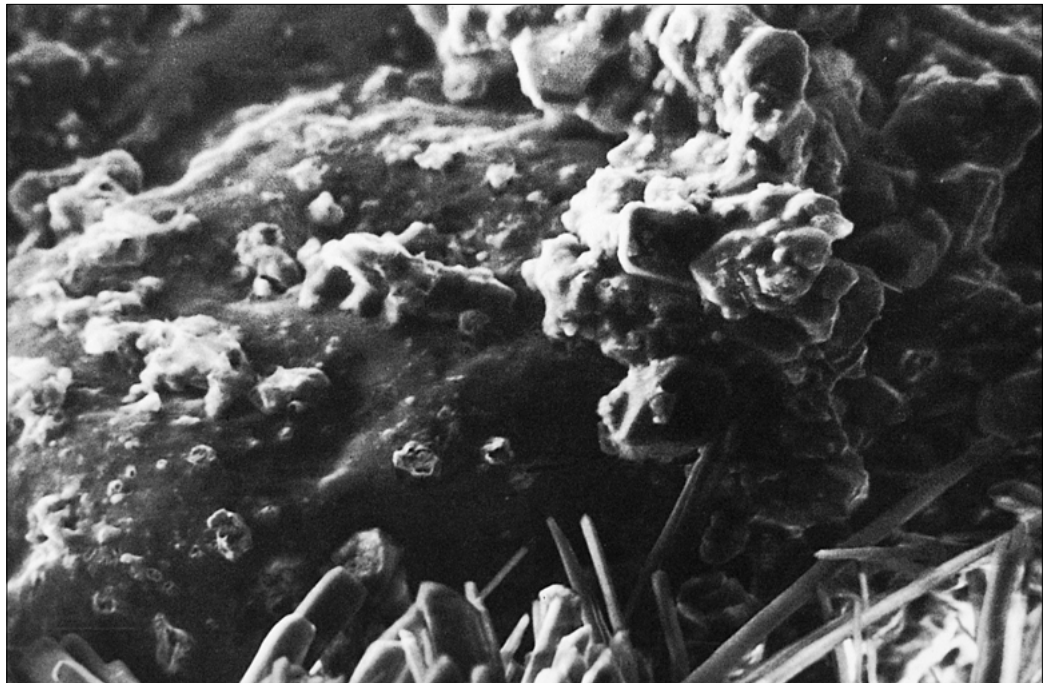


Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones.

Ensayos de alteración de materiales pétreos



Rosario Villegas Sánchez

Centro de Intervención del IAPH

Resumen

En este artículo se cubren dos aspectos. Por una parte se realiza una revisión bibliográfica sobre la utilización de los ensayos de alteración acelerada para el estudio del comportamiento de los materiales de construcción y de los productos de tratamiento (consolidantes e hidrófugos). Estos ensayos se han englobado en cinco tipos: heladicidad, cristalización de sales, termohigrométricos, de radiación UV y de ataque químico.

En segundo lugar se realiza una propuesta de ensayo de cada uno de los tipos, teniendo en cuenta la experiencia desarrollada en el IAPH y en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Sevilla. De forma complementaria se indica cómo puede efectuarse la evaluación y control de los resultados obtenidos en estos ensayos, reseñando las características y propiedades de las muestras que pueden estudiarse en cada caso.

Palabras clave

Alteración acelerada / Heladicidad / Cristalización / Termohigrométrico / Radiación UV / Ataque químico

Introducción

La realización de ensayos de alteración acelerada de materiales pétreos puede tener uno de estos tres objetivos:

1. Estudiar la resistencia de la piedra a los agentes de alteración.
2. Investigar los mecanismos de alteración
3. Evaluar la eficacia de un determinado tratamiento

Es por ello que siempre debe realizarse el(los) ensayo(s) que mejor reproduzcan las condiciones reales de exposición y los mecanismos de alteración que tengan lugar en el caso que se estudie.

Existen pocas referencias sobre ensayos a la intemperie con piedras, debido a su larga duración por la lenta alteración de estos materiales. En la mayoría de los casos, los ensayos a la intemperie se realizan fundamentalmente para realizar el seguimiento del comportamiento de tratamientos aplicados sobre probetas o elementos preparados a propósito (Cooper 1992, Vallet 1995, Butlin 1995, Rossi-Manaresi 1995, Girardet y Furlan 1995, Vallet 1996, Von Plehwe-Leisen 1996, Baronio 1996). Normalmente el grado de alteración alcanzado es pequeño, y numerosos tratamientos no pierden sus características.

De ello se deduce la necesidad de realizar ensayos de alteración acelerada para acortar la escala del tiempo. Los ensayos acelerados se basan en una acción violenta y concentrada en el tiempo de los principales factores de alteración (Skoulikidis, 1995). Tienen los inconvenientes de que no suele ser posible comparar sus resultados con los obtenidos en tiempo real y, además, no existe seguridad de que actúen los mismos mecanismos de alteración. Esto se ha explicado considerando que generalmente se recurre a experiencias demasiado simplificadas, sin tener en cuenta la existencia de efectos concomitantes entre las diversas variables. Por esto se recomienda con frecuencia llevar a cabo combinaciones de ensayos.

En la bibliografía se encuentran cinco tipos básicos de ensayos de alteración acelerada:

1. Heladicidad
2. Cristalización de sales
3. Termohigrométricos
4. De radiación UV
5. De ataque químico

En este artículo se realiza una propuesta de ensayos de alteración acelerada, de acuerdo con la experiencia adquirida en el Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico y previamente en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, realizándose también una amplia revisión bibliográfica que pone de manifiesto las distintas tendencias en el uso de este tipo de ensayos.

Una vez definido el ensayo que se va a desarrollar en función del objetivo deseado, el punto de partida es una preparación adecuada de las muestras. Las probetas utilizadas son normalmente paralelepípedos o

cilindros cuyas dimensiones dependen del ensayo; las más empleadas son las cúbicas de 5 centímetros de arista. Otro aspecto muy importante se refiere a las condiciones iniciales de las muestras (limpieza, contenido de agua, etc.) que pueden determinar en gran medida los resultados.

En todos los casos es importante realizar el ensayo con un número representativo de probetas, que nunca debe ser inferior a tres; en caso de material muy heterogéneo habría que utilizar al menos cinco. Cada probeta debe estar perfectamente caracterizada antes de comenzar el ensayo, por lo que se refiere a diversas propiedades: peso, porosidad, velocidad de ultrasonidos, si es posible dureza superficial, absorción y desorción de agua para probetas tratadas. La variación en estas características durante y al final del ensayo permitirá evaluar los resultados obtenidos, siempre además de la observación visual y al microscopio óptico y electrónico de las alteraciones que se produzcan.

Ensayos de heladicidad

Los objetivos de los ensayos de heladicidad son reproducir el clima al que está sometido el material, o crear condiciones más severas, para obtener resultados en un menor intervalo de tiempo y, de esta forma, estudiar los daños originados por el hielo.

Este tipo de ensayos consiste, en líneas generales, en una serie de ciclos que incluyen una fase de hielo y otra de deshielo; en la primera, que generalmente se lleva a cabo al aire, la muestra saturada de agua se somete durante unas horas a temperaturas del orden de -15° a -25° C. La fase de deshielo puede tener lugar bien en aire, bien en agua (lo más frecuente) y la temperatura varía entre 1° y 24° C o temperatura ambiente (Mavrov 1983, Tiano 1985, Alessandrini 1988, Van Gemert 1988, Beloyannis 1988, Azzoni 1992, Mancini 1994, Topal 1995, Atzeni 1995, Villegas 2000). En algunos casos la fase de deshielo se realiza a temperatura elevada, lo cual añade un nuevo factor de alteración (Domaslowski 1988, Lukaszewicz 1995), o con pulverización de agua (Pérez 1995).

