

Ensayos de materiales en atmósferas simuladas

I. Criterios para el diseño de sistemas de simulación

J. VALE y A. MARTIN - Departamento de Química de la E. S. de Ingenieros Industriales de Sevilla

RESUMEN

Comienza con este informe una serie de tres, en los que se aborda la construcción de un sistema universal de simulación ambiental para ensayos acelerados de materiales. En esta primera publicación se establecen, en base a la bibliografía especializada, los criterios que deben guiar el diseño de un sistema de este tipo, así como las propias experiencias de alteración.

Tras la revisión de los tipos de ensayos existentes en la actualidad, con indicación de las principales ventajas e inconvenientes de cada uno, se describen las fases que deben conducir al planteamiento de un programa de experiencias de alteración, cuyo fin puede ser la investigación de los mecanismos del proceso o la evaluación de las medidas de protección más adecuadas para mejorar la resistencia de los diversos materiales a las atmósferas contaminadas. Finalmente, se hacen una serie de consideraciones sobre las instalaciones y técnicas disponibles para la simulación de atmósferas.

SUMMARY

This report begins with a series of three, comprising the construction of a universal system of ambiental simulation for accelerated tests of materials. If this first publication there are established, on the basis of the specialized bibliography, the criteria which should guide the designing of a system of this type, and likewise the experiences of alteration.

After the revision of the types of tests at present existing, with an indication of the main advantages and inconveniences of each, there are described the phases which should lead to the implanting of a program of experiences of alteration, whose object may be the investigation of the mechanisms of the process or the evaluation of the measures of protection considered most adequate to improve the resistance of the different materials to polluted atmospheres. Finally, there are a series of considerations on the installations and techniques available for the simulation of atmospheres.

1. INTRODUCCION

Todo material tiene una cierta vida cuya duración viene determinada, en gran medida, por las condiciones del medio ambiente. Dos fenómenos están obligando a dedicar cada vez mayor atención al comportamiento de los materiales frente a los agentes agresivos y a intentar predecir su comportamiento: la creciente contaminación de la atmósfera y la constante aparición de nuevos materiales, como respuesta a las demandas de la tecnología y fruto, a su vez, del desarrollo técnico-científico.

El estudio de las alteraciones producidas en la atmósfera debe partir de un conocimiento, tan completo como sea posible, de las variables implicadas, relativas a las muestras que sufren los efectos y al medio ambiente que actúa sobre ellas; consecuencia de la interacción muestra-medio ambiente son una serie de alteraciones en aquélla cuyo análisis deberá conducir en último término, al establecimiento de los procesos que tienen lugar, con vistas a lograr el auténtico objetivo, que es disponer de los criterios necesarios para adoptar medidas de protección capaces de paliar, en lo posible, el deterioro de los materiales. La investigación, pues, debe desarrollarse en cinco fases:

1. Estudio de la muestra.
2. Estudio del ambiente.

3. Análisis de las alteraciones.
4. Establecimiento de los mecanismos de alteración.
5. Adopción de medidas de protección.

En el medio ambiente se produce un cambio tanto cualitativo como cuantitativo: se incrementan las concentraciones de determinados agentes agresivos y se introducen continuamente nuevas sustancias potencialmente peligrosas. El análisis de la contaminación plantea ya un árduo problema, dada la gran cantidad de compuestos presentes y su nivel de concentraciones; la caracterización completa, sin embargo, es necesaria, ya que pequeñísimas concentraciones de ciertas sustancias pueden jugar un papel importante en las alteraciones, por ejemplo, actuando como catalizadores.

A las dificultades ya señaladas hay que unir el hecho de que la atmósfera es un sistema dinámico en el que las condiciones se modifican continuamente, tanto por la meteorología como por las reacciones que tienen lugar en su seno. Dado que en las alteraciones van a influir, además de los factores señalados, la intensidad, frecuencia y secuencia de los mismos, queda claro que el estudio del medio requiere grandes esfuerzos.

La investigación se complica aún más cuando se pretenden conocer los mecanismos de actuación del medio sobre un determinado material. En este caso, ya no se trata de determinar las condiciones de la atmósfera en un instante, sino a lo largo de toda la exposición, durante la cual las variables con potencial incidencia en la alteración se han ido modificando de forma aleatoria e incontrolable. Las condiciones de exposición durante un cierto período de tiempo son irrepetibles y la acción de un determinado factor no puede ser considerado aisladamente. Por otro lado, aun cuando la alteración de diversos materiales en medios agresivos es mucho más rápida de lo deseable, es demasiado lenta para el establecimiento de la resistencia de dichos materiales y esta lentitud puede ser la responsable de que el comportamiento de un material se conozca cuando ya no tiene interés.

2. TIPOS DE ENSAYOS DE ALTERACION EXISTENTES

Los ensayos de alteración se pueden definir como la exposición sistemática de muestras de características definidas a un ambiente conocido, con el fin de estudiar las alteraciones o de evaluar posibles tratamientos de protección. Con su realización se pretenden superar algunos de los problemas apuntados en el apartado anterior.

En función de las características de la atmósfera a la que se expone el material, se pueden distinguir tres tipos de ensayos de alteración:

1. Ensayos a la intemperie.
2. Ensayos a la intemperie acelerados.
3. Ensayos en atmósferas simuladas o controladas.

Los *ensayos a la intemperie* son tal vez los más utilizados y consisten en exponer los materiales objeto de estudio a un determinado ambiente exterior cuyas características son registradas a lo largo de la prueba. Con el fin de poder establecer comparaciones con otros ensayos anteriores y en un intento de considerar los efectos por separado de algunas variables, se eligen unos emplazamientos con unas atmósferas-tipo, que presenten de modo destacado unas determinadas características. Ejemplos de atmósferas-tipo podrían ser ambiente marino, industrial, urbano, rural, tropical, desértico, etc. Si lo que se desea es estudiar la influencia de alguna variable en particular, se elegirán emplazamientos que presenten valores distintos de la misma; por ejemplo, los efectos de un determinado contaminante pueden estudiarse en atmósferas rural, industrial y urbana; los efectos de la temperatura en climas fríos, moderados y cálidos, etc. En cualquier caso el número de emplazamientos elegidos debe ser al menos de tres y nunca muy

elevado, principalmente por razones de tipo económico. Los resultados obtenidos en estas atmósferas se intentan extrapolar para los lugares de servicio del material estudiado, que tendrán normalmente unas condiciones intermedias entre las de los diversos tipos. Para Lilet y Hissel (1) los ensayos a la intemperie, aunque empíricos, son los únicos de interés, utilizables a la vez:

- a) Como referencia, para reproducir en el laboratorio un comportamiento dado mediante ensayos acelerados.
- b) Para estudios fisicoquímicos de los productos de corrosión producidos.
- c) Para la puesta a punto de métodos de ensayo más exigentes, con vistas a investigar las causas profundas de los mecanismos de alteración y protección.

Las principales ventajas e inconvenientes de este tipo de ensayo (2) se presentan en la Tabla I. Existen abundantes referencias en la bibliografía especializada a ensayos realizados a la intemperie, particularmente de recubrimientos y aceros. Es frecuente que estas experiencias de evaluación del comportamiento de materiales se lleven a cabo entre varios laboratorios (3), dada la gran dedicación que exigen y la necesidad de utilizar emplazamientos distantes para obtener diferentes condiciones climáticas.

En un primer intento de mejora de los ensayos a la intemperie se desarrollan los *ensayos acelerados de exposición al exterior*, exponiéndose los materiales en una zona de la atmósfera en la que se modifican una o más de las variables que intervienen en la alteración. Si se pretende estudiar la influencia de un determinado factor, que normalmente será aquel que se considere que tiene mayor efecto sobre las muestras, éste se intensifica y controla, acelerando así la alteración y disminuyendo la aleatoriedad de su variación.

La disposición de un determinado volumen de espacio dentro de la atmósfera, con ciertas características diferentes a las del medio que lo rodea, puede llevar consigo la necesidad de aislarlo, apareciendo así las *cámaras de exposición* donde se introducen las muestras objeto de estudio, reduciéndose la caracterización de la atmósfera a la parte encerrada en estas cámaras. Al tratarse de un tipo de ensayo intermedio entre los de intemperie y los de atmósferas simuladas, participa de las ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos (Tabla I).

