

DURABILIDAD DE MATERIALES ROCOSOS

Los materiales rocosos utilizados en construcción están sometidos a procesos más o menos lentos de deterioro, como consecuencia de su exposición al ambiente. Predecir cómo se van a ver afectados por dichos procesos es un tema complejo, dada la variedad de factores que intervienen y los distintos tipos de alteración que pueden darse. Este comportamiento de los materiales frente al deterioro es conocido como durabilidad o inversamente como alterabilidad, y puede obtenerse por diferentes procedimientos, que se han agrupado en dos grandes categorías:

- *Métodos indirectos*, basados en deducir la durabilidad de una roca a partir de sus características petrofísicas y de los factores ambientales que actúan sobre ella. Se fundamentan en el conocimiento que se tiene de la alteración de los distintos materiales en los diferentes ambientes, es decir en la experiencia acumulada en este ámbito de trabajo. Se trata de extrapolar dichos conocimientos a los materiales y ambientes objeto de estudio en cada caso concreto.
- *Ensayos experimentales*, cuando los materiales se someten a procesos de alteración, bajo la acción de diferentes factores ambientales: naturales o artificiales. Estos ensayos se conocen como "ensayos de durabilidad" y tratan de alterar las rocas en el laboratorio de forma artificial, es decir, son "ensayos de envejecimiento artificial acelerado".

1. CARACTERÍSTICAS PETROFÍSICAS Y DURABILIDAD

Las características petrográficas (UNE-EN 12407:2007) composición, textura y espacios vacíos, junto con las propiedades físicas y especialmente las hídricas, permiten realizar una primera evaluación del comportamiento de los materiales frente a la alteración. En este sentido, se indican seguidamente los principales aspectos que influyen en la durabilidad de los materiales pétreos.

Características petrográficas. En cuanto la *composición*, importa la mineralogía y en menor medida la composición química. En general, las rocas silicatadas (granitos y areniscas) muestran mejor comportamiento que las carbonatadas (mármoles y calizas), en este sentido es de destacar la mayor solubilidad de estas últimas. Determinados minerales minoritarios (arcillas, minerales de hierro...) pueden influir negativamente en la durabilidad. También debe considerarse el grado de alteración de los minerales (feldespatos, micas...). La presencia de sales solubles normalmente es indicio de alteración y de baja durabilidad del material.

Respecto a la *textura*, las rocas cristalinas (granitos y mármoles) suelen mostrar mejor comportamiento que las clásticas (areniscas y calizas). En las texturas detríticas la presencia de matriz en vez de cemento como fase de unión de los grano, es un factor negativo. También influye negativamente en la durabilidad la existencia de anisotropías (estratificación, laminación, etc.), condicionando además la forma de alterarse (estriaciones, acanaladuras...). Otros parámetros que pueden influir son el tamaño, la forma y los bordes de los granos o cristales.

Los *espacios vacíos* –íntimamente ligados a la textura– constituyen sin duda la característica más importante frente al deterioro. En general los materiales porosos (textura clástica) son más alterables que los fisurados (textura cristalina). En las rocas porosas importa en primer lugar el volumen de poros abiertos o accesibles al agua, siendo en general más alterables las más porosas, después importa el tamaño de los poros, presentando normalmente mayor alterabilidad las de menor tamaño de poro y, por tanto, mayor superficie específica. En rocas cristalinas al aumentar la fisuración, es decir el tamaño y la densidad de las fisuras, disminuye la durabilidad.

Propiedades físicas. Estas propiedades se utilizan con frecuencia para caracterizar la durabilidad de los materiales, especialmente las relacionadas con su comportamiento frente al agua: *propiedades hídricas*. En concreto los parámetros aportados por las siguientes propiedades suelen proporcionar buenos criterios de durabilidad:

- *Densidad aparente o de la roca seca y porosidad abierta* (UNE-EN 1936:2007). Ambos valores son dependientes entre sí y se determinan mediante el mismo ensayo. En general la comparación entre los valores debe hacerse dentro de un mismo tipo rocoso.
- *Contenido en agua en saturación*. Este valor puede determinarse del ensayo anterior y está relacionado de forma biunívoca con la porosidad abierta o accesible al agua.
- *Absorción de agua por inmersión total o contenido en agua libre* (UNE-EN 13755:2008). Parámetro muy sencillo de obtener y muy utilizado, dependiente del contenido en espacios vacíos de fácil acceso (porosidad efectiva).
- *Grado de saturación* (coeficiente de Hirschwald). Relación entre el contenido en agua libre y el contenido en agua en saturación, su valor depende del tamaño de los espacios vacíos y del grado de comunicación entre ellos.
- *Coeficiente de capilaridad* (UNE-EN 1925:1999; 15801:2011). Fácil de obtener, su valor depende de la porosidad abierta y el tamaño de los espacios vacíos.
- *Evaporación y contenido en agua higroscópica* (prEN 16322:2011; NORMAL 29/88). Su valor depende del tamaño de los espacios vacíos y el contenido en minerales higroscópicos (arcillas, sales...).
- *Coeficiente de hinchamiento* (ISRM). Su valor depende del contenido y el tipo de arcillas expansivas (montmorillonita...).

Siempre que se considere un mismo tipo rocoso (similar mineralogía), al disminuir la densidad o al aumentar los demás parámetros disminuye la durabilidad de las rocas.

También tienen interés como indicadores de durabilidad otras propiedades físicas (mecánicas, térmicas, dinámicas...) relativas a la calidad de los materiales. Entre las *propiedades mecánicas* destaca la resistencia a la compresión (UNE-EN 1926:2007), la resistencia a la tracción (ensayo brasileño) y la resistencia a la flexión (UNE-EN 12372:2007), dada su relación con la coherencia del material y con su susceptibilidad a fracturarse. Otro parámetro utilizado es el coeficiente de reblandecimiento: relación entre la resistencia de la roca embebida en agua y la roca seca. Igualmente presentan interés distintas *propiedades de superficie* como la dureza y resistencia a la penetración (UNE-EN 14205:2004), y la abrasión o resistencia al desgaste (UNE-EN 14157:2005). Entre las *propiedades térmicas* cabe destacar el coeficiente de dilatación térmica (UNE-EN 14581:2006) y la resistencia al choque térmico, sobre todo en materiales cristalinos. Las *propiedades dinámicas* tienen interés fundamentalmente por su carácter no destructivo y los parámetros más utilizados son la velocidad de propagación de ondas (UNE-EN 14579:2005) y el módulo de elasticidad dinámico (UNE-EN 14146:2004).

2. ENSAYOS DE DURABILIDAD

Además de las predicciones que puedan realizarse a partir del conocimiento de sus características petrofísicas, la durabilidad de los materiales precisa normalmente su corroboración experimental mediante ensayos de envejecimiento. En general, se trata de ensayos de laboratorio, de los cuales existen muchos tipos, que pueden englobarse en dos grandes categorías (Esbert et al., 1997):

- Ensayos a tiempo real. En materiales pétreos únicamente se considera la "*exposición a la intemperie*", donde las probetas se mantienen en ambientes naturales (UNE 20-675:1993). Normalmente se escogen atmósferas tipo bien conocidas: urbana, industrial, marina, rural. Tienen el inconveniente de precisar tiempos largos de exposición (meses, años) y, además, no resulta fácil valorar todas las variables ambientales que intervienen en los procesos de deterioro. Como ventaja señalar que los daños producidos en los materiales son más reales, en el sentido de naturales.
- Ensayos acelerados (ensayos de envejecimiento artificial acelerado). En este caso las probetas son sometidas a procesos más o menos intensos de alteración en el laboratorio, en condiciones en general normalizadas. Estos ensayos son los más comunes y, de acuerdo con el procedimiento experimental seguido, se han subdividido en: ensayos básicos o elementales, ensayos en atmósferas contaminadas y otros ensayos.

