

# Determinación de la penetrabilidad de consolidantes y protectores en rocas. Un nuevo método

## *Evaluation of the penetration of restoration materials in stone. A new method*

J. RODRÍGUEZ-GORDILLO\*; J.A. DURÁN-SUÁREZ\*\* y A. GARCÍA-CASCO\*  
(\* Dpto. de Mineralogía y Petrología, Univ. de Granada  
(\*\*) Dpto. de Escultura, Univ. de Granada

Fecha de recepción: 17-XII-99  
Fecha de aceptación: 25-V-00

ESPAÑA

### RESUMEN

Se utilizan las medidas del ángulo de contacto agua-piedra sobre la superficie de secciones de probetas de biocalcarenita, para evaluar la penetrabilidad de productos de restauración orgánicos y silicoorgánicos en esta roca. El método se revela como eficaz y preciso, permitiendo discriminar la profundidad de la zona con características hidrófugas de aquella exclusivamente consolidada.

### SUMMARY

We have used the measurements of the water-stone contact angle on the surface of sections of biocalcarenite samples to evaluate the penetration of organic and silico-organic restoration products in this rock. The method has been found to be effective and precise, allowing us to distinguish the depth of the zone with water-repellent characteristics from that with merely a consolidating effect.

### INTRODUCCIÓN

De entre los múltiples requerimientos exigibles a un producto para su uso en restauración como protector y/o consolidante en rocas, uno de los fundamentales, como es lógico, es que dicho producto penetre adecuadamente en el material a restaurar. En efecto, el producto debe penetrar desde la superficie hacia el interior del material todo lo más posible y en concentración suficiente como para garantizar su efecto.

La penetrabilidad de un determinado producto (profundidad y concentración del mismo) depende de múltiples factores: composición, tamaño de molécula, viscosidad tipo de disolvente empleado, porosidad del material pétreo, sistema de aplicación, etc. Es de todo punto ineludible antes de proceder a la aplicación de un producto dado sobre un material en un estado de

### INTRODUCTION

Among the many requirements demanded of a product for its use in restoration as a protector and/or consolidant of rocks, one of the most fundamental, logically, is that the product penetrate the material suitably. In fact, ideally, the product should penetrate into the material as far as possible and in enough quantity to guarantee its effectiveness.

The penetration of a particular product (to a certain depth and concentration) depends on a number of factors: its composition, molecule size, viscosity, the type of solvent used, the porosity of the stone, the method of application, etc. It is absolutely essential, before applying a given product on a weathered material, to evaluate its penetration, in addition to a

alteración concreto, evaluar, además de un serie de aspectos (afinidad química con la roca e incidencia sobre su sistema poroso, capacidad de consolidación o hidrorrepelencia, impacto visual, etc.), su penetrabilidad. Se hace de suma utilidad por tanto, el disponer de un método eficaz, asequible y rápido para determinar dicha penetrabilidad.

Existen diversos métodos para evaluar la penetración de estos productos, como, por ejemplo, microscopía electrónica de barrido, SEM (1, 2 y 3), métodos de tinción (4), o con propagación de pulsos ultrasónicos (5). En el primer caso, los resultados que se obtienen son aceptables pero muestran una visión parcial de la evolución del producto en el interior de la roca. Los métodos de tinción (utilización de tinta china) sobre secciones de probetas tratadas, en general sólo son válidos para productos que poseen propiedades hidrófugas. Cuando se colorean los productos (materia activa y disolvente) incorporando pigmento a la mezcla y observando el ascenso de los mismos por la superficie de las probetas, se producen errores por la deshomogénea mezcla entre pigmento, resina y disolvente. Por último, mediante la aplicación de pulsos ultrasónicos se obtienen datos de tipo cualitativo esencialmente, siendo el error muy elevado.

El método desarrollado en este trabajo determina la profundidad de penetración de productos consolidantes y protectores, aprovechando el cierre de poros y el efecto hidrorrepelente en su caso, que todo producto aplicado provoca en el material pétreo. La medida concreta de este efecto la realizamos a través de mediciones del denominado ángulo de contacto agua-piedra sobre la sección superficial de probetas del material de ensayo.