La preparación previa suele incluir un secado a 65° C (en el caso de muestras tratadas) o 105° C, y la saturación posterior por inmersión en agua antes de comenzar la secuencia de ciclos, recurriéndose en algunos casos de probetas tratadas a la saturación bajo vacío (Mavrov 1983, Fitzner 1988).

La duración del ensayo es función de que se adopte el criterio de lograr alteraciones macroscópicas o de seguir la evolución de ciertas propiedades, controladas después de cada cierto número de ciclos. Para evaluar los resultados se efectúan una serie de medidas, siendo las más frecuentes la pérdida de peso y la observación, a simple vista o con microscopio, de la aparición de fisuras o grietas. También se ha recurrido a medidas del módulo de elasticidad, la frecuencia de resonancia, la velocidad de propagación de ultrasonidos, etc.



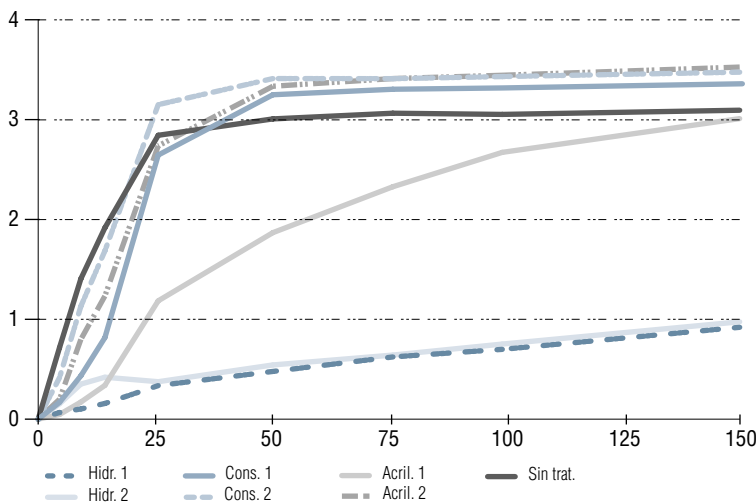
Fig. 1

El ensayo puede efectuarse hasta un número predeterminado de ciclos (como mínimo 20) o prolongarlo hasta que aparezcan alteraciones macroscópicas.

El control de las alteraciones que vayan apareciendo se puede realizar con los siguientes métodos:

- observación visual de las alteraciones macroscópicas
- variación de peso de las muestras
- observación al microscopio electrónico de la microfisuración y de las transformaciones sufridas por la película de tratamiento en el caso de las probetas tratadas
- variación en las propiedades físicas: porosidad, porometría
- variación de las propiedades mecánicas: medida directa de la resistencia mecánica, superficial o global, o medida de la velocidad de ultrasonidos
- variación de las propiedades hídricas para el caso de probetas hidrofugadas.

Figura 2. Absorción de agua por inmersión. 1 antes, 2 después del ensayo de heladicidad



En la figura 1 aparece (al microscopio electrónico de barrido) una muestra tratada de piedra del Puerto de Santa María (Cerro de San Cristóbal) después de un ensayo de heladicidad; se observa la película de tratamiento agrietada (ensayo realizado en el Dpto. Ingeniería Química y Ambiental). En la figura 2 se representa la absorción de agua por inmersión para probetas de arenisca de Constantina (Sevilla) tratadas con diferentes productos, antes y después de un ensayo de heladicidad. Se puede apreciar cómo el producto acrílico pierde parte de su efecto hidrófugo tras la alteración. En este ensayo no se produjeron alteraciones macroscópicas (Villegas 2000).

Ensayo de cristalización de sales

Este ensayo tiene como objetivo simular las tensiones que se producen en el interior de los poros del material cuando cristalizan o se hidratan sales; ambos hechos implican un aumento de volumen considerable, de forma que puede llegarse a la ruptura del material.

El fundamento de este ensayo consiste en inducir sucesivamente la solubilización y cristalización de una sal determinada en el interior de las muestras. Esto se logra sometiendo las muestras a una fase de impregnación de la sal y a otra posterior de secado, repitiéndose este ciclo un determinado número de veces.

Las probetas utilizadas son normalmente cubos de 5 centímetros de arista, que se secan antes de comenzar la prueba.

La sal más frecuentemente utilizada es el sulfato sódico (SO₄Na₂), pero también lo son cloruro sódico (ClNa), sulfato cálcico (SO₄Ca), sulfato magnésico (SO₄Mg), sulfato amónico (SO₄(NH₄)₂), bisulfato amónico (SO₄HNH₄), etc. Todos los sulfatos pueden cristalizar con distinto número de moléculas de agua. En especial el sulfato sódico puede cristalizar hasta con 10 moléculas de agua por cada molécula de sal (SO₄Na₂ · 10 H₂O), con lo que se produce un aumento de volumen del 308% con respecto a la sal anhidra, por lo que está particularmente indicado para simular las tensiones que

En muchas ocasiones, después de un número relativamente elevado de ciclos no se manifiestan alteraciones macroscópicas, debiendo medirse posteriormente diversas características del material para determinar el efecto del ensayo (Mavrov 1983, Villegas 2000).

Ensayo propuesto

El ensayo que se realiza habitualmente en el IAPH está formado por ciclos que constan de las siguientes fases:

0. Fase previa de impregnación con agua a presión y temperatura ambiente durante 24 horas
1. Fase de congelación en cámara climática (o congelador) a -20°C durante 20 horas
2. Fase de descongelación en agua a temperatura ambiente durante 4 horas

Cada cinco ciclos se secan las probetas a 65°C para determinar su peso y evaluar las variaciones que se produzcan.

se crean en el interior de la piedra como consecuencia de la cristalización e hidratación de sales. Mahon (1992) estudia la formación de los distintos estados hidratados de este compuesto en función de la concentración de la solución y la temperatura, y el efecto disruptivo de cada uno de ellos en la piedra. Binda (1985) estudia el efecto de la humedad relativa en los hábitos de cristalización de distintos compuestos.

La concentración de las soluciones no influye en la severidad del ensayo. Se encuentran experiencias con concentraciones que van desde el 7% hasta la saturación, aunque las más frecuentes son el 10% y el 14%. La temperatura de la solución es una variable importante, ya que a temperatura baja se produce la cristalización del sulfato sódico en forma hidratada y el consiguiente aumento de volumen acelera la desintegración de las probetas.

La fase de impregnación con la solución salina puede efectuarse por inmersión, capilaridad o niebla salina.

La **inmersión**, que es la técnica más frecuente, puede desarrollarse bajo vacío, a presión atmosférica o más elevada, y las muestras se sumergen completamente en la solución, permaneciendo así un tiempo en general superior al teóricamente necesario para lograr la saturación (Theoulakis 1988, Azzoni 1992, Villegas 1992, Villegas 1993, Topal 1995, Mangio 1995, Pérez 1995, Murphy 1996, Alessandrini 1996, Calia 1996, Martínez-Ramírez (2) 1996, Villegas 1996, Espinosa 2000).

Cuando las sales penetran en la piedra por **capilaridad** sólo una parte de la probeta está en contacto con la solución; en este caso es normal que se desarrollen simultáneamente la fase de secado y la de impregnación, pudiéndose calentar las muestras para favorecer la evaporación (Mavrov 1983, Alcalde 1990, Binda 1992, Galán 1994, Rivas (2) 1997, Santamaría 1998). Taralon et al. (1975) desarrollan un ensayo en el que añaden la solución por un agujero no pasante practicado en la cara superior de la probeta, mientras las otras caras son irradiadas con infrarrojos para evaporar el agua más rápidamente.

