

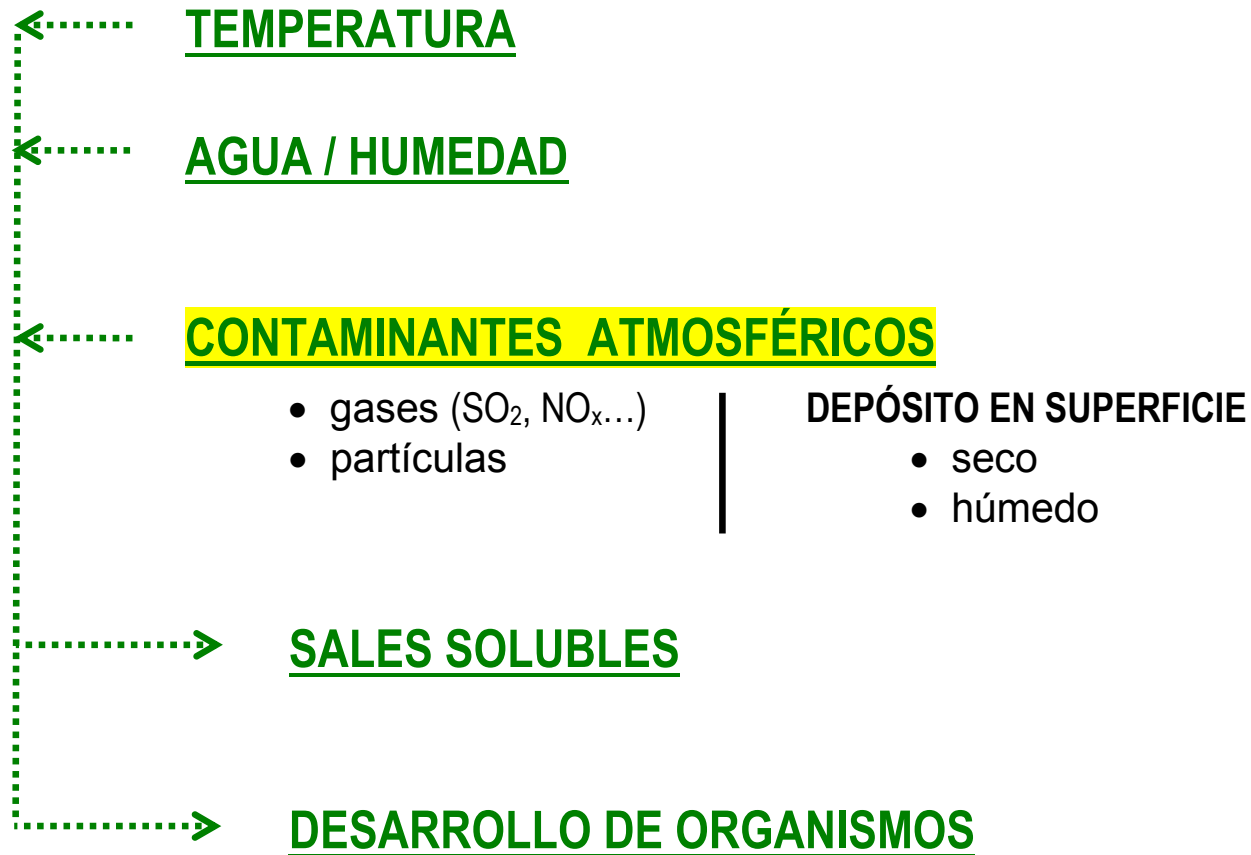
ALTERACIÓN, DURABILIDAD Y CONSERVACIÓN DE MATERIALES ROCOSOS

Tema 4. AGENTES EXTERNOS

4.2. Contaminación



FACTORES EXTERNOS



CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

- **Los contaminantes en la alteración de la piedra**
- **Fuentes de la contaminación**
- **Evolución de los contaminantes**
- **Depósito de los contaminantes**
- **Tipos de contaminantes: gases, partículas**
- **Efectos sobre los materiales**
- **Medidas preventivas**

CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

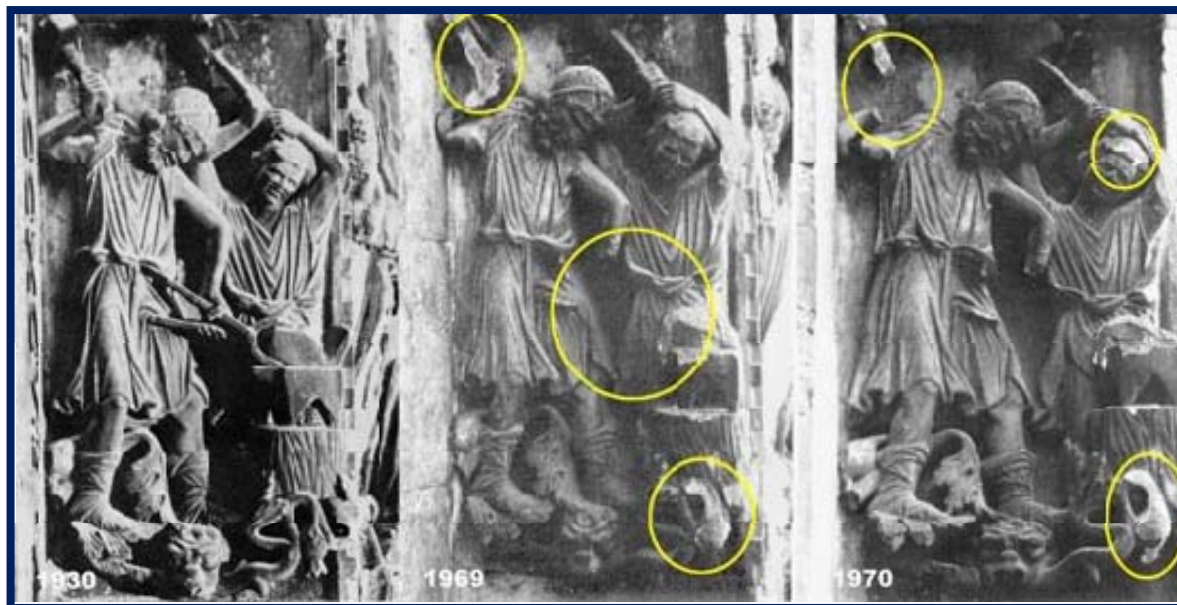
➤ Los contaminantes en la alteración de la piedra

- **Importante factor en la degradación de los materiales**
 - cambios: en las últimas décadas > en siglos anteriores ➡
- **Contaminación atmosférica:**
 - cantidades anómalas de *materia* o *energía* en el aire
 - efectos nocivos en los *seres vivos* o en los *materiales*
- **Distintos productos contaminantes** (gases, partículas)
 - se presentan asociados, relacionados → sinergia
- **Actividad atmosférica** (clima, meteorología):
 - los gases se difunden y las partículas se dispersan
 - resultado: grado de contaminación de un lugar dado



*Castillo de Herten
(Westfalia-Alemania)
Arenisca de Baumberg
Cretácico Superior*

[Winkler, 1973, Fig. 72]



*Basílica de San Marcos
(Venecia-Italia)
Esculturas S. XVI y XVII
Mármol*

CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

➤ Fuentes de la contaminación

▪ Origen → procedencia:

- **Focos Naturales**

volcanes, incendios, océanos, viento, suelo,
plantas vivas, descomposición de la materia orgánica...

- **Focos Antrópicos**

combustión doméstica / industrial, industria, transporte, residuos...

⇒ Focos o fuentes de carácter local:

- puntuales o fijos: domésticos, industriales
- lineales o móviles: automóviles, aeronaves
- zonales o compuestos: urbanas, industriales

▪ Origen → formación:

- **Primarios:** gases, partículas...

- **Secundarios:** niebla oxidante (O_3), lluvia ácida (H_2SO_4 , HNO_3)...

CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

➤ Evolución de los contaminantes

- Los contaminantes evolucionan en la atmósfera
→ proceso dinámico: aportes – difusión – depósito
- Tiempo de residencia en la atmósfera:
 - corto (horas-día) → local (SO_2 , NO_x , COV, partículas gruesas)
 - medio (semana) → regional
 - largo (meses) → global (CO_2 , CH_4 , N_2O , partículas finas)
- Análisis de la contaminación:
 - valores de emisión → en las fuentes = focos emisores
 - valores de inmisión → en una atmósfera dada
 - valor de fondo: valor mínimo
 - valor guía/referencia: cantidad máxima deseable
 - valor límite: cantidad máxima aceptable
 - umbral de alerta: cuando durante 3 horas consecutivas se exceda dicho valor cada hora

CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

➤ Depósito de los contaminantes

- Las superficies pétreas actúan de sumidero
- El depósito es acumulativo
- Dos mecanismos de depósito:
 - **Depósito seco**
 - sedimentación de partículas, adsorción de gases
 - **Depósito húmedo**
 - depósito junto a gotas de lluvia, niebla...

