

Evaluación de las características relacionadas con la absorción de agua para diversas piedras de España tratadas con productos de conservación

Evaluation of the water related characteristics of diverse Spanish stones after the application of different protective treatments

L. RUBIO y M.A. BELLO

Dept. de Química Analítica, Facultad de Química, Univ. de Sevilla

Fecha de recepción: 21-VII-95

ESPAÑA

RESUMEN

Las características relacionadas con la absorción de agua de algunas de las más importantes piedras usadas en el sur de España han sido estudiadas antes y tras la aplicación de diversos tratamientos de protección comerciales, incluyendo la aplicación con diluciones diversas y la aplicación sucesiva de dos productos complementarios.

Se exponen diversas consideraciones acerca de la adecuación de los pares producto/piedra.

SUMMARY

The characteristics related to water absorption of some important stones very used in the southern of Spain were tested before and after the application of diverse commercial protective treatments, including the application of diverse dilutions and the correlative application of two complementary products.

Some considerations about the adequation of the pair product/stone have been realized.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un factor de alteración de gran importancia en los procesos de degradación de materiales pétreos (1-3); así, los procesos químicos de alteración sólo son apreciables en presencia de agua, y si el agua no está presente, las reacciones químicas entre los componentes de la piedra no son posibles, no ocurren los procesos de migración y de solubilización/cristalización de las sales solubles presentes, y la acción de los contaminantes atmosféricos es de escasa importancia. Asimismo, el agua provoca ciertos procesos de alteración que se deben exclusivamente a su propia naturaleza: disagregación por solubilización, fracturas por formación de hielo dentro de los poros, etc.

El agua puede acceder a la piedra a través de diferentes mecanismos: lluvia, percolación, ascensión capilar,

1. INTRODUCTION

Water is a very important alteration factor in the degradation processes of stony materials (1-3); so, the chemical processes of alteration on the stones are only possible in presence of water; if water is not present: chemical reactions between the stone components are not possible, the migration and solubilization/crystallization processes of the water-soluble salts do not can to occur, and the action of the atmospheric pollutants are of small importance. Likewise, the water provokes alteration processes due to its nature: disaggregation by solubilization, cracking by ice formation into the pores, etc.

Water can to access to the stone through different mechanisms: rain, water percolation, capillar ascent,

humedad ambiental, etc, que tienen, a veces, una gran influencia en el tipo y grado de alteración producido (4). En relación con estos aspectos, se han diseñado diversos ensayos de laboratorio para evaluar el comportamiento de los materiales pétreos frente al agua (5).

De acuerdo con lo expuesto hasta ahora, resulta clara la importancia de reducir el acceso del agua a la piedra con el objetivo de minimizar su acción directa y/o sinérgica en la alteración de los materiales pétreos. Por esta razón, son muy numerosos los productos de conservación comerciales que tienen características hidrófugas, única o asociada a otras tales como consolidación, oleofugación, etc. En general, todos aquellos productos con características hidrofóbicas provocan un cambio en las propiedades relacionadas con la absorción de agua en los materiales en que son aplicados.

En la bibliografía se encuentran profusamente descritos los efectos deseables en un producto de conservación y en los materiales tratados, y el más frecuente punto de interés se centra en el estudio de la variación de las características relacionadas con el agua.

En este artículo se chequean algunos de los más importantes tipos de piedras usados en monumentos del Sur de España, así como productos comerciales de conservación que se podrían considerar como representativos de los principales tipos existentes, y para ello se han evaluado los cambios producidos en las propiedades relacionadas con el agua tras la aplicación de los diversos tratamientos. Asimismo, ha sido también objeto de estudio la aplicación correlativa de dos productos de conservación de características complementarias.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la determinación de la composición química mayoritaria de las piedras estudiadas se ha empleado la metodología propuesta por Berzosa y Martín [6-8].

Los parámetros hídricos más significativos han sido determinados de acuerdo con las recomendaciones del RILEM [5], y se emplearon para los ensayos probetas cúbicas de 5 cm de arista.

2.1. Materiales Pétreos Estudiados

Para este trabajo, se estudiaron seis materiales muy usados en monumentos andaluces.

De las canteras de Almería, situadas cerca de la ciudad, se estudiaron dos calizas dolomíticas de apariencia muy

air humidity, etc which are sometimes great influence on the type and degree of deterioration produced (4). In this way, some laboratory tests for the evaluation of the behaviour of the stones to the water have been designed (5).

According to the water effects previously described, it is important to reduce the access of the water to the stone with the aim to minimize its direct and/or synergic action on the stone weathering. For this reason, there are numerous commercial products of conservation for the stone which have water repellent characteristics, only or associated to other characteristics just as consolidation, oil repellency, etc. Even those products without hydrophobic characteristics provoke a change on the characteristics related to water absorption of the treated materials.

