

# Evaluación de tratamientos de hidrofugación aplicados a piedras calizas de Catedrales Andaluzas

## *Study of water-repellent treatments applied on limestone from Andalusian Cathedrals*

VILLEGAS, R.; VALE, J. F.; ALCALDE, M.  
Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental.  
UNIVERSIDAD DE SEVILLA/ESPAÑA

Fecha de recepción: 26-VII-91

### RESUMEN

*Se han tratado varios tipos de piedra utilizados en Catedrales andaluzas con diversos productos hidrófugos, con el fin de evaluar las características conferidas por los mismos. Los tipos de piedra son de naturaleza caliza, calcarenitas y dolomías; los productos son organosilícicos y acrílicos.*

*En este trabajo se han medido las propiedades relacionadas con el acceso y movimiento de agua en la piedra, comparándose sus valores antes y después de la aplicación del tratamiento.*

### SUMMARY

*Five types of stone used in andalusian Cathedrals have been treated with different water-repellent treatments, to evaluate the effects of this products. The stones studied are limestone, calcarenite and dolomite; the products applied are organosilicones and acrylics.*

*In this work properties related with water access and movement through the stone have been measured and compared their values before and after the application of the treatments.*

### 1. INTRODUCCIÓN

El estado de alteración de numerosos edificios del patrimonio histórico español, uno de los más ricos de Europa, hace necesaria la puesta a punto de los métodos de restauración más adecuados. Una de las fases de dicho proceso de restauración es la protección de la piedra con la aplicación de productos hidrófugos.

Numerosas catedrales andaluzas sufren un estado de deterioro muy avanzado, causado por el ambiente en que se encuentran y por las circunstancias que se han producido durante su existencia. En ellas se han empleado diversos tipos de piedra, calizas, calcarenitas y dolomías, procedentes de canteras de la región. Su caracterización la ha realizado Alcalde (1).

En este trabajo se ha pretendido evaluar el efecto de seis productos hidrófugos de diversa composición química aplicados a cinco tipos de piedra que pueden considerarse representativas de las empleadas en la construcción de las catedrales andaluzas.

### 1. INTRODUCTION

*The degree of weathering of great number of monuments of the historic national heritage of Spain, one of Europe's most important, make it necessary to develop appropriate methods to restore stone buildings. One of the parts forming the restoration process is the stone protection by means of hydrophobic products.*

*A number of Andalusian Cathedrals are in an advanced state of deterioration, due to the surrounding environment and the facts occurred during their lifetime. The stones used in them are various types of limestone, coming from quarries of Andalusia. Their characterization has been made by Alcalde (1).*

*In this work it has been evaluated the effect of six hydrophobic products of different chemical composition applied to five types of stone used in some of Andalusian Cathedrals.*

*In the second part it has been studied the alterability of treated stones by means of accelerated weathering tests.*

## 2. TIPOS DE PIEDRA Y PRODUCTOS DE TRATAMIENTO

Los tipos de piedra estudiados y tratados son básicamente de naturaleza caliza, procedentes de diversas zonas de Andalucía y empleados en la construcción de catedrales de esta región. En la Tabla 1 se resumen dichos datos.

## 2. STONE MATERIALS AND TREATMENT PRODUCT

The studied building stones are of calcitic nature, coming from different areas of Andalucía, used in Cathedrals of this region. These data are resumed in Table 1.

TABLA 1 TABLE 1  
Tipos de piedra estudiados (*Poner la traducción en inglés*)

Símbolo (Symbol)	Procedencia (Origin)	Tipo (Type)	Catedral (Cathedral)
P	Pto. de Sta. María	Calcarenita Calcitic sandstone	Sevilla
E	Espera	Caliza Limestone	Sevilla
U	Úbeda	Calcarenita Calcitic sandstone	Baeza
G	Granada	Caliza Limestone	Granada
A	Almería	Caliza dolomítica Dolomitic limestone	Almería

TABLA 2 TABLE 2  
Productos de tratamientos aplicados (*Treatment product applied*)