Los ensayos a la intemperie acelerados que más frecuentemente se citan en la bibliografía son los de recubrimientos orgánicos y los de vegetales. Entre los primeros cabría destacar los ensayos EMMA (4), en los que se intensifica la radiación solar gracias a unos espejos parabólicos. Los ensayos de vegetales en cámaras de cielo abierto (5) han encontrado también grandes aplicaciones; en el interior de estas cámaras se introducen las plantas a estudiar y aire ambiente al que se han añadido uno o varios contaminantes en concentraciones predeterminadas. También son de interés los estudios de reactividad atmosférica, en los que se añaden ciertos compuestos a los del ambiente para investigar su efecto, considerando algunos autores que de este modo se obtienen resultados más reales que con las atmósferas simuladas, al tener algunas variables los mismos valores ambientales (6).

Por último, en los *ensayos en atmósferas simuladas* se fijan a voluntad la intensidad, frecuencia y secuencia de las variables atmosféricas. Este tipo de ensayos puede dividirse a su vez, en función del grado de aceleración de las alteraciones en:

1. *Ensayos de imitación*, en los que se intentan reproducir los valores de las variables atmosféricas, evitando así la aleatoriedad de las mismas.
2. *Ensayos acelerados*, en los que se intensifica alguna variable con objeto de acortar la duración del ensayo.

El factor de aceleración de un ensayo es la relación entre la duración del ensayo necesario para

producir una determinada alteración y el tiempo que tarda en aparecer esa misma alteración en la exposición a la intemperie.

Según que la atmósfera simulada se renueve de forma continua o no, los ensayos se pueden clasificar también en:

1. *Ensayos estáticos*, en los que se genera una atmósfera al principio de la experiencia y no se renueva durante todo el ensayo.
2. *Ensayos dinámicos*, en los que se establece un flujo permanente de gas a través de la cámara de exposición.

Si se exceptúan los ensayos de reactividad atmosférica, cuyo objeto principal es reproducir e investigar los mecanismos de transformación de los contaminantes, que se realizan frecuentemente

TABLA I
Ventajas e inconvenientes de los distintos tipos de ensayos de materiales

V E N T A J A S	
ENSAYOS A LA INTEMPERIE	<ul style="list-style-type: none"> a) En opinión de numerosos autores, son los que proporcionan los datos más válidos ya que, los emplazamientos elegidos pueden ser representativos de las condiciones que las muestras van a encontrar en servicio. b) Se estudia un gran número y muestras expuestas al mismo tiempo, con igual duración del ensayo y sometidas, por lo tanto, a las mismas condiciones; las diferencias en el comportamiento indican, en consecuencia, distinta resistencia al medio ambiente. c) El progreso de las alteraciones puede ser fácilmente examinado de forma visual o mediante fotografías. También es posible un examen más detallado retirando grupos de muestras a diversos intervalos de tiempo. d) Los ensayos se pueden prolongar durante mucho tiempo con un mínimo de atención a muestras y alteraciones.
ENSAYOS DE INTEMPERIE ACCELERADOS	<ul style="list-style-type: none"> a) Puede lograrse una considerable reducción de la duración de los ensayos, intensificando las variables más significativas. b) Se puede obtener información sobre la participación de la alteración de aquellos factores controlables a voluntad. c) El equipo necesario es más sencillo y barato que aquél de atmósferas controladas, ya que se actúa sólo sobre unas pocas variables. d) El ensayo acelerado a la intemperie puede considerarse más real que los de atmósferas simuladas, debido a que las variaciones de la atmósfera de exposición son las mismas del exterior. e) Con el mismo número de emplazamientos con atmósferas-tipo se puede estudiar en cada uno el efecto de la variación de ciertos parámetros, ampliando así el ámbito de aplicación de los resultados. f) Se pueden paliar interacciones esporádicas e indeseables, poco representativas de unas condiciones normales de servicio.
ENSAYOS EN ATMOSFERAS SIMULADAS	<ul style="list-style-type: none"> a) Los ensayos son reproducibles y, por tanto, el tipo de alteración puede ser definido más claramente y mejor interpretados los cambios. b) La duración normal de un ensayo acelerado es del orden de algunas horas o días, obteniéndose resultados a corto plazo. c) El número necesario de muestras es menor al estar todas ellas sometidas a las mismas condiciones, que además son controlables. d) Sólo es necesario un emplazamiento en el que se pueden obtener distintas condiciones, sin más que cambiar los puntos de operación. e) La consideración de los efectos de cada variable por separado y en relación con las demás da información sobre el mecanismo de alteración. f) Aunque el costo lo hace prohibitivo, sería posible controlar todas las variables que pueden afectar al comportamiento de un material.

I N C O N V E N I E N T E S	
ENSAYOS A LA INTEMPERIE	<ul style="list-style-type: none"> a) Como la severidad del medio no es constante, es problemático comparar resultados de ensayos que cubren diferentes periodos de exposición o que no han comenzado a la vez. b) No es seguro que se reproduzcan todos los factores implicados en una aplicación particular. c) La duración de los ensayos suele ser de varios años; aun eligiendo emplazamientos con condiciones extremas, el plazo resulta demasiado largo y en ningún caso pueden ser útiles con vistas a un control de calidad. d) La ventaja b) es a la vez un inconveniente. Para que un ensayo a la intemperie sea válido, es preciso introducir un gran número de muestras y efectuarlo en varios emplazamientos distantes entre sí, con el consiguiente costo. e) El comportamiento en una determinada atmósfera-tipo puede no corresponderse con el de las condiciones de servicio del material estudiado. f) La deposición de suciedad puede dificultar la observación de alteraciones. g) En cualquier caso, los ensayos requieren atención durante todo su desarrollo, ya que, además de los análisis de muestras y alteraciones, es preciso tener constancia de la continua evolución de las condiciones ambientales.
ENSAYOS DE INTEMPERIE ACELERADOS	<ul style="list-style-type: none"> a) Siguen sin proporcionar un medio adecuado para establecer mecanismos generales de alteración debido a la permanencia de variables incontroladas. b) La influencia de las condiciones controladas puede quedar enmascarada por la variación de las otras. c) Al disminuir la duración del ensayo la aleatoriedad de ciertas variables cobra mayor importancia, pudiéndose obtener resultados más dispares en ensayos efectuados en distintos periodos de tiempo. d) La intensificación de determinados factores puede conducir a patrones de alteración distintos a los de exposición a la intemperie.
ENSAYOS EN ATMOSFERAS SIMULADAS	<ul style="list-style-type: none"> a) El costo de las instalaciones necesarias es elevado. b) La simplificación, por razones económicas, de la atmósfera simulada, en relación con la natural, puede conducir a ignorar variables muy importantes. c) La intensificación de ciertos parámetros será responsable, en ocasiones, de mecanismos de alteración diferentes a los originados en condiciones de servicio. d) Debe comprobarse la existencia de una correspondencia entre los resultados de laboratorio y los de exposición a la intemperie. e) El factor de aceleración puede ir disminuyendo al aumentar la duración del ensayo e, incluso, ser distinto para diferentes propiedades del material.

de forma estática y con factor de aceleración igual a la unidad, en la mayoría de los casos, y sobre todo en los ensayos de alteración de materiales, se recurre a los ensayos acelerados de tipo dinámico, que presentan una serie de ventajas sobre los estáticos (7):

- a) Resuelven, o al menos atenúan, el problema de que la mezcla de gases sea reactiva y, por tanto, sus concentraciones variables.
- b) Llevan consigo la preparación de grandes volúmenes de gas con lo que es posible ampliar al rango de concentraciones que se pueden obtener, desde tantos por ciento hasta ppb.
- c) Posibilitan, de forma sencilla, cambios rápidos y frecuentes de concentraciones y la realización de ciclos.
- d) Atenúan el problema de la **absorción de contaminantes**, fundamentalmente en las paredes de la cámara de exposición. **Aunque los materiales de construcción de esta cámara deben elegirse cuidadosamente para paliar el problema, la absorción no se puede eliminar totalmente, tanto por razones de índole técnica como económica.**

- e) Eliminan los productos de reacción formados por la interacción de la atmósfera con las muestras.