The desirable effects of the conservation products on all the characteristics of the treated stones have been profusely described in the bibliography, and the most frequent interesting point is the study of the variation on the water-related characteristics.

In this work, some of the most important stone-types used in the monuments of the Southern of Spain and representative commercial products of conservation have been checked with the aim to evaluate the changes produced on the water related properties of the treated materials. Likewise, the correlative application of two products of conservation with complementary characteristics has also been tested.

2. EXPERIMENTAL

For the determination of the major composition of the stones, the Berzosa and Martín methodology [6-8] was used.

The most significant hygric parameters were determined according to RILEM proposal[5]. Cubic specimens of 5 cm edge have been used.

2.1. Stony Materials Tested

For this work six stone types very used andalusian monuments were tested.

Two dolomitic limestones from Almería quarries, located near the city, of very similar appearance, one

similar, una de color blanco-grisáceo y otra de tono amarillento; la porosidad abierta de estos materiales oscila entre 44,5-48,5% para la variedad "blanca" y el 39-43% para la de color amarillento. Otro de los materiales estudiados es una arenisca calcítica de las canteras del Puerto de Santa María (Cádiz), de color blanco-amarillento y porosidad entre 33-37%. Los materiales procedentes de Padul (Granada) son calizas de porosidad entre el 26 y el 31%, y color amarillento. La piedra denominada Martelilla es una caliza de color amarillo y porosidad entre 20-31%, cuyas canteras se encuentran cerca de Jerez de la Frontera (Cádiz). El último material estudiado es una arenisca calcítica de la cantera de Baeza (Jaén), de color marrón y porosidad entre el 25 y el 28%.

Los materiales de las canteras de Almería constituyen la práctica totalidad de la catedral de esa ciudad, y además se encuentran profusamente distribuidos en el resto de monumentos de la ciudad. Los materiales procedentes de las canteras del Puerto de Santa María han sido ampliamente usados en numerosos monumentos andaluces, pudiendo destacarse su uso en la catedral de Sevilla, el monumento gótico mayor del mundo. La catedral de Granada, la mayor catedral renacentista de España, está prácticamente realizada en su totalidad con materiales de Padul, material que también ha sido usado en otros monumentos de Granada. La piedra martelilla ha sido usada en algunos monumentos de Cádiz. Los materiales de la cantera de Baeza han sido ampliamente usados en las ciudades y pueblos cercanos a la cantera.

En todos los casos se trata de materiales muy porosos, lo que contribuye a la absorción de agua, por lo que es muy frecuente la existencia de procesos de alteración asociados al movimiento de agua en aquellos monumentos donde han sido empleados estos materiales (4, 9-10).

En la Tabla I se puede observar la composición química mayoritaria de los materiales pétreos estudiados.

of these of white-greyish color and the other of yellowish color, the open porosity for these materials are 44.5-48.5 % (white variety) and 39-43% (yellow variety). Other stone is a calcitic sandstone from Puerto de Santa María quarries (Cádiz) of white-yellowish color and open porosity of 33-37 %. The materials from Padul (Granada) are limestones of porosity of 26-31%, yellowish color. Martelilla stone is a limestone of yellow color and porosity between 20-31%, which quarries are located near Jerez de la Frontera (Cádiz). The last material is a calcitic sandstone from Baeza quarry (Jaén) of brown color and open porosity of 25-28%.

The two first materials, those from Almería, constitute the practical totality of the Almería Cathedral and they are profusely distributed in the rest of monuments of the city. The materials from Puerto de Santa María quarries have been widely used in numerous andalusian monuments, it is remarkable their use in the Seville cathedral, the biggest gothic monument. The Padul materials constitute the practical totality of the Granada cathedral which is the biggest renaissance cathedral of Spain, and they also widely were used in other monuments of Granada. The Martelilla stone was used in some monuments of Cádiz, and the Baeza stone was widely used in the cities and villages near the quarries.

In all the cases they are very porous materials which contributes to the water absorption and it's very frequent the existence of water-associated deterioration processes in the monuments where those materials have been used (4, 9-10).

Table I shows the typical chemical major composition of the stony materials tested in this work.

TABLA I (TABLE II)

Composición química mayoritaria (%) típica de los materiales pétreos estudiados
(Typical major chemical composition (%) of the stony materials tested)

PIEDRA (STONE)	Pérdida (loss on ignition)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Total
Almería white	43.66	8.55	1.77	1.23	27.58	16.20	0.36	0.03	0.98	100.36
Almería yellow	43.05	7.69	1.31	1.80	32.02	12.35	0.25	0.03	1.28	99.78
Puerto Sta. María	27.78	36.19	0.28	0.17	35.19	0.22	0.03	0.01	0.43	100.30
Baeza	29.75	30.78	1.09	1.49	30.87	5.24	0.12	0.06	0.68	100.08
Martelilla	41.14	3.35	0.35	1.25	53.00	0.12	0.25	0.03	0.73	100.22
Padul	42.17	5.75	0.78	0.74	49.16	0.15	0.30	0.04	1.02	100.11