Los ensayos de durabilidad pueden realizarse con distintos fines, y presentar diferentes *puntos de interés*:

- En la valoración del comportamiento de los materiales (pétreos, cerámicos, morteros...), tanto en probetas sanas (de cantera), como alteradas (de construcciones) o sometidas a tratamientos de conservación.
- Para conocer los aspectos implicados en su alteración (factores, procesos, y daños) con el fin de buscar soluciones al deterioro.
- Para establecer índices de calidad de los materiales y predecir su esperanza de vida en un determinado ambiente, si bien los resultados obtenidos respecto a ambos objetivos son todavía muy pobres.

La determinación experimental de la durabilidad requiere normalmente realizar más de un tipo de ensayo. En su planificación pueden distinguirse tres *etapas*: a) la preparación de las muestras, b) el procedimiento seguido, y c) la evaluación de los daños. El proceso experimental es característico de cada ensayo, respondiendo en general a la repetición cíclica del mismo proceso. Las otras dos etapas presentan aspectos comunes y suelen realizarse de forma conjunta cuando, como es normal, se programan diferentes ensayos.

Previamente al trabajo experimental debe ponerse especial cuidado en la *toma de muestras*, atendiendo sobre todo a su selección, cantidad y calidad, de acuerdo con el plan de muestreo (prEN 16085:2011). Cada muestra ha de ser homogénea (cuando el material es heterogéneo debe subdividirse en muestras homogéneas), además debe ser representativa del material estudiado y ha de tomarse en cantidad conveniente, de acuerdo con la disponibilidad de material, las características del ensayo a realizar y la valoración prevista de los daños.

2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las principales cuestiones planteadas en la toma de muestras son el número, el tamaño y la forma de las probetas. El *número* depende de la homogeneidad del material y –a posteriori– de la dispersión de los resultados obtenidos; es recomendable preparar probetas en exceso y seleccionar las mejores (Figura 1). El *tamaño* puede verse condicionado por el de sus componentes, en este sentido se requiere que las probetas sean de tamaño 10 veces superior al mayor de ellos. La *forma* es siempre regular (cubos, cilindros, discos...), y en algunos casos está condicionada por la valoración de los daños. Normalmente se preparan entre 3 y 5 cubos, de 5 cm de arista, por tipo rocoso homogéneo y ensayo a realizar (RILEM, 1980), también se utiliza un número mayor de probetas y diferentes tamaños o formas según el tipo de ensayo (normas UNE-EN).

La elaboración de las probetas requiere normalmente eliminar las irregularidades, incluyendo a veces el tipo de acabado que debe tener la superficie, limpiar todas sus caras con agua abundante tras el corte, orientarlas en relación con la estratificación o cualquier otra anisotropía que puedan presentar y numerarlas para su posterior identificación. Opcionalmente pueden rotularse sus aristas o alguna de sus caras con tinta indeleble, con el fin de apreciar mejor la pérdida de material. Antes de comenzar los ensayos, y de acuerdo con la valoración de los daños, deben realizarse las siguientes operaciones: a) observar la superficie de las probetas y registrar su aspecto (por ejemplo, mediante fotografías), b) determinar su “peso seco inicial” con una precisión igual o mayor de 0,01 gramos, y c) determinar las propiedades no destructivas previstas en la evaluación de los daños.

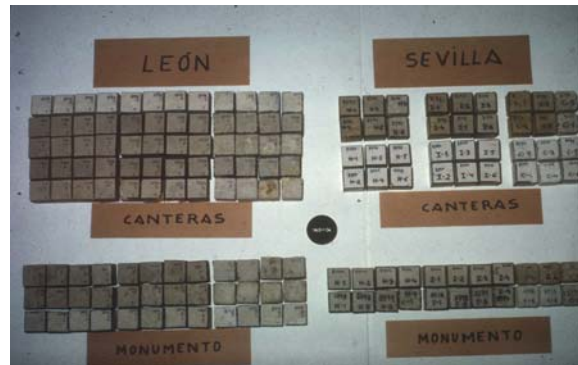


Figura 1.- Diferentes tipos de probetas, correspondientes a distintos materiales rocosos, preparadas para realizar varios ensayos de durabilidad.

2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los ensayos de envejecimiento artificial acelerado se han agrupado, de acuerdo con el procedimiento experimental seguido, en tres apartados:

- Ensayos básicos o elementales: son los más sencillos y utilizados.
- Ensayos en atmósferas contaminadas: precisan de cámaras especiales.
- Otros ensayos: bien sean de uso específico o ensayos combinados.

2.2.1. ENSAYOS BÁSICOS

Dentro de este grupo se consideran una serie de sencillos ensayos de laboratorio en cada uno de los cuales se selecciona un factor ambiental de alteración, incrementándose su actuación sobre los materiales de acuerdo con la repetición cíclica de un proceso normalizado.

Todos ellos tienen en común que son ensayos selectivos, acelerados, normalizados y prácticos. *Selectivos*, ya que en cada uno de ellos se considera un factor de alteración (agua, hielo, sales...). *Acelerados*, puesto que consisten en la repetición cíclica de un proceso llevado a condiciones extremas en cortos periodos de tiempo. *Normalizados*, para que los resultados obtenidos sean comparables; no obstante, actualmente existen distintas normas y recomendaciones (RILEM, UNE-EN, ASTM, DIN, CNR...) y no siempre en ellas se contemplan todas las variables que afectan al ensayo. *Prácticos*, ya que el procedimiento experimental propuesto en cada caso intenta ser sencillo, económico y suficientemente preciso.

Atendiendo a los principales agentes de alteración (agua, temperatura, hielo y sales solubles), los principales ensayos dentro de este apartado son:

- Ensayos termohídricos
 - Ciclos de humedad-sequedad
 - Ciclos de calentamiento-enfriamiento
- Ensayo de heladicidad: Ciclos de hielo-deshielo
- Ensayo de cristalización de sales

Ensayos termohídricos

Estos ensayos tienen en cuenta a la acción conjunta del agua y la temperatura sobre los materiales, simulando los cambios periódicos a que se ven sometidos –por ejemplo en los edificios– como consecuencia de la alternancia de días secos, lluviosos, fríos y cálidos. Los daños son atribuidos a la acción disgregadora y disolvente del agua, la cual se ve potenciada por la temperatura. Son ensayos sencillos y escasamente agresivos, por lo que en general se utilizan poco. Los ciclos hídricos sin cambio de temperatura y los ciclos térmicos en materiales secos son los menos agresivos, y en la práctica no se realizan. En los ciclos hídricos conocidos como *ciclos de humedad-sequedad*, aunque para el secado se eleva la temperatura, lo que se potencia es la acción del agua. La norma ASTM D 5313 corresponde a este tipo de ensayo, otras normas como DIN 50017 contemplan el efecto de la humedad, pero no son ensayos cíclicos. En los ciclos térmicos o *ciclos de calentamiento-enfriamiento* se potencia la acción de la temperatura. Ensayos próximos a este tipo son el denominado choque térmico para piedra natural (UNE-EN 14066:2003) y el ciclo térmico propuesto para pizarra (UNE-EN 12326-2:2000).