Junto a estas ventajas, que en muchas ocasiones los hacen irremplazables, es preciso indicar que generalmente requieren una instalación más costosa que la necesaria para un ensayo estático.

Las ventajas e inconvenientes generales de los ensayos en atmósferas simuladas se incluyen también en la Tabla I.

Para Capron (8) “ningún procedimiento de laboratorio puede reproducir los efectos de la intemperie”. Tomada en sentido estricto la afirmación es válida ya que la composición y los procesos de transformación de la atmósfera son tan complejos que sólo a costa de una gran inversión económica se podría lograr una buena aproximación y esto haría poco menos que irrealizables los ensayos en atmósferas controladas. Surge, en consecuencia, la primera opción a la hora de definir un ensayo: simplificar el problema de simular una atmósfera. Del grado de acierto de esta decisión dependerá en gran parte el éxito del ensayo y la posibilidad de aplicar los resultados obtenidos.

La aceptación de los estudios de alteración realizados en condiciones simuladas es prácticamente general, reconociéndose así la necesidad y utilidad de este tipo de experiencias. Las discrepancias surgen a la hora de establecer el ámbito de aplicación de las mismas. Lilet y Hissel (1) definen los ensayos acelerados como una acción intensa y concentrada en el tiempo de los principales factores de alteración; esta acción intensa y concentrada y la necesaria simplificación de las condiciones atmosféricas pueden provocar, sin embargo, y este es el gran caballo de batalla, mecanismos diferentes de los encontrados a la intemperie. La bondad de un ensayo será función, más que del factor de aceleración, de la correlación que exista entre sus resultados y los de exposición a la intemperie. El logro de este objetivo dependerá de la adecuada elección del ensayo y, en cualquier caso, los datos obtenidos para un determinado sistema no tienen por qué ser aplicables a otro; es decir, hay que evaluar la capacidad de cada experiencia y establecer hasta donde es válida la información que suministra.

Las aplicaciones de los ensayos en atmósferas simuladas son muy numerosas, escapando su consideración de los objetivos de este trabajo. Baste citar los cinco grandes grupos de estos ensayos: de humedad, de radiación, con nieblas o aerosoles, con contaminantes gaseosos y de reactividad atmosférica. Suponen, en el orden citado, un progresivo acercamiento a las condiciones reales de exposición. Dentro de cada uno de estos grupos existen, a su vez, gran cantidad de realizaciones particulares, algunas reguladas por normas, como los ensayos de nieblas salinas o el de atmósfera industrial, y otros desarrollados para aplicaciones específicas. Otras experiencias de alteración de materiales, como numerosos ensayos de corrosión metálica, inmersión en soluciones, consideración de factores biológicos, etc., no se ajustan a la clasificación anterior.

3. PLANTEAMIENTO DE UN PROGRAMA DE EXPERIENCIAS

La introducción de las experiencias de alteración acelerada se hace, pues, en general, para lograr que los parámetros simulados no varíen de forma aleatoria e incontrolable, como los atmosféricos, y para que los procesos de alteración sean más rápidos a fin de obtener datos abundantes en períodos cortos de tiempo. Siempre sin perder de vista el objetivo principal, que es la adopción de medidas de protección adecuadas, una vez conocidos los mecanismos que regulan el proceso de alteración.

Establecer los mecanismos de alteración supone conocer, cualitativa y cuantitativamente, los efectos de los distintos parámetros y para ello es preciso aislarlos, variar su intensidad a voluntad y efectuar un estudio sistemático de las variables implicadas.

En la práctica, el punto de partida es, frecuentemente, establecer unas hipótesis más o menos fundadas de dichos mecanismos y, en base a las mismas, efectuar los tratamientos que se estimen más adecuados para evitar el desarrollo de la alteración; estos *modus operandi* es necesario para proteger los sujetos de la alteración, que, en ocasiones, no pueden esperar sin sufrir daños irreversibles, pero, también en estos casos, la protección debería ser confirmada mediante ensayos acelerados capaces de valorar las medidas elegidas.

La programación de las experiencias a realizar debe efectuarse en base a los siguientes criterios:

1. *Definición del objetivo concreto*, especificando claramente qué respuestas se deben obtener de las experiencias. Caso de que el objetivo propuesto sea demasiado amplio, será conveniente desglosarlo y definir distintas experiencias para cubrir objetivos parciales, con vistas a no complicar excesivamente el desarrollo del programa o las instalaciones.
2. *Consideración de los mecanismos de alteración*, en función de los datos disponibles en cada fase del programa, y, por supuesto, del material objeto del ensayo.
3. *Estudio de las causas*, individualizándolas y evaluando la importancia de cada una de ellas, teniendo en cuenta la posibilidad de efectos indirectos.
4. *Elección de las variables que se van a simular*. Este es uno de los puntos críticos en el que se tiene que llegar a un compromiso entre la precisión del ensayo y su coste. Si los efectos de alguna variable son infravalorados, los resultados serán erróneos.
5. *Cuantificación de las variables* teniendo en cuenta, principalmente, los valores que el material va a encontrar en servicio, la conveniencia de intensificar estos valores para acortar los ensayos y la posibilidad de que, al hacerlo, se modifiquen los mecanismos de alteración.
6. *Realización práctica*. Considerados los apartados anteriores, a estas alturas, se está en condiciones de decidir si se va a aplicar un ensayo normalizado, o al menos descrito en la bibliografía, o si el estudio emprendido requiere el desarrollo de un nuevo sistema de simulación. Recurrir a un ensayo ya descrito simplifica el problema y tiene la ventaja de que los resultados se pueden completar o contrastar con los obtenidos en otras aplicaciones. Podría ocurrir también que se pudiera elegir entre varios ensayos ya establecidos, en función de la precisión requerida, la duración de cada uno, su coste, la atención que requieren, necesidad de personal cualificado, etc.

Cuando se opta por un nuevo ensayo es necesario definir la instalación y las condiciones en las que se va a llevar a cabo. La realización práctica de un sistema de simulación de atmósferas requiere estudiar métodos de simulación y resolver los problemas técnicos que puedan plantear su realización, prever la posibilidad de modificación de las condiciones de ensayo y diseñar un recinto en el que las muestras estén sometidas a las mismas condiciones predeterminadas.

Para definir las condiciones en las que se va a llevar a cabo la experiencia hay que tener en cuenta: la necesidad de sistematizar el estudio de las distintas variables cuando, como es deseable, el ensayo se vaya a realizar en distintas condiciones; la forma de exposición de las muestras incluyendo un número suficiente de ellas según la dispersión de resultados y el número de controles finales a efectuar, y establecer el número de ciclos del ensayo o su duración en base a un criterio que podría ser, bien prolongarlo hasta que aparezcan alteraciones macroscópicas, o bien ir evaluando las distintas alteraciones después de cada determinado número de ciclos o tiempo de exposición.

7. *Obtención y consideración de los resultados*, con las técnicas de evaluación adecuadas, para las propiedades más significativas del material virgen y alterado.

8. *Consideración correcta de los resultados* en función del objetivo propuesto y de las limitaciones de la experiencia.

Esta programación no ha de perder de vista las características deseables en todo ensayo en atmósfera simulada:

- Reproducibilidad.
- Economía y sencillez.
- Rapidez.
- Reproducción lo más precisa posible del comportamiento real.
- Sistematización del estudio.

Fruto de los anteriores considerandos será una gama, más o menos amplia, de experiencias para cuya realización habrá que abordar, en muchos casos, el desarrollo de un sistema de simulación adecuado. Así, la evaluación de las causas y el establecimiento de los mecanismos de alteración se efectúa, en primera instancia, a partir de unos pocos datos obtenidos de muestras sometidas a determinadas condiciones de servicio y que conducen a la elaboración de unas hipótesis de alteración; estas hipótesis deberán ser perfeccionadas con la información suministrada por los ensayos. Igualmente, para llegar a establecer si un ensayo reproduce o no el comportamiento real, generalmente hace falta llevarlo a cabo y comprobar resultados.