2.2. Productos de Conservación

Para este estudio se han chequeado seis conocidos productos de conservación; en algunos casos también se ha estudiado el efecto de la aplicación a diversas diluciones, así como la aplicación correlativa de dos productos complementarios. Cuatro de los productos son de tipo silíconico: Stone Strengthener OH (silicato de etilo), Tegovakon V (silicato de etilo), Masonry Water Repellent BS28 (organosilílico), Tegosivin HL100 (monómero organo-silílico); un producto acrilsilíconico: ARD 55.050 (resina acrilsilíconica) y uno acrílico: Paraloid B72 (copolímero de metilacrilato y etilmetacrilato).

Respecto a su efecto sobre la piedra, pueden clasificarse en:

- * Consolidantes: Strengthener OH (**OH**) y Tegovakon V (**TV**)
- * Consolidantes + hidrófugos: Paraloid B72 (**PA**) y ARD 55.050 (**ARD**)
- * Hidrófugo: Tegosivin HL100 (**TG**)
- * Hidrófugo y oleófugo: BS28

Estos productos cubren los principales tipos en composición y efectos, y fueron aplicados sobre piedras inalteradas procedentes de la canteras respectivas.

2.2.1. Aplicación de los Productos sobre la Piedra

Todos los ensayos se realizaron sobre probetas cúbicas de piedra de 5 cm de arista. Antes de la aplicación de los productos, las muestras se limpiaron, pesaron, y se dejaron secar al aire hasta que el contenido de agua oscilara entre 0-2 gramos; este procedimiento reproduce el estado de los materiales pétreos en el edificio y favorece la polimerización de los productos organosilílicos (11-13). En la Tabla II se muestran los disolventes y diluciones usadas para la aplicación de los productos de conservación objeto de estudio.

Para cada par piedra/producto se trataron tres probetas por inmersión, durante diez minutos, al objeto de conseguir una penetración uniforme en todas las caras. Debido a la alta porosidad de las piedras ensayadas, este tiempo es suficiente para conseguir la impregnación total de las probetas. Para los casos de la aplicación correlativa de dos productos de conservación, se aplicó, en primer lugar, el producto consolidante, y una vez seco éste, se procedió a la aplicación del otro producto; se ensayaron dos parejas: Strengthener OH + BS28 (**OB**) y Tegovakon V + Tegosivin HL100 (10%) (**TT**). Tegosivin fue aplicado también a dos diluciones distintas: 5% (**TG**) y 10% (**TGI**).

2.2. Products of Conservation

For this study, six known commercial products of conservation were tested; in some cases, diverse dilutions and the application of two products were also tested. Four products are of silicone type: Stone Strengthener OH (ethysilicate), Tegovakon V (ethysilicate), Silicone Masonry Water Repellent BS28 (organosilicic), Tegosivin HL100 (monomeric organosilicic); one acrylsiliconic product: ARD 55.050 (acrylsiliconic resin) and one acrylic product: Paraloid B72 (copolymer of methylacrylate and ethylmethacrylate).

Respect to their effect on the stone, they can be classified in:

- * Consolidants: Strengthener OH (**OH**) and Tegovakon V (**TV**)
- * Consolidants + water repellents: Paraloid B72 (**PA**) and ARD 55.050 (**ARD**)
- * Water repellents: Tegosivin HL100 (**TG**)
- * Water and oil repellent: BS28

These products cover the main types in composition and effects, and were applied on unaltered stones from the respective quarries.

1.2.1 Application of the Products on the Stone

Cubic samples of 5 cm edge were used for all the tests carried out. Before applying the products, the samples were cleaned, wetted and left in the air to dry until the water content was 0-2 g; this procedure reproduces the state of the stone in the building and favours the polymerization of organosilicic products (11-13). Table II shows the solvents and dilutions used for the application of the conservation products.

Three samples were treated by ten minutes immersion in order to reach an uniform penetration on all faces. Due to the high stone porosity, this time is enough to achieve a total impregnation of the samples. For the cases of correlative application of two conservation products, first the consolidating product was applied and when the drying process was finished the other product was applied too; two mixes were tested: Strengthener OH + BS28 (**OB**) and Tegovakon V + Tegosivin HL100 (10%) (**TT**). Tegosivin was also applied in two dilutions: 5% (**TG**) and 10% (**TGI**).