La impregnación mediante **niebla salina** (Sleater 1978, Laurenzi Tabasso 1985, Alonso 1994, Ferreira 1994) supone un grado mayor de aproximación a la realidad; las muestras se introducen en una cámara donde se genera una niebla a partir de una solución de cloruro sódico, normalmente al 5%, en determinadas condiciones específicas.

La duración de la fase de impregnación no afecta a los resultados relativos (Price 1978). Se ha propuesto (Marschner 1978) que esta fase dure más de cinco horas, considerándose de la mayor importancia el valor de la temperatura en los primeros instantes de la inmersión.

La fase de secado se realiza a 65° o 105°C. Con 65°C existe el problema de que aumenta el tiempo necesario para lograr un secado completo y es difícil conseguir que la duración del ciclo sea igual o inferior a un día; por otra parte, cuando se estudian muestras con trata-

mientos orgánicos, la adopción de temperaturas elevadas puede degradarlos. Es posible acelerar el proceso utilizando vacío. Conseguir una eliminación total del agua de la muestra es primordial, ya que afecta a los resultados relativos. La fase de secado incluye enfriamiento en desecador antes de abordar el siguiente ciclo.

En caso de que el ensayo se use para evaluar tratamientos es necesario definir perfectamente la forma de aplicación del mismo, así como decidir si se impregnan todas o algunas caras. El tratamiento utilizado no alcanza generalmente el corazón de la probeta,



Fig. 3

por lo que se crea una interfase entre la piedra tratada y la no tratada que es la zona más susceptible de alteraciones, y que puede ser causa del desprendimiento en placas de la parte superficial.

Price (1981) propone un ensayo específico para muestras tratadas: satura las probetas previamente con una sal soluble y a continuación aplica los tratamientos; posteriormente las somete a atmósferas con humedades relativas por encima y por debajo de la de equilibrio de esta sal. De esta forma, se produce sucesivamente la solubilización y la cristalización.

Arnold (1975) también propone un ensayo para muestras tratadas. Se aplica el tratamiento a la mitad de la probeta, de forma prismática, y la otra mitad se recubre con una lámina de plástico para impermeabilizarla. Se sumerge por su base en la solución de la sal, que asciende por capilaridad, evaporándose el agua a través de la zona tratada.

Ensayo propuesto

La sal utilizada es el sulfato sódico anhidro, en una concentración del 10 % (p/p). En el caso de materiales sometidos a ambiente marino puede sustituirse por cloruro sódico en la misma concentración.

Pueden realizarse dos tipos de ensayo, según cómo se lleve a cabo la impregnación de las probetas con la solución salina.

IDEA

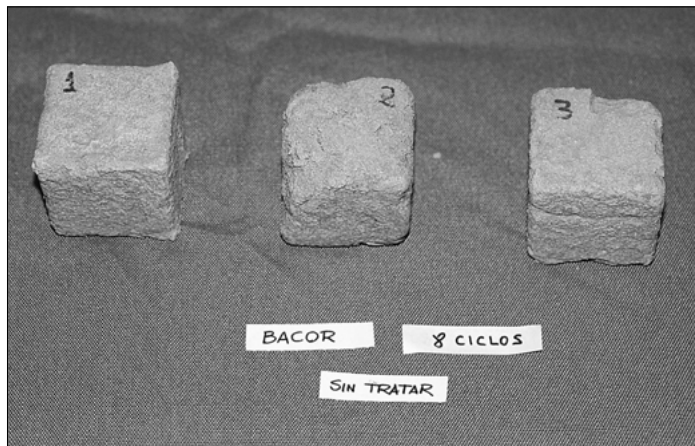
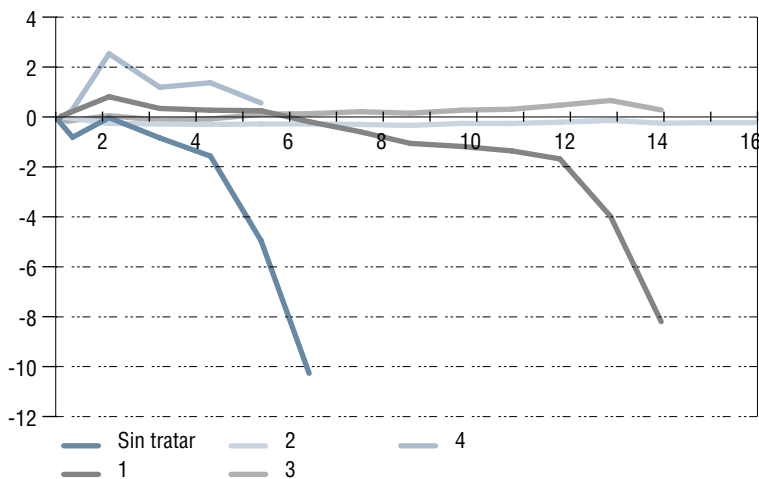


Fig. 4

Figura 5.



a) Impregnación con la solución por capilaridad
 Este caso se aplica a probetas no tratadas o tratadas por una sola cara. Las cuatro caras perpendiculares a la cara tratada se envuelven en polietileno, para impedir la evaporación de la solución por ellas y conseguir que tenga lugar sólo por la cara tratada.

El ensayo consiste en colocar las probetas en contacto con la solución por la cara opuesta a la tratada, sumergiendo las probetas aproximadamente 10 milímetros y manteniendo constante el nivel de la solución. Se realiza a temperatura ambiente. En este ensayo tienen lugar simultáneamente la absorción de solución por la cara inferior y el secado por la cara superior.

A intervalos de tiempo regulares, por ejemplo 10 días, se secan a 65°C y se pesan.

Al finalizar el ensayo se lavan las probetas con agua, que se renueva a menudo, durante 6 días, se secan a 65°C y se pesan.

b) Impregnación con la solución por inmersión

Este caso se realiza con probetas no tratadas o tratadas por todas las caras. El ensayo está formado por ciclos consistentes en dos fases:

1. Fase de impregnación de las probetas por inmersión en la solución durante 24 horas

2. Fase de secado a 65°C durante 22 horas; enfriamiento y pesada hasta completar las 24 horas

Al finalizar el ensayo se lavan las probetas con agua, que se renueva a menudo, durante 6 días, se secan a 65°C y se pesan.

En ambos casos la duración del ensayo puede fijarse de antemano o prolongarlo hasta que se consiga el grado de alteración deseado.

El control de las alteraciones que vayan apareciendo se puede realizar con los siguientes métodos:

- observación visual de las alteraciones macroscópicas
- variación de peso de las muestras
- variación en las propiedades físicas: porosidad, porometría
- variación de las propiedades mecánicas: medida directa de la resistencia mecánica, superficial o global, o medida de la velocidad de ultrasonidos
- variación de las propiedades hídricas para el caso de probetas hidrofugadas.

En la figura 3 aparecen probetas de piedra de Carmona durante la fase de inmersión del séptimo ciclo de un ensayo, observándose la disgregación que se produce al hidratarse el sulfato sódico en el interior de los poros. En la figura 4 se muestran probetas de piedra BÁCOR (utilizada en diversos edificios de Guadix) tras 8 ciclos (ensayos realizados en el Dpto. Análisis, IAPH). En la figura 5 se recogen las curvas de variación de peso de probetas de piedra de Carmona durante el ensayo, pudiéndose apreciar las diferencias entre los distintos tratamientos (Espinosa 2000).

Ensayo termohigrométrico

Los ensayos termohigrométricos estudian los efectos que las variaciones de temperatura y humedad tienen en los materiales pétreos.