De este modo, el proceso se convierte en un ciclo cerrado en el que los datos, que se van obteniendo conforme avanza dicho proceso, deben ser utilizados para ir reajustando la programación de las experiencias, modificando los valores de los parámetros elegidos e, incluso, suprimiendo algunos de ellos o introduciendo otros nuevos. Estas interacciones y realimentaciones están representadas en la figura 1, que incluye el proceso completo del estudio de alteraciones hasta llegar a la adopción de medidas de protección, que precisan, a su vez, una confirmación de su eficacia. Una de las principales consecuencias de la continua revisión del programa es que la instalación a utilizar debe poseer una versatilidad tal que le permita adaptarse a los cambios que se vayan introduciendo.

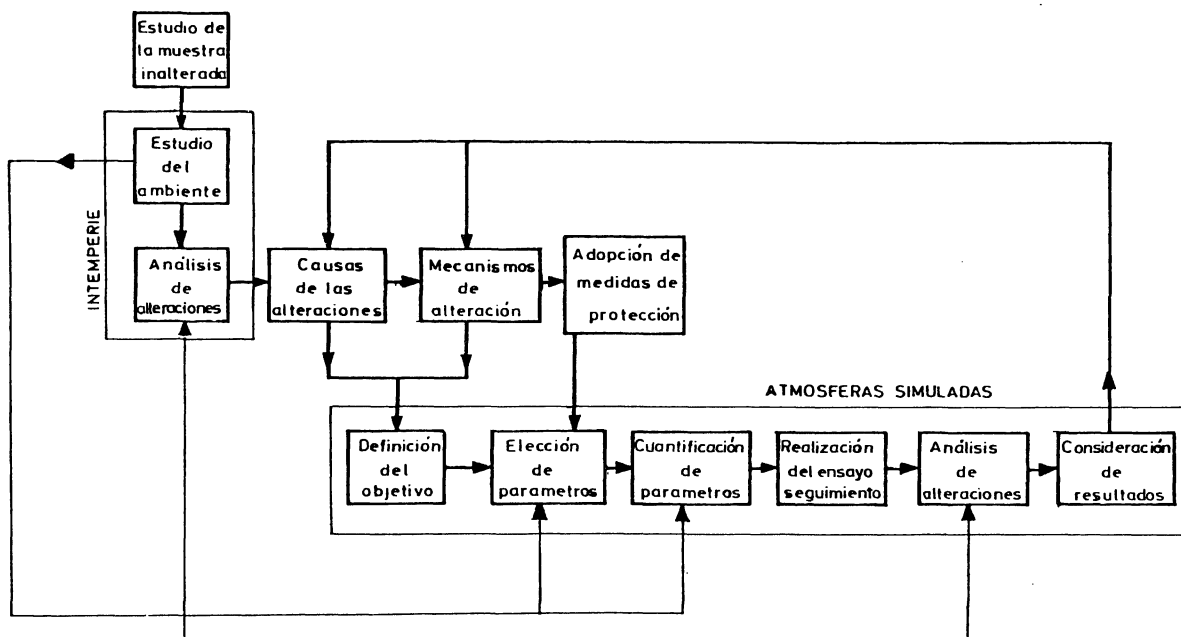


Fig. 1.—Esquema del proceso completo para el estudio de alteraciones y adopción de medidas de protección.

En nuestro Departamento se ha desarrollado un sistema de simulación universal de atmósferas, concebido en base a los criterios expuestos anteriormente, y cuya consideración será el objetivo de dos artículos posteriores. Es conveniente resaltar dos aspectos tenidos en cuenta en dicha instalación, que raramente son considerados en las experiencias que se efectúan actualmente: la *acción sinérgica* de diversos contaminantes a los que está expuesta simultáneamente la muestra y el efecto de los *contaminantes secundarios*.

La mayor parte de las instalaciones de simulación existentes surgieron con el fin de abordar un estudio muy particular y, por lo tanto, sólo son válidas para la realización de unas determinadas experiencias en las que la capacidad de variaciones de concentraciones y, por supuesto, de introducción de nuevas variables es muy limitada o nula. Tienen, evidentemente, un papel importante que desarrollar en los ensayos de materiales; algunas de ellas han sido ampliamente utilizadas y existe una vasta experiencia sobre el significado de los resultados obtenidos. No obstante, existe otro gran campo de investigación, al que se ha venido haciendo referencia en este apartado, en el que prácticamente todo está por hacer; sólo algunas de las realizaciones más recientes indican una aproximación a los criterios aquí expuestos, si se exceptúan los estudios de reactividad atmosférica, en los que ya se van obteniendo excelentes resultados, pero que usan instalaciones excesivamente complejas para ser aplicadas a experiencias de alteración de materiales que, en muchas ocasiones, terminan siendo repetitivas.

4. INSTALACIONES Y TECNICAS UTILIZADAS PARA LA SIMULACION

Un sistema de simulación de atmósferas debe contemplar las siguientes operaciones:

- a) Acondicionamiento del componente mayoritario.
- b) Generación de la atmósfera simulada.
- c) Exposición de las muestras en un recinto apropiado.
- d) Seguimiento y control de las condiciones de operación

Se podría incluir también una quinta operación consistente en la depuración de los efluentes del sistema, pero en la mayoría de los casos no está justificada por el volumen de contaminantes emitidos a la atmósfera.

Existen excelentes trabajos referentes a las técnicas de generación de atmósferas simuladas, entre los que se pueden destacar los de Hersch (9), Die (10), Barrat (11) y en especial el de Nelson (7) por su amplitud. En el presente apartado sólo se pretende hacer un pequeño resumen de los métodos existentes y unas observaciones de carácter general en torno a los mismos, basadas en la propia experiencia y en la de otros autores.

4.1. Acondicionamiento del componente mayoritario

El componente mayoritario de la atmósfera a simular suele ser, en la mayoría de los casos, aire del ambiente, introducido en la instalación por medio de un compresor. Lleva consigo este aire una serie de contaminantes, que pueden falsear el resultado de las experiencias y que es preciso eliminar, y un contenido de agua variable según las condiciones atmosféricas reinantes. La misión, pues, de la sección de acondicionamiento del componente mayoritario es lograr una matriz pura en la que introducir después los contaminantes y el agua en la proporción necesaria para lograr las condiciones deseadas en el interior de la cámara de exposición. Dicha matriz se logra mediante alguno de los procesos de depuración y secado que se recogen en la Tabla II. La intensidad de la depuración y el secado se elegirá en función de las condiciones de la atmósfera simulada.

TABLA II
Métodos para el acondicionamiento del componente mayoritario o matriz

Objetivo	Procedimiento	Características	
S e c a d o	Adsorción o absorción Desecantes sólidos (7)	Alta eficacia. Media capacidad. Posibilidades de regeneración según compuesto utilizado	
	Desecantes líquidos (7)	Menor eficacia. Capacidad mucho mayor. Posibilidad de regeneración continua	
	Enfriamiento (12, 13)	Medio más eficaz. Muy costoso	
	Compresión (7)	Poco utilizado	
D e p u r a c i ó n	Partículas	Filtración (14) Eficacia muy variable según tipo filtro. Suele aumentar la pérdida de carga al aumentar la eficacia	
	Orgánicos	Carbón activo (5)	Ineficacia con elementos más ligeros
		Combustión catalítica (12, 13)	Gran eficacia. Costoso
	CO	Conversión química (15)	Conversión a CO ₂ con catalizadores
	CO ₂	Reacción química (7)	Retenido como carbonatos
Otros	Procedimientos específicos (16, 17)		

4.2. Generación de la atmósfera simulada

La generación de la atmósfera simulada pretende habilitar las técnicas necesarias para reproducir aquellas variables elegidas y con la intensidad deseada. La Tabla III es una recopilación de las técnicas más utilizadas para la simulación de las variables más importantes, con indicación de sus características más notables.