TABLA II (TABLE II)

Disolventes y diluciones usados para los productos aplicados
(Solvents and dilutions used for the products applied)

PRODUCTO (PRODUCT)	DILUCIÓN (DILUTION)
Strengthener OH	Listo para uso (Ready to use)
Tegovakon V	Listo para uso (Ready to use)
BS28	5% (v/v) with xylene
Tegosivin HL100	5 and 10% (v/v) with xylene
ARD 55.050	Listo para uso (Ready to use)
Paraloid B72	5% (w/v) with 1,1,1-trichlorethane

Al objeto de poder monitorizar el proceso de secado/polimerización, las probetas tratadas fueron pesadas periódicamente; este proceso depende de la evaporación del disolvente y de la polimerización del compuesto activo (si es un monómero u oligómero).

En la Tabla III se pueden apreciar diversas características de las probetas tratadas.

Debido al carácter monumental de los edificios, donde estos materiales pétreos han sido usados, es importante chequear los posibles cambios de coloración que pudiera producir la aplicación de los productos de conservación: En la Tabla IV se relaciona el grado de oscurecimiento observado en los materiales pétreos tras el tratamiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con la Tabla III, se pueden realizar diversas consideraciones. El tiempo de secado de los productos para las diversas piedras estudiadas es muy similar, los productos que tienen sólo carácter consolidante tienen los mayores tiempos de secado, y el menor tiempo de secado corresponde, siempre, a Paraloid B72, lo que puede deberse al hecho de que este producto se comercialice en forma de copolímero.

El incremento de peso debido al producto activo absorbido oscila, dependiendo del par piedra/producto, entre un 1 y un 11%; no obstante, como cabía esperar, el mayor incremento de peso se produce tras la aplicación

The samples were periodically weighted with the aim to monitorize the drying/polymerization process, which depends of the solvent evaporation and polymerization of active compound (if it's a monomer).

Table III shows diverse characteristics of the treated samples.

Due to the monumental character of the buildings that the stony materials have been used, it is very important to check the coloration changes that the conservation products can produce. Table IV summarizes the degree of darkening observed after the treatment (if some one has been occurred).

3. RESULTS AND DISCUSSION

According to Table III, some considerations can be realized. The drying time of the products for the different stones was very similar, the products with character consolidant only have the higher drying times and the lower time always corresponds to Paraloid B72, which can be due that this product is manufactured as copolymer.

The weight increase due the applied product, depending to the pair stone/product, oscillates between 1 and 11%, approximately; however, as might were expected, in general the higher increases occur when

TABLA III (TABLE III)

Diversas características de las piedras tratadas
(Diverse characteristics of the treated stones)

	PRODUCTO APLICADO (PRODUCT APPLIED)							
	PA	OH	TV	TG	TGI	ARD	OB	TT
ALMERÍA WHITE								
Tiempo de secado (<i>Time of drying</i>) (h)	120	840	672	312	336	192	648*	912*
Incremento de peso (<i>Weight increase</i>) (%)	7.04 ± 6.01	6.30 ± 2.44	8.32 ± 4.38	1.50 ± 0.22	2.90 ± 0.53	1.37 ± 0.23	10.81 ± 0.58	10.72 ± 0.66
Descenso de porosidad (<i>Porosity decrease</i>) (Δ %)	1.51 ± 0.14	3.84 ± 1.21	5.33 ± 2.27	2.04 ± 0.28	3.71 ± 0.96	2.24 ± 0.21	6.74 ± 1.23	9.19 ± 2.73
Incremento de densidad (<i>Density increase</i>) (g cm ⁻³)	0.05 ± 0.01	0.11 ± 0.03	0.17 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.27 ± 0.11	0.18 ± 0.06
ALMERIA YELLOW								
Tiempo de secado (<i>Time of drying</i>) (h)	120	840	672	§	168	192	648*	912*
Incremento de peso (<i>Weight increase</i>) (%)	2.58 ± 0.14	5.09 ± 0.03	5.47 ± 0.48	§	2.10 ± 0.18	0.85 ± 0.39	5.94 ± 1.66	6.82 ± 0.75
Descenso de porosidad (<i>Porosity decrease</i>) (Δ %)	1.06 ± 0.30	3.52 ± 0.35	6.93 ± 2.64	§	0.05 ± 0.08	1.30 ± 0.89	6.05 ± 0.24	5.90 ± 0.94
Incremento de densidad (<i>Density increase</i>) (g cm ⁻³)	0.02 ± 0.00	0.12 ± 0.01	0.18 ± 0.07	§	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.17 ± 0.03	0.19 ± 0.02
PUERTO DE SANTA MARÍA								
Tiempo de secado (<i>Time of drying</i>) (h)	120	840	672	312	264	192	648*	912*
Incremento de peso (<i>Weight increase</i>) (%)	1.60 ± 0.08	10.15 ± 0.09	10.80 ± 0.52	1.53 ± 0.05	3.26 ± 0.13	1.29 ± 0.11	10.96 ± 0.33	9.44 ± 0.13
Descenso de porosidad (<i>Porosity decrease</i>) (Δ %)	2.17 ± 0.40	4.01 ± 0.29	4.31 ± 0.40	2.04 ± 0.04	2.70 ± 0.18	2.56 ± 0.80	6.03 ± 0.46	5.89 ± 0.77
Incremento de densidad (<i>Density increase</i>) (g cm ⁻³)	0.08 ± 0.02	0.08 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.10 ± 0.03	0.09 ± 0.01

§ Datos no disponibles (*Data not available*)

Tiempo de secado para el segundo producto (*Drying time for the second product applied*)

TABLA III Cont. (TABLE III Cont.)

