει τη διάβρωση που παρατηρείται σε περιοχές με «υπόβαθρο ρύπανσης» και μπορεί να αποδοθεί μόνον σε κλιματικούς παράγοντες (άνεμος, βροχή, κρυσταλλοποίηση αλάτων, κύκλοι υγρασίας-ξηρασίας, παρουσία λειχήνων/βρύων, κ.ά.)

Ετήσιοι ρυθμοί διάβρωσης υποβάθρου για διάφορα υλικά

Material	1-year background corrosion rate (R_b)
Weathering steel	72 g/m ²
Zinc	3.3 g/m ²
Copper	3.0 g/m ²
Bronze	2.1 g/m ²
Aluminium	0.09 g/m ²
Limestone	3.2 μm
Sandstone	2.8 μm

Ο ρυθμός διάβρωσης υποβάθρου (R_b) για διάφορα υλικά ορίστηκε ως η τιμή του κατώτατου 10ου εκατοστημορίου (10th percentile) από το σύνολο των τιμών ρυθμού διάβρωσης που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια του 8ετούς προγράμματος έκθεσης υλικών (ICP Materials, 1987-1995).

«Αποδεκτός» ρυθμός διάβρωσης

Αποδεκτός ρυθμός διάβρωσης: Ο βαθμός διάβρωσης που μπορεί να θεωρηθεί ως «αποδεκτός» με βάση τεχνικούς και οικονομικούς παράγοντες.

Ο αποδεκτός ρυθμός διάβρωσης (R_a) εκφράζεται συνήθως ως ένα πολλαπλάσιο του μέσου ρυθμού διάβρωσης υποβάθρου (R_b), δηλ. ως το γινόμενο:

$$R_a = n \cdot R_b$$

Όπου $n = 1.5, 2, 2.5$

- Προτεινόμενη τιμή για τα υλικά πολιτιστικής κληρονομιάς είναι το 1.5
- Τιμές $R_a > 1.5 \times R_b$ θεωρούνται υπερβάσεις του αποδεκτού ρυθμού διάβρωσης (κίνδυνος για τα υλικά που εκτίθενται)

Χαρτογράφηση του ρυθμού διάβρωσης

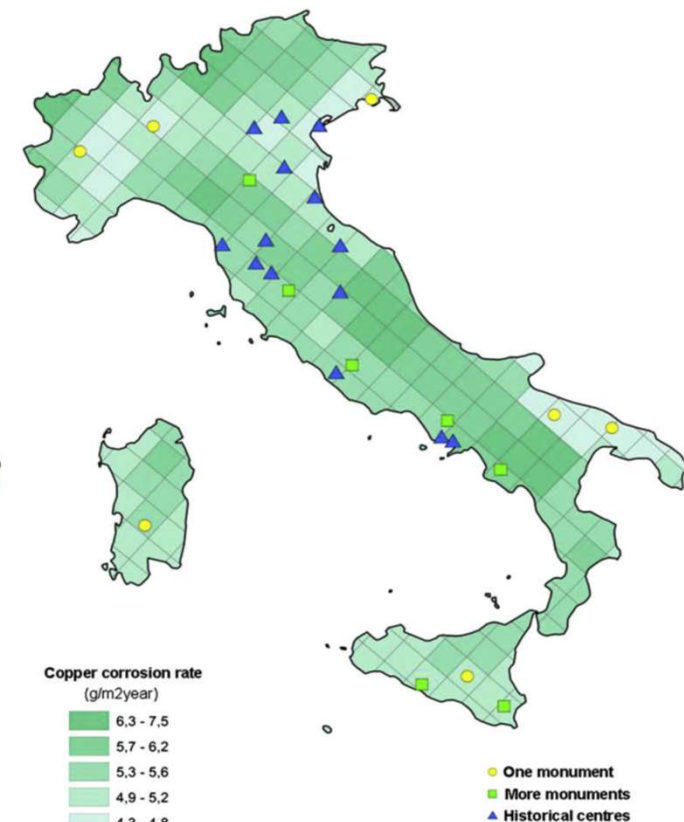
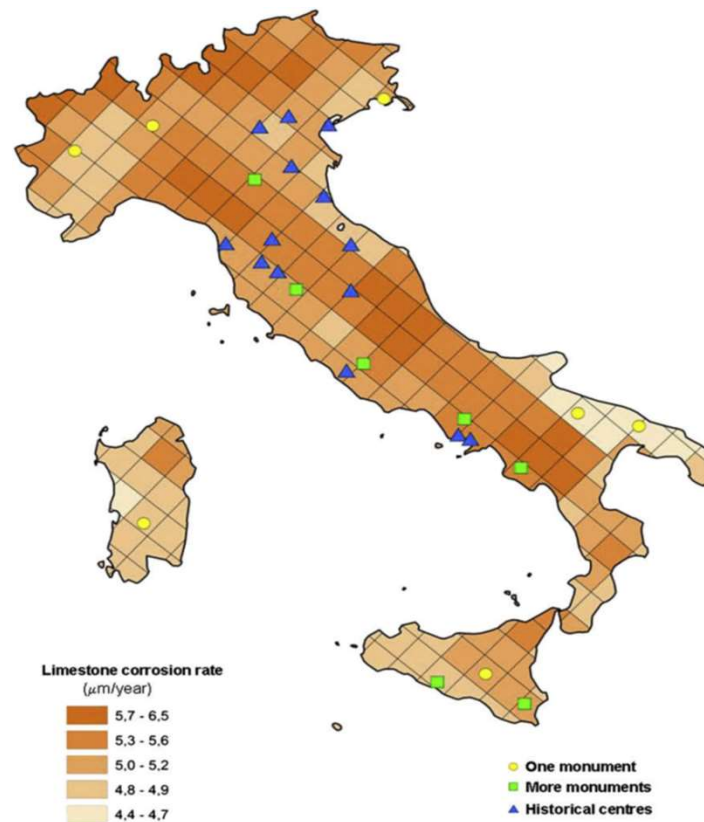
Με βάση τις συναρτήσεις δόσης-απόκρισης μπορεί να γίνει χαρτογράφηση του ρυθμού διάβρωσης και των τυχόν υπερβάσεων των αποδεκτών επιπέδων.