La *temperatura*. Esta variable influye particularmente en las velocidades de reacción, de modo que los procesos de alteración se aceleran al aumentar la temperatura, sin modificarse por ello los mecanismos involucrados. Los ensayos se pueden realizar a temperaturas constantes, ligeramente superiores a las ambientales, unos 40 ó 50°C, y en ocasiones alternando estos valores con los de la temperatura ambiente, siguiendo ciclos programados.

La *Presión*. Generalmente se opera a presiones próximas a la atmosférica, incrementada en las pérdidas de carga de la instalación.

La *humedad* de la atmósfera simulada, está unánimemente considerada como uno de los parámetros decisivos en la degradación de los materiales; en concreto, se suele hablar de un valor determinado, la "humedad crítica", por debajo de la cual la velocidad de alteración es relativamente lenta, mientras que superado este valor se multiplica por varias unidades. Las humedades críticas son variables dependiendo de la muestra y los productos de alteración formados, pero suelen situarse en torno al 70 %. Esto justifica que los ensayos se realicen con humedades suficientemente alejadas del valor crítico, superior e inferior caso de que se establezcan ciclos y superior, normalmente, cuando se opera con un valor constante para acelerar los procesos.

Las fuentes de radiación utilizadas deben emitir un espectro lo más similar posible al solar, a menos que se deseen estudiar algunas reacciones específicas activadas por determinadas longitudes

de onda. Hay que tener en cuenta que así como la intensidad de la radiación solar influye en la velocidad de la alteración, la distribución espectral, por el contrario, incide en el predominio de determinados mecanismos de reacción. Gran parte de los materiales orgánicos, envejecen más o menos rápidamente cuando se exponen a la radiación ultravioleta, capaz de romper determinados enlaces. El objetivo, al considerar la radiación entre las variables simuladas en una determinada experiencia puede ser doble: alteración directa de materiales de tipo orgánico o inducción de reacciones fotoquímicas en la atmósfera simulada para generar contaminantes secundarios. Las intensidades simuladas suelen ser del orden de la solar o mayor y generalmente se mantienen constantes a lo largo del ensayo o estableciendo ciclos luz-oscuridad de 8-14 horas/día.

Un aspecto adicional en relación con la radiación es que la fuente luminosa debe colocarse en muchas ocasiones fuera del recinto de exposición, a causa de las condiciones de especial agresividad simuladas en su interior; ello obliga a la elección de un material capaz de resistir la acción de la atmósfera generada y, al mismo tiempo, que sea un buen transmisor de la radiación en la zona de longitudes de onda de interés. Los materiales más utilizados son el cuarzo, el vidrio borosilicato y los polímeros FEP (copolímeros hexafluorpropileno y tetrafluoretileno), todos con una transmitancia cercana al 100 % en la zona del ultravioleta visible.

Los *contaminantes gaseosos* son los principales responsables, en conjunción con el agua, del creciente ritmo de alteración en las atmósferas urbanas e industriales. La generación de atmósferas con estas sustancias, independientemente de cual sea la técnica empleada, plantea básicamente problemas de dosificación en la propia generación del contaminante y de medida de caudales, que debe ser precisa y estable y que constituye en muchos casos el principal problema. No hay que olvidar que se trabaja con concentraciones del orden de partes por millón y que esto obliga a medir caudales de unos pocos ml/min e incluso inferiores; la medida de estos flujos requiere unas soluciones específicas, recurriéndose a dispositivos tales como los tapones porosos de asbestos, los orificios críticos, los capilares y las válvulas micrométricas, entre otros, cuyas características y ámbito de aplicación se pueden encontrar en los trabajos mencionados al principio de este apartado. Para la medida de los caudales del componente mayoritario, ya del orden de l/min, se suelen utilizar orificios o rotámetros.

En la Tabla III se incluyen las siete técnicas más frecuentes para la generación dinámica de atmósferas con contaminantes gaseosos.

La *dilución* consiste sencillamente en la mezcla de las corrientes de aire y contaminante en la relación necesaria para obtener la concentración deseada; en ocasiones se recurre a diluciones sucesivas para ir obteniendo, en cada paso, concentraciones más bajas. Es la técnica más empleada y su precisión depende de la que se logre en la medida de caudales.

En el *sistema de evaporación* el aire borbotea o pasa por encima de una solución que contiene el contaminante deseado obteniéndose una mezcla cuya concentración depende, fundamentalmente, de la concentración de la solución, de la temperatura, del flujo de aire y de la geometría del sistema.

La *generación por difusión* es similar, pero en este caso el aire no se pone en contacto directo con la solución sino que pasa sobre un elemento difusor arrastrando al contaminante.

En la *generación por inyección* se adiciona una corriente conocida de contaminante al aire mediante un dispositivo similar a una jeringa. El pistón de la jeringa puede ser sólido y estar accionado por un motor o líquido. También se emplean otros dispositivos dosificadores como el de Woesthoff, consistente en una celda de volumen que va girando e introduciendo periódicamente ese volumen de gas en la corriente; los efectos de la dosificación intermitente se eliminan con un tanque pulmón.

TABLA III
Técnicas más utilizadas para simulación de variables

Variable simulada	Procedimiento	Características
Temperatura	Intercambiadores (18, 19) Camisas de agua o aire (20, 21) Resistencias eléctricas (22)	Costosos. Eficaces y rápidos Inercia ante cambios externos. Eficaz pero lento Gradientes de temperatura, poco homogénea
Humedad relativa	Soluciones de sales (23, 24) Evaporación (18, 25) Inyección (14)	Sólo para generación estática. Sencillo y poco costoso. Gran versatilidad con mezcla de caudales de aire seco y saturado Exactitud dependiente del sistema control. Falta de homogeneidad. Más costosos que los demás
Radiación	Lámparas de xenon (26, 27) Arco de carbón (3, 28) Lámpara de vapor de mercurio (29) Lámparas fluorescentes (8, 17)	La mejor aproximación al espectro solar. Necesidad de refrigeración. Gran potencia consumida en visible e infrarrojo, no necesarios para ensayos de materiales Espectro discontinuo Con la adición de determinados recubrimientos se logran excelentes resultados con bajas componentes visibles e IR Combinación de un elevado número de lámparas para obtener buenos resultados
Contaminantes gaseosos	Dilución (7) Evaporación (30) Inyección (31) Difusión (7) Permeación (11) Electrólisis (7) Reacción química (7)	Método más sencillo y más usado. Precisión según sistemas de medidas de caudales Sencillo y barato. Precisión media Buena precisión. Costoso Similar a evaporación Mejor precisión. Costo medio. Inmejorable para generación de bajas concentraciones Costo y complejidad algo elevados Precisión media. Costo medio
Condensaciones y nieblas	Pulverización (32) Enfriamiento de las muestras (21, 33) Gradiente de temperatura (34)	Más sencillo y utilizado Eficacia según conductividad. Complicada parrilla soporte Formación de condensados en las paredes de la cámara de exposición
Aerosoles sólidos	Poco utilizados en sistemas de simulación para alteración de materiales	

Unos dispositivos relativamente recientes y que están adquiriendo un gran auge son los *tubos de permeación*. El método se basa en que un gas licuado en el interior de un tubo plástico inerte se difunde a través de las paredes a una velocidad constante y reproducible. La velocidad es función del material y dimensiones del tubo, del gas y de la temperatura, requiriéndose un estricto control de esta última. Las concentraciones generadas son muy bajas, constituyendo una técnica ideal para la simulación de concentraciones ambientales.

Mediante *electrólisis* se puede obtener, en uno de los electrodos, el contaminante que se va a utilizar en la mezcla. El control de flujo del gas generado se realiza actuando sobre la corriente

eléctrica suministrada. Son poco utilizados y casi pueden considerarse como una curiosidad científica.

Los sistemas que utilizan una reacción química controlada para la producción del gas deseado se basan en la adición controlada de uno de los reactivos a una solución que contiene todos los demás; la precisión depende de la exactitud con que se dosifique el reactivo y del grado de conocimiento de la cinética y estequiometría de la redacción.

La Tabla IV incluye las técnicas de generación de los contaminantes gaseosos más comunes junto con las características más destacadas de las mismas. Son todos contaminantes primarios a excepción del ozono que en muchos casos se produce por medio de reacciones fotoquímicas en el interior del recinto de exposición, a partir de los contaminantes primarios introducidos en la atmósfera simulada.