Diversas características de las piedras tratadas
(Diverse characteristics of the treated stones)

	PRODUCTO APLICADO (PRODUCT APPLIED)							
	PA	OH	TV	TG	TGI	ARD	OB	TT
BAEZA								
Tiempo de secado (<i>Time of drying</i>) (h)	120	840	672	312	336	192	648 [#]	912 [#]
Incremento de peso (<i>Weight increase</i>) (%)	1.19 ± 0.11	6.86 ± 0.24	7.45 ± 0.72	1.64 ± 1.11	2.44 ± 0.24	1.87 ± 0.11	7.761 ± 0.56	6.782 ± 0.27
Descenso de porosidad (<i>Porosity decrease</i>) (Δ %)	1.25 ± 0.20	2.44 ± 0.11	2.92 ± 0.36	2.16 ± 0.62	1.43 ± 1.26	1.69 ± 0.46	4.07 ± 0.74	3.92 ± 0.05
Incremento de densidad (<i>Density increase</i>) (g cm ⁻³)	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.06 ± 0.00
MARTELILLA								
Tiempo de secado (<i>Time of drying</i>) (h)	120	840	672	312	168	192	648 [#]	912 [#]
Incremento de peso (<i>Weight increase</i>) (%)	0.96 ± 0.06	5.30 ± 0.86	5.44 ± 2.05	0.78 ± 0.02	2.11 ± 0.25	1.27 ± 0.28	4.70 ± 0.77	5.99 ± 0.83
Descenso de porosidad (<i>Porosity decrease</i>) (Δ %)	0.32 ± 0.35	2.60 ± 0.98	2.46 ± 0.36	1.20 ± 0.17	1.77 ± 0.27	0.52 ± 0.50	3.84 ± 1.89	4.86 ± 0.39
Incremento de densidad (<i>Density increase</i>) (g cm ⁻³)	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.11 ± 0.01
PADUL								
Tiempo de secado (<i>Time of drying</i>) (h)	120	840	672	312	264	192	648 [#]	912 [#]
Incremento de peso (<i>Weight increase</i>) (%)	1.09 ± 0.09	6.97 ± 0.09	7.31 ± 1.34	0.67 ± 0.26	2.02 ± 0.22	1.96 ± 0.23	7.49 ± 1.88	7.05 ± 0.96
Descenso de porosidad (<i>Porosity decrease</i>) (Δ %)	0.63 ± 0.02	3.24 ± 0.49	3.05 ± 0.32	1.55 ± 0.22	2.22 ± 0.98	1.62 ± 0.19	5.64 ± 0.99	5.15 ± 1.88
Incremento de densidad (<i>Density increase</i>) (g cm ⁻³)	0.01 ± 0.00	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.04 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.12 ± 0.05	0.13 ± 0.04

§ Datos no disponibles (*Data not available*)

Tiempo de secado para el segundo producto (*Drying time for the second product applied*)

TABLA IV (TABLE IV)

Cambios de color (oscurecimiento) de las piedras tratadas
(Color changes (darkening) of the treated stones)

STONE	PRODUCTO APLICADO (PRODUCT APPLIED)							
	PA	OH	TV	TG	TGI	ARD	OB	TT
Almería white	0	0	0	0	0/-	+	0	0
Almería yellow	0	0	0	§	0	-	+	+
Puerto de Sta. María	++	0	0	+	+	++	+	-
Baeza	++	0	+	++	++	++	++	++
Martellilla	0	0/-	0	0	-	++	0	0/-
Padul	+	0	-	0	0	++	+	-

0 No apreciable; - ligero; + considerable; ++ muy considerable
 (0 Not considerable; - slight; + considerable; ++ very considerable)

§ Datos no disponibles (§ Data not available)

de dos productos sobre la piedra. Asimismo, la aplicación de productos que sólo tienen carácter consolidante provoca, en general, un mayor incremento de peso.

En todos los casos se produce un descenso más o menos acusado en el valor de porosidad, correspondiendo los menores descensos a los productos hidrófugos. Los incrementos de densidad son de escasa importancia.

Se han determinado diversos parámetros relacionados con el agua, de acuerdo con las consideraciones del RILEM, cuyos valores aparecen reflejados en la Tabla V.