► Grossi C.M. et al.(2003). *Soiling of building stone in urban environments*. Building and Environment 38, 147-159



CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

➤ Tipos de contaminantes

- **Primarios**
 - comunes:
 - **Gases**
 - C** ⇒ **CO (50%)**, CO_2
 - S** ⇒ **SO_2 (15%)**, $\text{SO}_2 \gg \text{SO}_3$, SH_2
 - N** ⇒ **NO_x (10%)**, $\text{NO} > \text{NO}_2$, NH_3
 - Hc** ⇒ **C_nH_m [n<4] (15%)**, CH_4
 - **Partículas = Aerosoles (10%)** sólido, líquido, mixto
 - específicos:
 - metales pesados (Pb, Cr, V, Hg, Cd)
 - halógenos (Cl, F)
 - minerales (asbesto, amianto)
 - compuestos orgánicos (COV, Hc.Ar., dioxinas...)
 - sustancias radiactivas (U, Th...)
- **Secundarios:**
 - contaminación fotoquímica: niebla oxidante (O_3 troposférico)
 - acidificación del medio: niebla/lluvia ácida
 - alteración de la capa de ozono: rayos UV (O_3 estratosférico)

Contaminación por azufre

Contaminante: SO_2 (12-15%), $\text{SO}_2 \gg \text{SO}_3$,
 SH_2 no contamina

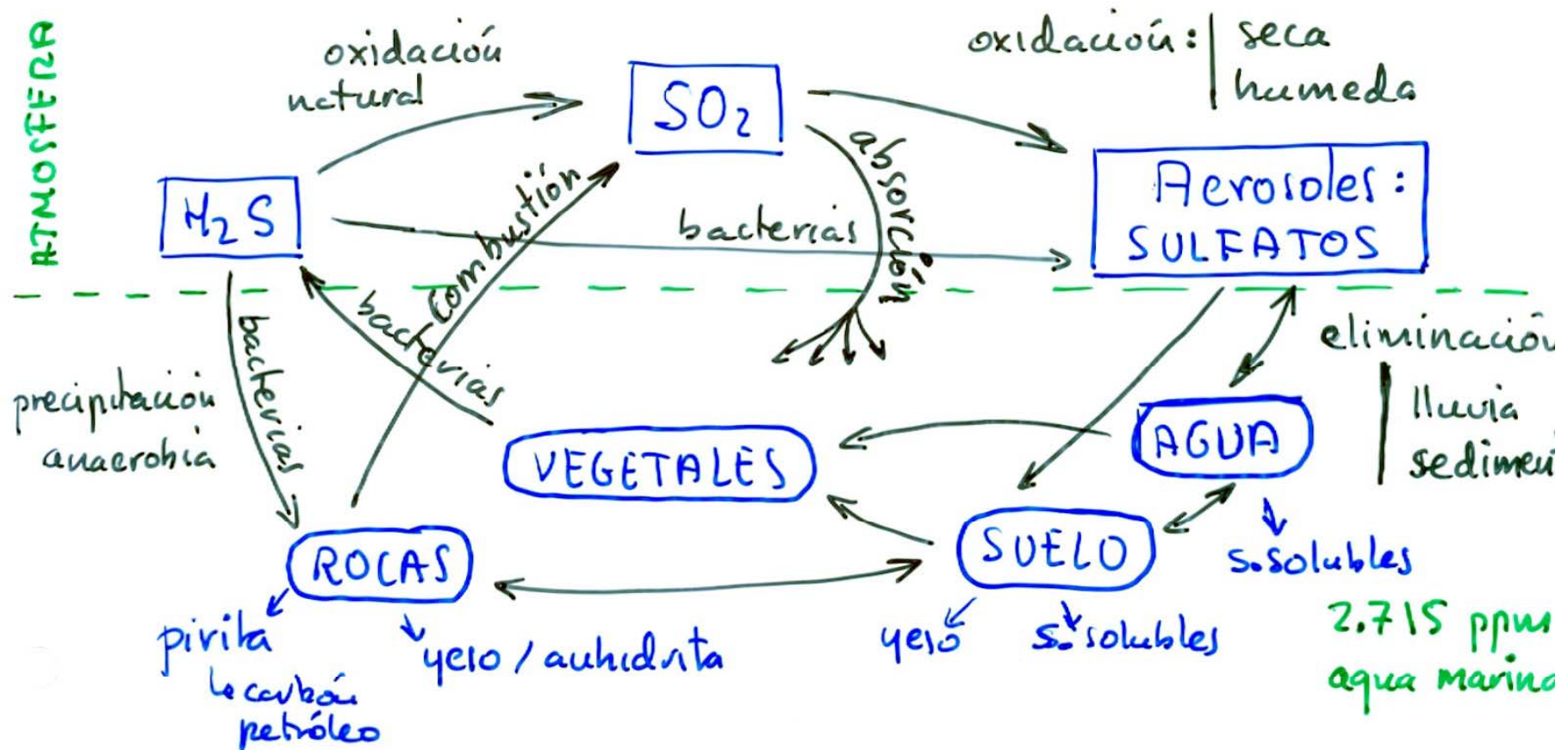
Origen: ► natural (57 %), ► antrópico (43 %)
emisiones volcánicas | combustión (71 %)
| industria (22 %)
| automoción (2%)

Valores: | valor de fondo: $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
| valor guía: $40\text{-}60 \mu\text{g}/\text{m}^3$
| valor límite (hora): $325 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (<24 veces al año) $\Rightarrow \Rightarrow$

Tiempo de residencia: < 3 días

Evolución: | oxidación seca (98%): $\Rightarrow \Rightarrow$
| $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
| oxidación húmeda:
| $\text{SO}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{HSO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HSO}_4^-$

Contaminación por azufre



DIÓXIDO DE AZUFRE

El dióxido de azufre es un contaminante que se produce fundamentalmente en grandes instalaciones de combustión que utilizan combustibles fósiles, carbón o fuel-oil. En zonas urbanas los niveles de este contaminante descendieron drásticamente, a mediados de los noventa, al cambiar los combustibles tradicionales de las calefacciones domésticas, a otros más limpios (por ejemplo de carbón a gas natural).

Los valores límite y guía para este parámetro venían determinados por la directiva 80/779/CEE, (transpuestas a nuestro ordenamiento a través del R.D. 1613/1985, de 1 de agosto y R.D. 1321/1992 de 30 de octubre), y se ha pasado a la aplicación del R.D. 1073/2002 (transpuesto de la Directiva 1999/30/CE). Los valores límite quedan establecidos de la siguiente manera:

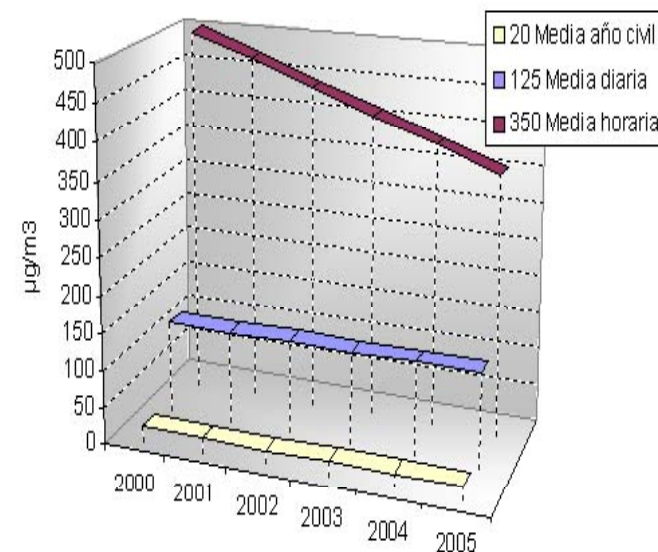


Tabla de valores límite para SO₂ del R.D. 1073/2002.

Tipo de límite	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de Tolerancia	Fecha de cumplimiento valor límite
Valor límite horario para la protección a la salud humana	hora	350 µg/m ³ , valor que no podrá superarse más de 24 ocasiones por año civil	(43%) a la entrada en vigor de la directiva, con una reducción lineal a partir del 1 de enero del 2001, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2005.	1 de enero de 2005
Valor límite diario para la protección a la salud humana	24 horas	125 µg/m ³ , valor que no podrá superarse en más de 3 ocasiones por año civil	Ninguno	1 de enero de 2005
Valor límite para la protección de los ecosistemas	Año civil e invierno (del 1 de Octubre al 31 de Marzo)	20 µg/m ³	Ninguno	19 de julio de 2001

Umbral de alerta: 500 µg/m³

<http://pagina.jccm.es/medioambiente/rvca/legisla04b.htm>



Contaminación por nitrógeno

Contaminante: NO_x (9-10%), $\text{NO} > \text{NO}_2$,
 NO_2 , NH_3 no contaminan
Emisión: $\text{NO} > \text{NO}_2$ Inmisión: $\text{NO} \leq \text{NO}_2$

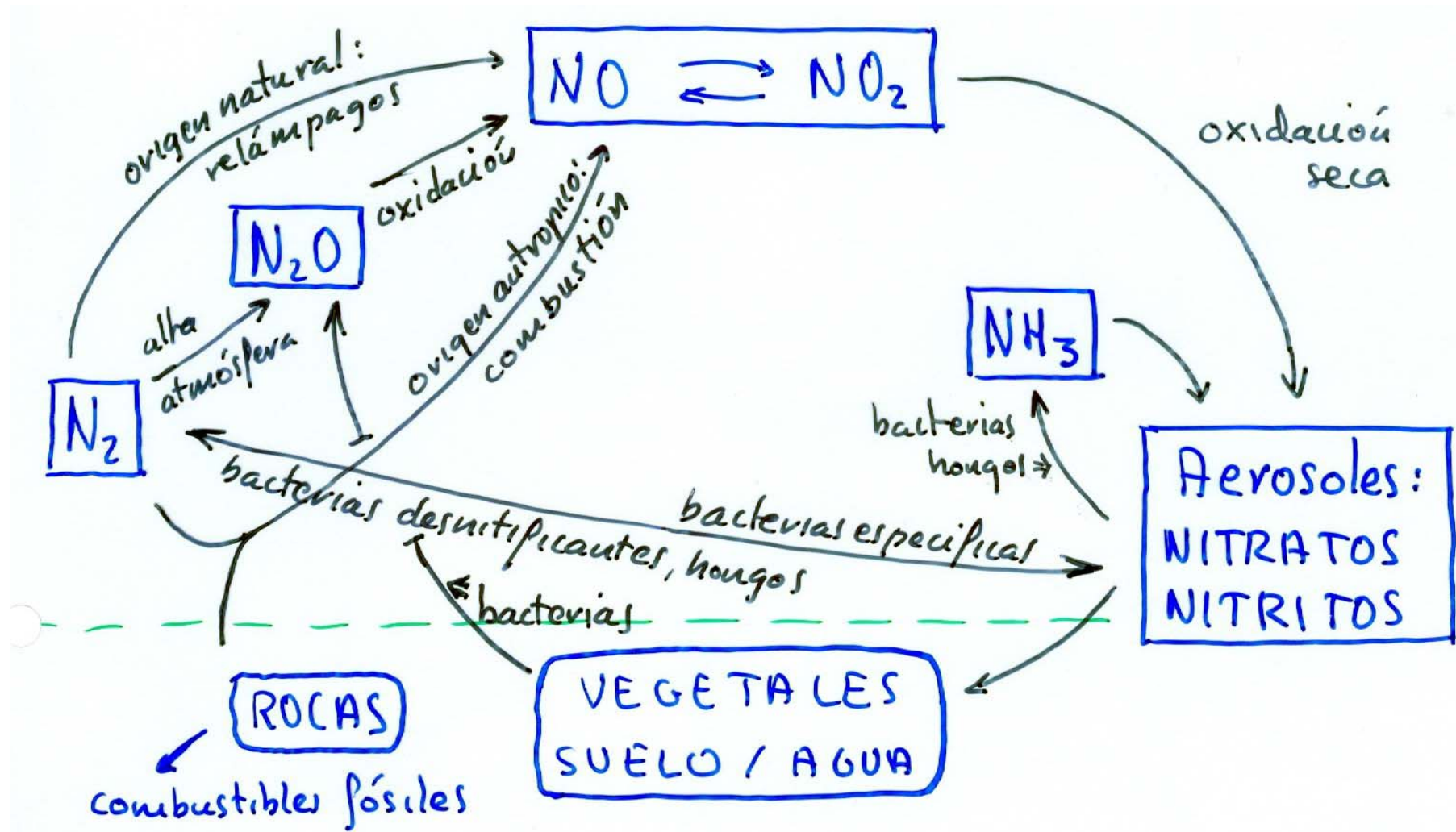
Origen: ► natural (89 %), ► antrópico (11 %)
| combustión (36 %)
| industria (1 %)
| automoción (60%) → z. urbanas