Conviene insistir aquí en la importancia de los efectos sinérgicos de los contaminantes y en la acción de los contaminantes secundarios que hasta la fecha no han sido considerados para la alteración de materiales en ensayos acelerados. Los efectos sinérgicos deben estudiarse realizando ensayos sistemáticos con conjuntos de variables cuya intensidad se va modificando. Los

TABLA IV
Técnicas de generación de los contaminantes gaseosos más comunes

Contaminante generado	Fundamento del método de generación	Características
SO ₂	Evaporación de soluciones tamponadas de bisulfito sódico (1,35) Reacción química. Adición de SO ₄ H ₂ a tiosulfato sódico (Norma BS 4292-1968) Reacción química. Combustión de gas dopado con S ₂ C. (Norma BS 2011-1970) Reacción química. Adición de SO ₄ H ₂ a bisulfito sódico (Norma DIN 50 018) Inyección con bombas dosificadoras de membrana (21) Dilución a partir de botellas con el contaminante licuado (18, 25) Permeación (18)	Problemas de estabilidad. Sencillo. Concentraciones bajas Obtención simultánea de CO ₂ , y vapor de agua El más utilizado Para concentraciones bajas
NH ₃	Evaporación de soluciones tamponadas NH ₃ -ClNH ₄ (30) Permeación (36) Dilución a partir de botellas con el contaminante licuado (37)	Problemas de estabilidad. Utilizado para concentraciones bajas Concentraciones bajas El más utilizado
Hidrocarburos	Dilución a partir de botellas con los componentes deseados licuados (38) Combustión de gasolina (39)	El más utilizado Simulación de gases de escape
NO	Dilución a partir de botellas con el contaminante licuado (7, 40) Reacción química. Adición de SO ₄ H ₂ a NO ₃ K (37) Reacción química. Fotólisis de NO ₂ (15)	Dilución previa con nitrógeno para evitar oxidación a NO ₂

TABLA IV (continuación)
Técnicas de generación de los contaminantes gaseosos más comunes

Contaminante generado	Fundamento del método de generación	Características
NO ₂	Reacción química. Borboteo de aire a través de formaldehído y posteriormente de ácido nítrico (16) Reacción química de NO con O ₃ (7) Reacción química. Descomposición de NO ₃ Pb por calor (7) Electrolítico. Electrolito de sulfato ácido de nitrosilo (7) Evaporación. Solución tamponada de nitrito sódico (30) Permeación (7) Inyección con jeringas o aparato de Woesthoff (7) Dilución a partir de botellas con el contaminante licuado (14)	Evita dimerización Evita dimerización Evita dimerización Evita dimerización Permite generar NO y NO ₂ en la proporción deseada. Problemas de estabilidad. Usado para concentraciones bajas Concentraciones bajas Plantea problemas debido al bajo punto de ebullición y a la dimerización del NO ₂
O ₃	Reacción química. Radiación UV o descarga eléctrica sobre O ₂ o aire (7)	Unico sistema utilizado, debido a la corta vida del ozono que se descompone rápidamente
FH	Dilución a partir de botellas con el contaminante licuado (41) Reacción química. Fluoruro sódico con ácido sulfúrico (42, 43) Reacción química. Hidrógeno con trifluoruro de cobalto (37) Permeación (44) Inyección. Atomización de soluciones de ácido fluorhídrico (45) Evaporación a partir de soluciones de ácido fluorhídrico (46)	Problemas debido al bajo punto de ebullición Los atomizadores están sometidos a duras condiciones de corrosión Sistema sencillo. El más usado

contaminantes secundarios pueden ser introducidos también con técnicas disponibles en la actualidad, pero normalmente se prefiere generarlos en el interior del recinto de exposición a partir de los contaminantes primarios, simulando los procesos fotoquímicos que tienen lugar en la atmósfera. De este modo se producen también compuestos intermedios, extremadamente reactivos, que no podrían ser considerados de otra forma sin complicar excesivamente las instalaciones necesarias. La simulación de estos fenómenos ha alcanzado un notable desarrollo en las últimas décadas, existiendo en la actualidad abundante información y resultados francamente buenos.

En condiciones normales, los materiales están expuestos a una mezcla de gases entre los que pueden contarse los contaminantes; pero, además, en la atmósfera existen aerosoles, sólidos o líquidos, que pueden ejercer una gran influencia en las velocidades de alteración. Se pueden incluir aquí también los fenómenos meteorológicos como la lluvia, la niebla o el rocío que, en definitiva, suponen la aparición de una fase distinta de la gaseosa en contacto con la muestra. En algunos materiales se ha determinado que, en ciertos ambientes, la presencia periódica de líquido sobre su superficie es un factor determinante de su deterioro (un ejemplo clásico es la corrosión de metales). El agua actúa fundamentalmente como medio de transporte de los agentes agresivos, al propio tiempo que proporciona un medio en el que se aceleran las reacciones. Los citados fenómenos atmosféricos aportan fundamentalmente agua con concentraciones de sales, ácidos y otros que dependen de la contaminación de la atmósfera y definen su agresividad. Los

aerosoles sólidos no suelen considerarse excesivamente peligrosos para la mayoría de los materiales y se les atribuyen efectos puramente antiestéticos; no obstante, cada vez son más frecuentes las opiniones acerca de la acción catalítica que puedan ejercer en las reacciones de los contaminantes entre sí y con la superficie de los materiales en las que se han depositado.

En cuanto a la fase líquida que se puede introducir en la superficie de las muestras, es preciso distinguir entre la simulación de la lluvia y la de la niebla o el rocío. La lluvia aporta agua en cantidad suficiente para efectuar un lavado de la muestra con arrastre de los productos depositados en ella o producidos por reacción; se puede simular atomizando agua o produciendo gotas que incidan sobre el material ensayado. En el caso del rocío o la niebla, por el contrario, la cantidad de agua depositada apenas es suficiente para formar una delgada película, incapaz de eliminar ningún producto de la superficie; la simulación de estos fenómenos se efectúa induciendo condensaciones en las muestras, bien por enfriamiento de las mismas, bien de la atmósfera a la que se exponen.

4.3. Exposición de las muestras en un recinto apropiado

La cámara para la exposición de las muestras es otro de los elementos fundamentales en toda experiencia de simulación. Se trata de una unidad cuya misión principal es aislar del ambiente un determinado volumen a través del cual se hace circular la atmósfera generada anteriormente, aunque lo normal es que se le incorporen también ciertos dispositivos para completar las condiciones de exposición previstas. Requiere para su desarrollo el estudio de su forma y tamaño, sistemas de cierre y apertura, sistemas de introducción de la corriente gaseosa y forma de disposición de las muestras.

Dicho estudio se realiza con el fin de lograr las características idóneas en lo que se refiere a tiempo de respuesta frente a cambios que se deseen realizar, inercia química frente a los agentes introducidos, homogeneidad de la atmósfera en su interior, estabilidad de condiciones y resistencia mecánica suficiente en relación con las condiciones de operación.

El recinto de exposición no debe ser causa de ningún nuevo contaminante, además de los que se introduzcan, ya sea por reacción con éstos, ya por descomposición del material empleado. También es deseable que no elimine, o lo haga en la menor cuantía posible, ninguno de los compuestos introducidos, ni atenúe la intensidad de otros parámetros. En definitiva, debe ser inerte. Esto requiere una cuidadosa selección de los materiales de construcción que deberán poseer, además, ciertas características mecánicas dependientes del diseño y de las condiciones de operación.

Sea cual sea el material elegido, tienen lugar una serie de procesos fisicoquímicos en las paredes (adsorción, absorción, difusión, etc.), que disminuyen en alguna medida las concentraciones de equilibrio alcanzadas en el interior, en relación con las generadas en la corriente de entrada. El cociente entre estas dos concentraciones lo podemos definir como el rendimiento de la cámara y es un índice de la calidad del material elegido. El *rendimiento de la cámara* depende no sólo del material de construcción, sino también de su forma y tamaño que definen la relación área/volumen y, en consecuencia, la magnitud de los efectos superficiales. Una de las causas a la que se atribuyen algunos resultados discordantes es una alta velocidad de intercambio entre la atmósfera interior y el ambiente exterior. Este aspecto, relacionado también con el sistema de cierre, que debe ser lo más estanco posible, afecta tanto al rendimiento como a la seguridad del personal de operación y tiene una importancia primordial.