Como cabía esperar, los mejores valores en lo que respecta a hidrofobicidad corresponden a los productos hidrófugos; no obstante, se puede destacar el buen comportamiento del Strengthener OH y Tegovakon V, ambos con carácter consolidante solamente, sobre los materiales del Puerto de Santa María.

Paraloid B72 no tiene un buen comportamiento para ninguno de los materiales chequeados, y es posible que sean necesarias mayores concentraciones del producto en solución para el tratamiento de materiales tan porosos como los ensayados. Como se puede ver para el caso de la aplicación de Tegosivin HL100, existen diferencias más que notables para los materiales tratados con una concentración de producto 5 o 10%, con un mejor comportamiento para la concentración más alta.

two products were applied. Likewise, the application of the only-consolidant products provokes in general a larger weight increase.

In all the cases a porosity decrease more or less marked was produced and the lower decreases correspond to the water repellent products. The density increases were of small importance.

Diverse properties related with the water were measured according to RILEM proposal. Table V shows the main results obtained from the tested materials.

As might have been expected, the best water repellency for the different tests corresponds to those products with hydrophobic characteristics. However, it is remarkable the good behaviour of Strengthener OH and Tegovakon V, with consolidant character only, on Puerto de Santa María stone.

Paraloid do not has a good behaviour for the stony materials tested, and it's possible that a higher product concentration must be employed for very porous materials like these; comparing with Tegosivin HL100, as can see on the table, there are very important differences between the materials treated with 5 or 10% product concentration, with a best behaviour for the higher concentration.

TABLA V (TABLE V)

Parámetros de absorción de agua para las piedras tratadas
(Water-absorption parameters for the treated stones)

	UNTREATED	PRODUCTO APLICADO (PRODUCT APPLIED)							
		PA	OH	TV	TG	TGI	ARD	OB	TT
ALMERÍA WHITE									
Capilaridad (Capillarity):	1.72 ± 0.07	1.48 ± 0.10	0.79 ± 0.33	1.15 ± 0.62	0.15 ± 0.05	0.05 ± 0.03	1.47 ± 0.07	0.07 ± 0.02 *	0.10 ± 0.03 *
Maximum water absorbed (g cm ⁻²)									
Inmersión (Immersion):	327.8 ± 13.5	305.6 ± 22.3	219.5 ± 51.2	212.0 ± 70.2	181.6 ± 3.5 *	128.9 ± 49.6 *	328.0 ± 21.1	207.1 ± 42.4 *	272.1 ± 6.2 *
Maximum water absorbed (mg cm ⁻³)									
Absorción de gota (Drop absorption):	< 1 sec.	26.3 ± 3.7	6.4 ± 6.3	1.0 ± 0.8	*	*	*	*	*
Time of absorption (min.)									
ALMERIA YELLOW									
Capilaridad (Capillarity):	1.11 ± 0.51	1.15 ± 0.13	.85 ± 0.32	0.96 ± 0.08	\$	0.05 ± 0.01	0.13 ± 0.04 *	0.05 ± 0.01 *	0.06 ± 0.01 *
Maximum water absorbed (g cm ⁻²)									
Inmersión (Immersion):	258.7 ± 39.9	220.1 ± 22.4	201.3 ± 13.7	195.1 ± 0.84	\$	100.1 ± 3.2 *	221.4 ± 25.4	112.1 ± 3.5 *	157.7 ± 24.1 *
Maximum water absorbed (mg cm ⁻³)									
Absorción de gota (Drop absorption):	< 1 sec.	4.99 ± 3.3	48.9 ± 31.8	0.6 ± 0.4	\$	*	*	*	*
Time of absorption (min.)									
PUERTO DE SANTA MARÍA									
Capilaridad (Capillarity):	1.42 ± 0.11	1.11 ± 0.15 *	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.02	1.07 ± 0.016	0.03 ± 0.01	0.23 ± 0.21 *	0.08 ± 0.04 *	0.07 ± 0.02 *
Maximum water absorbed (g cm ⁻²)									
Inmersión (Immersion):	299.9 ± 13.5	276.5 ± 18.1	259.9 ± 23.7 *	217.3 ± 26.8	264.9 ± 16.1	177.8 ± 24.3 *	242.2 ± 26.3	133.8 ± 16.4 *	259.7 ± 20.5 *
Maximum water absorbed (mg cm ⁻³)									
Absorción de gota (Drop absorption):	< 1 sec.	*	0.4 ± 0.2	61.5 ± 3.0	*	*	*	*	*
Time of absorption (min.)									

§ Datos no disponibles (Data not available)

* No absorbida (Not absorbed)

Contenido a los 30 días (Content at 30 days)

TABLA V Cont. (TABLE V Cont.)