Las condiciones de humedad se pueden lograr fundamentalmente de tres formas:

Por exposición a una **atmósfera con humedad relativa elevada** (cerca de la saturación) lo cual se consigue normalmente utilizando una cámara climática (Vita 1979, De Castro 1980, Tiano 1985, Tucci 1985, Alonso 1992, Ferreira 1994, Kumar 1995, Pombo 1997).

Por **inmersión** en agua normalmente a temperatura ambiente (Rossi-Manaresi 1976, Topal 1995, Rossi-Doria 1994, Galán 1994, Lukaszewicz 1995, Alessandrini 1996, Espinosa 2000, Villegas 2000), aunque también a temperatura elevada (Salem 1992).

Con **niebla** (Taralon 1975, Aldi 1995), manteniendo las proximidades de la muestra y ésta misma a una temperatura inferior a la del resto del ambiente, para provocar condensaciones (Sleater 1978).

En ocasiones se efectúan estos ensayos en condiciones constantes (Vita 1979, Taralon 1975, De Castro 1980) con temperatura y humedad relativa elevadas para comprobar la acción de climas tropicales. Sin embargo, lo más frecuente es establecer ciclos que tengan la duración suficiente para que la muestra llegue al equilibrio (Valentini 1988). Estos ensayos, muy poco severos y por tanto de gran duración, son aplicables sólo a la evaluación de tratamientos, ya que la gran mayoría de los litotipos prácticamente no se alteran en estas condiciones. Un ensayo propuesto por Price (1981) para la evaluación de tratamientos consiste en tratar las probetas sólo por una cara y efectuar ciclos de inmersión en agua fría y secado en estufa; de esta forma se puede determinar el riesgo de rotura por diferente comportamiento térmico de la piedra y el tratamiento.

En algunos casos se realiza simultáneamente la fase de humidificación, por absorción capilar, y el secado libre por la superficie opuesta (Alcalde 1990, Lukaszewicz 1995).

Ensayo propuesto

Pueden realizarse dos tipos de ensayo.

a) Humedad-sequedad

- El ensayo está formado por ciclos consistentes en dos fases:
1. Fase de humidificación por inmersión en agua a temperatura ambiente durante 24 horas
 2. Fase de secado a 80°C durante 22 horas; enfriamiento y pesada hasta completar 24 horas

b) Termohigrométrico

- Esta variante se realiza en una cámara climática, en la que se llevan a cabo ciclos formados por las siguientes fases:
1. Fase de humidificación: temperatura 40°C y HR próxima a saturación durante 24 horas
 2. Fase de secado: temperatura 20°C y HR próxima al 20% durante 24 horas

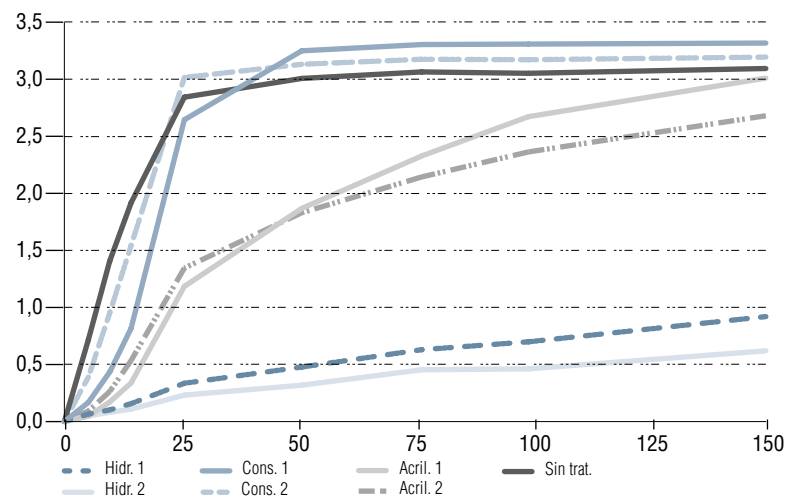
En ambos casos la duración del ensayo puede fijarse de antemano o prolongarlo hasta que se consiga el grado de alteración deseado.

El control de las alteraciones que vayan apareciendo se puede realizar con los siguientes métodos:

- observación visual de las alteraciones macroscópicas
- variación de peso de las muestras
- observación al microscopio electrónico de la microfisuración y de las transformaciones sufridas por la película de tratamiento en el caso de las probetas tratadas
- variación en las propiedades físicas: porosidad, porometría
- variación de las propiedades mecánicas: medida directa de la resistencia mecánica, superficial o global, o medida de la velocidad de ultrasonidos
- variación de las propiedades hídricas para el caso de probetas hidrofugadas.

En la figura 6 se recogen las curvas de absorción de agua por inmersión para probetas de arenisca de Constantina (Sevilla) tratadas con diferentes productos, antes y después de un ensayo termohigrométrico. Se puede apreciar cómo ningún producto cambia su comportamiento, lo cual es frecuente dada la suavidad de este ensayo. Aquí no se produjeron alteraciones macroscópicas (Villegas 2000).

Figura 6. Absorción de agua por inmersión. 1 antes, 2 después del ensayo termohigrométrico



Ensayos de radiación UV

Los ensayos de radiación también están orientados a determinar el efecto de la radiación UV sobre los materiales, especialmente los tratamientos de tipo orgánico. La radiación utilizada es exclusivamente la ultravioleta, con energía suficiente para alterar sólo determinados enlaces químicos presentes en los compuestos orgánicos; los compuestos inorgánicos componentes de las rocas no se ven afectados por esta radiación.

En numerosos casos el ensayo consiste sólo en someter las muestras a radiación UV durante períodos prolongados de tiempo, oscilando desde pocos días hasta un mes (Alessandrini 1988, Salem 1992, Azzoni 1992, Valle 1985, Aldi 1995, Oliveira 1996, Alessandrini 1996). En algunas ocasiones se combina el efecto de la radiación con los ciclos termohigrométricos (Tucci 1985, De Witte 1988, Kumar 1995).

Furlan y Girardet (1975) realizan un ensayo combinado en el que simulan el interior y el exterior de un edificio. Tratan las probetas por una cara, que consideran el "exterior"; en la zona exterior la temperatura se hace variar entre -35°C y 60°C, se pulveriza agua y se somete a radiación UV, mientras la zona "interior" se mantiene a 10 ÷ 30°C y humedad relativa 30 ÷ 95%. En estas condiciones efectúan dos tipos de ensayo: desplazando la isoterma 0°C o manteniéndola fija.

Ensayo propuesto

El ensayo consiste en someter a las probetas a radiación UV, de forma continua durante el período de tiempo prefijado o hasta que se observe la aparición de alteraciones. Dada la suavidad de este ensayo, normalmente las alteraciones aparecen a nivel microscópico en los tratamientos aplicados, y pueden detectarse por la modificación de las propiedades debidas a éstos, por ejemplo, el efecto hidrófugo.

El control de las alteraciones que vayan apareciendo se puede realizar con los siguientes métodos:

- observación al microscopio electrónico de la microfisuración y de las transformaciones sufridas por la película de tratamiento en el caso de las probetas tratadas
- variación en las propiedades físicas: porosidad, porometría
- variación de las propiedades mecánicas: medida directa de la resistencia mecánica, superficial o global, o medida de la velocidad de ultrasonidos
- variación de las propiedades hídricas para el caso de probetas hidrofugadas.

Ataque químico

Es bien conocida la importancia de la contaminación atmosférica en la alteración de los materiales pétreos, con efectos que vienen a sumarse a los de los agentes meteorológicos, multiplicando enormemente la velocidad de deterioro. Los contaminantes más peligrosos desde este punto de vista son gases ácidos capaces de reaccionar con los componentes de la piedra.