El *tiempo de respuesta de la cámara* ante cambios de condiciones en la corriente de entrada depende también de los efectos superficiales y, fundamentalmente, del caudal de renovación. En teoría, la evolución de concentraciones en el interior del recinto se comporta como un sistema de

primer orden, de modo que el porcentaje del cambio inducido varía exponencialmente a lo largo del tiempo con la relación entre el caudal introducido y el volumen de la cámara. Estos periodos transitorios deben representar sólo una pequeña fracción de la duración total programada para la experiencia. Según sea la misma, se requerirá una rapidez mayor o menor de las respuestas. La evolución puede acelerarse extremando en la corriente de entrada, durante un corto intervalo de tiempo, las condiciones que se desean modificar.

Todas las muestras sometidas a una misma experiencia deben estar expuestas a idénticas condiciones, que serán las previstas con antelación. En la homogeneidad de la atmósfera contenida en la cámara de ensayos influyen: la forma, con mayor o menor número de zonas muertas; la turbulencia interior, función del caudal de renovación, que promueve una mezcla rápida; el sistema de introducción y extracción de la corriente gaseosa, que debe lograr un reparto uniforme de la misma, y la configuración del soporte de las muestras y la colocación de las mismas, que no deben generar canales preferenciales de flujo.

La disposición de las muestras determina también sus condiciones de exposición, particularmente en lo que se refiere a la radiación y a las fases líquidas depositadas sobre su superficie.

En principio es deseable evitar la agitación de la atmósfera interior con distintos medios (bombas, ventiladores, etc.), a base de un correcto diseño del sistema que permita obtener la homogeneidad deseada.

La ausencia de grandes fluctuaciones en los valores de los parámetros simulados, siempre que las mismas no hayan sido programadas, es otro de los objetivos a lograr y, aunque depende en primer lugar del sistema de generación, pueden atenuarse con un recinto de exposición suficientemente grande.

Todos los aspectos mencionados deben ser convenientemente confirmados por una serie de experiencias que permitan establecer de forma inequívoca las características del sistema de simulación de atmósferas.

4.4. Seguimiento y control de las condiciones de operación

La única forma de asegurar que un ensayo sea reproducible es a base de un completo conocimiento y control de las condiciones en las que se desarrolla. Los medios y las técnicas disponibles para el análisis son, en general, abundantes y serán en la mayoría de los casos, razones de índole económica y de disponibilidad y formación de personal las que guíen la elección, además de otras de carácter técnico que se verán a continuación.

Las técnicas de muestreo y análisis utilizadas en experiencias de simulación atmosférica son aplicaciones, en algunos casos con ligeras variantes, de las convencionales para la determinación de niveles de inmisión o emisión en el medio ambiente y existen excelentes tratados sobre las mismas (47, 48). No procede hacer aquí una profunda revisión de estas técnicas, aunque hemos considerado de interés un estudio general de algunos aspectos específicos relacionados con las aplicaciones que nos ocupan.

Básicamente, toda instalación de muestreo necesita, al menos, un elemento medidor de caudal, un dispositivo capaz de retener el compuesto estudiado y un mecanismo de aspiración.

Simultáneamente, con los monitores o analizadores automáticos, o posteriormente, de forma manual, se procede al análisis de la muestra obtenida y a la determinación del valor correspondiente al parámetro deseado.

La retención del contaminante puede hacerse de varias formas y viene condicionada por el

método de análisis que se utilice o, aún mejor, puede decirse que forma parte del mismo. Las tres técnicas más empleadas son la adsorción, absorción y enfriamiento o condensación. La característica fundamental del dispositivo de retención es su eficacia, medida por la fracción de contaminante que queda retenida después del paso de la corriente gaseosa; esta eficacia debe estar siempre convenientemente comprobada y en cualquier caso puede mejorarse disponiendo varios elementos colectores en serie.

Para cada parámetro o contaminantes existen una serie de métodos disponibles en cuya elección influirán factores tales como:

- a) Elección entre obtención de muestras instantáneas o integradas según se desee un valor puntual de concentración a un valor medio.
- b) Duración del muestreo, condicionada generalmente por la capacidad de detección del método de análisis y el caudal de muestreo.
- c) Caudal de muestreo, limitado por las características del dispositivo de retención y por la necesidad de no alterar las condiciones en el interior de la cámara.
- d) Disminución de pérdidas de contaminante a lo largo de los dispositivos de muestreo antes de la retención.
- e) Eliminación de compuestos indeseables de la corriente capaces de interferir en la determinación analítica o de alterar los equipos de muestreo.
- f) Elección del emplazamiento y del número de puntos de muestreo para asegurar que existe homogeneidad en el interior del recinto de exposición.

El análisis de las alteraciones producidas por la experiencia, por último, será tan completo como sea posible y aplicado a aquellas propiedades más adecuadas, según el objetivo propuesto para el programa de ensayos. Este objetivo puede irse modificando conforme va avanzando dicho programa, que, como ya se ha indicado, se ha definido, en principio, en base a unas hipótesis acerca de las causas y mecanismos de alteración. La consideración de los resultados obtenidos en las sucesivas experiencias debe utilizarse para ir completando, o modificando, las hipótesis de partida y, en consecuencia, actuar sobre las distintas fases que integran el estudio de la alteración de un material en atmósferas simuladas.

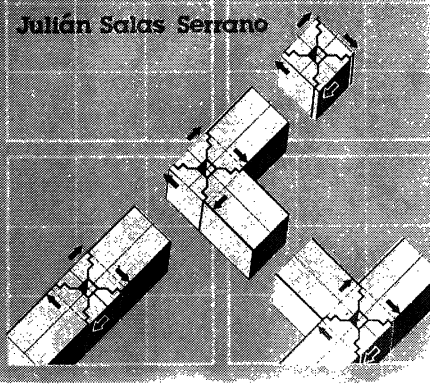
B I B L I O G R A F I A

- (1) LILET, L.; HISSEL, J.: Méthodes et résultats d'études de la corrosion atmosphérique des aciers de construction. Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, 312 (1969), 538-547.
- (2) KUENSTLER, H. G.; SHUR, E. G.: Accelerated testing of finishes for resistance to weathering (A literature survey). J. Paint Technol., 40 (1968), 48A-54A.
- (3) HOEY, C. E.; HIPWOOD, H. A.: An appraisal of artificial weathering methods for assessment of the durability of paint films. J. Oil Col. Chem. Assoc., 57 (1974), 151-160.
- (4) SCOTT, J. L.; ANDERSON, T. E.: The effect of wet time on accelerated outdoor exposure. J. Oil Col. Chem. Assoc., 59 (1976), 404-414.
- (5) HEGGESTAD, H. E. et al.: The effects of photochemical oxidants on the yield of snap beans. *Atm. Env.*, 14 (1980), 317-326.
- (6) JEFFRIES, H. et al.: Photochemical reactions in a dual outdoor smog chamber. Prepr. Pap. Natl. Meet., Div. Eng. Chem., Am. Chem. Soc., 14 (1974), 295-297.