Parámetros de absorción de agua para las piedras tratadas
(Water-absorption parameters for the treated stones)

	UNTREATED	PRODUCTO APLICADO (PRODUCT APPLIED)							
		PA	OH	TV	TG	TGI	ARD	OB	TT
BAEZA									
Capilaridad (<i>Capillarity</i>): Maximum water absorbed (g cm ⁻²)	1.04 ± 0.01	0.90 ± 0.06	0.32 ± 0.10	0.77 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.91 ± 0.04	0.06 ± 0.01 *	0.04 ± 0.01 *
Inmersión (<i>Immersion</i>): Maximum water absorbed (mg cm ⁻³)	203.0 ± 3.2	192.9 ± 17.6	210.7 ± 15.2	107.4 ± 87.8	112.2 ± 4.2 *	86.6 ± 0.1 *	198.9 ± 12.8	109.1 ± 8.8 *	131.1 ± 7.0 *
Absorción de gota (<i>Drop absorption</i>): Time of absorption (min.)	< 1 sec.	*	1.16 ± 0.72	26.18 ± 11.43	*	*	*	*	46.59 ± 9.31
MARTELILLA									
Capilaridad (<i>Capillarity</i>): Maximum water absorbed (g cm ⁻²)	1.10 ± 0.14	0.90 ± 0.23	0.20 ± 0.04	0.76 ± 0.47	0.06 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.37 ± 0.20 *	0.05 ± 0.01 *	0.14 ± 0.03 *
Inmersión (<i>Immersion</i>): Maximum water absorbed (mg cm ⁻³)	211.0 ± 8.6	165.9 ± 37.3	204.6 ± 25.4	179.3 ± 28.4	72.3 ± 1.4	55.0 ± 5.5 *	213.7 ± 14.8	55.17 ± 3.7 *	193.63 ± 49.1 *
Absorción de gota (<i>Drop absorption</i>): Time of absorption (min.)	< 1 sec.	79.5 ± 53.5	34.3 ± 15.1	15.2 ± 7.7	*	*	*	*	*
PADUL									
Capilaridad (<i>Capillarity</i>): Maximum water absorbed (g cm ⁻²)	1.10 ± 0.13	0.87 ± 0.13 *	0.20 ± 0.07	0.38 ± 0.04	0.30 ± 0.14	0.04 ± 0.01	0.91 ± 0.10 *	0.02 ± 0.00 *	0.08 ± 0.01 *
Inmersión (<i>Immersion</i>): Maximum water absorbed (mg cm ⁻³)	207.7 ± 24.5	191.6 ± 19.5	199.3 ± 12.1 *	147.3 ± 18.9	177.0 ± 18.1	113.7 ± 6.8 *	196.5 ± 8.5	141.5 ± 32.3 *	199.4 ± 27.6 *
Absorción de gota (<i>Drop absorption</i>): Time of absorption (min.)	< 1 sec.	10.5 ± 4.9	7.5 ± 2.9	5.3 ± 3.0	*	*	*	*	*

§ Datos no disponibles (*Data not available*)

* No absorbida (*Not absorbed*)

Contenido a los 30 días (*Content at 30 days*)

El producto acrilsilicónico (ARD), presenta un comportamiento intermedio entre Paraloid y los productos hidrófugos de tipo silicónico. Por último, sólo basta decir que el mejor comportamiento se produce con los materiales son tratados con Tegosivin HL100 (10%), y cuando se aplicaron dos productos de forma correlativa (ambos silicónicos).

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos revelan que los tratamientos que proporcionan un mejor comportamiento de tipo hidrofóbico son los de tipo silicónico: Tegosivin HL100 (10%) y la aplicación correlativa de Strengthener OH/BS 28 y Tegovakon/Tegosivin (10%). No obstante, para una aplicación real en un monumento, deben tenerse en cuenta otros factores de alteración que puedan estar presentes, tales como procesos de ataque químico, cristalización de sales, cambios termohigrométricos, etc. En este sentido, actualmente, los pares producto/piedra están siendo sometidos a procesos de alteración acelerada, a fin de obtener la mejor combinación para cada problema de conservación, constituyendo los resultados obtenidos el núcleo de futuras publicaciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con una subvención de la DICYT (PAT90-0929).