Χαρτογράφηση του ρυθμού διάβρωσης των μνημείων UNESCO στην Ιταλία

- Εκτιμώμενοι ρυθμοί διάβρωσης (R_{est}) με βάση τις συναρτήσεις ICP Materials:
 - ✓ 7 - 9.25 $\mu\text{m}/\text{year}$ για τον ασβεστόλιθο
 - ✓ 5.72 - 7.57 $\text{g}/\text{m}^2 \text{ year}$ για τον χαλκό

- Υπερβάσεις του αποδεκτού ρυθμού ($R_{est} > R_a$):

- ✓ στο 34% της επικράτειας για τον ασβεστόλιθο
- ✓ στο 97% της επικράτειας για τον χαλκό

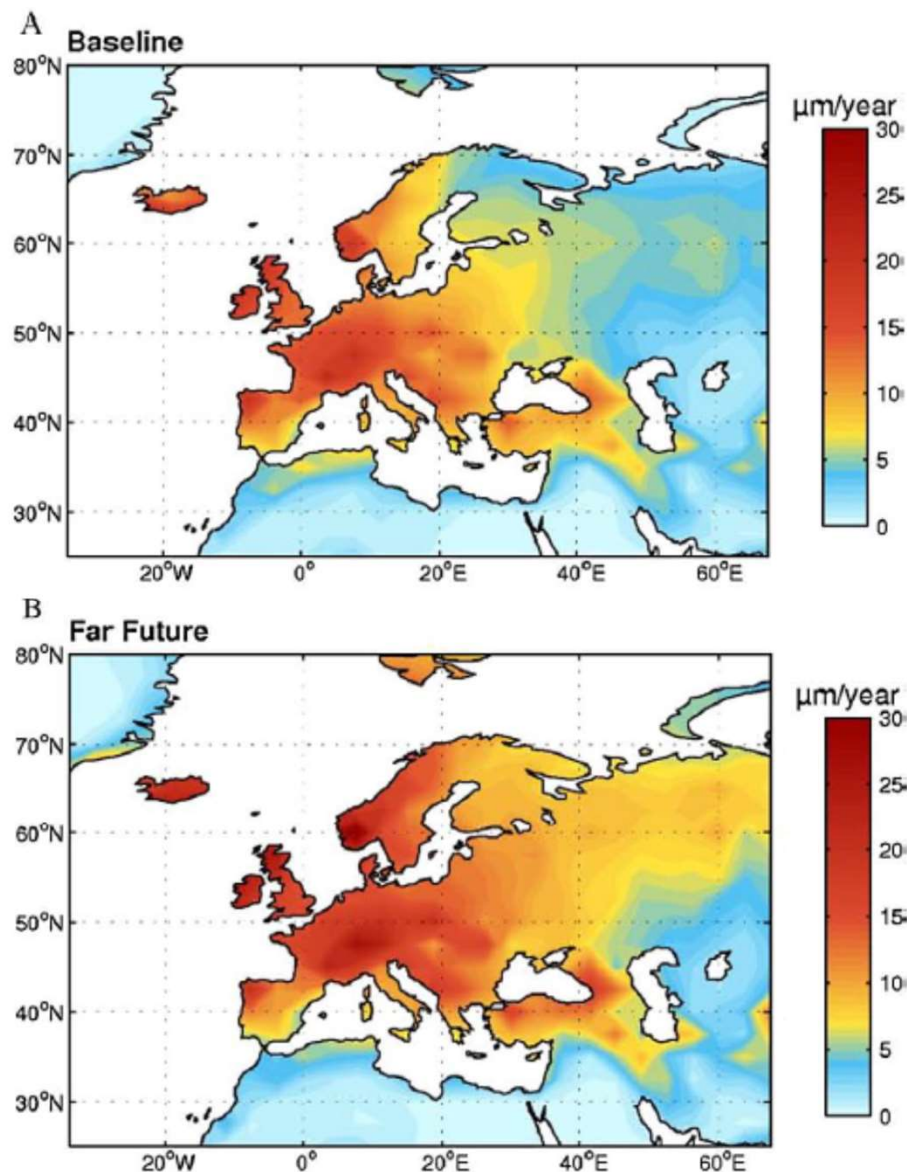


Δεδομένης της μείωσης των συγκεντρώσεων SO_2 , ο κίνδυνος αποδόθηκε στις υψηλές συγκεντρώσεις O_3 , κυρίως στη Ν. Ιταλία

Χαρτογράφηση του ρυθμού διάβρωσης ασβεστολιθικών επιφανειών στην Ευρώπη

Εκτιμώμενες (με βάση τη Συνάρτηση Lipfert) μεταβολές του ρυθμού απομείωσης ασβεστολιθικών επιφανειών ($\mu\text{m}/\text{year}$) στην Ευρώπη για διάφορες χρονικές περιόδους
A: 1961-1990 (περίοδος αναφοράς)
B: 2070-2099

Προβλέπεται γενική αύξηση (μέχρι και 30%) σε όλη την Ευρώπη, ειδικά σε περιοχές που δέχονται μεγάλα ύψη βροχής, όπως ορεινές περιοχές της κεντρικής Ευρώπης, Σκανδιναβία και Σκωτία. Οι χάρτες δεν δείχνουν τις αλλαγές στα αστικά κέντρα όπου η συνεισφορά της μη-καρστικής διάβρωσης μπορεί να είναι σημαντική.



Εκτίμηση της απαιτούμενης μείωσης στις συγκεντρώσεις των ρύπων