Símbolo	Producto	Fabricante	Composición del agente activo	Condiciones de dilución
V	BS 28	Wacker	Organosilícico (el fabricante no especifica más)	5 % en Xileno
L	290 L	Wacker	Organosiloxano oligómero	5 % en Xileno
B	Baysilone	Bayer	Resina de silicona	5 % (*)
T	Tegosivin HL 100	Goldschmidt	Organosilícico monómero	10 % en Xileno
A	Consolidante 55050	ARD Raccanello	Resina acril-silicónica	10 % (*)
P	Paraloid B72	Röhm & Haas	Copolímero de metacrilato y etilmetacrilato	10 % (p/v) en 1,1,1 tricloroetano

Symbol	Product	Producer	Active compound	Dilution
V	BS 28	Wacker	Organosilicic	5 % on Xylene
L	290 L	Wacker	Oligomeric Organosiloxane	5 % on Xylene
B	Baysilone	Bayer	Silicone resin	5 % (*)
T	Tegosivin HL 100	Goldschmidt	Monomeric Organosilicic	10 % on Xylene
A	Consolidante 55050	ARD Raccanello	Acryl siliconic resin	10 % (*)
P	Paraloid B72	Röhm & Haas	Copolymer of Methylacrylate and ethylmethacrylate	10 % (p/v) on 1,1,1 trichloroethane

(\*) Productos preparados por el fabricante. (*Ready to use*).

Los productos de tratamiento estudiados aquí son todos de tipo hidrófugo, y con su aplicación se pretende proteger a la piedra y hacerla más resistente a los agentes de alteración. Los datos sobre composición, concentración y fabricante se recogen en la Tabla 2.

Hay que indicar que aunque los dos productos acrílicos son también consolidantes, no se van a estudiar desde este punto de vista.

En lo sucesivo las referencias a los productos y las piedras se harán por los símbolos indicados para cada uno de ellos.

### 3. MODO DE APLICACIÓN

Para la realización de las pruebas experimentales se han empleado probetas cúbicas de 5 cm de arista, obtenidas de bloques procedentes de las canteras originales, en los casos de P, E y G, y de bloques de derribos en los casos de U y A.

Antes de la aplicación las probetas se han limpiado, humedecido y dejado secar al aire hasta alcanzar el equilibrio con un contenido de humedad de 0-2 g. Esto se ha hecho así para simular el estado natural de la piedra en el monumento y, porque según trabajos publicados (2, 3, 4), la polimerización de los productos organosilícicos se favorece en presencia de una pequeña cantidad de humedad.

La aplicación de los productos se ha realizado por inmersión de las probetas durante diez minutos, para conseguir una penetración uniforme por todas las caras. Dada la gran porosidad de todos los tipos de piedra estudiados, se ha comprobado que este tiempo es suficiente para conseguir una impregnación total.

### 4. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES. RESULTADOS

Para evaluar el efecto de los productos de tratamiento se han determinado, en las probetas tratadas y sin tratar, las propiedades relacionadas con el acceso y movimiento de agua: porosidad abierta, tiempo de absorción de gotas, ángulo de contacto, absorción de agua por capilaridad, por inmersión y velocidad de secado; estas tres últimas características se han medido de forma dinámica (curvas de absorción y secado) y se han determinado los correspondientes coeficientes.

La determinación de la porosidad abierta se ha realizado por el método de saturación de agua a vacío (5), y la distribución del tamaño de poros se ha medido con porosímetro de mercurio. En la Tabla 3 figuran los valores para cada tipo de piedra.