Valores: | valor de fondo: $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$
| valor guía: $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$
| valor límite (hora): $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (<18 veces al año) ⇒ ⇒

Tiempo de residencia: < 5 días

Evolución: | oxidación seca (98%): ⇒ ⇒
| $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$
| $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HNO}_3$
| oxidación húmeda: no es soluble en agua

Contaminación por nitrógeno



ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Para el caso de los óxidos de nitrógeno, y dióxido de nitrógeno, los valores límite vienen fijados en el R.D. 1073/2003, (transpuesto de la Directiva 1999/30/CE):

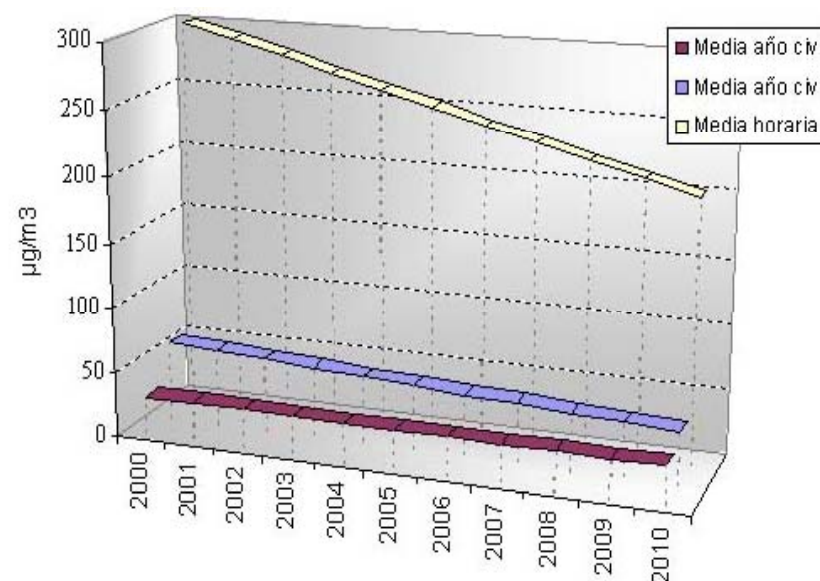


Tabla de valores límite para NO₂ del R.D. 1073/2002.

Tipo de límite	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de Tolerancia	Fecha de cumplimiento valor límite
Valor límite horario para la protección a la salud humana	hora	200 µg/m ³ , valor que no debe superarse más de 18 ocasiones por año civil	50 % a la entrada en vigor de la directiva, con una reducción lineal a partir del 1 de enero de 2001, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010
Valor límite anual para la protección a la salud humana	año civil	40 µg/m ³	50 % a la entrada en vigor de la directiva, con una reducción lineal a partir del 1 de enero de 2001, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010
Valor límite para la protección a la vegetación (NO _x)	año civil	30 µg/m ³	Ninguno	19 de julio de 2001

Umbral de alerta: 400 µg/m³

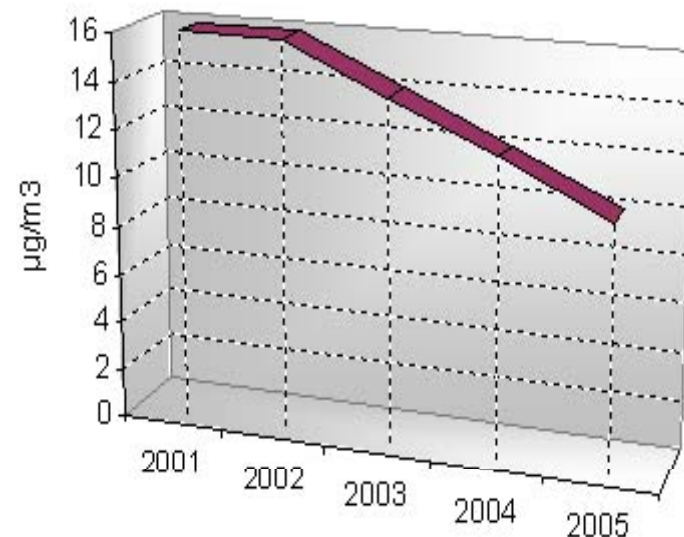
<http://pagina.jccm.es/medioambiente/rvca/legisla04b.htm>

MONÓXIDO DE CARBONO

Las emisiones de monóxido de carbono provienen principalmente de las combustiones de los motores de combustión interna de los vehículos móviles. De esta forma, pueden registrarse valores más altos en aquellos lugares en los que la cercanía de cruces de tráfico elevado ó regulado por semáforos, facilitan la emisión y acumulación del monóxido de carbono.

Los valores legales para este contaminante venían establecidos por el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, donde se indicaban los criterios de calidad del aire para este contaminante.

Valores de referencia para situaciones admisibles y de emergencia. D. 833/1975		
Periodo de Referencia	Valor	Situación
Treinta minutos	45 mg/m ³	Admisible
Octohorario	15 mg/m ³	Admisible
Diario	34 mg/m ³	Emergencia de primer grado
Diario	48 mg/m ³	Emergencia de segundo grado
Diario	60 mg/m ³	Emergencia total



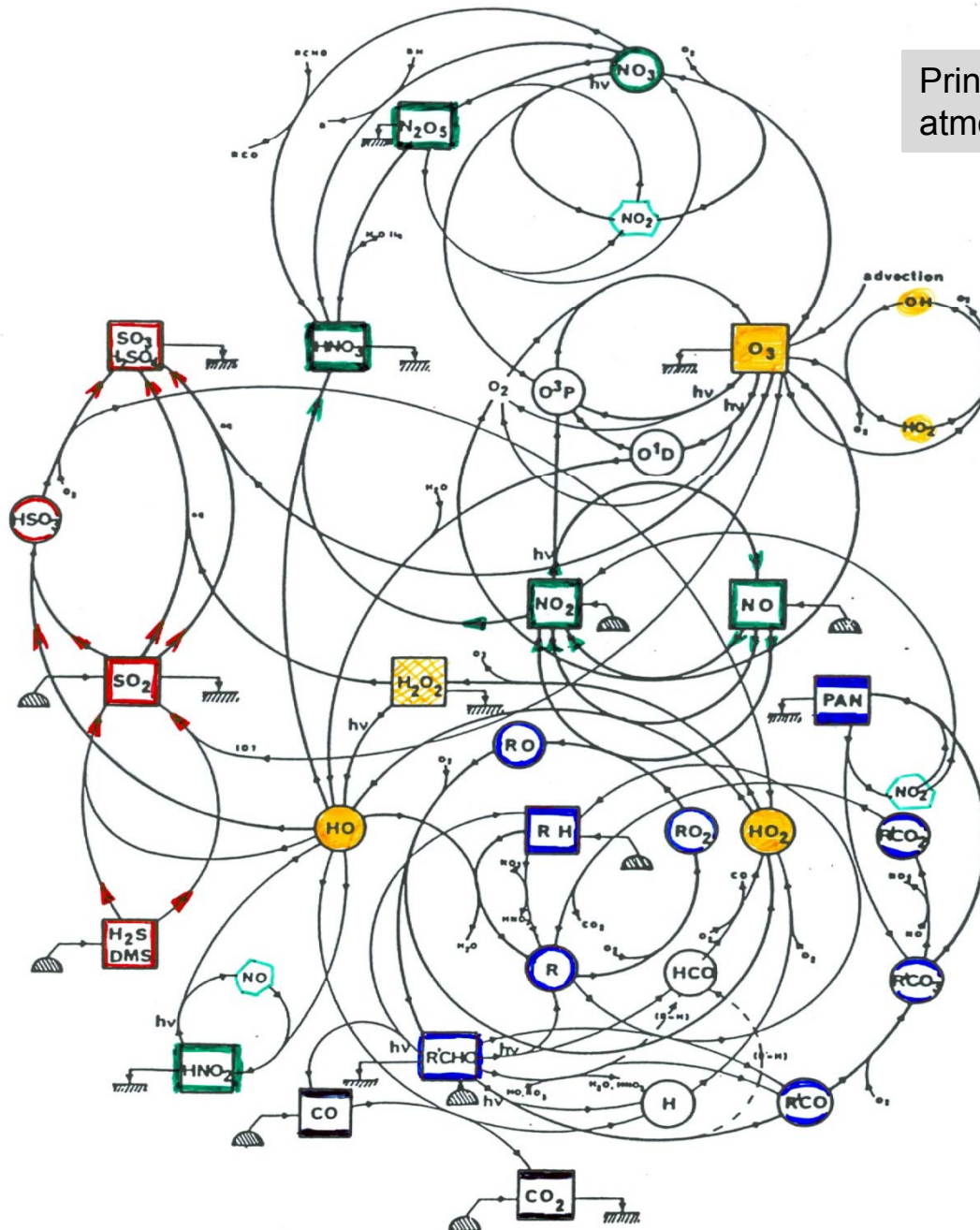
Valores límite para la protección de la salud humana de CO del R.D. 1073/2002.