Ciclos de humedad–sequedad: El *procedimiento experimental* consta de ciclos de 24 horas, con dos etapas: inmersión y secado (Figura 2). La primera etapa (Alonso 1986) consiste en sumergir las probetas totalmente en agua a temperatura ambiente durante 16 horas, el secado se realiza en un horno (a 60 o 105°C) durante 6 horas, dejándose enfriar las dos horas restantes para evitar choques térmicos; el número de ciclos a efectuar es normalmente elevado (superior a 50). La norma ASTM D5313 indica unos tiempos mínimos de 12 horas de inmersión y 6 horas de secado (entre 60 y 70 °C) y manda

realizar 80 ciclos. Dado que el secado se realiza a elevada temperatura, el tiempo de inmersión debe ser mucho mayor que el de secado para que el movimiento de agua por ciclo en el seno del material sea elevado. La principal variable que afecta a la agresividad del ensayo es la temperatura de secado (Alonso 1986).

Ciclos de calentamiento–enfriamiento. El *procedimiento experimental* consta de ciclos de 24 horas, con dos etapas: calentamiento (en horno) y enfriamiento (en agua). La norma para pizarra UNE-EN 12326-2 (ciclo térmico) indica que se deben calentar las probetas en un horno a $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 17 horas, dejarlas enfriar durante una hora, y sumergirlas totalmente en agua a temperatura ambiente ($23 \pm 5^{\circ}\text{C}$) durante las 6 horas restantes; el número de ciclos a realizar es de 20. La norma para piedra natural UNE-EN 14066 (choque térmico) también indica calentar a $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$, durante 18 horas, y sumergirlas en agua ($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$) 6 horas, en este caso las probetas se introducen calientes en el agua y sufren un brusco enfriamiento; igualmente propone realizar 20 ciclos.

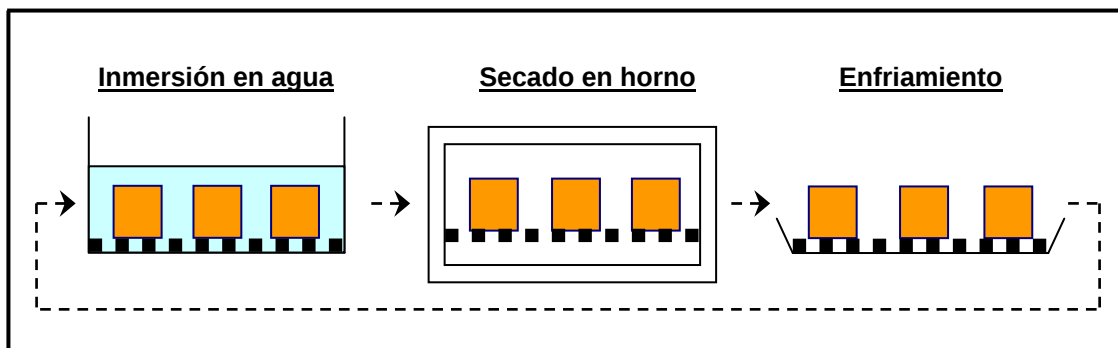


Figura 2.- Ensayos termohídricos.

Normalmente tras estos ensayos no se observan daños en la superficie de los materiales de construcción, en caso contrario se consideran que el material es poco apto para tal fin. Materiales con arcillas, de acuerdo con la naturaleza y abundancia de los minerales arcillosos, pueden mostrar fisuras o pérdidas de material. En las calizas puras pueden darse procesos de disolución, aunque éstos son muy lentos y sólo importantes en presencia de aguas agresivas. En calizas y dolomías se ha detectado pérdida de resistencia mecánica (Alonso 1986). Las pizarras pueden presentar manchas o cambios de color por oxidación de minerales, por ejemplo en presencia de pirita, así como otros tipos de daños: exfoliación, escamación, hinchamiento. Algunos granitos también presentan cambios de color debido a la oxidación de las biotitas (Pérez 1996).

Ciclos de hielo–deshielo

Mediante este ensayo se analiza el efecto de las heladas sobre los materiales cuando están embebidos en agua, hecho bastante frecuente en ambientes fríos y húmedos. Los daños se atribuyen principalmente a la acción mecánica del hielo, consecuencia del incremento del volumen por la transformación del agua en hielo, dentro de las reducidas dimensiones del sistema poroso. Este ensayo es más agresivo que el anterior y también más utilizado, existiendo una amplia normativa: RILEM, 1980 (V-3); DIN (52104); ASTM D 5312; UNE-EN 12371 (piedra natural); UNE-EN 12326-2 (pizarras), UNE-EN 772-18 (piezas silicocalcáreas), UNE 67028 (ladrillos de arcilla cocida)...

El *procedimiento experimental* consta de ciclos de 24 horas, con dos etapas: congelación y descongelación. Previamente las probetas se embeben de agua (inmersión libre) durante 48 horas (Figura 3). La congelación se realiza normalmente a -15°C y se mantiene 8 horas, la descongelación tiene lugar a temperatura ambiente durante las 16 horas restantes, siempre con las probetas totalmente sumergidas en agua para mantenerlas saturadas. El número de ciclos a efectuar es normalmente elevado (superior a 25). La variable más importante en cuanto a la agresividad del ensayo es el grado de humedad del material, tanto en términos absolutos (contenido en agua) como relativos (grado de saturación): cuando éste supera el 85 % los materiales suelen ser heladizos.

La norma para piedra natural UNE-EN 12371 indica congelar a -12°C durante 6 horas, descongelar en agua a 20°C durante otras 6 horas y realizar más de 50 ciclos. En pizarra, UNE-EN 12326-2 propone congelar a $-20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante al menos 3 horas, descongelar en agua a $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante al menos 1 hora y realizar 100 ciclos. UNE 67028 (ladrillos de arcilla cocida) indica congelar a $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 18 horas, descongelar en agua a $15 \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas y realizar 25 ciclos. UNE-EN 77218 (piezas silicocalcáreas) manda congelar a -15°C durante 6 ± 1 horas, descongelar en agua a 20°C durante al menos 1 hora y realizar 50 ciclos. La norma ASTM D 5312 indica congelar a -18°C durante al menos 12 horas y descongelar a 32°C entre 8 y 12 horas. También se realizan ensayos con etapas de congelación y descongelación de 3 horas (4 ciclos por día) en cámaras climáticas; en este caso la base de las probetas se pone en contacto con agua, para que sea absorbida por capilaridad durante el deshielo y se mantenga la saturación.

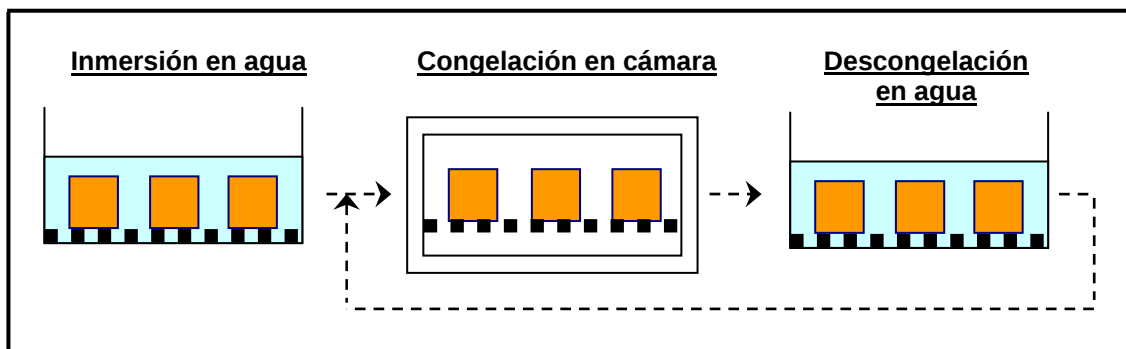


Figura 3.- Ensayos de heladicidad.