- (7) NELSON, G. O.: Controlled test atmospheres: Principles and techniques. Ed. Ann Arbor, Michigan, 1971, 200 pp.
- (8) CAPRON, E. et al.: Accurate accelerated weathering. *Polym. Age*, 4 (1973), 97-102.
- (9) HERSH, P. A.: Controlled addition of experimental pollutants to air. *J. Air Poll. Cont. Assoc.*, 19 (1969), 164-172.
- (10) DIE, C.: *Atmósferas controladas*. Servicio Social de Higiene y Seguridad en el Trabajo, Madrid, 1978, 41 pp.
- (11) BARRAT, R. S.: The preparation of standards gas mixtures, *Analyst*, 106 (1981), 817-849.
- (12) DOYLE, G. J.: Design of a facility (smog chamber) for studying photochemical reactions under simulated atmospheric conditions. *Env. Sci. Technol.*, 4 (1970), 907-916.
- (13) AKIMOTO, H. et al.: Design and characterization of the evacuable and bakable photochemical smog chamber. *Env. Sci. Technol.*, 13 (1979), 471-475.
- (14) SPENCE, J. W. et al.: Environmental exposure system for studying air pollution damage to materials. U. S. NTIS, PB Rep. 240615, 1975, 46 pp.
- (15) van de WIEL, H. J. et al.: Dynamic generation of test atmospheres. Quantitative aspects. En *Air Pollution Reference Measurement Methods and Systems*. Ed. Elsevier Sci. Publ. Co., 1978, 41-51.
- (16) HILL, A. C. et al.: Facilities and techniques for maintaining a controlled fluoride environment in vegetation studies. *J. Air Poll. Cont. Assoc.*, 9 (1959), 22-27.
- (17) SHIBUYA, K. et al.: Photochemical ozone formation in the irradiation of ambient air samples by using a mobile smog chamber. *Env. Sci. Technol.*, 15 (1981), 661-665.
- (18) CARROLL, H. B. et al.: Controlled atmosphere system for testing gas monitors. U. S. Bur. Mines, RI 7859, 1973, 10 pp.
- (19) CARTER, W. P. et al.: Smog chamber studies of temperature effects in photochemical smog. *Env. Sci. Technol.*, 13 (1979), 1094-1100.
- (20) van OETEREN, K. A.: Corrosion, moisture and high fastness test apparatus. *Seifen-Ole-Fette-Wachse*, 98 (1972), 861-864.
- (21) KNOTKOVA-CERMAKOVA, D. et al.: Universal accelerated weathering cabinet for weathering test of metals and protective coatings. *Werkst. Korros.*, 26 (1975), 118-123.
- (22) JONSON, F. et al.: Leaf scorch of gladiolus caused by atmospheric fluorine effluents. *Phytopath*, 40 (1950), 239-246.
- (23) TALBOT, J.: Scientific aspects of the relation between pollution and metallic corrosion. *Corrosion (France)*, 21 (1973), 97-102.
- (24) WINSTON, P. W.; BATES, D. H.: Saturated solutions for the control of humidity in biological research. *Ecology*, 41 (1960), 232-237.
- (25) JOHNSON, K. E.; BROMLEY, A. F.: Apparatus for studying atmospheric degradation of materials. British Steel Corp. (Open Rep.), CEL/CH/34/73, 1973, 9 pp.
- (26) SLEATER, G. A.: A laboratory test program for stone preservatives. *Proc. Int. Symp. Deterioration and Protection of Stone Monuments, Paris, 1978, II*, 6.13.
- (27) HENNIGE, W.; LAMPRECHT, W.: Critical observations of accelerated weathering and their inferences for modern weathering equipment design. *Farbe und Lack*, 71 (1965), 562-564.
- (28) BERG, C. J. et al.: Performance of polymers in pigmented systems. *J. Paint Technol.*, 39 (1967), 436-453.
- (29) BOULAUD, D.: Contribution à l'étude des réactions en phase gazeuse de l'anhydride sulfureux. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1977.
- (30) HASHIMOTO, Y.; TANAKA, S. A.: A new method of generation of gases at parts per million levels for preparation of standard gases. *Env. Sci. Technol.*, 14 (1980), 413-416.
- (31) HERSCH, P. A.; WHITTLE, J. E.: Injecting trace impurities into a gas stream. *J. Sci. Instrum.*, 35 (1958), 32-33.
- (32) JACKS, J. A.: Corrosive vapor test chamber. U. S. Pat. 3259466, July 5, 1966.
- (33) SPENCE, J. W.; HAYNIE, F. H.: Design of a laboratory experiment to identify the effects of environmental pollutants on materials. *ASTM Spec. Tech. Publ.* 558, 1974, 279-291.
- (34) von FRAUNHOFER, J. A.: Accelerated weathering and corrosion of surface Finishes. *Prod. finish. (London)*, 25 (1972), 47-52.
- (35) CRITCHER, D.: Accelerated laboratory tests for metallic and organic finishes and their relationship to outdoor exposure. *Electroplating Metal Finish.*, 26 (1973), 16-22.
- (36) HUNTZICKER, J. J. et al.: Neutralization of sulphuric acid aerosol by ammonia. *Env. Sci. Technol.*, 14 (1980), 819-824.
- (37) SILVERMAN, L.: Experimental test methods. En *Air Pollution Handbook*, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1956.
- (38) BONGERS, W.: Methods for the determination of hydrocarbons in the atmosphere. Rep. 3/76, Stichting Concawe, the Hague, 1976.

- (39) BASSET, E. et al.: Environmental simulation chambers. Design and monitoring of multiple and varying pollutant concentration. Am. Chem. Soc., Div. Water, Air Waste Chem., Gen. Pap., 10 (1970), 55-59.
- (40) SALTZMAN, B. E.: Preparation and analysis of calibrated low concentrations of sixteen toxic gases. Anal. Chem., 33 (1961), 1100-1111.
- (41) POURCHAT, L. M.; JOHNSON, J. J.: Apparatus with utility for anhydrous hydrogen fluoride treatment of peptides and peptide-resin complexes. Org. Prep. and Proced., 1 (1969), 121-126.
- (42) RYCHTERA, M.: Climatic tests in industrial engineering. I. Metall. (Berlin), 20 (1966), 1051-1055.
- (43) RYCHTERA, M.: Climatic tests industrial engineering. II. Metall. (Berlin), 20 (1966), 1283-1287.
- (44) MEADOR, M. C. BETHEA, R. M.: Syringe sample technique for individual colorimetric analysis of reactive gases. Env. Sci. Technol., 4 (1970), 833-855.
- (45) MEVRODINEANU, R.; COE, R. E.: Method of dispersing volatile fluorides in portable greenhouses. Agr. Food Chem., 5 (1957), 852-854.
- (46) DREW, R. T.; LIPPMAN, M.: Calibration of air sampling instruments. I. Production of test atmospheres for instrumental calibration. Air Samp. Instr. Eval. Atm. Contam., 4th ed., Ann. Conf. Gov. Ind. Hyg., Cincinnati, Ohio, 1972.
- (47) STERN, A. C.: Air Pollution. Vol. III. Measuring, Monitoring and Surveillance of Air Pollution. Academic Press, Inc., New York, 1976.
- (48) APHA INTERSOCIETY COMM.: Methods of Air Sampling and Analysis. 2nd Ed., Am. Public Health Assoc., Washington, 1977.

* * *

<p>Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento</p> <p>Consejo Superior de Investigaciones Científicas</p>	<p>ALOJAMIENTO Y TECNOLOGIA: ¿INDUSTRIALIZACION ABIERTA?</p> <p>Julian Salas Serrano</p> 	<p>SUMARIO:</p> <p>Prólogo Prof. G. Ciribini.</p> <p>Introducción</p> <p>Capítulo 1.—La industrialización en las proclamas y manifiestos de arquitectura.</p> <p>Capítulo 2.—¿Réquiem por la construcción industrializada?</p> <p>Capítulo 3.—Algunos conceptos básicos.</p> <p>Capítulo 4.—¿Proyecto tradicional, construcción industrializada?</p> <p>Capítulo 5.—Componentes.</p> <p>Capítulo 6.—La coordinación dimensional hoy.</p> <p>Capítulo 7.—Flexibilidad, intercambiabilidad y catálogos.</p> <p>Capítulo 8.—Industrialización, normativa y calidad.</p> <p>Capítulo 9.—Reflexiones finales.</p>
<p>ALOJAMIENTO Y TECNOLOGIA: ¿INDUSTRIALIZACION ABIERTA?</p> <p>JULIAN SALAS, ING. IND. (I.E.T.c.c.)</p> <p>Un volumen de 160 páginas, 109 figuras y 16 tablas. Tamaño 240 × 168 mm. Encuadernado en rústica. Precios: España, 1.200 ptas; extranjero, 17 \$ USA.</p>		<p>publicación del INSTITUTO EDUARDO TORROJA</p>