Inicialmente la investigación se centró casi exclusivamente en el anhídrido sulfuroso que, bien en la atmósfera, bien sobre la piedra, puede transformarse en ácidos sulfuroso o sulfúrico, que reaccionan con el carbonato cálcico. Sin embargo, más recientemente se han llevado a cabo algunas experiencias en las que se estudia el efecto de otros contaminantes (como los óxidos y ácidos del nitrógeno y otros).

Ataque químico con soluciones

Una primera aproximación para reproducir en el laboratorio los mecanismos implicados en estas reacciones consiste en simular el ataque químico con **soluciones**. Estas soluciones contienen en la mayoría de los casos ácido sulfúrico en distintas concentraciones, aparte del empleo (Marabelli 1975) del bisulfato amónico para simular ataque químico y cristalización de sales simultáneamente, o de otros ácidos para reproducir condiciones muy específicas de contaminación: clorhídrico (Salem 1992), nítrico (Cabalová 1988). El contacto entre la solución ácida y las muestras puede conseguirse por inmersión (Villegas 1984, De Witte 1992) o capilaridad (Lukaszewicz 1995). En estos casos se produce un ataque muy activo, formándose una capa superficial de sulfato cálcico cuyo espesor va aumentando a medida que se prolonga el ensayo. Sin considerar el grado de severidad del ataque, está claro que los mecanismos de reacción en fase líquida serán diferentes a los que tienen lugar en fase gaseosa.

Una mayor aproximación a los mecanismos reales se consigue con la utilización de **niebla o lluvia ácidas**, normalmente de ácido sulfúrico (Tucci 1985, Haneef 1988, Mancini 1994, Oliveira 1996, Martínez-Ramírez (3) 1996, Alessandrini 1996), en otras ocasiones acompañado de otros compuestos: cloruro sódico (Aldi 1995), ácido nítrico (Murphy 1996).

Ataque químico con atmósferas contaminadas

Evidentemente, los ensayos en atmósfera contaminada están más próximos a la realidad que el ataque con soluciones. La mayoría de los ensayos de los que se tienen referencias usan atmósferas contaminadas con anhídrido sulfuroso (Villegas 1993, Rivas (1) 1997), aunque en pocos casos se introducen otros contaminantes: ácido fluorhídrico (Cortés (1,2) 1979), óxidos de nitrógeno o hidrocarburos (Vale 1982), amoníaco (Villegas 1985), ácido nítrico (Sikiotis 1994) y atmósfera oxidante (Martínez-Ramírez (1) 1996, con óxidos de nitrógeno, ozono y anhídrido sulfuroso)

Figura 7. Esquema de cámara de simulación de atmósferas contaminadas (Adaptación de Vale, 1958)

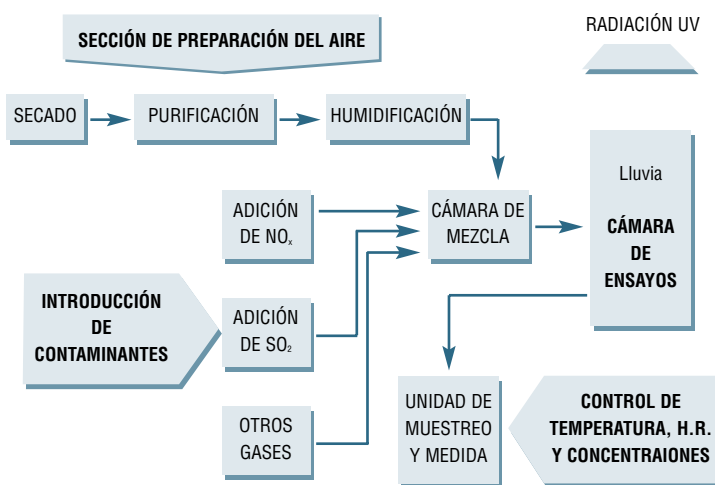
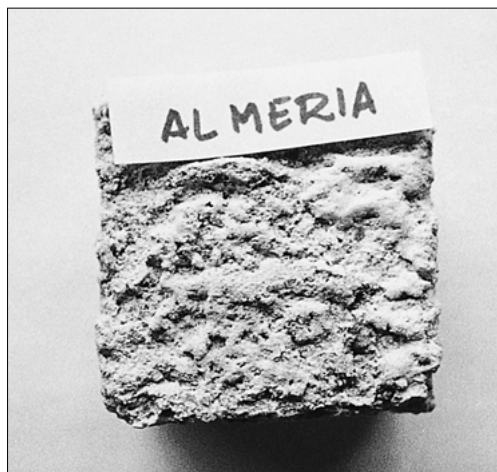


Fig. 8



Las concentraciones de anhídrido sulfuroso utilizadas oscilan entre pocas partes por millón hasta 10.000, en función del grado de aceleración deseado.

La humedad de las muestras es un factor decisivo en los mecanismos y velocidades de alteración con anhídrido sulfuroso. La mayoría de los ensayos se desarrollan a humedades relativas altas y simulando lluvia con pulverización de agua.

En los últimos años se han desarrollado numerosas instalaciones que permiten la generación de atmósferas contaminadas, controlando además todas las variables ambientales - temperatura, humedad relativa, concentración de los gases contaminantes - y permitiendo también el empleo de radiación UV y la simulación de lluvia o niebla (con agua o soluciones de distinto tipo). En este tipo de cámaras es posible simular la acción de todos los factores de alteración, pudiendo desarrollarse todos los tipos de ensayos anteriormente mencionados, tanto de forma separada como combinados (Webwe 1985, Azzoni 1992, Kozlowski 1992, Lewry 1992, Grossi 1994, Cimitán 1994, Henriksen 1994, Elfving 1994, Esbert 1995, Girardet 1995, Riecken 1995, Martínez-Ramírez (1) 1996). Los ensayos que se desarrollan en estas instalaciones son los que mejor pueden reproducir las condiciones reales de exposición.

Ensayo propuesto

La instalación necesaria para llevar a cabo el ensayo de ataque por atmósfera contaminada responde básicamente al esquema que se muestra en la figura 7 (adaptado de Vale 1985).

Una primera sección sería la de preparación del aire, que se seca, se limpia de impurezas y se humidifica para conseguir el grado de humedad requerido. El caudal debe controlarse para obtener las concentraciones de contaminantes en el interior de la cámara y la renovación deseada.

En la sección de introducción de contaminantes se adicionan los gases que se utilicen, regulándose los caudales para conseguir las concentraciones fijadas en el interior de la cámara de ensayos. Tanto éstos como el caudal de aire pueden regularse automáticamente en función de las concentraciones existentes en el interior de la cámara y de los valores fijados.

El aire y los contaminantes se introducen en la cámara de mezcla, de donde la corriente final pasa a la cámara de ensayos.

En la cámara de ensayos se dispone de un sistema de pulverización que permite la simulación de lluvia o niebla, con agua o con soluciones de distintas sales. Igualmente existe una lámpara UV para someter a radiación las probetas.

Por último, una unidad de muestreo y medida hace posible conocer las concentraciones de los diversos

contaminantes en el interior; así como la temperatura y la humedad relativa. Utilizando analizadores en continuo y un sistema de control automático programable es posible mantener las condiciones de consigna prefijadas en el interior de la cámara, además de realizar ciclos con variaciones en la temperatura (incluso por debajo de 0°C), la humedad relativa, radiación UV, lluvia, etc.