Tipo de límite	Periodo de referencia	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor límite para la protección de la salud humana	Media octohoraria máxima en un día (de forma escalonada)	10 mg/m ³	50 % a la entrada en vigor de la Directiva, con una reducción lineal a partir del 1 de enero del 2003, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2005.	1 de enero de 2005

<http://pagina.jccm.es/medioambiente/rvca/legisla04b.htm>



Principales vías del metabolismo atmosférico (según G. Toupance)



Contaminación por partículas - Aerosoles

Concepto: sólidos o/y líquidos finamente divididos, dispersos en el aire

- **Granos:** 2 mm a $62\text{ }\mu\text{m}$; arenas terrígenas, granos de polen
- **Polvo:** $62\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$; polvo terrígeno, cenizas de combustión, hollines (C combustión)
- **Humo:** $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$; combustión, industria, descomposición orgánica
- **Niebla:** partículas ($<10\text{ }\mu\text{m}$) + agua; marina, combustión, condensación

Origen: distintos criterios (naturaleza, evolución, procedencia, formación)

- | | | |
|---------------------------|--|---|
| ▶ Natural (90%): | | <u>Primario</u> : volcanes, suelos, mares, bosques, incendios |
| | | <u>Secundario</u> (niebla): vegetación, descomposición orgánica |
| ▶ Antrópico (10%): | | <u>Primario</u> : |
| | | combustión (20%): térmicas, urbana, industrial... |
| | | industria (41%): siderurgia, química, alimentación... |
| | | automoción (2%): tráfico ligero, pesado... |
| | | agricultura, ganadería... (37%) |
| | | <u>Secundario</u> (humo, niebla): condensación de vapores |

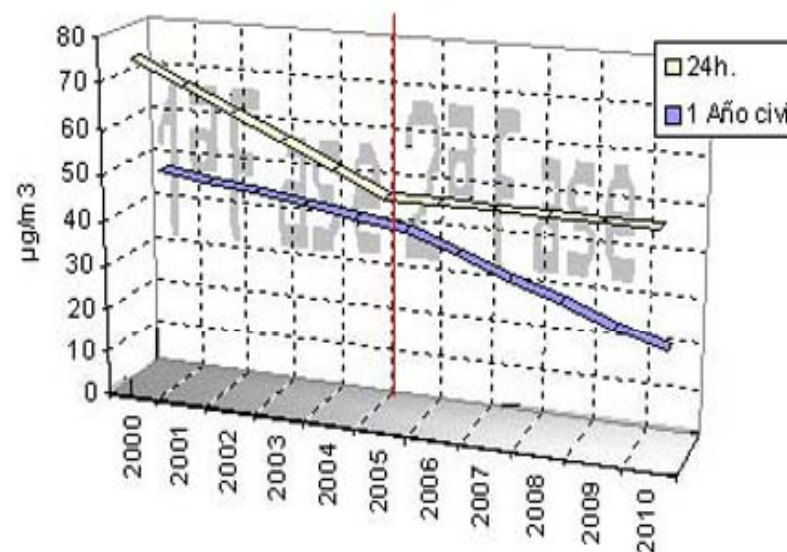
Valores: | valor de fondo: rural $38\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$; urbano $120\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$
| valor guía (anual): $40\text{-}60\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$
| valor límite: $P_{50}\text{ }80\text{-}150\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$; $P_{95}\text{ }250\text{-}300\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tiempo de residencia: f (tamaño)

PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN (PM10)

Las Directivas Europeas establecieron nuevos valores límite para la medida de la fracción respirable de las partículas en suspensión: PM10 (partículas de diámetro inferior a 10 μm). Por este motivo a los equipos de medida de partículas se les incorporo cabezales PM10, que permiten la medida de este tipo de fracción particulada.

Los analizadores de las estaciones de control actualmente miden PM10 por técnica analítica de radiación β . Así pues, se incluyen los límites de PM10 exigibles por el R.D. 1073/2002 (transpuesto de la directiva 1999/30/CE):



Valores límite para la protección de la salud humana de partículas PM10 del R.D. 1073/2002.

Tipo de límite	Periodo de promedio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento
Fase 1				
Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrá superarse más de 35 ocasiones por año.	(50%) a la entrada en vigor de la Directiva, con una reducción lineal para el 1 de enero de 2001 y a continuación cada 12 meses hasta alcanzar el 0% para el 1 de enero de 2005.	1 de enero de 2005
Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20% a la entrada en vigor de la Directiva, con una reducción lineal para el 1 de enero de 2001 y cada 12 meses hasta alcanzar el 0% para el 1 de enero de 2005.	1 de enero de 2005
Fase 2				
Valor límite diario para la protección de la salud humana	24 horas	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrá superarse más de 7 ocasiones por año.	Será equivalente al valor límite de la fase 1.	1 de enero de 2010
Valor límite anual para la protección de la salud humana	1 año civil	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	50% 1 de enero de 2005 y a continuación cada 12 meses hasta alcanzar el 0% para el 1 de enero de 2010.	1 de enero de 2010

<http://pagina.jccm.es/medioambiente/rvca/legisla04b.htm>



Contaminación por partículas

Características de las partículas

Tamaño: muy variable (10^3 a 10^{-3} μm)

- **Gruesas (>10 μm)** → “*materia sedimentable*”: transporte corto, próximo a la fuente
- **Finas (<10 μm)** → “*materia en suspensión*”: estables en el aire, transporte largo
 - **10-1 μm :** abundantes, fáciles de transportar, decantación lenta
 - **1- 10^{-1} μm :** abundantes, movimiento browniano, reducen la visibilidad
 - **$<10^{-1}$ μm :** “Núcleos de Aitken”, movimiento browniano, peligro para la salud

Composición: distintos criterios (elemento, compuesto, fase mineral)

- **Elementos mayores:** O, Si, *Al, *Fe, *Ca, Mg, Na, K, *Cl, *C
- **Elementos menores:** *Cu, *Pb, Ti, *Zn *antropogénicos
- **Elementos traza:** Sb, *Be, Bi, *Cd, Co, Cr, Ce, Li, Mn, Ni, Ru, Se, Sr, *V, *Ba, *Br

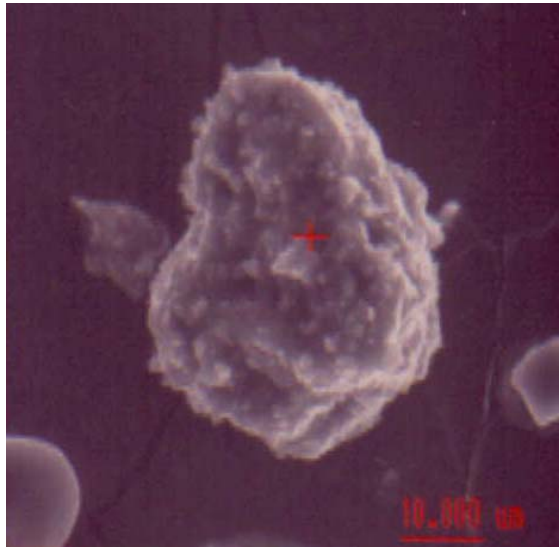
Forma: muy variable ⇒ ⇒

- **Irregular angulosa** → partículas terrígenas (arena, limo...)
- **Poliédrica cristalina** → sales
- **Subesféricas/esféricas** → combustión (humo, cenizas volantes)
 - macizas, con vesículas, con poros, esqueléticas
 - superficie lisa, rugosa
- **Singulares/compuestas** → orgánicas
 - superficie con estructuras/simetrías

► Alonso F.J. (1998). *Las partículas de contaminación atmosférica en la alteración de la piedra*. Documento interno. Dpto. Geología, Univ. Oviedo, 8 p.



irregular angulosa

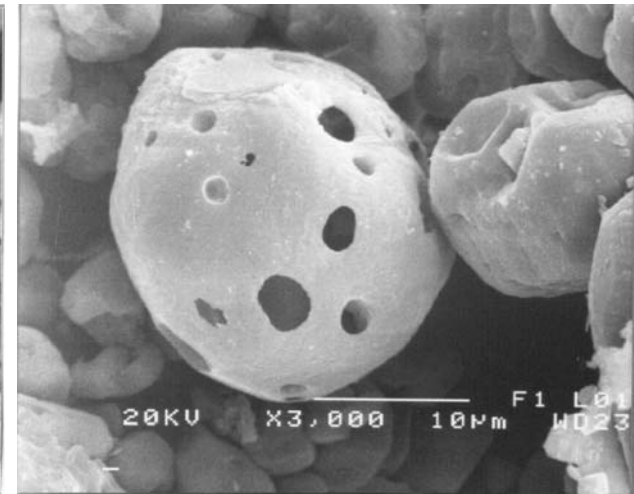


Forma de las partículas

esférica lisa maciza



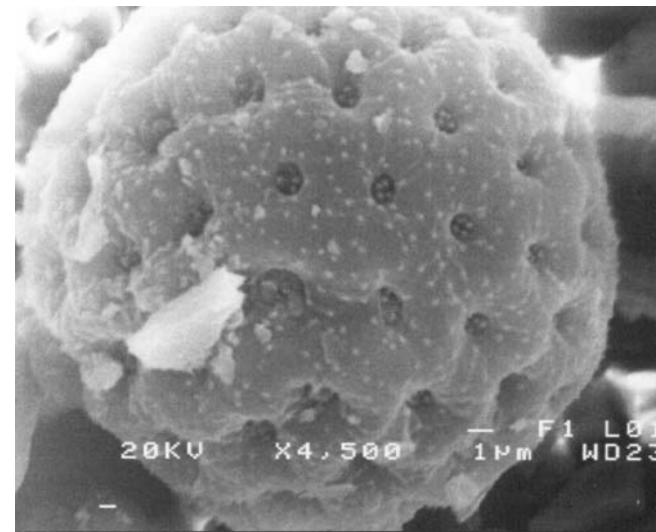
esférica con poros



esquelética



esférica con estructura

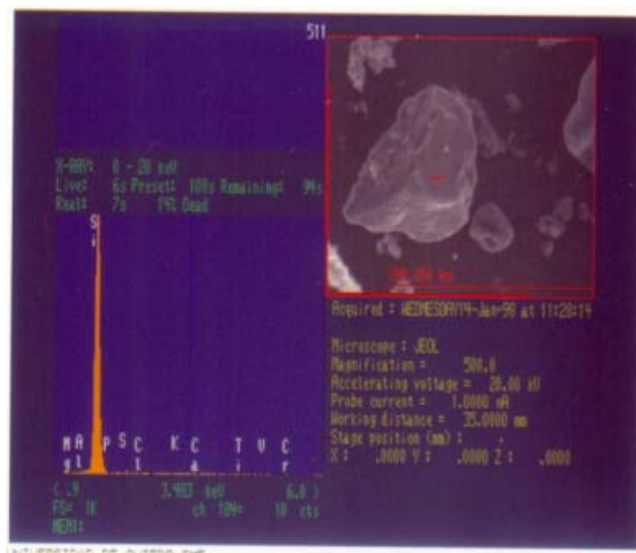


Contaminación por partículas

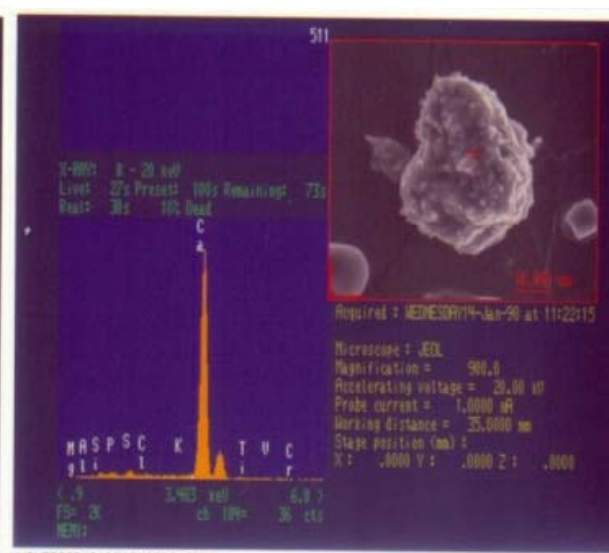
Relación entre características y fuente de las partículas