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) AMOROSO, G.G. AND FASSINA, V.: "Stone Decay and Conservation", Ed. Elsevier, Amsterdam, 1983.
- (2) LEWIN, S.Z.; CHAROLA, A.E.: (1979) "Scanning electron microscopy in of 'diseased' stone", Scanning Electron Microscopy, Vol. 1, 1979, 695-703.
- (3) MARTÍN, A.: "Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico artístico", Ed. C.E.U.R.A., Madrid, 1990.
- (4) MARTÍN, L.; BELLO, M.A.; MARTÍN, A.: "Alteration mechanisms of the stones used in the Cathedral of Granada (Spain)", Materiales de Construcción, Vol 43, No. 229, 1993, 25-33.
- (5) RILEM Commission 25-PEM "Protection et érosion des monuments", Ed. Bordas-Dunod, Paris, 1978.
- (6) BERZOSA, J.; MARTÍN, A.: "Análisis rápido de materiales calizos y silíceos.I.Determinación de silice", Ensayos e Investigación, 1(3), 1966, 12-18.
- (7) BERZOSA, J.; MARTÍN, A.: "Análisis rápido de materiales calizos y silíceos.III. Determinación de calcio, magnesio, sodio y potasio", Ensayos e Investigación, 1(5), 1966, 16-29.
- (8) BERZOSA, J.; MARTÍN, A.: "Análisis rápido de materiales calizos y silíceos.II. Determinación de aluminio, hierro y titanio", Ensayos e Investigación, 1(4), 1966, 12-24.
- (9) BELLO, M.A.; MARTÍN, A.: "Corrosion processes (chemical deterioration) on the stones used in the Cathedral of Seville (Spain)", Materiales de Construcción, Vol 40, no. 217, 1990, 17-37.

The acrilsiliconic product (ARD) has an halfway behaviour between Paraloid and the siliconic-water repellent products, and the best behaviour corresponds to Tegosivin (10%) and when the materials were treated with two products (both siliconic).

4. CONCLUSIONS

The results obtained reveal that the best treatments to apply with hydrophobic aim to the materials tested are the siliconic ones: Tegosivin HL100 (10%) and the correlative application of Strengthener OH/BS 28 and Tegovakon/Tegosivin (10%). However, it must be considered other alteration factors which actuate on the monuments; so, processes of chemical attack, salt crystallization, thermohygrometric changes, etc must be considered. In this way, nowadays all the pairs Product/stone are submitting to accelerated alteration processes with the aim to obtain the best combination for each conservation problems, even in the same building and they will constitute future publications.

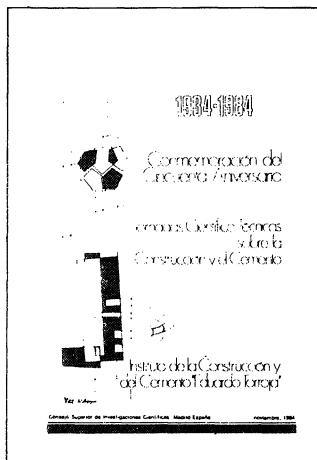
5. ACKNOWLEDGEMENT

This work has been realized with a DICYT subvention (PAT90-0929).

- (10) MARTÍN, L.; BELLO, M.A.; MARTÍN, A.: "The efflorescences of the Cathedral of Almería (Spain)", in Proceedings 7th Intern. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa (Portugal) 1992., 869-873.
- (11) CHAROLA, A.E.; WHEELER, G.E.; FREUND, G.: "The influence of relative humidity in the polymerization of methyltrimetoxilane", in Adhesives and Consolidants, Paris, 1984, 177-181.
- (12) LEWIN, S.Z.; WHEELER, G.E.: "Alkoxysilane chemistry and stone conservation", in 5th Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne , 1985, 831-844.
- (13) PAULY, J.P.: "Qualité d'un traitement et teneur en eau", in 5th Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne , 1985, 817-829.

* * *

publicaciones del IETCC/CSIC



**Jornadas Científico-Técnicas
sobre la Construcción y el Cemento**

En un deseo de informar eficazmente sobre la situación actual en el campo de la Construcción y del Cemento, los investigadores y técnicos agruparon sus exposiciones en los siguientes tres grandes temas: Materiales de Construcción, Tecnología de la Construcción, y Normativa-Calidad-Cooperación. Se consiguió de esta manera presentar una panorámica real de la Investigación y Desarrollo en la materia.

Consideramos que el libro es de interés para cuantos siguen la evolución de la Construcción en general y que en muchos casos encontrarán estudios, en profundidad, de temas y problemas puntuales.

Esta obra se publicó con motivo de la celebración de las Bodas de Oro del Instituto Eduardo Torroja - Noviembre 1984 y en sus 283 páginas se recogen, de forma cronológica, las 35 intervenciones, conferencias y comunicaciones de los numerosos especialistas —nacionales y extranjeros— que tomaron parte.

ACUEDUCTOS ROMANOS EN ESPAÑA
Carlos Fernández Casado
Prof. Dr. Ing. de Caminos, Canales y Puertos

Esta publicación se compone de una serie de artículos, publicados en la Revista «Informes de la Construcción», en los cuales se hace un análisis de los acueductos romanos que existen en España y el balance de las condiciones de conservación en que se encuentra cada uno de ellos, incluyendo referencias históricas y literarias. Se ha ilustrado con la reproducción de la valiosa documentación gráfica que posee el prestigioso autor.

Un volumen encuadrado en couché, a dos colores, de 21 x 27 centímetros, compuesto de 238 páginas, numerosos grabados, dibujos, fotos en blanco y negro y figuras de línea.