Στις περιοχές όπου εντοπίζονται υπερβάσεις του αποδεκτού ρυθμού διάβρωσης ($R_{est} > R_a$), οι συναρτήσεις δόσης-απόκρισης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογιστεί η μείωση στις συγκεντρώσεις των ρύπων που απαιτείται για να μειωθεί ο ρυθμός διάβρωσης στα αποδεκτά επίπεδα (δηλ. $1.5 \times R_b$).

Συμπερασματικά

- ❑ Οι συναρτήσεις δόσης-απόκρισης είναι χρήσιμα εργαλεία για:
 - (α) την εκτίμηση και χαρτογράφηση του βαθμού διάβρωσης με βάση τις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων ατμοσφαιρικών ρύπων και μετεωρολογικών παραμέτρων, και
 - (β) την πρόγνωση της απαιτούμενης μείωσης των συγκεντρώσεων των ρύπων ώστε ο ρυθμός διάβρωσης να μειωθεί στα αποδεκτά επίπεδα.
- ❑ Επιπλέον, μπορούν να βοηθήσουν στην καθιέρωση περιβαλλοντικών οδηγιών για διάφορους τύπους αντικειμένων και υλικών που θα βασίζονται σε επιστημονικά κριτήρια.
- ❑ Ωστόσο, όπως όλα τα μοντέλα πρόγνωσης, οι συναρτήσεις συνοδεύονται από μεγάλη αβεβαιότητα.
- ❑ Απαιτείται η ανάπτυξη συναρτήσεων δόσης-απόκρισης για περισσότερα υλικά που θα βοηθήσουν τους διαχειριστές της πολιτιστικής κληρονομιάς να διερευνήσουν διάφορα σενάρια (π.χ. μείωση της θερμοκρασίας έναντι σχετικής υγρασίας, ρύπανσης, κ.τ.λ) και να εκτιμήσουν τα πλεονεκτήματα διαφόρων στρατηγικών προληπτικής συντήρησης.
- ❑ Απαιτούνται πιο πολυ-παραμετρικές συναρτήσεις για τη μοντελοποίηση της συνεισφοράς όλων των παραμέτρων που εμπλέκονται στη διαδικασία της φθοράς των υλικών και των κατασκευών.