En general los daños son debidos mayoritariamente a procesos de fisuración, dando como resultado la fragmentación y rotura del material. Este hecho es más acusado en materiales cristalinos, donde puede existir una incipiente red de fisuras que por acción del hielo va adquiriendo mayor desarrollo. En presencia de arcillas predominan los procesos de disgregación o exfoliación sobre los de fisuración y las pérdidas de material pueden ser importantes, hasta el desmoronamiento total de la probeta. Las rocas de elevada porosidad tienen con frecuencia grandes poros y sistemas porosos bien comunicados, y por ello su comportamiento frente a las heladas suele ser bueno; no obstante, calizas y dolomías en las que no se observa ningún cambio en el aspecto de su superficie tras el ensayo, presentan relevantes pérdidas de resistencia mecánica (Alonso, 1986). Otros tipos de materiales, como las pizarras o los ladrillos, también pueden disminuir su resistencia mecánica, y algunas normas contemplan este parámetro en la valoración de los resultados.

Ciclos de cristalización de sales (Na_2SO_4)

Este ensayo analiza el efecto de las sales solubles, las cuales en ocasiones impregnan los materiales, en particular los situados en la parte baja de los edificios. En dichas zonas, debido a las variaciones de humedad, las sales cristalizan periódicamente resultando muy perjudiciales. Los daños se atribuyen al incremento de volumen debido a los procesos de cristalización y en especial a los de hidratación de las sales, sobre todo cuando dichos procesos tienen lugar en el interior de los poros, por tanto su acción es esencialmente mecánica. Se trata de un ensayo muy agresivo, utilizado desde antiguo en los materiales pétreos, cuyos factores y efectos sobre los materiales son bien conocidos (Price, 1978; Alonso et al. 1987) y que está normalizado: RILEM, 1980 (V-1, V-2); DIN 52111; UNE-EN 12370 (piedra natural).

El *procedimiento experimental* es cíclico, con ciclos de 24 horas, que constan de tres etapas: inmersión, secado y enfriamiento. Previamente debe prepararse una solución acuosa de sulfato sódico decahidratado al 14 % (Figura 4). La inmersión de las probetas en la solución salina tiene lugar a temperatura ambiente (20°C) durante 4 horas, el secado se realiza en un horno (60 o 105°C) durante 16 horas, después se dejan enfriar las 4 horas restantes. Finalizados los ciclos deben eliminarse las sales por sucesivos lavados. Dada la agresividad del ensayo, el número de ciclos a realizar es pequeño; alrededor de 10 ciclos suelen producir daños en la mayoría de los materiales porosos. La principal variable que afecta al ensayo es la temperatura de secado, ya que cuando es elevada la sal precipita en el interior del material, produciendo daños mucho mayores que si el secado es lento y la sal deposita en superficie (en este caso se producen eflorescencias). Otra variación que puede presentar este ensayo es que las probetas, en vez de sumergirse totalmente en la solución salina, absorban dicha solución más lentamente por capilaridad (RILEM V-2).

La norma para piedra natural UNE-EN 12370 establece tiempos ligeramente diferentes para las distintas etapas: las probetas se sumergen totalmente en la solución a temperatura ambiente ($20 \pm 0,5^\circ\text{C}$) durante 2 horas, se secan en un horno a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ en ambiente húmedo durante al menos 16 horas y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante otras $2 \pm 0,5$ horas. Dicha norma indica que deben de realizarse 15 ciclos, que la solución salina ha de renovarse cada ciclo, y que debe mantenerse cubierta para evitar la evaporación. Dadas las diferencias de tiempo relativamente pequeñas, no se consideran un factor que influya en los resultados (Price, 1978; Alonso et al. 1987).

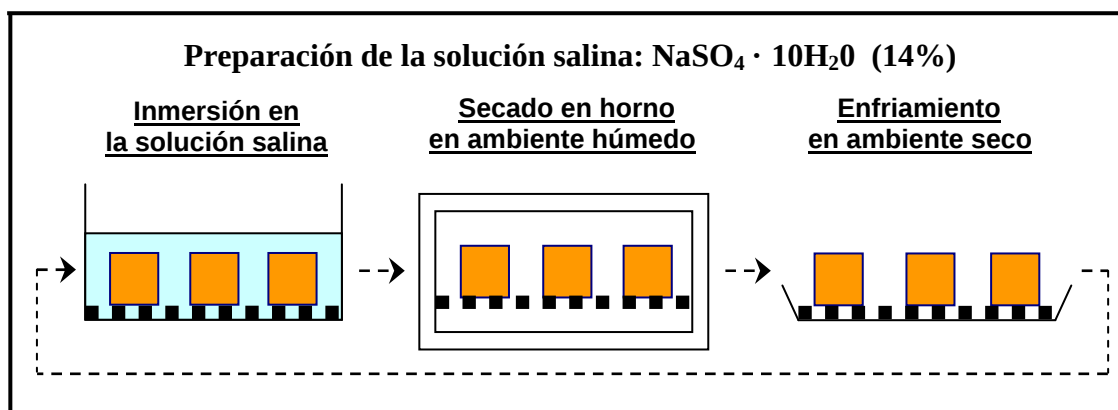


Figura 4.- Ensayos de cristalización de sales.

Los materiales porosos se ven muy afectados por este ensayo, en general al aumentar la porosidad y al disminuir el grado de comunicación entre los poros aumentan los daños generados (Figura 5). Dichos daños se manifiestan como pérdidas de material (disgregación, picado, saltación de partículas, desmoronamiento...), adquiriendo la superficie un aspecto más o menos rugoso. En algunas calizas y dolomías porosas, a pesar de los acusados daños que presentan en superficie, no se ha detectado pérdida de resistencia (Alonso, 1986). Los materiales cristalinos, normalmente de baja porosidad, se comportan mucho mejor, en este sentido, la norma UNE-EN 12370 sólo considera objeto de ensayo a rocas que tengan porosidad abierta superior al 5 %.

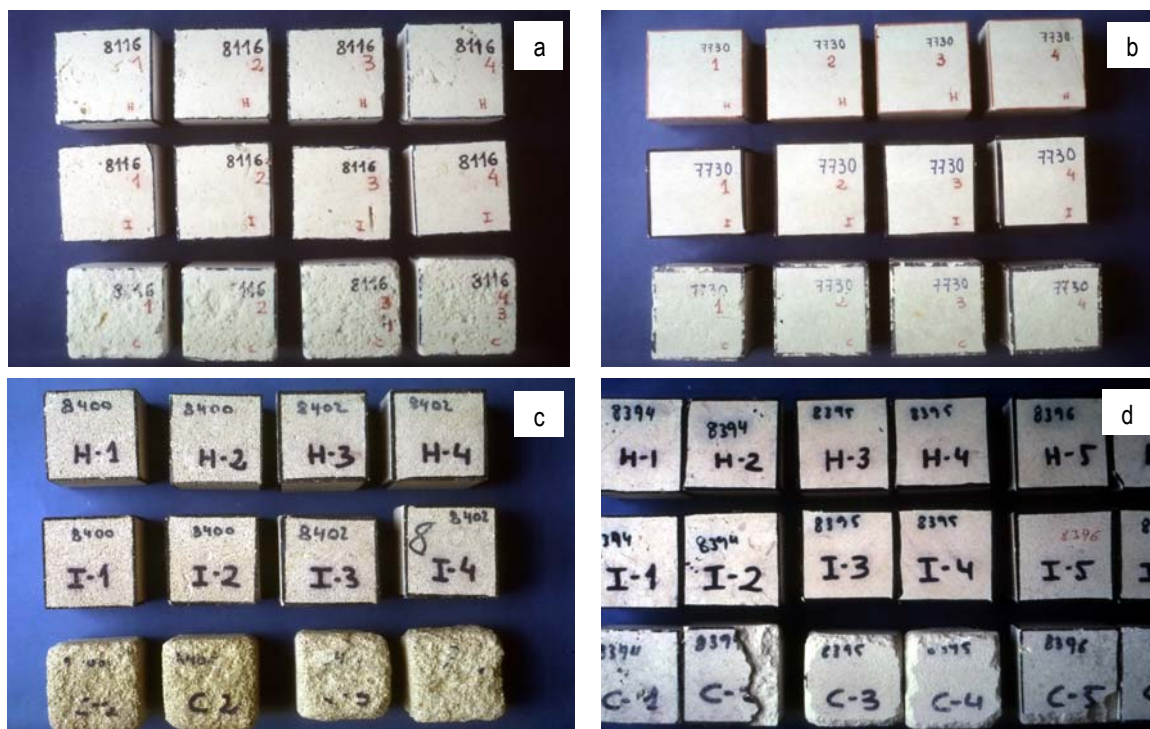


Figura 5.- Muestras sometidas a ensayos básicos de alterabilidad (H: ciclos humedad-sequedad, I: ciclos hielo-deshielo, C: ciclos de cristalización de sales). a) Caliza de Hontoria. b) Dolomía de Boñar. c) Calizas de Sevilla. d) Calizas de Gilena.