El control de las alteraciones que vayan apareciendo se puede realizar con los siguientes métodos:

- observación visual de las alteraciones macroscópicas
- variación de peso de las muestras
- observación al microscopio electrónico de los compuestos formados en las reacciones químicas y de las transformaciones sufridas por la película de tratamiento en el caso de las probetas tratadas
- análisis químico de la cantidad de sulfato (u otros compuestos, según el contaminante utilizado) que se forma en la superficie
- variación en las propiedades físicas: porosidad, porometría

Fig. 9



Figura 10. Tipos de piedra

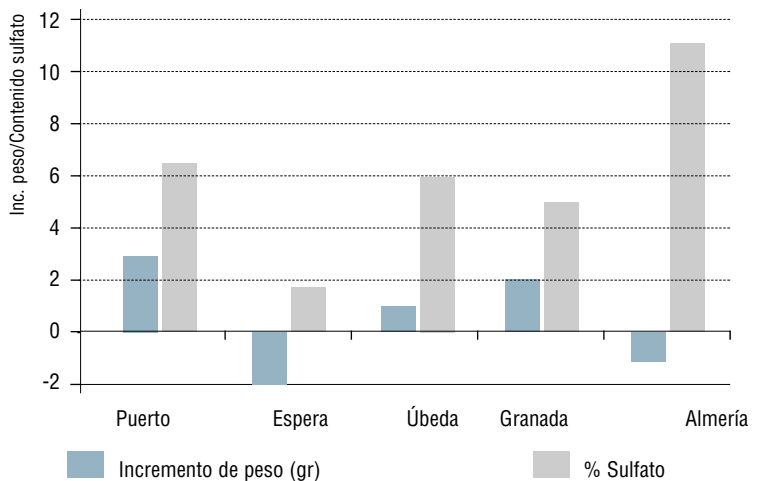
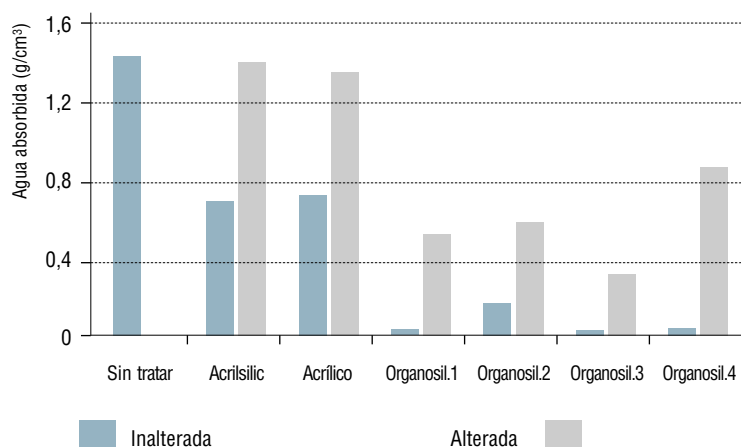


Figura 11. Tratamientos



- variación de las propiedades mecánicas: medida directa de la resistencia mecánica, superficial o global, o medida de la velocidad de ultrasonidos
- variación de las propiedades hídricas para el caso de probetas hidrofugadas.

En la figura 8 se muestra el aspecto de una probeta de Almería (dolomía) tras un ensayo de un mes de duración sometida a una atmósfera con 1000 ppm de anhídrido sulfuroso. En la figura 9 se observan al microscopio electrónico de barrido los cristales de yeso formados en el ataque. En la figura 10 se representan la cantidad de sulfato formado en la superficie para distintos tipos de piedra. Por último, en la figura 11 se compara la cantidad de agua absorbida por capilaridad para probetas de piedra de Almería tratadas con distintos productos hidrófugos antes y después del ensayo. (Datos tomados de Villegas, 1989).

Bibliografía

ALCALDE, M., MARTÍN, A. (1990): Morfología macroscópica de alteración acelerada de algunos materiales pétreos de monumentos de Andalucía/España. *Materiales de Construcción*, V.40, n° 218, 1990, 5-27.

ALDI, A. et al. (1995): Evaluation of the effectiveness of protective treatments for slate from the Val di Lavagna (Italy). *Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Roma 19/21 Junio 1995, 285-300.

ALESSANDRINI, G. et al. (1988): Palazzo dei Giureconsulti (Milan - Italy). Identification of stone materials, causes of decay and conservation methods. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Torún 1988, 330-40.

ALESSANDRINI, G., PERUZZI, R., ALDI, A., FANTASMA, F. (1996): Noto calcarenite (SR): the protective treatments and the evaluation of their effectiveness. *Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Berlin 30.9-4.10.1996, 1059-74.

ALONSO, F.J., ORDAZ, J., PÉREZ, A., ESBERT, R.M. (1992): Laboratory study of a treated dolostone subjected to thermal cycles. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lisboa 1992, 745-51.

ALONSO, F.J., ESBERT, R.M., ALONSO, J., ORDAZ, J. (1994): Saline spray action on a treated dolomitic stone. *Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo*. Venezia 1994, 867-70.

ARNOLD, L., PRICE, C.A. (1975): The laboratory assessment of stone preservatives. *The conservation of stone I*. *Proc. Int. Symp.* Bologna, 1975, 695-704.

ATZENI, C., CABIDDU, M.G., MASSIDDA, L., SANNA, U. (1995): Evaluation of degradation and conservation of marlstones by means of water capillary absorption and frost tests. *Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Roma 19/21 Junio 1995, 421-30.

AZZONI, A., BAILO, F., RONDONA, E., ZANINETTI, A. (1992): Mechanical, chemical and petrographical evaluation of stone degradation induced by different laboratory techniques. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lisboa 1992, 827-36.

BARONIO, G., SQUARCINA, T., ROCCA, P., BINDA L. (1996): Full scale models as an outdoor laboratory to study the durability of surface treatments. *Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Berlin 30.9-4.10.1996, 1333-44.

BELOYANNIS, N., THEOULAKIS, P., HARALAMBIDES, L. (1988): Stone deterioration at the Temple of Apollo Epicourios at Bassai

(Peloponnese): Hydrophobation tests. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Torún 1988, 75-85.

BINDA, L., BARONIO, G., CHAROLA, A.E. (1985): Deterioration of porous materials due to salt crystallization under different thermohygro-metric conditions. *I. Brick. Proc. 5th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lausanne 1985, 279-88.

BINDA, L., BARONIO, G., SQUARCINA, T. (1992): Evaluation of the durability of bricks and stones and of preservation treatments. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lisboa 1992, 753-61.

BUTLIN, R.N., YATER, T.J.S., MARTIN, W. (1995): Comparison of traditional and modern treatments for conserving stone. *Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Roma 19/21 Junio 1995, 111-20.

CABALOVÁ, D. (1988): Sandstones of the Magura Flysch as construction and decorative material. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Torún 1988, 466-74.

CALIA, A., MECCHI, A.M., QUARTA, G., ROSSI-DORIA, P. (1996): Water-repellent treatments for the conservation of the calcareous tuff "Carparo". *Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Berlin 30.9-4.10.1996, 1075-84.

CIMITÁN, L., ROSSI, P.P., TORRACA, G. (1994): Accelerated sulphation of calcareous materials in a climatic chamber: Effect of protective coatings and inhibitors. *Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo*. Venezia 1994, 233-41.

COOPER, T.P., O'BRIEN, P.F., JEFFREY, D.W. (1992): Rates of deterioration of Portland limestone in an urban environment. *Studies in Conservation* 37 (1992), 228-38.

CORTÉS, V., MARTÍN, A. (1979): Effects of atmospheric pollution by fluorides on stone alteration. I. Siliceous materials. *Proc. 3rd Int. Cong. Deterioration and preservation of stones*. Venezia 24-27 Oct. 1979, Fond. Giorgio Cini, 1-12.