- **Cortical:** (arena y polvo edáfico, terrígeno, volcánico), Al, Si, Ca, Fe, (Mg)...
- **Marino:** (aerosoles oceánicos: sales), Cl, Na, S, Mg, K...
- **Combustión:** (cenizas volantes, hollines y humos), C (50%), metales, hidrocarburos, Al, Ca, Fe, Si, (Mg, S, Ti, P, K, Na)
 - **Combustión de carbón: C, HcS**
 - Industrial (T_{alta}): C, **Al, Si, S, Fe, Ca, Mg, Hg, Ti, K, Cl, Zn, P**...
 - Al-Si (Fe, S...), vítreas, esféricas $\pm$ poros; **abundantes**
 - Doméstica (T_{baja}): hollines más groseros y esponjosos
 - **Combustión de petróleo (fuel-oil)**
 - Industria: C, H, O, **S, V, Al, Fe, Si**, Mg, Ca, Ni, **Na**, P
 - sub/esféricas, $< 4 \mu m$, $\pm$ compacta, $\pm$ porosas; **abundantes**
 - Doméstica: menos V, más **Ni, Zn, Cl**, partículas más finas ($0,01-1 \mu m$)
 - **Combustibles de automoción**
 - **Gasolina:** C, **S, Pb, Br, Fe, Cl, Si, Cu**, (V), Ni Hc
 - **Gasoil:** C, S, **Si, Al, Mg**, K, Ca, Cu, Fe, P; **abundantes**
 - **Combustión vegetal (madera, gramíneas...)**
S, K, Ca, Al, Si, P, Fe, Cl, Na, Mg
 - **Combustión de residuo: C, COV**
Al, Si, S, Fe, Zn, K, Cl, Ca, Cr, Ni, Sb, Se, Cd, Pb
 - **Origen biológico**

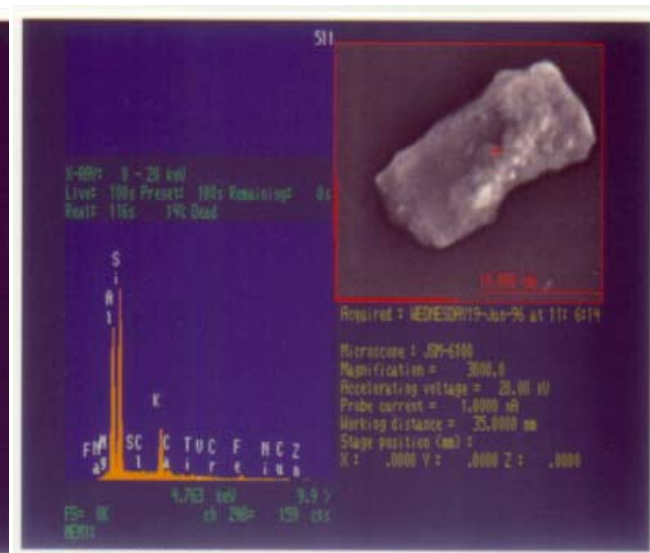
Partículas de origen cortical terrígeno



Irregular angulara
Si, cuarzo



Irregular angulara
Ca, calcita



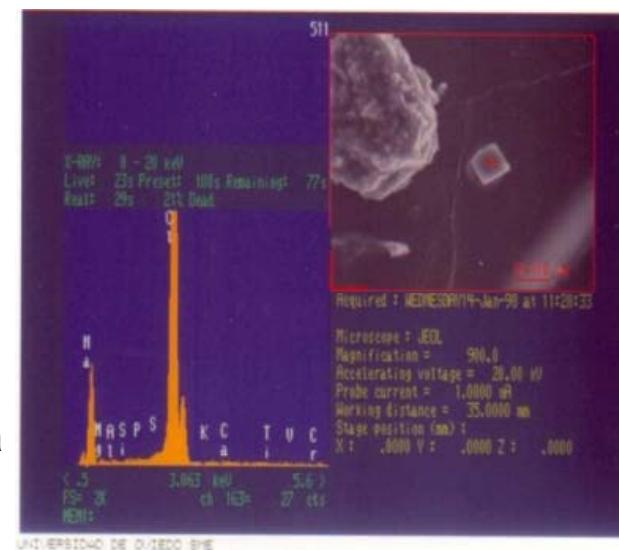
Irregular angulara
Si-Al-K, silicato

Partícula de origen marino

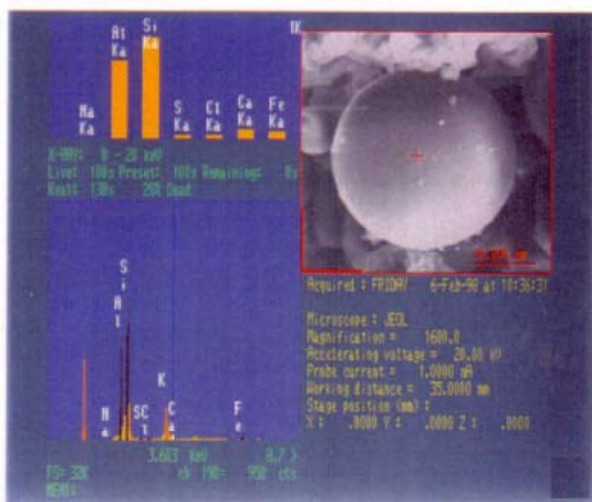
► Francisco Díaz-Pache (2001). *Partículas de contaminación en ambientes urbanos: Su interacción con la piedra de edificación (Catedrales de Burgos y Oviedo)*. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo.

► Esbert R.M. et al. (2001). *Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castilla y León, Spain)*. Atmospheric Environment 35, 441-452..

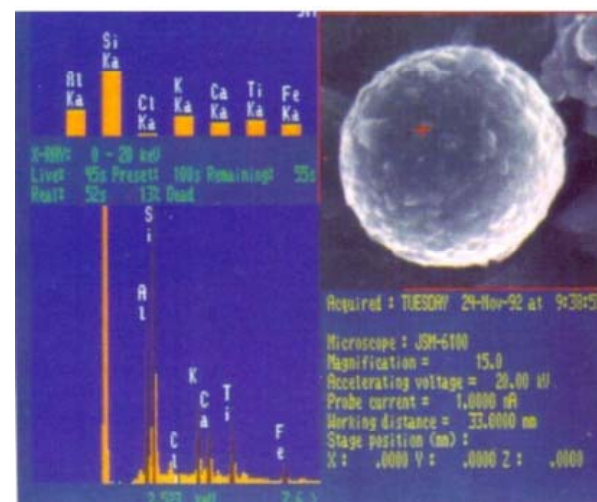
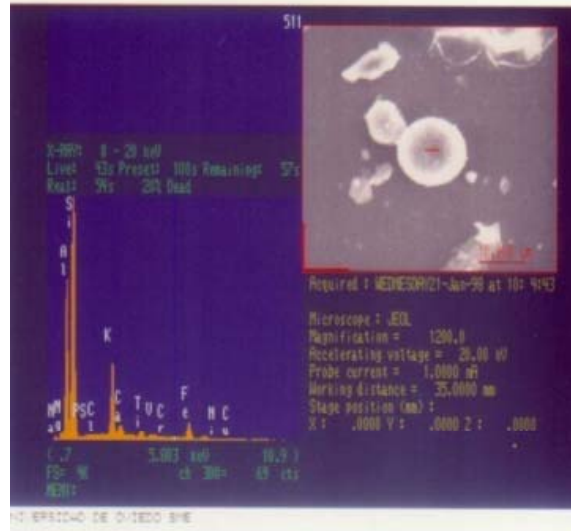
Poliédrica cristalina
Cl-Na, Halita



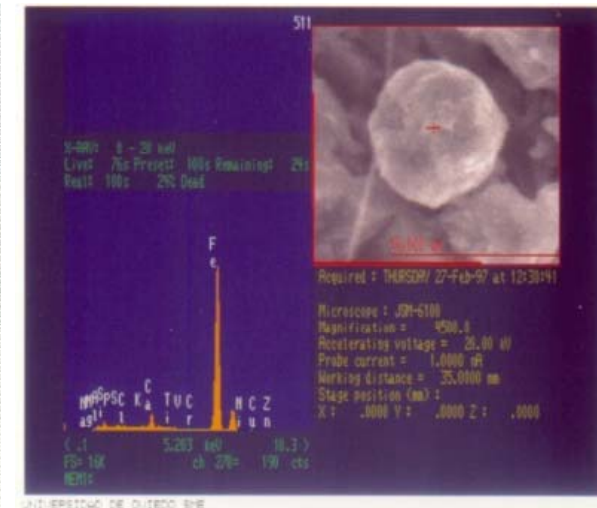
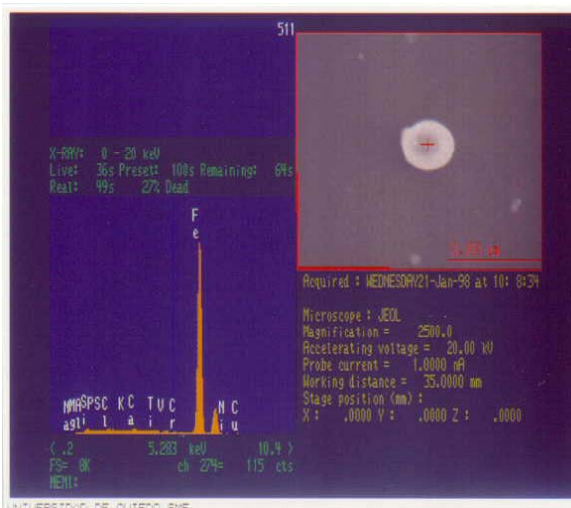
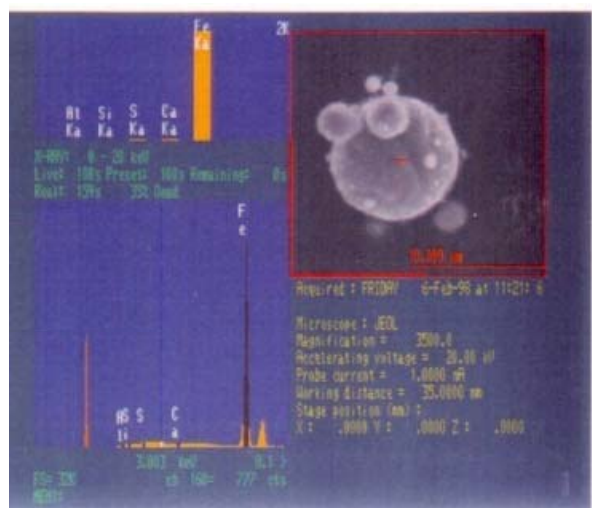
Partículas generadas por combustión de carbón