*All the treatment products that have been studied are water-repellents; they have been applied with the aim of protect the stone and make it more resistant to the weathering agents. Their composition, concentration and commercial producer appear on Table 2.*

*Although the two acrylic products are also consolidants they are not going to be studied from this point of view.*

*Products and stones will be refered down from now on as their corresponding symbols.*

### 3. APPLICATION

*For all the tests carried out, cubic samples of 5 cm have been used; they have been obtained from blocks from the demolitions, for Ubeda and Almería, or from the original quarries, Puerto de Santa María, Espera and Granada.*

*Before applying the products, the samples have been cleaned, wetted and let dry to the air until the water content has been 0-2 g. This is the state of the stone in the building, and the polymerization of organosilicic products goes better on the presence of water (2, 3, 4).*

*The samples have been treated by immersion during ten minutes, in order to reach an uniform penetration on all faces. Due to the great porosity of all types of stone, this time is enough to achieve a total impregnation of the samples.*

### 4. DETERMINATION OF PROPERTIES, RESULTS

*The properties related with access and movement of water through the stone have been determined in order to evaluate the effects of treatment products. These properties are: open porosity, drop absorption time, contact angle, capillarity water absorption, water absorption by immersion and water drying rate; the three last characteristic have been measured with time (absorption and desorption curves) as well as the corresponding coefficients.*

*Open porosity has been measured by vacuum saturation (5) and pore size distribution has been measured with mercury porosimeter. On Table 3 appears these values for each type of stone.*

TABLA 3 TABLE 3  
Porosidad y distribución de tamaño de poro (*porosity and pore size distribution*)

Porosidad abierta (Open porosity) (%)	Sin tratar (Untreated)	Tratadas (Treated)						Porosidad (Porosity) (%)	
		V	L	T	B	A	P	Micro	Macro
Pto. de Sta. M. <sup>a</sup>	35,38	33,78	33,89	32,88	34,38	32,98	33,03	7,80	25,20
Espera	22,98	20,57	20,98	19,96	21,08	22,71	15,74	17,25	10,49
Úbeda	28,37	26,06	27,20	25,88	26,10	26,88	26,03	8,05	19,92
Granada	24,85	21,02	24,24	23,89	24,51	24,32	25,54	5,70	16,06
Almería	43,93	41,88	43,64	42,49	42,58	41,85	43,07	17,20	27,09

TABLA 4 TABLE 4  
Ángulo de contacto (media y desviación típica) [*Contact angle (mean and standard deviation)*]

	Sin tratar (Untreated)	Tratadas (Treated)			
		V	L	T	B
Pto. de Sta. M. <sup>a</sup>	0	112,6 ± 8,5	104,9 ± 5,0	99,8 ± 8,9	118,9 ± 5,9
Espera	64,8 ± 10,2	123,0 ± 5,2	114,3 ± 8,4	109,6 ± 8,6	115,8 ± 7,5

TABLA 5 TABLE 5  
Tiempo de absorción de gotas (minutos) [*Drop absorption time (minutes)*]

	Sin tratar [Untreated]	Tratadas (Treated)					
		V	L	T	B	A	P
Úbeda	9	90,7 ± 7,6	88,2 ± 8,4	75,1 ± 7,6	87,2 ± 4,9	75,1 ± 7,6	87,9 ± 2,8
Granada	8	111,4 ± 4,8	115,0 ± 7,3	88,0 ± 5,5	106,2 ± 7,2	91,2 ± 5,1	79,5 ± 3,0

TABLA 6 TABLE 6  
Coeficiente de absorción capilar ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$ ) [*Capillarity absorption coefficients*]

	Sin tratar (Untreated)	Tratadas (Treated)					
		V	L	T	B	A	P
Pto. Sta. M. <sup>a</sup>	0,0585	*	*	*	*	*	*
Espera	0,0027	*	*	*	*	*	*
Úbeda	0,0541	*	*	*	*	*	*
Granada	0,0212	*	*	*	*	*	*
Almería	0,0139	*	0,0002	*	*	0,0008	0,0008

\* No absorben (Don't absorb).

Como puede observarse, hay tres tipos de piedra (P, V, G) cuya porosidad es predominantemente de tamaño macro, mientras los dos restantes (E, A) presentan porcentajes considerables de microporos. Esta característica influirá en la morfología de la alteración que sufre cada uno de ellos.