CORTÉS, V., MARTÍN, A. (1979): Effects of atmospheric pollution by fluorides on stone alteration. II. The enhancing of deterioration natural-agents action. *Proc. 3rd Int. Cong. Deterioration and preservation of stones*. Venezia 24-27 Oct. 1979, Fond. Giorgio Cini, 13-24.

DE CASTRO, E. (1980): Recherche sur l'efficacité d'un nouveau produit de consolidation et de protection appliqué sur les briques. *Doc. RILEM VTP* 58 80/5.

DE WITTE, E., TERFVE, A., KOESTLER, R.J., CHAROLA, A.E. (1988): Conservation of the Goreme Rock: preliminary inves-

- tigations. Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Torún 1988, 346-55.
- DE WITTE, E., BOS, K. (1992): Conservation of ferruginous sandstone used in Northern Belgium. Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Lisboa 1992, 1113-25.
- DOMASLOWSKI, W., KESY-LEWANDOWSKA, M. (1988): Investigation on applicability of silicone caoutchouc to hydrophobing sandstones. Part II. Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Torún 1988, 585-602.
- ELFVING, P., JOHANSSON, L.G., LINDQUIST, O. (1994): A study of the sulphation of silane-treated sandstone and limestone in a sulphur dioxide atmosphere. *Studies in Conservation* 39 (1994), 199-209.
- ESBERT, R.M., ALONSO, J., ALONSO, F.J., ORDAZ, J. (1995): Suggested properties for evaluating the behaviour of a water-proofed limestone under aggressive environmental conditions. Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments. Roma 19/21 Junio 1995, 331-9.
- ESPINOSA, J., ONTIVEROS, E., VILLEGAS, R., ALCALDE, M. (2000): Evaluation of treatments for the stone of the Cordoba Door, Carmona (Seville, Spain). Proc. 5th Int. Symp. The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Sevilla 2000.
- FERREIRA, A.P., DELGADO, J., COSTA, D.R. (1994): Behaviour of water repellents in granites under accelerated ageing tests. Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Venecia 1994, 883-90.
- FITZNER, B. (1988): Porosity properties of naturally and artificially weathered sandstones. Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Torún 1988, 236-45.
- FURLAN, V., GIRARDET, F. (1975): Méthode d'essai de vieillissement accéléré pour l'étude des traitements des pierres. The conservation of stone I. Proc. Int. Symp. Bologna, 1975, 713-729.
- GALÁN, E., CARRETERO, M.I. (1994): Estimation of the efficacy of conservation treatments applied to a permotriassic sandstone. Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Venecia 1994, 947-54.
- GIRARDET, F. (1995): Importance de la simulation dans les études d'impact de la pollution atmosphérique sur la pierre. Expériences au LCP. Preservation and restoration of cultural heritage. Proc. of the 1995 LCP Congress. Montreux 1995, 411-20.
- GIRARDET, F., FURLAN, V. (1995): Mesure de l'effet protecteur de produits de traitement face au SO₂ atmosphérique et des changements de couleur sur des échantillons de pierre exposés en site réel. Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments. Roma 19/21 Junio 1995, 341-8.
- GROSSI, C.M., LEWRY, A.J., BUTLIN, R.N., ESBERT, R.M. (1994): Laboratory studies on the interaction between SO₂ polluted atmospheres and dolomitic building stone. Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Venecia 1994, 227-32.
- HANEFF, S.J. et al (1992): Simulation of the degradation of coupled stones by artificial acid rain. *Studies in Conservation* 37 (1992), 105-12.
- HENRIKSEN, J.F. (1994): Dry deposition on stone surfaces: preliminary norwegian results from an EEC-STEP project. Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Venecia 1994, 189-202.
- KOZLOWSKI, R., TOKARSKA, M., PERSSON, M. (1992): "Gypstop" a novel protective treatment. Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Lisboa 1992, 1187-96.
- KUMAR, R., GINELL, W.S. (1995): Evaluation of consolidants for stabilization of weak maya limestone. Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments. Roma 19/21 Junio 1995, 163-78.
- LAURENZI TABASSO, M., SANTAMARIA, U. (1985): Consolidant and protective effects of different products on Lecce limestone. Proc. 5th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Lausanne 1985, 697-707.
- LEWRY, A.J., BIGLAND, D.J., BUTLIN, R.N. (1992): A chamber study of the effects of sulphur dioxide on calcareous stone. Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Lisboa 1992, 641-50.
- LUKASZEWICZ, J.W., KWIATKOWSKI, D., KLINGSPOR, M. (1995): Consolidation of Gotland Stone in monuments. Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments. Roma 19/21 Junio 1995, 179-87.
- MAHON D.J., SANDBERG, P., FOLLIARD, K., MEHTA, P.K. (1992): Deterioration mechanisms of sodium sulfate. Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Lisboa 1992, 705-14.
- MAMILLAN, M.; BOUINEAU, A. (1981): Essais de gel. Doc. RILEM 58 VTP, 81/17.
- MANCINI, R., MARINI, P., FRISA MORANDINI, A. (1994): Evoluzione e suscettibilità delle pietre ornamentali all'alterazione. Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Venecia 1994, 779-83.
- MANGIO, R., SIMPSON, M., TOKARZ, M. (1995): The influence of sodium sulphate crystallization on fresh and artificially weathered Salem limestone and Shelburne marble treated with silica sols. Preservation and restoration of cultural heritage. Proc. of the 1995 LCP Congress. Montreux 1995, 249-60.
- MARABELLI, M., ROSSI-DORIA, P., TABASSO, M. (1975): Systeme de Vieillessement artificiel des pierres a l'aide de solutions de bisulfate d'ammonium. The Conservation of stone I. Proc. Int. Symp. Bologna, 1975, 763-776.
- MARSCHNER, H. (1978): Application of salt crystallization test to impregnated stones. Deterioration and protection of stone monuments. Proc. Int. Symp. Paris 1978, 3.4.
- MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. et al. (1996): Behaviour of lime mortar in atmospheric simulation chambers. Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Berlin 30.9-4.10.1996, 1557-63.
- MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. et al. (1996): Durability of a new lime mortar with biocide properties. Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Berlin 30.9-4.10.1996, 1565-71.
- MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. et al. (1996): Effect of "acid rain" on the degradation of lime mortar. Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Berlin 30.9-4.10.1996, 1573-76.
- MAVROV, G. (1983): Aging of silicone resins. *Studies in Conservation*, 28 (1983), 171-8.
- MURPHY, W., INKPEN, R.J. (1996): Alteration of geotechnical properties of Portland limestone and Monk's Park limestone under simulated weathering. Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Berlin 30.9-4.10.1996, 739-50.
- OLIVEIRA, M.M., FASCIO, M., SANTIAGO, C.C., AMARAL, A.M. (1996): Behavior of lithic surfaces treated with carnauba wax. Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone. Berlin 30.9-4.10.1996, 1171-7.
- PÉREZ, J.L., BELLO, M.A., VILLEGAS, R., VALE, J.F., ALCALDE, M. (1995): Comparison between several spanish treated stones submitted to salt crystallization and freeze/thaw accelerated weathering tests. Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments. Roma 19/21 Junio 1995, 443-9.
- POMBO, S., NICHOLSON, K., URQUHART, C.M. (1997): Effects of artificial weathering on the porosity and physical properties of two scottish sandstones. Proc. 4th Int. Symp. The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Rhodes, 1997, 295-308.
- PRICE, C.A. (1978): The use of sodium sulphate crystallization test for determining the weathering resistance of untreated stone. Deterioration and protection of stone monuments. Proc. Int. Symp. Paris 1978, 3.6.
- PRICE, C.A. (1981): The evaluation of stones preservatives. Prep. Conf. Conservation of historic stone buildings. 2-4 Feb. 1981. Washington.
- RIECKEN, B., SCHWAMBORN, B. (1995): Laboratory simulation of aggressive climatic conditions- theoretical background and ex-