esféricas macizas lisas, predominio Si-Al

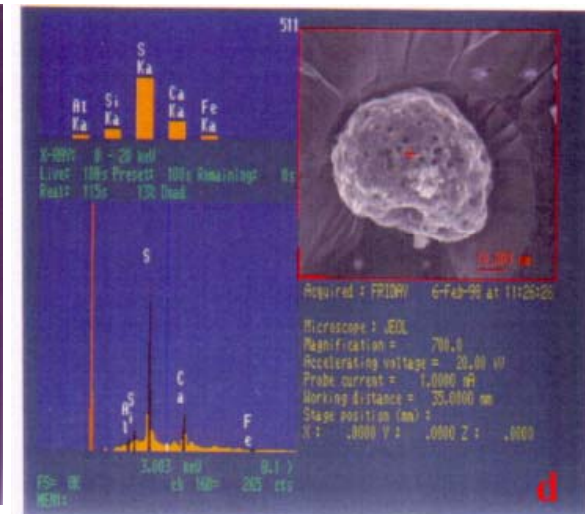
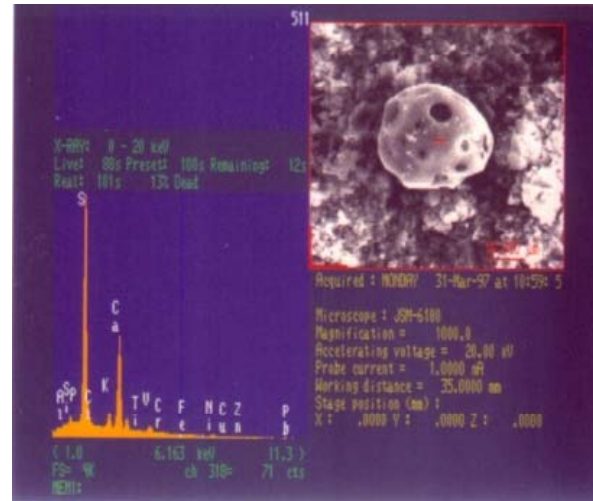
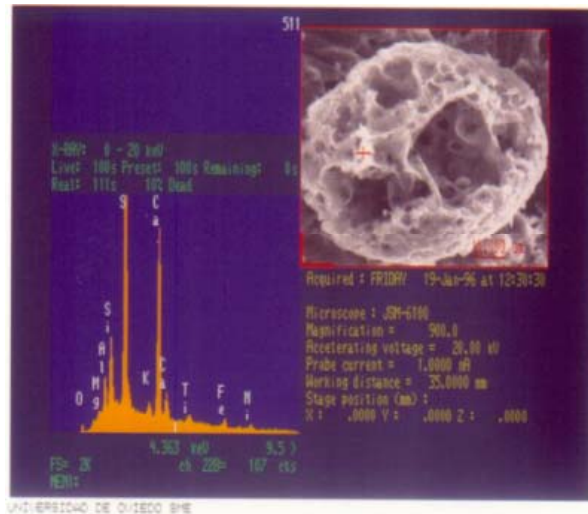


esférica rugosa, Si-Al

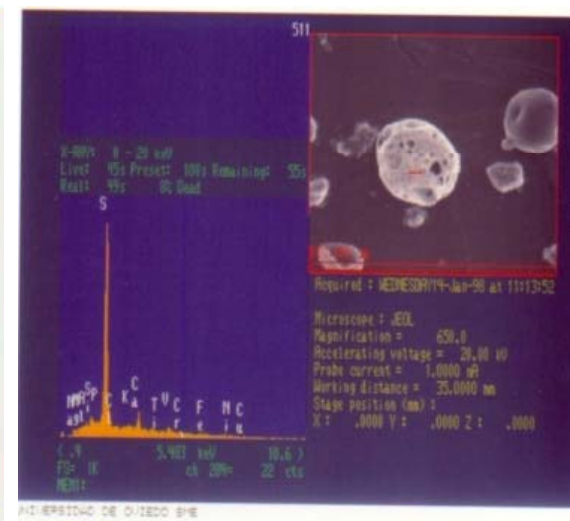
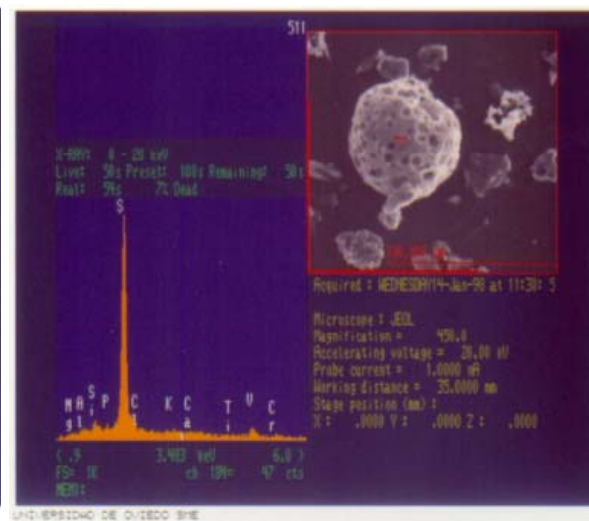
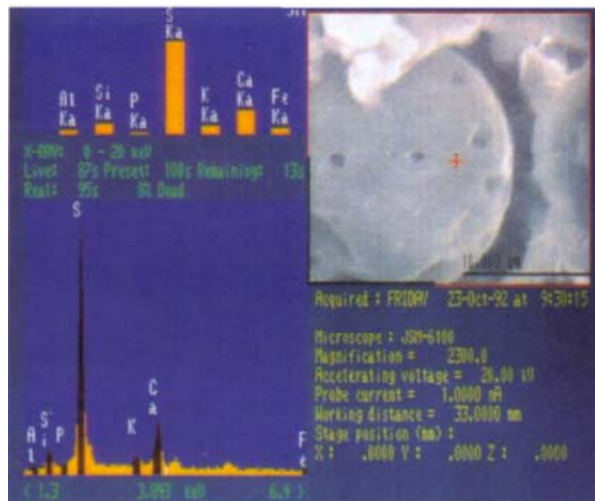