El ángulo de contacto, medido con un equipo LORENTZ WETTRE, en el que se visualiza en una pantalla la gota depositada en la superficie de la piedra junto con una escala que permite medirla, aumenta considerablemente con todos los productos estudiados. Esta característica es, en parte, representativa del grado de hidrofugación superficial de la probeta, ya que un ángulo de contacto bajo indica que la gota es absorbida rápidamente por la piedra.

A título de ejemplo, en la Tabla 4 aparecen los valores correspondientes a las probetas del Puerto de Santa María y Espera, tratadas con los productos organosilícicos.

El tiempo de absorción de gotas (medido para gotas de 0,2 ml), variable muy relacionada con la anterior (6), también aumenta en gran medida tras la aplicación de los tratamientos. Como ejemplo, en la Tabla 5 se resumen los datos correspondientes a las probetas de Úbeda y Granada. Puede observarse que estos valores pasan de pocos segundos a bastante más de una hora en todos los casos. Esta característica sí es un claro índice de la hidrofugación superficial, obteniéndose en general valores más bajos con los productos de tipo acrílico.

Todos los tratamientos reducen drásticamente la absorción de agua por capilaridad en los cuatro tipos de piedra de menor porosidad (P, E, U y G); tan sólo algunas de las probetas tratadas de Almería absorben una cantidad apreciable, aunque mucho menor que las probetas sin tratar. En la Tabla 6 se recogen los valores de los coeficientes de absorción capilar para todas las probetas que absorben, y en la Figura 1 aparecen las curvas de absorción de las probetas de Almería.

La absorción por inmersión total disminuye también con todos los tratamientos, aunque sin llegar a ser nula. En la Tabla 7 se recogen los datos de la absorción final de las probetas tras 9 días de ensayo. En las Figuras 2 y 3 se muestran las curvas de absorción de las probetas del Puerto de Santa María y Granada.

En las Tablas 8 y 9 aparecen los valores de velocidad de secado y contenido crítico de agua de todas las probetas. La velocidad de evaporación de agua disminuye con todos los tratamientos, siendo los acrílicos los que provocan un mayor descenso. El contenido crítico de agua aumenta en casi todos los casos, si bien no se observa una tendencia generalizada de ningún tipo de productos.

*It can be seen that there are three types (P, V, G) with porosity mainly of great size, while the other two types (E, A) show considerably high percentages of little pores. This characteristic will have influence on the morphology of the deterioration suffered by each type of stone.*

*Contact angle, determined with a LORENTZ WETTRE equipment, in which the drop over the stone surface can be measured, becomes greater with all products. This characteristic is partly due to the degree of surface water-repellency; a low value of the contact angle shows that the drop is absorbed quickly by the stone.*

*As an example, on Table 4 appear values corresponding to the samples of Puerto de Santa María and Espera, treated with organosilicic products.*

*Drop absorption time (measured with 0,2 ml drops), value very related to contact angle (6), also becomes greater after treatment application. On Table 5 appear values of samples from Úbeda and Granada. It can be seen that the values of untreated samples are a few seconds and grow up to more than one hour on every cases. This characteristic is a clear indication of the surface water-repellency, being the acrylic products those which give lower values.*

*Capillarity water absorption disappears with all treatments applied on less porous stones (P, E, U and G); only some treated samples of Almería absorb a little quantity although much lesser than those untreated. On Table 6 appears capillarity coefficients of the samples that absorb, and on Figure 1 absorption curves of Almería samples.*

*Absorption by total immersion decreases with all the treatments, although doesn't disappear. Table 7 shows the values of final absorption after nine days of immersion. The absorption curves of samples from Puerto de Santa María and Granada appear on Figures 2 and 3, respectively.*

*Water drying rate decreases with all the treatments, specially with the acrylics. Critical water content increases in almost all the samples, but not in a general way. Tables 8 and 9 show the values of these two characteristics for all the samples.*

TABLA 7 TABLE 7  
Absorción de agua por inmersión tras 9 días ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) (*Inmersión water absorption after 9 days*)