Como es sabido, el valor del ángulo de contacto agua-piedra (6) permite determinar la capacidad hidrorrepelente de materiales y productos, estableciéndose el límite de 90° sexagesimales, por encima del cual la superficie en cuestión es hidrófuga, mientras que por debajo de este valor el material presenta hidrofília, o sea, es mojado por el agua, o en otros términos, el agua penetra en su interior (Figura 1D). La mayoría de las rocas son mojadas por el agua, es decir, presentan valores del ángulo de contacto inferiores a 90°, e incluso, como en el material aquí ensayado, valores próximos a 0°. La oclusión que en el sistema poroso de la roca origina la introducción del producto de restauración, junto con su posible efecto hidrorrepelente, va a ocasionar variaciones sensibles del ángulo de contacto del material en esa zona respecto del material no tratado. Por tanto, el tratamiento de una

*number of other aspects (chemical affinity with the rock and its effect on its pore system, its capacity of consolidation and/or water-repellency, visual impact, etc.). An effective, easily available and fast method for determining penetration is therefore extremely useful.*

*There are several methods for evaluating the penetration of these products, such as scanning electron microscopy (SEM) (1, 2, and 3), staining methods (4), and ultrasound wave propagation (5). With SEM, the results obtained are acceptable, but they show only a partial vision of the evolution of the product inside the stone. Staining methods (with Chinese ink) on sections of treated samples are, in general, only suitable for products with water-repellent properties. When products are coloured (the active ingredient and the solvent), adding pigment to the mixture and observing its rise through the surface of the samples, errors occur due to the lack of homogeneity in the pigment, resin and solvent mixture. Finally, ultrasound wave propagation provides mainly qualitative data with a very high margin of error.*

*The method developed for this study is able to determine the depth of penetration of consolidating and protective products due to the closure of pores and the possible water-repellency caused by products applied to stone. Specifically, we measure this effect by determining the so-called contact angle between the water and the stone on the surface of the samples.*

*The water-stone contact angle (6), as is well known, allows the determination of the water-repellent capacity of materials and products. The limit of 90° in sexagesimals has been established, above which the surface in question is water-repellent and under which it is hydrophilic, that is, it is wet by water (Figure 1D). Most stones can be wet by water, meaning that they have a contact angle below 90° or even, as in the material tested here, values close to 0°. The closure of the porous system of the stone (produced by the restoration product), together with its possible water-repellency, causes definite variations in the contact angle of the material with respect to untreated stone. Therefore, as it is of great interest to know to what extent the product has penetrated the stone, we have taken a sample of material destined for restoration (consolidation, protection, etc.) and determined the contact angles*