2.2.2. ENSAYOS EN ATMÓSFERAS CONTAMINADAS

Se incluye un conjunto de ensayos de laboratorio que simulan atmósferas propias de ambientes contaminados, y requieren para su realización cámaras especiales. Normalmente son ensayos acelerados, donde las condiciones ambientales a las que se ven sometidos los materiales controladas por dichas cámaras (humedad, temperatura, contaminación...), son mucho más agresivas que las que pueden darse en ambientes naturales contaminados. Este tipo de ensayos se ha desarrollado sobre todo para materiales no pétreos y componentes industriales (Vale y Martín, 1985). En los materiales pétreos los ensayos normalizados más utilizados son los de niebla salina y niebla ácida.

Niebla ácida (SO₂)

Este ensayo considera el efecto de la contaminación presente en atmósferas urbanas o industriales y con elevados contenidos en humedad, sobre los materiales de edificación. Los daños son atribuidos a la reacción del dióxido de azufre atmosférico con los componentes carbonatados, dando lugar a la formación de cristales de yeso y a diversos tipos de alteraciones (disgregaciones, formación de costras...). Normalmente los materiales ricos en carbonatos son mucho más sensibles a estos procesos.

La norma para piedra natural UNE-EN 13919 considera un ensayo de esta clase denominado “resistencia al envejecimiento por acción del SO₂ en presencia de humedad”. El ensayo conlleva preparar una solución de ácido sulfuroso en agua y admite dos grados de severidad: bajo (150 ml de H₂SO₃ en 500 ml de agua destilada) y alto (500 ml de H₂SO₃ en 150 ml de agua destilada). Las probetas se mantienen de continuamente 10 cm por encima de una solución ácida a 20°C durante 21 días en un recipiente hermético, después se retiran y se dejan secar en un horno 70°C hasta masa constante. La norma para pizarra UNE-EN 12326-2 también incluye otro ensayo de esta clase denominado “exposición al dióxido de azufre”. Dicho ensayo precisa preparar una solución de ácido sulfuroso en agua (5 a 6 % en peso), las probetas se mantienen igualmente 10 cm por encima de una solución ácida a 23 ± 5°C durante 21 días en un recipiente hermético, después se retiran y se dejan secar al aire a 23 ± 5°C durante 24 horas.

La norma DIN 50018 conocida como "ataque con dióxido de azufre en atmósfera saturada en vapor de agua" es un ensayo diferente dentro de esta clase. Dicho ensayo precisa una cámara especial (tipo Kesternich) de 300 litros, que tenga un termostato, un depósito con agua en su parte inferior y un dispositivo para determinar la cantidad de gas introducido en la cámara (Figura 6a). En procedimiento experimental es cíclico, con dos etapas: ataque y secado, y admite dos grados de severidad: bajo (0,2 litros de SO₂ por ciclo) y alto (2 litros). El ataque consiste en introducir el volumen de gas prefijado en la cámara y mantener el habitáculo saturado en vapor de agua (2 litros de agua destilada a 40°C en su parte inferior) durante 8 horas, el secado se realiza durante las 16 horas restantes en condiciones ambientales (T: 20° C y HR: 75 %), abriendo la cámara.

Niebla salina (NaCl)

El ensayo estudia el efecto de los aerosoles salinos generados mayoritariamente en ambientes marinos, a veces también en ambientes urbanos (donde la sal se utiliza para prevenir las heladas) o industriales, y afectan sobre todo a los materiales situados en zonas costeras. Los daños se atribuyen a la acción mecánica de la sal durante el proceso de cristalización. En principio el ensayo estaba diseñado para materiales no pétreos (ASTM B-117, DIN 50021, UNE 60068-2-11, UNE 60068-2-52). Actualmente está normalizado para la piedra natural (UNE-EN 14147). En general se trata de un ensayo menos agresivo que el de cristalización de sales (Na₂SO₄).

El ensayo común UNE 60068-2-11 precisa una cámara con control automático capaz de mantener constante la temperatura, una cabeza nebulizadora, un depósito para la solución salina, un sistema de aire comprimido que la impulse, y un soporte para colocar las probetas con una inclinación de 15 a 30° de la vertical (Figura 6a). La solución salina utilizada es cloruro sódico al 5% en agua destilada. El ensayo consiste en exponer las probetas a la niebla de forma continua, manteniendo constantes la

temperatura (35°C), la cantidad de niebla presente por unidad de tiempo, su concentración en sales y su pH (6,5 a 7,2).

La norma para piedra natural UNE-EN 14147 utiliza como solución salina cloruro sódico al 10% en agua destilada, el ensayo es cíclico y consta de dos etapas: exposición a la niebla salina y secado. La exposición de las probetas se realiza igualmente en la cámara de niebla salina, a temperatura (35°C), manteniendo la nebulización 4 horas. El secado se realiza con la cámara abierta (sin nebulización) a 35°C, durante 8 horas. También se realizan ciclos duplicando estos tiempos de nebulización y secado para que su duración sea de 24 horas. El número de ciclos contemplado es 60, o hasta que dos muestras se desintegren o agrieten totalmente. La norma UNE 60068-2-52 también corresponde a un ensayo cíclico y considera distintos grados de severidad con ciclos más complejos. La duración del ensayo varía de 16 horas a 4 semanas en ensayos de exposición continua, y de 3 días a 8 semanas en ensayos cíclicos. La evaluación de los daños debe contemplar primero el depósito de sales, y después éstas deben eliminarse por sucesivos lavados, para su comparación con el estado inicial del material.

Atmósferas controladas

El objetivo de estos ensayos es estudiar el efecto de los diferentes gases contaminantes (SO_2 , NO_2 , CO_2 ...) típicos de atmósferas urbanas e industriales, en distintas condiciones de humedad, temperatura y concentración de contaminante. Este tipo de ensayos precisa cámaras climáticas especiales, que llevan en su interior una célula estanca donde se sitúan los gases contaminantes (Figura 6b). La cámara climática permite controlar la humedad y temperatura. Una unidad auxiliar mantiene constante la concentración del gas en la célula –normalmente dentro del rango 2 y 20 ppm–, renovando de forma continua el aire contaminado en su interior. El ensayo consiste en exponer las probetas a dicho ambiente contaminado de forma continua, prefijadas las condiciones de humedad y temperatura en la cámara climática y la concentración de gas contaminante en la unidad auxiliar.



Figura 6.- Cámaras climáticas utilizadas en los ensayos de durabilidad. a) Cámara que permite realizar los ensayos normalizados de niebla salina y de niebla ácida. b) Cámara utilizada para los ensayos en atmósferas controladas, junto a la unidad que permite la dosificar el gas contaminante.