	Sin tratar (Untreated)	Tratadas (Treated)					
		V	L	T	B	A	P
Pto. Sta. M. <sup>a</sup>	304,6	55,4	79,5	238,0	60,6	120,6	70,8
Espera	168,6	55,1	45,3	54,5	55,8	55,1	93,2
Úbeda	211,3	45,3	58,6	71,9	37,3	48,5	67,8
Granada	197,2	70,0	56,9	80,7	64,6	46,7	103,4
Almería	296,6	85,3	96,3	117,0	104,6	278,6	259,8

TABLA 8 TABLE 8  
Velocidad de evaporación de agua ( $\text{mg}/\text{h} \cdot \text{cm}^2$ ) (*Water drying rate*)

	Sin tratar (Untreated)	Tratadas (Treated)					
		V	L	T	B	A	P
Pto. Sta. M. <sup>a</sup>	8,15	3,85	3,81	3,89	3,43	2,16	2,16
Espera	8,05	4,71	5,01	2,95	5,30	3,92	2,78
Úbeda	7,29	4,05	5,35	4,03	4,25	2,68	2,99
Granada	4,03	3,13	3,53	3,93	3,70	2,66	3,56
Almería	4,17	3,41	4,21	3,79	3,66	2,89	3,41

TABLA 9 TABLE 9  
Contenido crítico de agua ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) (*Critical water content*)

	Sin tratar (Untreated)	Tratadas (Treated)					
		V	L	T	B	A	P
Pto. Sta. M. <sup>a</sup>	4	96	40	80	40	12	20
Espera	40	56	56	56	56	56	40
Úbeda	56	80	48	112	40	40	48
Granada	16	56	24	48	64	80	56
Almería	144	200	168	200	176	200	208