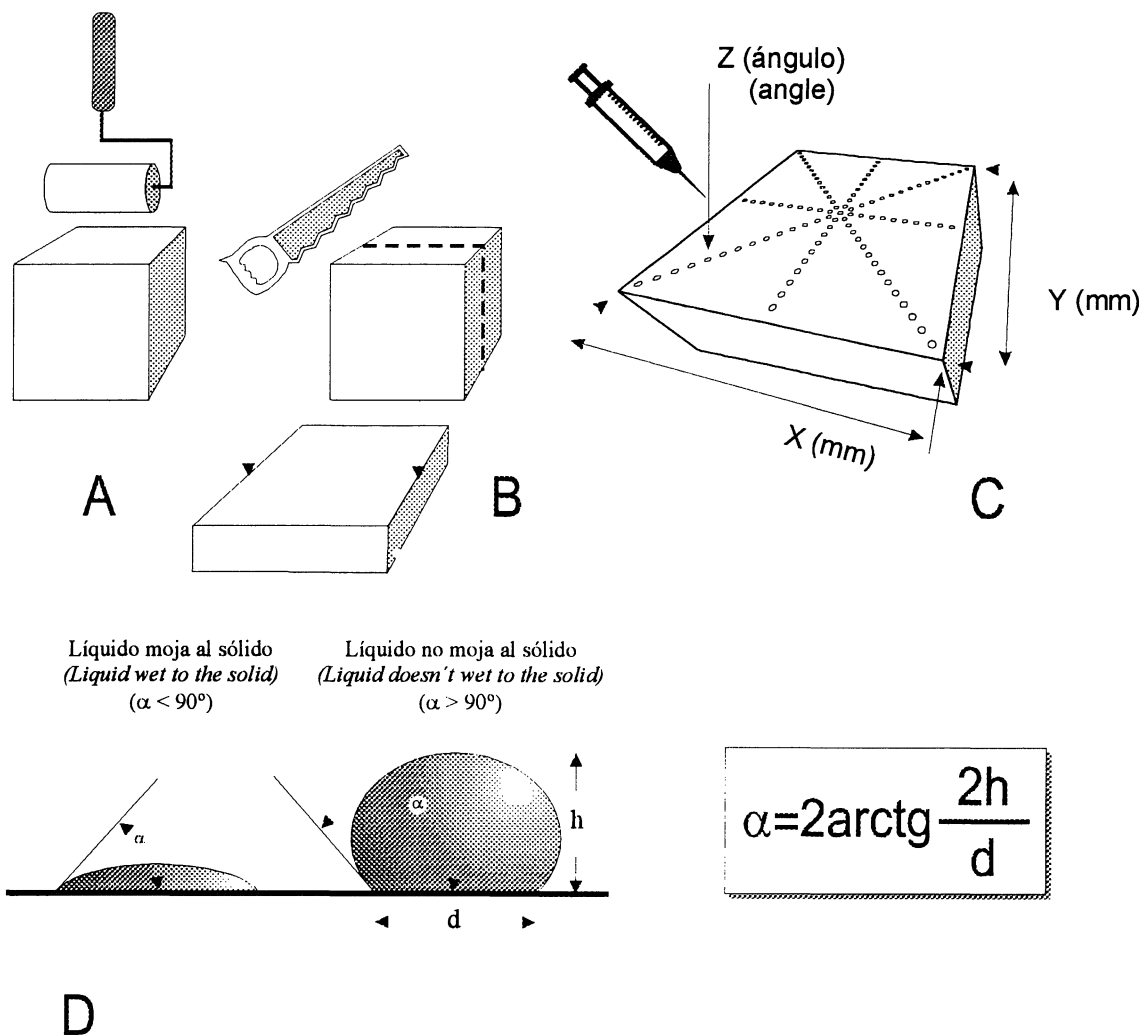


Figura 1.- Esquema de preparación de muestras (A y B), deposición de gotas para medida del ángulo de contacto (C) y ángulos donde el líquido moja y no moja al sólido (D).

Figure 1.- Sketch showing the preparation of the samples (A and B), the deposition of drops for measuring the contact angle (C), and the angles at which a liquid wets or does not wet the solid (D).

probeta del material a restaurar (consolidar, proteger,...) y el control de los valores del ángulo de contacto desde el exterior hasta el centro en la superficie de una sección de dicha probeta (Figura 1C), nos va a permitir conocer en que medida ha penetrado el producto en el material pétreo. Esto posibilita evaluar la penetrabilidad de los productos y la eficacia de los distintos métodos de aplicación.

El material pétreo utilizado en este trabajo ha sido una bicalcarenita, concretamente bicalcarenita procedente de las canteras de Escúzar (Granada, España). Este material, mayoritariamente presente en los edificios históricos de la ciudad, y muy vulnerable a los procesos de alteración, presenta una alta porosidad por lo que, tanto el carácter hidrorrepelente de productos protectores, como la simple oclusión de poros que cualquier consolidante le ocasiona, van a producir

from the outer part to the centre on the surface of a cross-section of said sample (Figure 1C). This procedure allows the penetration of the products and the effectiveness of the different application methods to be evaluated.

The stone used here is a bicalcarenite from the Escúzar quarries (Granada, Spain). This stone, present in most of the historical buildings in the city, is extremely vulnerable to weathering processes and we therefore deemed it suitable for the aims of this study. The stone is highly porous and therefore the water-repellency of protective products, as well as the simple closure of pores caused by any consolidant, results in notable changes in the contact

sensibles variaciones del ángulo de contacto del material no tratado (prácticamente nulo). Se ha estimado en consecuencia como un material apropiado para los objetivos de este estudio.

Para probar la validez del método se han utilizado como productos de impregnación una serie de compuestos orgánicos y silicoorgánicos suministrados por casas comerciales, de uso extendido en restauración, así como diversas mezclas de éstos obtenidas por nosotros. En la Tabla 1 se recoge la composición, casa suministradora y proporciones en la mezcla, de los productos estudiados. Su efecto consolidante y/o protector sobre biocalcarenitas (y otras rocas) ha sido estudiado por diversos investigadores (3, 4 y 7). De acuerdo con los datos aportados por estos autores y los recientemente obtenidos por nosotros (8), el producto Wacker OH posee carácter exclusivamente consolidante, mientras que Rhodorsil RC-80 y Paraloid B 72 aportan además a la biocalcarenita una cierta capacidad hidrorrepelente. La Mezcla 1 trata de aunar las características consolidantes y protectoras del compuesto silicoorgánico, con el carácter adicionalmente adhesivo del componente acrílico, necesario para garantizar la efectividad consolidante en un material de

*angle with respect to untreated stone (in which it is practically nil).*

*To test this method, we have employed a series of organic and silico-organic compounds extensively used in restoration supplied by commercial firms, as well as several mixtures of these products. Table 1 presents the composition, supplier, and proportion of the mixtures of the products. Their consolidating and/or protective effect on biocalcarenites (and other stones) has been studied by other researchers (3, 4 and 7). In accordance with the data reported by these authors and others obtained recently by us (8), Wacker OH is exclusively a consolidant, whereas Rhodorsil RC-80 and Paraloid B72 also provide a certain degree of water-repellency to biocalcarenite. Mixture 1 is intended to combine the properties of the organic-silicic compound (i.e., consolidant and protective) and the acrylic compound (i.e., adhesive), in an effort to enhance the adherence of the mixture as applied to a highly-porous media such as the rock tested here. In order to strengthen the resulting product of consolidation. We devised Mixture 2 by adding a vinylic compound to the organic-silicic*