2.2.3. OTROS ENSAYOS

Existen ensayos de durabilidad que atienden a otros factores de alteración (ataque químico, radiación, desmoronamiento...), o ensayos combinados en los que intervienen varios factores de forma simultánea o consecutiva. Dentro de este grupo se incluyen ensayos específicos para determinados tipos de materiales, y otros más complejos en los que se intentan reproducir los diferentes factores que afectan a materiales cuando están sometidos a ciertos usos o expuestos en determinados ambientes. Se trata de ensayos menos utilizados que los básicos.

Ataque por soluciones ácidas (lluvia ácida)

En estos ensayos se considera el efecto de la lluvia ácida sobre los materiales. En ausencia de contaminación el agua de lluvia tiene alrededor del 5,6 de pH, valores inferiores son propios de lluvias ácidas. La acción de la lluvia ácida sobre los materiales pétreos es esencialmente química, afectado sobre todo a las rocas carbonatadas y en menor medida a los minerales de hierro.

Existen diferentes ensayos para analizar el efecto de la lluvia ácida, los más sencillos son los ensayos cíclicos de humedad-sequedad sustituyendo el agua por una solución ácida diluida (de acético, clorhídrico, nítrico, sulfúrico...; pH entre 5 y 3) y siguiendo el mismo procedimiento experimental. La norma UNE 22-198, que mide la resistencia de pizarras en ambientes ácidos, indica mantener sumergidas las probetas 10 días de forma permanente en una solución de ácido sulfúrico (pH = 1).

Otros ensayos más próximos a la realidad consisten en someter las probetas a un goteo continuo o cíclico con la solución ácida. También se realizan ensayos de nebulización en los cuales se pulveriza la solución ácida sobre las probetas varias veces al día, manteniendo constantes temperatura y humedad. En todos los casos se trata de simples aproximaciones al efecto de la lluvia ácida y los resultados pueden variar mucho según el tipo de ensayo.

Exposición a radiaciones ultravioletas

Este ensayo está indicado para valorar las modificaciones cromáticas producidas en los materiales por efecto de la insolación. En materiales pétreos el efecto de esta radiación suele ser despreciable; su mayor interés se presenta cuando dichos materiales están sometidos a tratamiento de conservación (consolidación o hidrofugación), en los que suelen usarse productos silicoorgánicos. En algunos casos también puede ser relevante su acción por inhibir el desarrollo de organismos, este hecho debe tenerse en cuenta en los materiales más o menos alterados.

El ensayo más sencillo consiste en exponer las probetas a la radiación de forma continua, durante un determinado periodo de tiempo (semanas, meses). La fuente de radiación es una lámpara fluorescente de vapor de mercurio de baja presión. Las probetas se sitúan a 40 cm de la fuente y se mantienen en condiciones ambientales estables (T: 25°C, HR: 75 %, en cámara climática si es posible). Resulta conveniente dejar cubierta una parte de la probeta, para utilizarla después como referencia de color. Existen otros ensayos más complejos: ASTM D 529 y WOM (Vale y Martín, 1985), en los que se combinan o se alternan radiaciones y otros factores de alteración (humedad y temperatura fundamentalmente).

Ensayo de desmoronamiento (“slake-durability”)

Ensayo utilizado en ingeniería para determinar la resistencia de los materiales rocosos al deterioro por abrasión en estado húmedo. El peor comportamiento lo presentan las rocas que contienen arcillas, dependiendo de la naturaleza de los minerales arcillosos y de su porcentaje.

De acuerdo con la ISRM (1979) el ensayo requiere un aparato especial formado por un tambor perforado (luz de malla 2 mm), un depósito donde se coloca el tambor con agua hasta un cierto nivel y un motor que hace girar el tambor (Figura 7). Las probetas a ensayar son 10 trozos más o menos redondeados de unos 50 g de peso. El procedimiento experimental es cíclico con dos etapas: abrasión y secado, durante la primera se mantienen las probetas parcialmente sumergidas en agua mientras gira el tambor durante 10 minutos, el secado se realiza en un horno (105°C); normalmente se recomienda realizar dos ciclos. Un ensayo similar: UNE-EN 1097-1 “micro-deval”, se utiliza para determinar la resistencia al desgaste de los áridos.

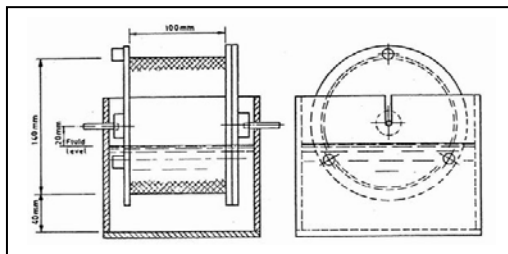


Figura 7.- Características del equipo utilizado en el ensayo de desmoronamiento (ISRM).

Ensayos combinados

También se realizan ensayos combinados o mixtos, de mayor complejidad, donde intervienen de forma simultánea o consecutiva varios factores de alteración (puede combinarse la acción hídrica, oscilaciones térmicas, acción de las heladas, radiaciones, contaminantes atmosféricos...). Con frecuencia se trata de ensayos diseñados para estudios concretos de materiales, donde se simulan los factores que actúan en un determinado ambiente. Normalmente se trata de ensayos cíclicos, con ciclos que duran varios días, en los que se van sucediendo las distintas etapas. Con frecuencia el proceso experimental se realiza de forma automática, utilizándose cámaras especialmente diseñadas para su realización.

2.3. VALORACIÓN DE LOS RESULTADOS

Tras los ensayos de durabilidad es primordial valorar de la forma más objetiva posible la degradación que presentan las probetas. Para ello, los distintos procedimientos y normas de ensayo proponen diferentes criterios, que –atendiendo a consideraciones prácticas– deben de ser reducidos en número, sencillos y suficientemente precisos. Dichos criterios pueden incluirse en tres grupos: a) observación de la superficie, b) pérdida de peso de las probetas y c) variación sus propiedades físicas. La mayoría de las normas generalmente sólo considerar los dos primeros.

Observación de la superficie. A pesar de su carácter cualitativo, el examen visual de los daños presenta siempre gran interés, ya que con frecuencia es en la superficie de los

materiales donde se producen mayor alteración. Entre dichos daños pueden distinguirse: variaciones de color y brillo, formación de fisuras y pérdida de material.

El *cambio de color* puede afectar por igual a toda la superficie o ser selectivo, generando manchas en el material. El cambio de brillo afecta a las superficies pulidas. El color puede determinarse de forma semicuantitativa por comparación con cartas de colores (“Munsell color charts”) o cuantificarse con colorímetros o espectrofotómetros.

El *cambio en el aspecto de la superficie*, puede tener distintos orígenes: desprendimiento de partículas (disgregación, exfoliación..., suponen pérdida de material), formación de fisuras (pueden conducir a la fragmentación o rotura de las probetas), procesos de disolución, etc. Dicho cambio puede tener lugar a distintas escalas, por lo que se precisan diferentes técnicas de observación: simple vista, lupa, microscopía electrónica (Figuras 8 y 9). Para detectar variaciones es necesario realizar un análisis comparativo de probetas ensayadas y sin ensayar, así como de una misma zona antes y después de los ensayos, por ejemplo mediante fotografías o determinación de la rugosidad superficial.