- perimental results. *Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Roma 19/21 Junio 1995, 451-9.
- RIVAS, T., PRIETO, B., SILVA, B. (1997): Gypsum formation in granitic rocks by dry deposition of SO₂. *Proc. 4th Int. Symp. The conservation of monuments in the Mediterranean Basin*. Rhodes, 1997.
- RIVAS, T., PRIETO, B., SILVA, B. (1997): The effects of crystallization of Na₂SO₄ and NaCl on the weathering of various granites. *Proc. 4th Int. Symp. The conservation of monuments in the Mediterranean Basin*. Rhodes, 1997.
- ROSSI-DORIA, M., SCIOTTI, M. (1994): Durability of the pyroclastic rock used for the medieval masonry in Viterbo (Central Italy). *Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo*. Venecia 1994, 647-51.
- ROSSI-MANARESI, R. (1976): Causes of decay and onervation of the tuff of Castel dell'Ovo in Naples. *Proc. 2nd Int. Symp. Deterioration Building stones*. Athens, 1976, 233-48.
- ROSSI-MANARESI, R., RATTAZZI, A., TONIOLO, L. (1995): Long term effectiveness of treatments of sandstones. *Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Roma 19/21 Junio 1995, 225-44.
- SALEM, S.A., HELMI, F.M., KAMAL, M.M., EL-BANNA, A.E. (1992): Artificial weathering of treated limestone: Sphinx, Giza, Egypt. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lisboa 1992, 781-9.
- SANTAMARÍA, U., PERUZZI, R., TONIOLO, L., MECCHI, A.M. (1998): Evaluation of consolidants for the stabilization of the biocalcarene of Noto (Siracusa, Italy). In *Proc. IV Cong. Int. de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación*. La Habana 1998, 387-9.
- SIKIOTIS, D., KIRKITSOS, P. (1994): The adverse effects of gaseous nitric acid on stone monuments. *Proc. 3rd Int. Symp. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo*. Venecia 1994, 203-11.
- SKOULIKIDIS, T. (1995): The application and the limits of the intensification of the conditions by artificial weathering of stones. *Int. Coll. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Roma 19/21 Junio 1995, 461-73.
- SLEATER, G. (1978): A laboratory test program for stone preservatives. *Deterioration and protection of stone monuments*. *Proc. Int. Symp. Paris 1978*. 6.13.
- TARALON, J., JATON, C., ORIAL, G. (1975): Etat des recherches effectuées en France sur les hydrofuges. The conservation of stone I. *Proc. Int. Symp. Bologna, 1975*, 455-476.
- THEOULAKIS, P., MOROPOULOU, T. (1988): Mechanism of deterioration of the sandstone of the medieval city and the Castle of Rhodes. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Torún 1988, 86-96.
- TIANO, P. et al. (1985): Perfluoropolyethers for the protection of marbles and sandstones: influence of artificial ageing. *Proc. 5th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lausanne 1985, 881-9.
- TOPAL, T., DOYURAN, V. (1995): Ultrasonic testing of artificially weathered Cappadocian tuff. *Preservation and restoration of cultural heritage*. *Proc. of the 1995 LCP Congress*. Montreux 1995, 205-11.
- TUCCI, A., KOESTLER, R.J., CHAROLA, A.E., ROSSI-MANARESI, R. (1985): The influence of acid rain and UV radiation on the ageing of acrylic and silicone resins. *Proc. 5th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lausanne 1985, 891-8.
- VALE, J.F. (1982): Un sistema universal para experiencias de simulación ambiental, aplicación al estudio de la alteración de materiales pétreos en atmósferas contaminadas. Tesis Doctoral. E. S. Ingenieros Industriales. Univ. Sevilla. 1982.
- VALE, J., MARTÍN, A. (1985): Ensayos de materiales en atmósferas controladas. *Publicaciones de la Universidad de Sevilla*, 1985.
- VALENTINI, M., SALA, G. (1997): Effects of thermal cycles on stone decay. *Proc. 4th Int. Symp. The conservation of monuments in the Mediterranean Basin*. Rhodes, 1997.
- VALLE, A., DRIUSSI, G., BISCONTIN, G. (1985): Changes in vapour water transmission of stone materials impregnated with silicon and acrylic resins. *Proc. 5th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lausanne 1985, 899-908.
- VALLET, J.M., VERGÉS-BELMIN, V. (1995): Bilan de 25 années de mesures d'absorption d'eau sous basse pression (a la boîte) sur des murs traités par des produits hydrofuges. *Proc. of the 1995 LCP Congress*. Montreux 1995, 213-21.
- VALLET, J.M., VERGÉS-BELMIN, V. (1996): Efficacité résiduelle après 24 ans de vieillissement naturel de produits de protection à base de "résines silicones" appliqués sur pierres calcaires. *Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Berlin 30.9-4.10.1996, 1297-1308.
- VAN GEMERT, D., VAN BALEN, K. (1988): Interaction between mortar and brick at frost degradation of masonry. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Torún 1988, 66-73.
- VILLEGAS, R. (1984): Ensayo de ataque con soluciones de ácido sulfúrico de probetas tratadas. Informe interno. Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Sevilla, 1984.
- VILLEGAS, R. (1985): Efecto de la contaminación atmosférica sobre materiales pétreos. La alteración de la piedra de la Catedral de Sevilla. Estudio de tratamientos de conservación. Proyecto Fin de Carrera. E. S. Ingenieros Industriales. Univ. Sevilla. 1985.
- VILLEGAS, R. (1989): Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en Catedrales Andaluzas. Tesis Doctoral. E. S. Ingenieros Industriales. Univ. Sevilla. 1989.
- VILLEGAS, R., VALE, J.F. (1992): Evaluation of the behaviour of water repellent treatments for stone. *Proc. 6th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lisboa 1992, 1253-62.
- VILLEGAS, R., VALE, J.F. (1993): Evaluación de tratamientos de hidrofugación aplicados a piedras de Catedrales andaluzas. II. Ensayo de cristalización de sales. *Materiales de Construcción*, Vol. 43, nº 230, 1993, 5-13.
- VILLEGAS, R., VALE, J.F. (1993): Evaluación de tratamientos de hidrofugación aplicados a piedras de Catedrales andaluzas. II. Ensayo de alteración acelerada en atmósfera contaminada. *Materiales de Construcción*, Vol. 43, nº 232, 1993, 25-37.
- VILLEGAS, R., MARTÍN, L., VALE, J.F., BELLO, M.A., ALCALDE, M. (1996): Characterization and conservation of the stone used in the Cathedral of Almería (Spain). *Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Berlin 30.9-4.10.1996, 89-100.
- VILLEGAS, R., ESPINOSA, J. (2000): Study of weathering factors and evaluation of treatments for the stones of "Santa María de la Encarnación" Church, Constantina (Seville, Spain). *Proc. 9th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Venecia, 2000.
- VITA, C.G. (1979): Research on the possibility of improving the mechanical strength of the tufa stone and of decreasing its water absorptive capacity for conservation purpose. *Proc. 3rd Int. Cong. Deterioration and preservation of stones*. Venezia 24-27 Oct. 1979, Fond. Giorgio Cini, 395-410.
- VON PLEHWE-LEISEN, E., WENDLER, E. (1996): Climatic influences on longterm efficiency of conservation agents for stone - a German-Brazilian outdoor exposure program. *Proc. 8th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Berlin 30.9-4.10.1996, 1325-32.
- WEBWE, J. (1985): Natural and artificial weathering of Austrian building stones due to air pollution. *Proc. 5th Int. Cong. on Deterioration and conservation of stone*. Lausanne 1985, 527-35.