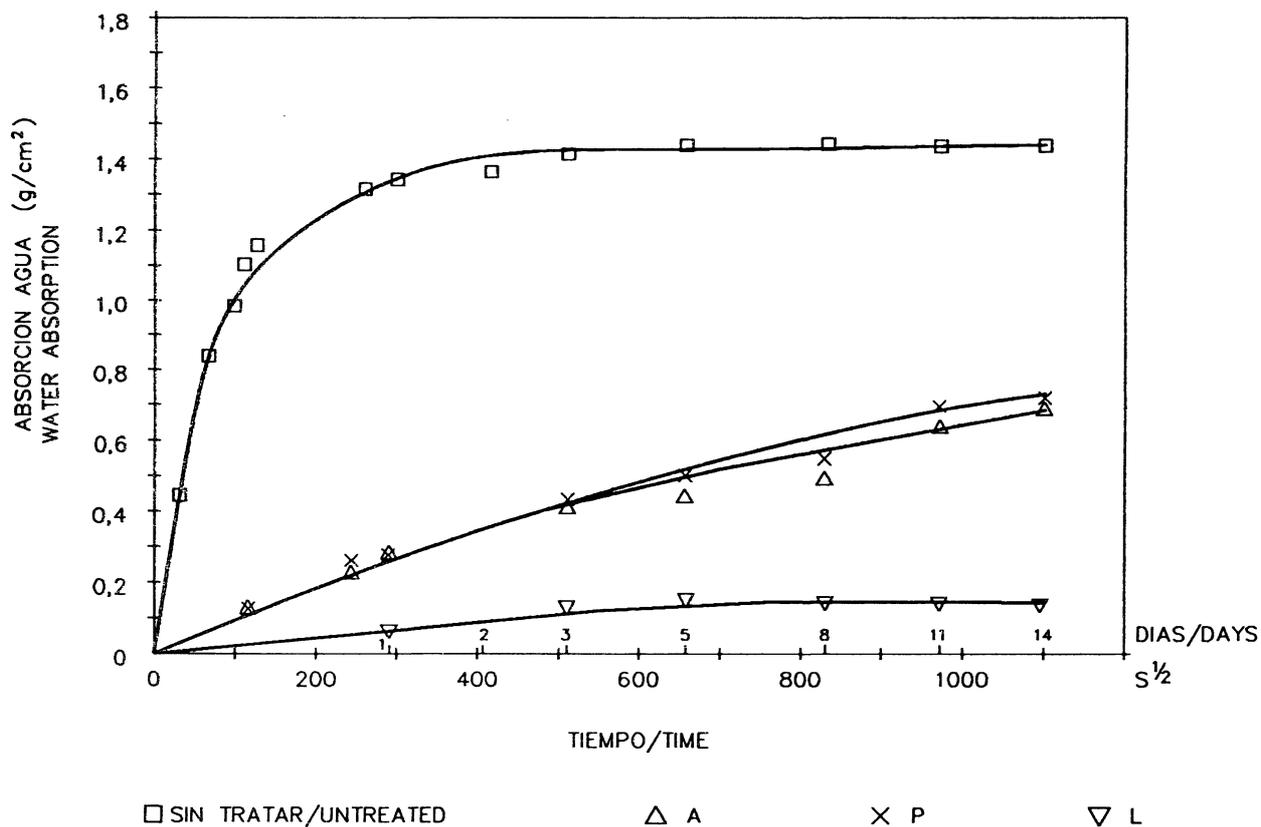


Fig. 1.—Absorción de agua por capilaridad. Almería.

Fig. 1.—Water absorption by capillarity. Almería.

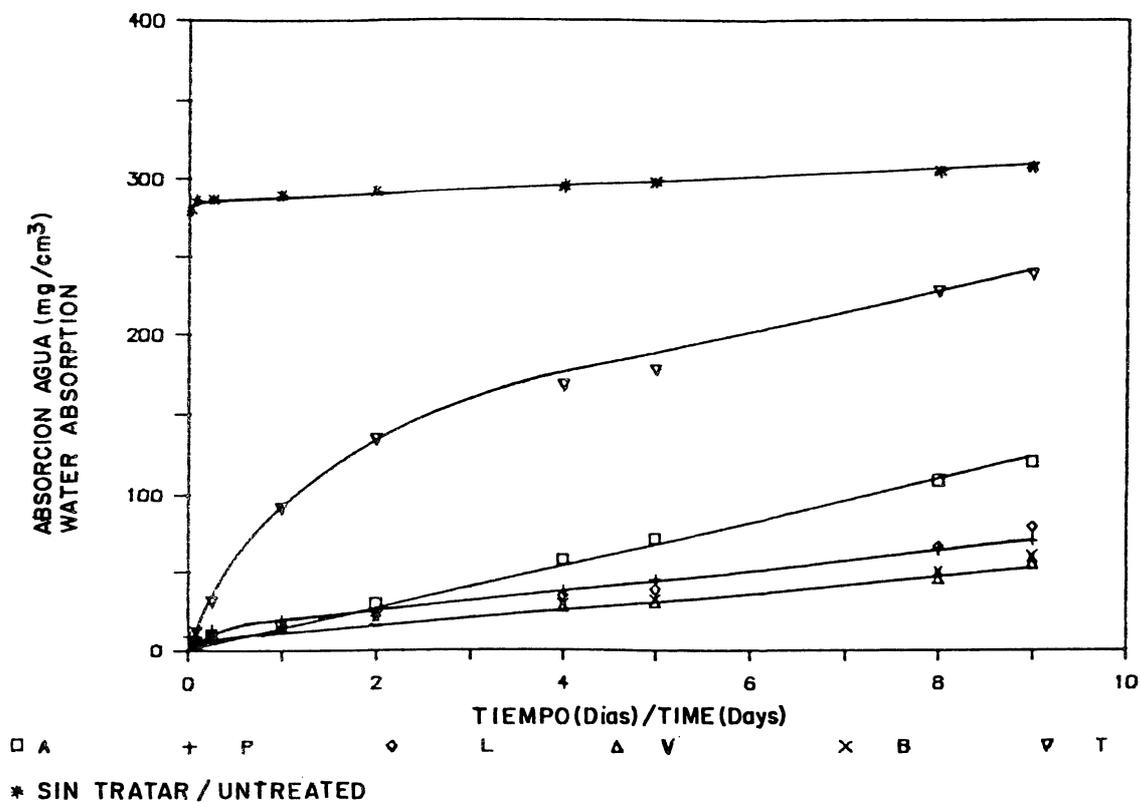


Fig. 2.—Absorción de agua por inmersión. Puerto de Santa María.