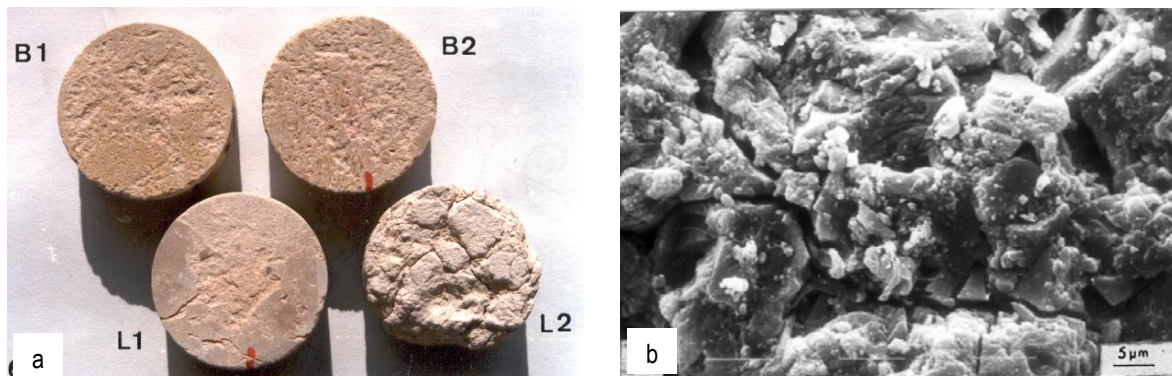


Figura 8.- Muestras sometidas a 12 ciclos de cristalización de sales (dolomía de Boñar: B1 y B2 y caliza de Laspra: L1 y L2). a) En las dolomías de Boñar se observa desprendimiento de granos y superficies de aspecto picado; las calizas de Laspra muestran pérdidas de material pulverulento y desmoronamiento. b) Detalle al microscopio electrónico de barrido de la fisuración intercrystalina que genera el desprendimiento de granos en las dolomías de Boñar.

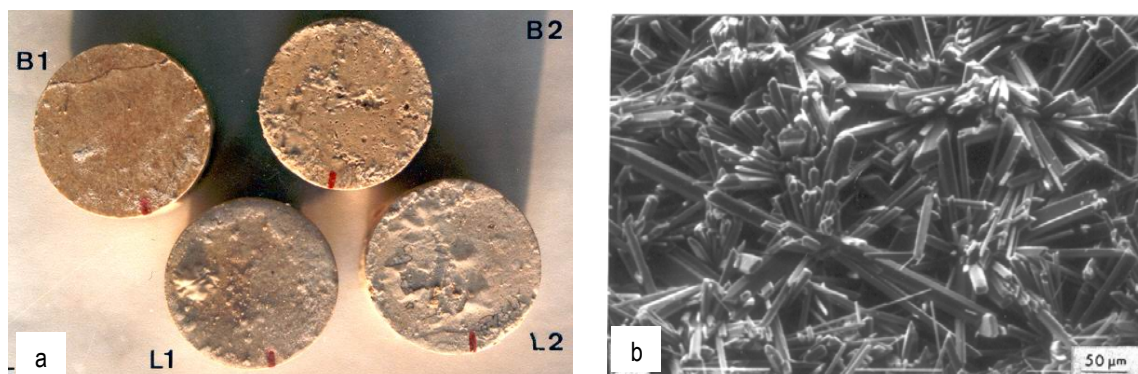


Figura 9.- Muestras sometidas a 5 ciclos de niebla salina, de alta severidad: 2 litros de SO_2 por ciclo (dolomía de Boñar: B1 y B2 y caliza de Laspra: L1 y L2). a) En ambas rocas se observan depósitos de yeso y formación de ampollas, siendo más acusados en la caliza de Laspra. b) Detalle al microscopio electrónico de barrido de los cristales de yeso, cabe destacar su hábito alargado y su disposición en roseta.

Pérdida de peso. La mayoría de los ensayos contemplan este criterio, probablemente por tratarse de un parámetro fácil de cuantificar. No obstante, debe tenerse en cuenta que los materiales pueden presentar diferentes tipos de deterioro: disgregación, fisuración, disolución..., por lo que –para su correcta valoración– dicho parámetro debe ir siempre acompañado de la descripción de los daños. En general, este parámetro es más adecuado en materiales y ensayos que favorezcan los procesos de disgregación. La pérdida de peso se determina normalmente al final del ensayo, a partir del peso seco final de las probetas –obtenido en las mismas condiciones de secado que el peso inicial–, y se expresa en términos relativos, es decir en porcentaje respecto a dicho peso seco inicial (Figura 10).

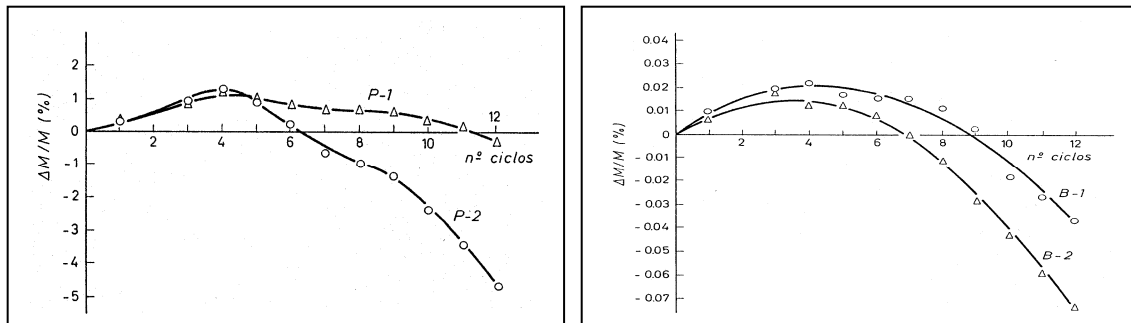


Figura 10.- Variaciones de peso durante los ciclos de cristalización de sales en calizas del Páramo (P1 y P2) y dolomías de Boñar (B1 y B2).

Variación de propiedades físicas. Los cambios producidos en el interior de los materiales, pueden ser cuantificados comparando los valores de determinadas propiedades físicas en probetas sin ensayar (lote de control) y ensayadas. La porosidad es sin duda la propiedad más importante en relación con la durabilidad de los materiales, y los parámetros utilizados frecuentemente son el volumen de poros y el tamaño de los poros; no obstante, las variaciones tras los ensayos suelen ser demasiado pequeñas, y los errores que acompañan a su determinación con frecuencia las invalidan. Las propiedades hídricas también presentan gran interés, en particular las más utilizados son la capilaridad (Figura 11), la higroscopicidad y la permeabilidad al vapor de agua. Las propiedades mecánicas son indicativas de la coherencia interna de los materiales y presentan interés en determinados usos y aplicaciones; en general, estas propiedades se utilizan poco, dado que se trata de ensayos destructivos que precisan gran número de medidas (en el ensayo de heladicidad las normas UNE-EN consideran la resistencia a la flexión en pizarras y la resistencia a la compresión en ladrillos). Las propiedades dinámicas son más usadas dado su carácter no destructivo; el parámetro determinado suele ser la velocidad de propagación de ondas elásticas longitudinales (los ensayos de heladicidad a veces contemplan la frecuencia de resonancia).

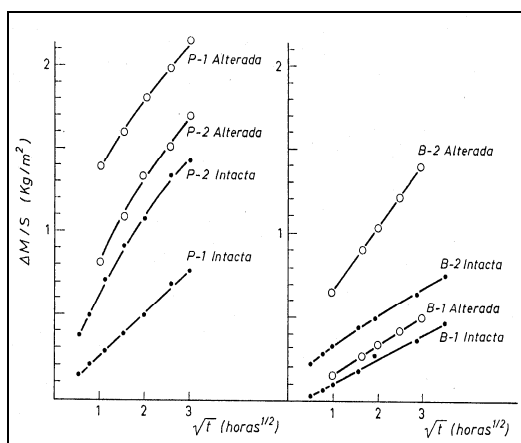


Figura 11.- Curvas de absorción capilar previas y posteriores a los ciclos de humedad-sequedad en calizas del Páramo (P1 y P2) y dolomías de Boñar (B1 y B2).