esféricas macizas lisas; sólo Fe

Partículas generadas por combustión de petróleo

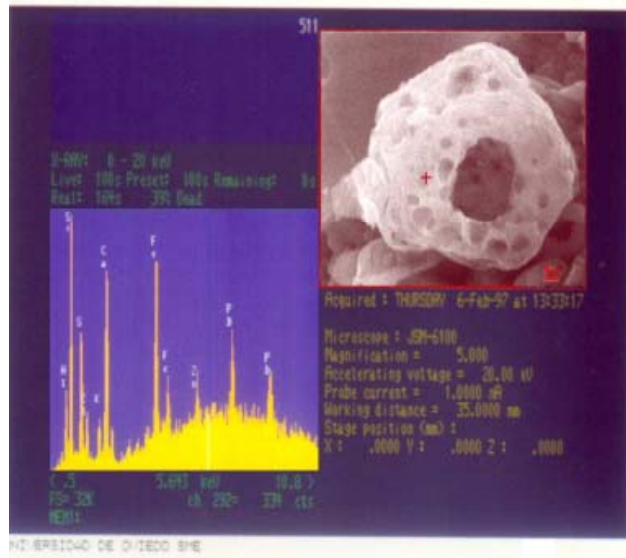


subesférica porosa; predominio S-Ca

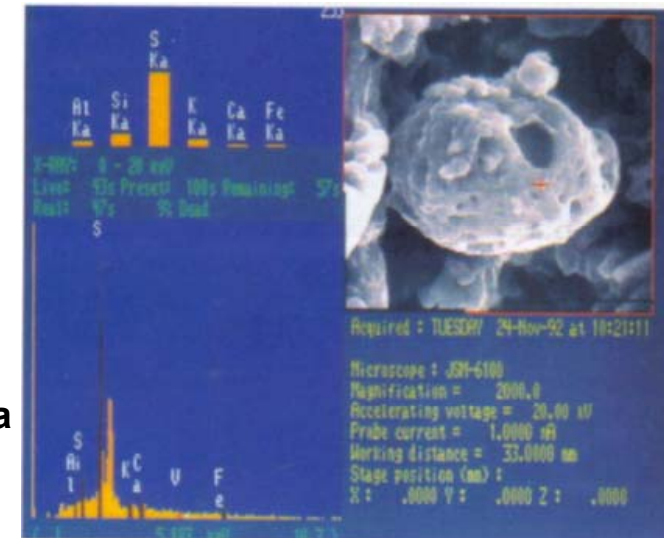


esférica porosa; S>Ca o sólo S

Partículas generadas por combustión en automoción

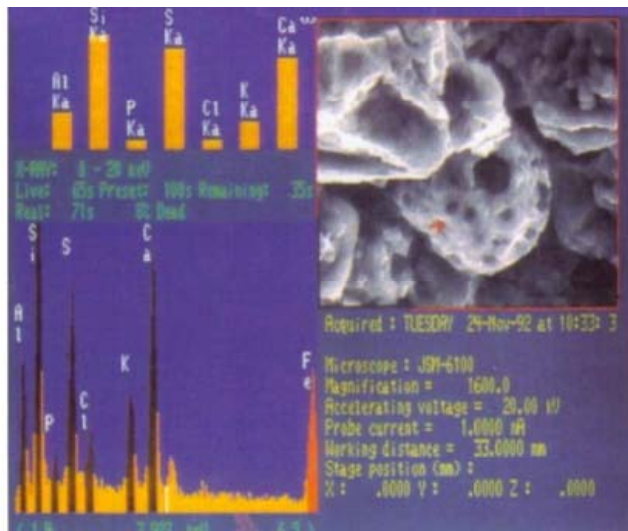


**Subesférica porosa
Pb, gasolina**

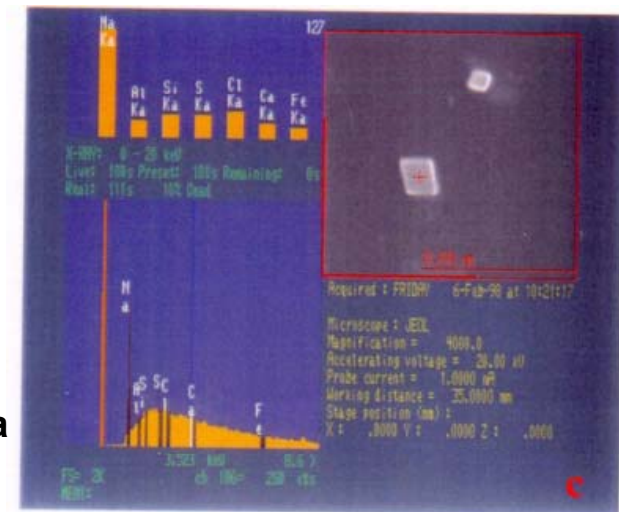


**Subesférica porosa
S, gasoil**

Partículas generadas por combustión vegetal

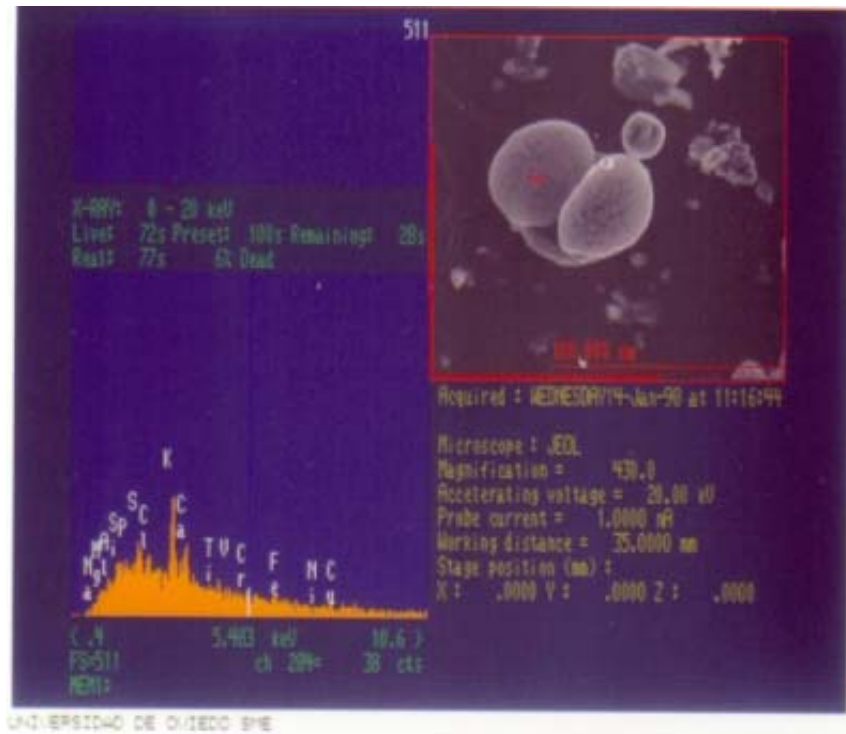


**Subesférica porosa
Si-S-Ca-K-P, madera**

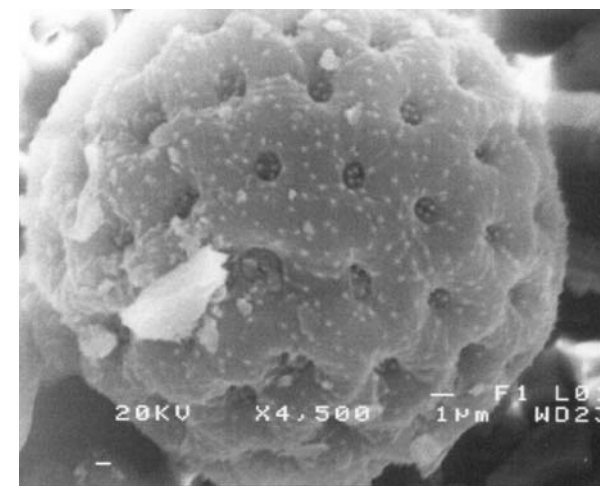
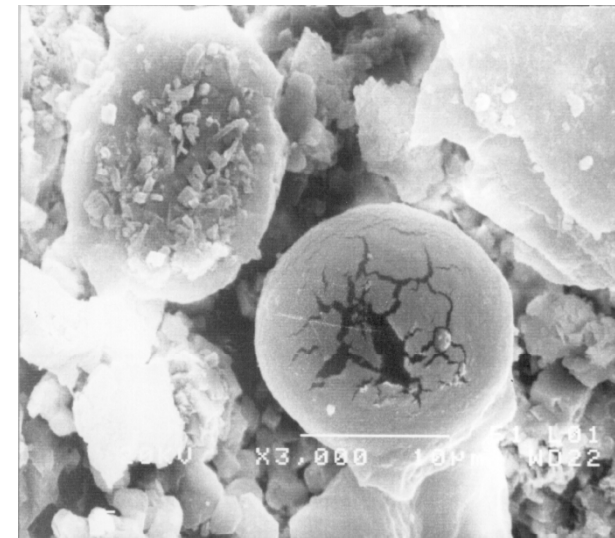


**Poliédrica cristalina
Na-N, abonos**

Partículas de origen biológico

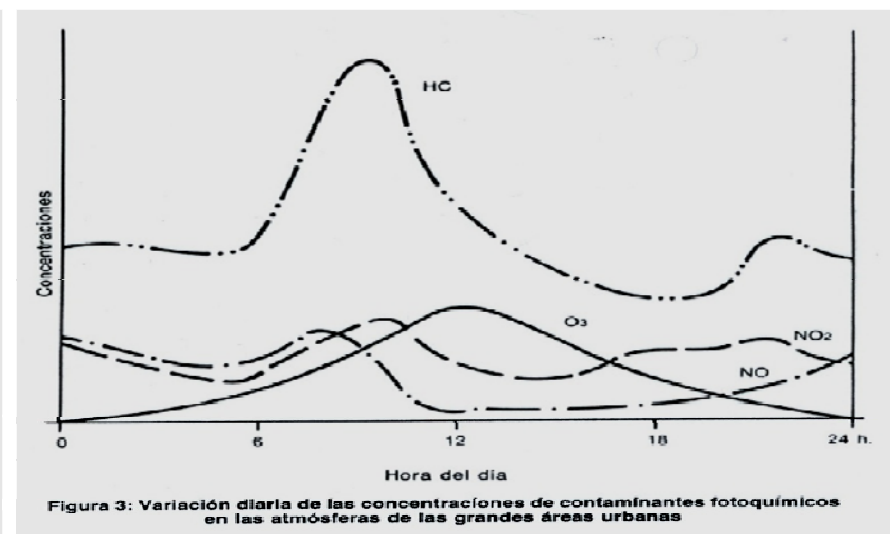
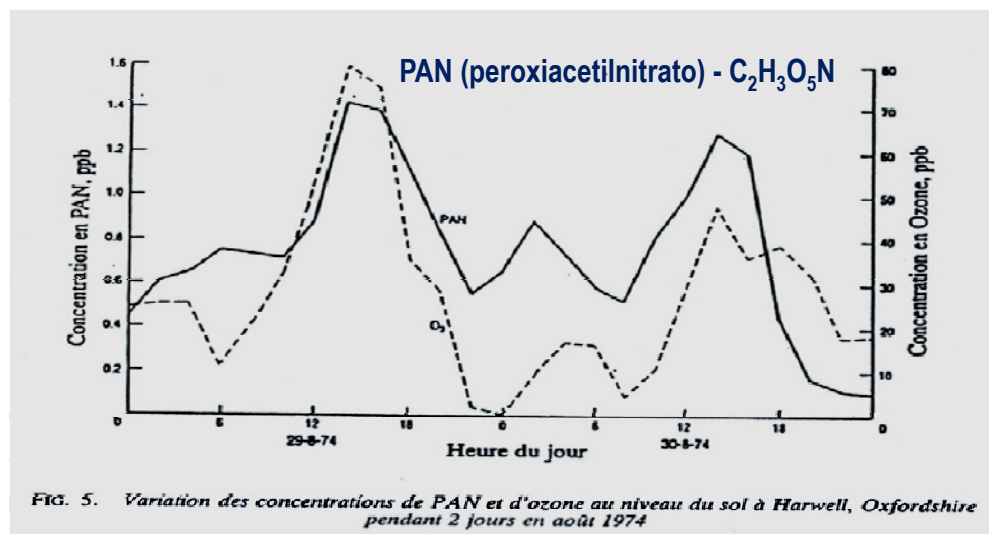


**singular compuesta
bajo contenido en
elementos químicos**



Contaminantes secundarios

	NIEBLA OXIDANTE (Los Ángeles)	NIEBLA ÁCIDA (Londres)
Temp. / Hum. rel.	30 °C / < 70 %	2 °C / > 80 %
Distribución	Verano, mediodía	Invierno, mañana
Origen	Combustión de petróleo	Combustión de carbón y petróleo
Componentes	O ₃ , NO _x , CO, COV	Part. CO, SO ₂
Efectos	Irrita los ojos	Irrita los bronquios



CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

► Efecto del depósito sobre los materiales

- f (características del contaminante: tipo, estado, concentración...)
- f (características de la atmósfera: humedad, temperatura, viento...)
- f (características del material: composición, textura, poros, acabado...)