Fig. 2.—Water absorption by immersion. Puerto de Santa María.

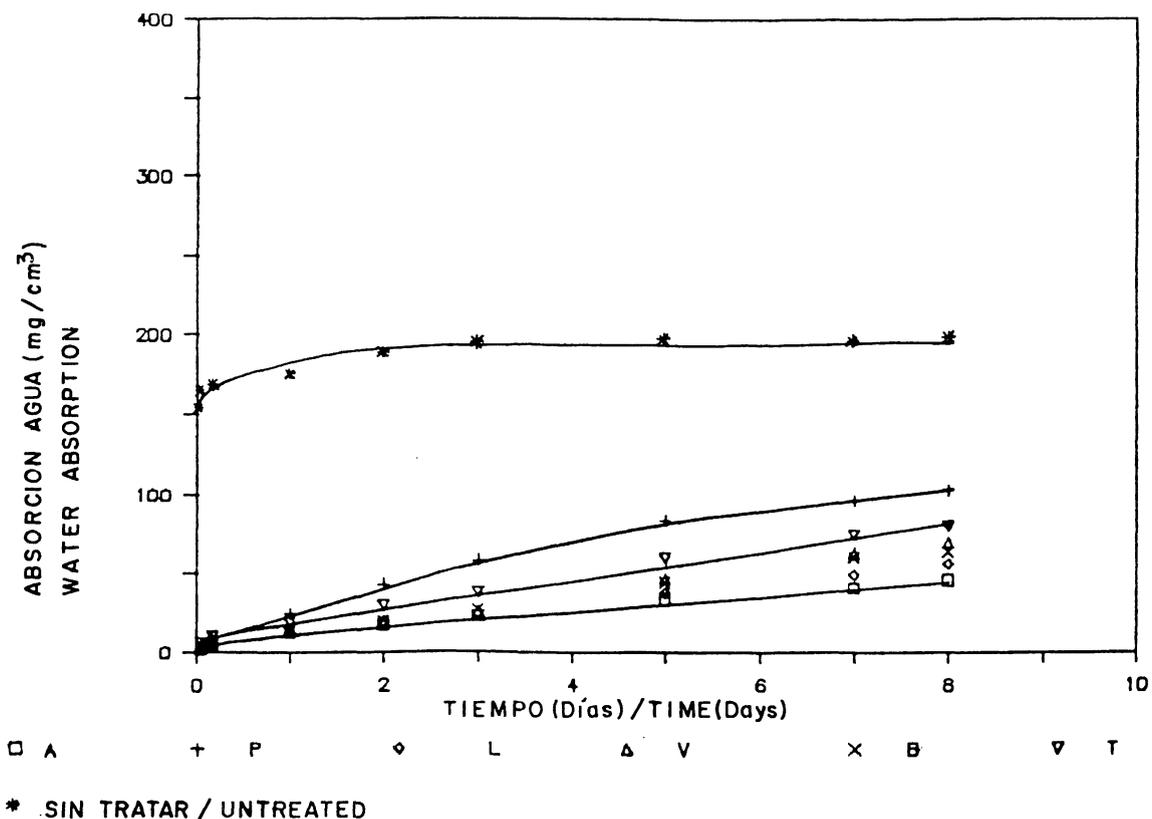


Fig. 3.—Absorción de agua por inmersión. Granada.

Fig. 3.—Water absorption by immersion. Granada.