2.4. CONSIDERACIONES FINALES

Los ensayos de durabilidad suponen únicamente una aproximación a la realidad y la extrapolación de sus resultados debe hacerse siempre con precaución. En concreto, los ensayos de envejecimiento artificial acelerado presentan una serie de limitaciones (UNE 21-335-76):

- No es posible determinar la durabilidad de un material a partir de un único ensayo o de un número pequeño de ensayos de laboratorio; en este sentido, los ensayos más difíciles de interpretar son los de carácter general.
- Los ensayos de laboratorio no recogen todos los factores ambientales que actúan conjuntamente en la naturaleza sobre los materiales.
- La intensidad de los factores de alteración es excesivamente superior a la habitual en la naturaleza y el tiempo de duración de los ensayos es excesivamente corto.
- El tamaño de las probetas es muy pequeño comparado con los sillares de un edificio o la losetas de revestimiento, y el efecto escala puede afectar gravemente a los resultados.
- Debe tenerse en cuenta la influencia que existe entre distintos materiales cuando están en contacto entre sí.

A pesar de esas limitaciones los ensayos de durabilidad son útiles y necesarios para verificar la calidad de los materiales, en concreto son de destacar los siguientes aspectos:

- Un material de mejor calidad que otro generalmente da mejores resultados en todos los ensayos.
- Su mayor interés se presenta en términos relativos, para evaluar el comportamiento diferencial de distintos materiales frente a agentes de alteración concretos.
- Pueden adaptarse a diferentes climas o ambientes: niebla salina en ambiente marítimo, heladicidad en clima continental extremo, niebla ácida en atmósfera industrial...

La normalización de los ensayos es muy deseable para que sean reproducibles, en este sentido las normas deben considerar todos los factores que puedan influir en el resultado, indicando de forma precisa las condiciones de ensayo: preparación de probetas, procedimiento experimental, valoración de resultados... No obstante, deben evitarse procedimientos complicados, así como condiciones de ensayo que requieran rangos de variación muy estrechos, cuando no sea estrictamente necesario.

NORMAS Y RECOMENDACIONES

- ASTM B117-90 (1990). Standard test method of salt spray (fog) testing, 7 p.
- ASTM D 529-90 (1990). Standard Test Method for Accelerated Weathering Test Conditions and Procedures for Bituminous Materials (Carbon -Arc Method), 3 p.
- ASTM D 5313-92 (1997). Standard Test Methods for Evaluation of Durability of Rock for Erosion Control Under Wetting and Drying Conditions, 3 p.

- ASTM D 5313-92 (1997). Standard Test Methods for Evaluation of Durability of Rock for Erosion Control Under Freezing and Thawing Conditions, 3 p.
- DIN 50017 (1988). Climates and their technical application; condensed water containing climates.
- DIN 50018 (1988). Testing in a saturated atmosphere in the presence of sulphur dioxide.
- DIN 50021 (1988). Spray tests with different sodium chloride solutions, 5 p.
- DIN 52104 (1980). Freeze/thaw test, 6 p.
- DIN 52111 (1976). Testing of natural stones, crystallisation test with sodium sulphate, 2 p.
- ISRM (1979). Suggested method for determination of the swelling and slake-durability index properties, Int. J. Rock Mech. Min. Sci., 16(2), 151-156.
- NORMAL (CNR-ICR) 29/88. Misura dell'Indice di Asciugamento (Drying Index), 9 p.
- RILEM (1980). Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement. Matériaux et Constructions, 13 (75), 275-252.
- UNE-EN 1097-1 (1996). Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 1: Determinación de la resistencia al desgaste (Micro-Deval), 12 p.
- UNE-EN 1341 (2000). Baldosas de piedra natural para uso como pavimento. Requisitos y métodos de ensayo, 58 p.
- UNE-EN 1925 (1999). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad, 13 p.
- UNE-EN 1926 (2007). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la compresión, 21 p.
- UNE-EN 1936 (2007). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total, 13 p.
- UNE-EN 12326-2 (2000). Productos de pizarra y piedra natural para tejados inclinados y revestimientos. Parte 2: Métodos de ensayo, 55 p.
- UNE-EN 12370 (1999). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de sales, 10 p.
- UNE-EN 12371 (2002). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la heladicidad, 16 p.
- UNE-EN 12372 (2007). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la flexión bajo carga concentrada, 19 p.
- UNE-EN 12407 (2007). Métodos de ensayo para piedra natural. Estudio petrográfico, 11 p.
- UNE-EN 13755 (2002). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica, 12 p.
- UNE-EN 13919 (2003). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por acción de SO₂ en presencia de humedad, 10 p.
- UNE-EN 14066 (2003). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por choque térmico, 10 p.
- UNE-EN 14147 (2004). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por niebla salina, 11 p.
- UNE-EN 14146 (2004). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del módulo de elasticidad dinámico (con la medida de la frecuencia de resonancia fundamental, 17 p.
- UNE-EN 14157 (2004). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la abrasión, 21 p.

- UNE-EN 14205 (2004). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la dureza Knoop, 12 p.
- UNE-EN 14579 (2004). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente lineal de dilatación térmica, 14 p.
- UNE-EN 14581 (2004). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la velocidad de propagación del sonido, 15 p.
- UNE-EN 15801:2011. Determinación de la absorción de agua por capilaridad, 12 p.
- UNE-EN 77218 (2000). Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 18: Determinación de la resistencia al hielo-deshielo de piezas silicocalcáreas, 8 p.
- UNE 67028 (1997). Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Ensayo de heladicidad, 3 p.
- UNE 20-675 (1993). Clasificación de condiciones ambientales. Parte 2: Condiciones ambientales en la naturaleza. Temperatura y humedad, 27 p. Precipitaciones y viento, 11 p. Radiación solar y temperatura, 13 p. Polvo arena y niebla salina, 19 p. Fauna y flora, 5 p.
- UNE 21-335 (1976). Consideraciones sobre los problemas planteados por los ensayos acelerados en atmósfera corrosiva, 6 p.
- UNE 60068-2-11 (1999). Ensayos ambientales. Parte 2: Ensayos. Ensayo Ka: Niebla salina, 9 p.
- UNE 60068-2-52 (1999). Ensayos ambientales. Parte 2: Ensayos. Ensayo Kb: Niebla salina, ensayo cíclico, 13 p.
- UNE 22-197 (1985). Pizarras ornamentales. Resistencia a los cambios térmicos, 3 p.
- UNE 22-198 (1985). Pizarras ornamentales. Resistencia a los ácidos, 3 p.
- UNE 67028 EX (1997). Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Ensayo de heladicidad, 3 p.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso F.J. (1986). "Caracterización petrofísica y alterabilidad de calizas y dolomías". Tesis doctoral, Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, 309 p.
- Alonso F.J., Ordaz, J. Valdeón, L. y Esbert, R.M.(1987). "Revisión crítica al ensayo de cristalización de sales". *Materiales de Construcción*, 37 (206), 53-60.
- Esbert, R.M.; Ordaz, J.; Alonso, F.J.; Montoto, M.; González Limón, T y Álvarez de Buergo, M. (1997). "Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos". Colegio de Aparejadores y Arquitectos técnicos de Barcelona, 139 p.
- Pérez (1996). "Características intrínsecas y parámetros petrográficos que condicionan la alteración del granito". Tesis doctoral, Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, 309 p.
- Price (1978). "The use of the sodium sulphate crystallisation test for determining the weathering resistance of untreated stone". *Int. Symp. Deterioration and Protection of Stone Monuments*, 23 p.
- Vale, J. y Martin, A. (1985). "Ensayos de materiales en atmósferas controladas". *Serv. Publ. de la Universidad de Sevilla*, Sevilla, 254 p.