▪ **DEPÓSITO SECO:** zonas abrigados ($\pm$ humedad ambiental)

- transporte por el aire (partículas, aerosoles, gases, nieblas...), sedimentación de partículas ab/adsorción de gases [f(de humedad de la atmósfera, de características de material)]

→ **depósito de polvo, pátina gris/negra = ensuciamiento**

⇒ no hay reacción con la roca, mismos minerales que en el aire

▪ **DEPÓSITO HÚMEDO:** zonas $\pm$ expuestas (humedad $\pm$ permanente)

- transporte por la lluvia, partículas caen arrastradas por la lluvia, gases disueltos en el agua dentro de la las nubes o arrastrados por la lluvia

→ **costras negras, eflorescencias**

⇒ predomina el yeso, partículas negras de C amorfo: hollines

CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

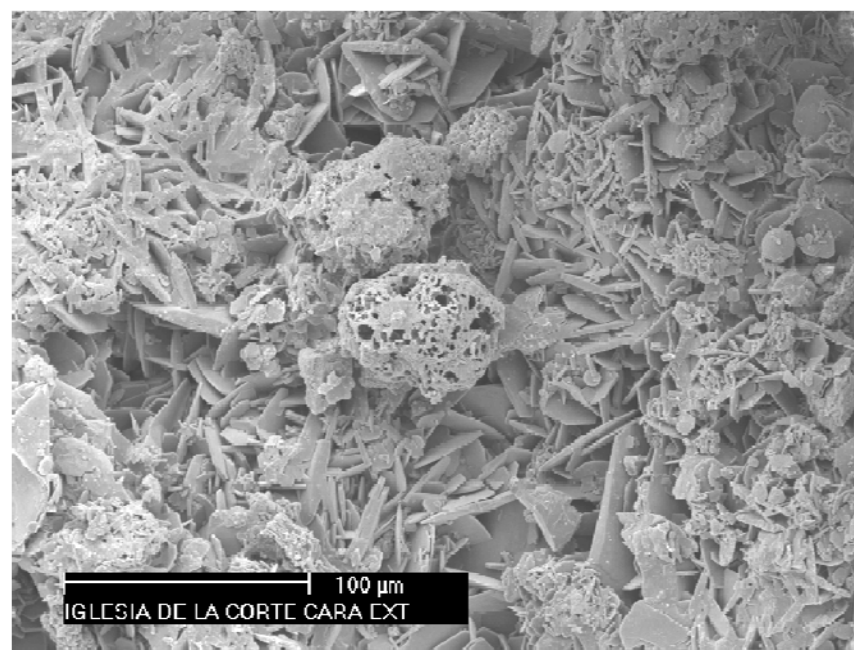
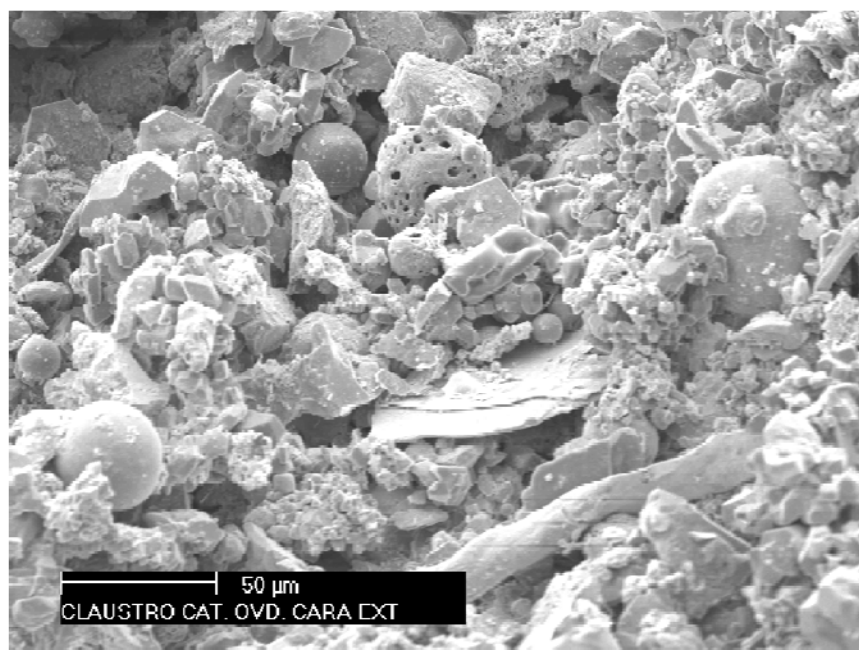
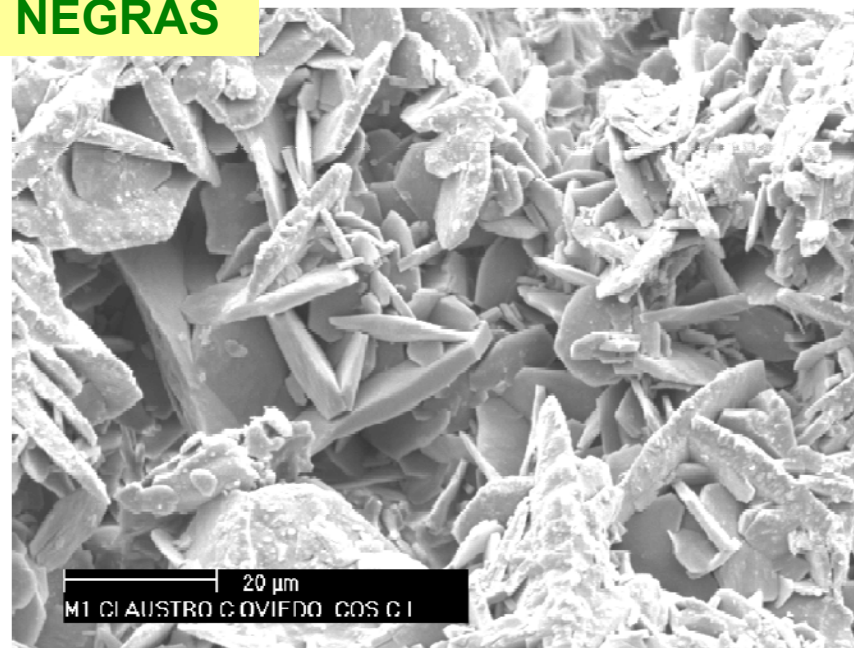
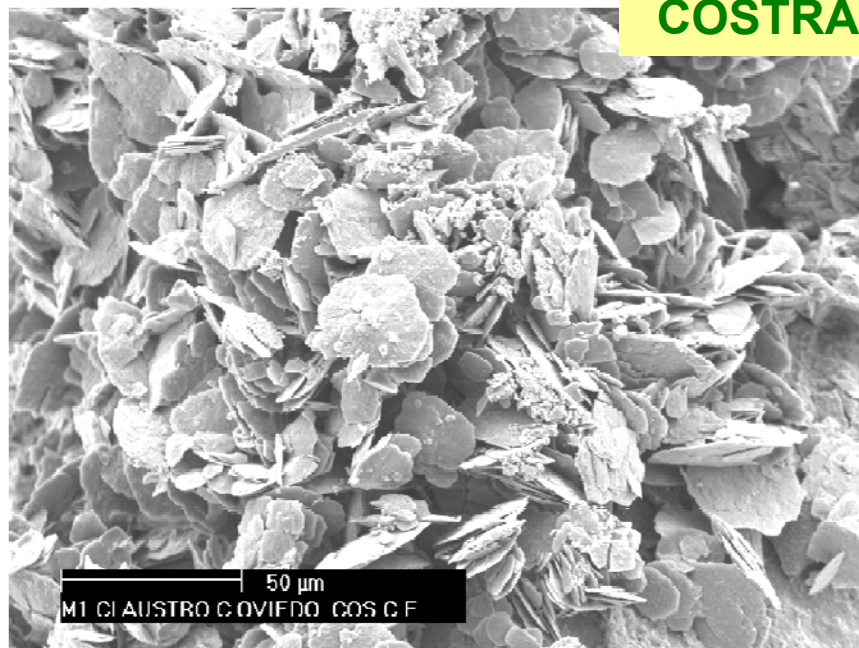
➤ Efectos sobre los materiales:

- Depósitos superficiales
 - acumulación de partículas poco cohesionadas
 - propios de ambientes secos
 - daños poco importantes: alteración cromática, ensuciamiento...
- Costras y disgregaciones
 - reacción con la piedra: hay ataque químico
 - propios de ambientes húmedos (permanente o frecuente)
 - daños importantes: aportes y pérdidas de material

COSTRAS NEGRAS

- * relación con la contaminación y la humedad
- * depósito exógeno > reacción con el sustrato
- * presencia de yeso asociado a partículas de hollín
- * la litología influye en la cinética del proceso

COSTRAS NEGRAS



CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

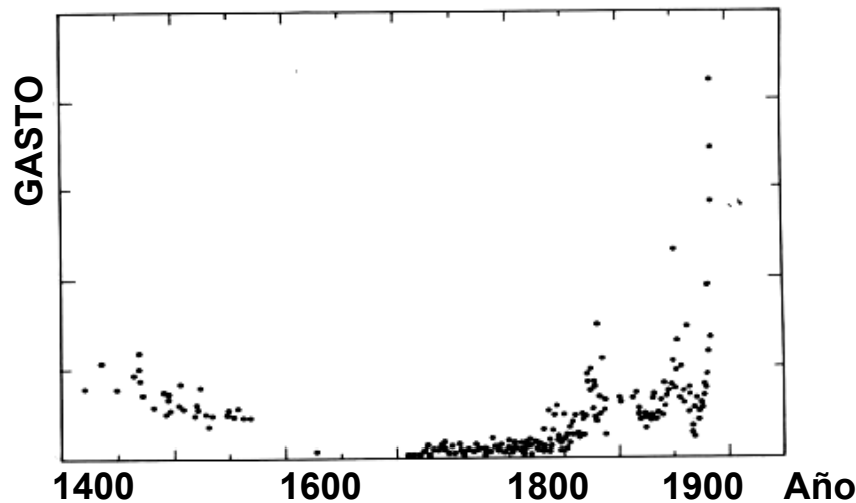
➤ Medidas preventivas:

▪ **Actuaciones en el ambiente**

- Concienciar a la sociedad para que disminuya la contaminación
- Establecer leyes que limiten las fuentes de contaminación

▪ **Actuaciones en los materiales**

- Aplicar tratamientos de protección a las fachadas
- Elegir los materiales y acabados más apropiados



► Fort R. (2007). *La contaminación atmosférica en el deterioro del patrimonio monumental: medidas de prevención*. En: Ciencia, tecnología y sociedad para la conservación sostenible del patrimonio pétreo. Restauradores sin fronteras, San Sebastián de los Reyes, Madrid, 57-70 p. [en la red](#)