## 5. CONCLUSIONES

Todas las propiedades de los cinco tipos de piedra relacionadas con el acceso y movimiento del agua en el interior de las mismas varían apreciablemente tras la aplicación de los tratamientos. Para todos ellos los resultados indican:

- Aumento del ángulo de contacto y del tiempo de absorción de gotas.
- Disminución de la porosidad abierta.
- Disminución (desaparición en la mayoría de los casos) de la cantidad de agua absorbida por capilaridad.
- Disminución de la absorción de agua por inmersión.
- Disminución de la velocidad de evaporación de agua y aumento del contenido crítico.

Esta variación en las propiedades tienen, en general, un efecto positivo para disminuir la velocidad de alteración, ya que se reduce la penetración de agua en la piedra; sin embargo, la

## 5. CONCLUSIONS

*All the properties related with the access and movement of water through the stone varie greatly after application of treatments. On every types of stone the results are:*

- *An increase in contact angle and drop absorption time.*
- *A decrease in open porosity.*
- *A decrease in capillary water absorption.*
- *A decrease in water absorption by immersion.*
- *A decrease in water drying rate and increase in critical water content.*

*These changes in properties have, mainly, a positive effect on decreasing the weathering rate, given that the penetration of water in the stone is reduced; on the contrary, the decrease in water*

disminución de la velocidad de evaporación de agua puede tener efectos perjudiciales, al hacer que el material permanezca húmedo más tiempo una vez que el agua penetre en su interior, produciéndose acumulaciones de agua en la interfase entre la zona tratada y sin tratar.

*drying rate can be damaging, because the stone remains wetted for a longer time once the water is inside and it can accumulate in the interphase between treated and untreated parts.*

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) ALCALDE, M.; MATÍN, A.: Morfología macroscópica de alteración acelerada de algunos materiales pétreos de monumentos de Andalucía/España. *Materiales de Construcción*, 218, 5-27, 1990.
- (2) LEWIN, S. Z.; WHEELER, G. E.: Alkoxysilane chemistry and stone conservation. Vth. Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Lausanne, 1985, 831-844.
- (3) CHAROLA, A. E.; WHEELER, G. E.; FREUND, G.: The influence of relative humidity in the polymerization of methyl trimetoxisilane. *Prepr. Cont. Cong. Adhesives and Consolidants. IIC París 1984*, 177-181.
- (4) PAULY, J. P.: Qualité d'un traitement et teneur en eau. Vth. Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Lausanne 1985, 817-829.
- (5) VAN KEULEN, H.: Determination of maximum water content. *Proc. Int. Symp. on Pore structures. Prague, 1973*.
- (6) DE CASTRO, E.: Studies on stone treatments. *Proc. 4th int. Cong. on the deterioration and preservation of stone objects. Univ. of Louisville, Kentucky, 7-9 Jul. 1982*, 119-125.

\* \* \*

## monografía del ICCET/CSIC (n.º 405)

### RECOMENDACIONES PARA LA FABRICACIÓN, PUESTA EN OBRA Y CONSERVACIÓN DE BLOQUES PREFABRICADOS DE HORMIGÓN

MARINA A. ÁLVAREZ ALONSO  
Dra. Arquitecta  
ICCET/CSIC/ESPAÑA

Madrid, marzo 1991

Esta monografía aborda diversos aspectos relativos a la fabricación de bloques y ejecución de albañilerías a base de bloques de hormigón. Tales aspectos indican diversos análisis, desde un estudio de la Normativa hasta el estudio del proyecto y ejecución de las fábricas, pasando por el análisis en términos de unidad de albañilería (bloque).

Las principales cuestiones estudiadas son las siguientes:

- Análisis de la Normativa ISO, EN, UNE; así como diversas Normas internacionales.
- Estudio de los materiales constitutivos, tratamientos, características y clasificación de los bloques de hormigón.
- Estudio de morteros de unión correspondientes a configuraciones usuales de la albañilería de bloques de hormigón.
- Análisis del proyecto y ejecución de albañilerías a base de bloques de hormigón.

Como síntesis se recogen conclusiones de los aspectos analizados y, en base a ellos, se han establecido criterios sobre las posibilidades de aplicación del sistema considerado.