TABLA 1 / TABLE 1

Relación de productos con especificación de casa suministradora, composición y dilución en disolvente nitrocelulósico  
*The products used, specifying the supplier, composition and dilution in nitrocellulose solvent*

<b>Producto</b> (Product)	<b>Casa comercial</b> (Supplier)	<b>Composición</b> (Composition)	<b>Dilución</b> (Dilution)
Wacker OH	Wacker Chemie	Alcoxisilano (Alcoxisilane)	No diluido (Undiluted)
Dynasilan MTES	Dynamit Nobel	Alquilalcoxisilano (Alkylalcoxisilane)	No diluido (Undiluted)
Rhodorsil H224	Rhone Poulenc	Alquilpolisiloxano (Alkylpolisiloxane)	25% en peso (25% by weight)
Rhodorsil RC 80	Rhone Poulenc	Alcoxisilano y Alquilpolisiloxano (Alcoxisilane and Alkylpolisiloxane)	No diluido (Undiluted)
Paraloid B 72	Rhöm Hass	Acrílico (Acrylic)	10% en peso (10% by weight)
Rhodopas B	Rhone Poulenc	Vinílico (Vinylic)	10% en peso (10% by weight)
Mezcla 1	1/2 Rhodorsil RC 80 1/2 Paraloid B 72		No diluido (Undiluted)
Mezcla 2	1/2 Rhodorsil RC 80 1/2 Rhodopas B		No diluido (Undiluted)
Mezcla 3	1/3 Rhodorsil RC 80 1/3 Paraloid B 72 1/3 Rhodopas B		No diluido (Undiluted)

tan alta porosidad. Con la Mezcla 2 se ha introducido una variante respecto a la 1, y es adicionar un compuesto vinílico en lugar de acrílico, el cual aporta mayor rigidez, pero es de menor penetrabilidad, lo que confirman los datos obtenidos. Con la Mezcla 3 queríamos verificar qué datos proporcionaría el método para una conjunción de los tres componentes, datos que comprobamos son coherentes. Con esta gama de productos se podrá, en consecuencia, comprobar si la medida del ángulo de contacto agua-piedra es un método eficaz de evaluación de la penetrabilidad de productos de este tipo, usados como consolidantes o protectores.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El material biocalcarenítico, cuyas principales características físicas se recogen en la Tabla 2, fue cortado en probetas de 5 x 5 x 5 cm. Tras la aplicación de los distintos productos estudiados, las probetas fueron seccionadas por la mitad para medir en la superficie resultante las variaciones del ángulo de contacto, desde el exterior hasta el centro de esta sección superficial (Figura 1)

*compound, besides we expected a decline of the penetrability of the mixture due to the high viscosity of the vinylic compound. Finally, Mixture 3 is the combination of all three end-member compounds. One of the goals of the present contribution is to test the faculty of these mixtures to improve the properties of the organic-silicic compound. Consequently, we decided to use these products to verify whether the measurement of the water-stone contact angle is an effective method to evaluate the penetrability of these types of consolidants and protectors.*

## MATERIALS AND METHODS

*The main physical characteristics of the biocalcarenite used are presented in Table 2. After application of the distinct products, the samples (5 x 5 x 5 cm) were cut in half in order to measure the variations in the contact angle on the new surface, from the outer edge to the centre (Figure 1).*

TABLA 2 / TABLE 2

Principales propiedades físicas de la calcarenita biclástica de las canteras de Sta. Pudía en Escuzar, Granada (Durán et al., 1998)

*Main physical properties of the bioclastic calcarenite from the Sta. Pudía in Escuzar quarries, Granada (Durán et al., 1998)*

Permeabilidad al vapor de agua ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ ) (Permeability to water vapour, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )	274
Porosidad total (%) (Total porosity, %)	25
Ángulo de contacto (grados sexagesimales) (Contact angle in sexagesimal $^\circ$ )	0
Coefficiente de absorción capilar ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ ) (Coefficient of capillary absorption, $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ )	$753 \cdot 10^{-4}$
Coefficiente de penetración capilar ( $\text{cm}/\text{min}^{1/2}$ ) (Coefficient of capillary penetration, $\text{cm} \cdot \text{min}^{1/2}$ )	0,539
Índice de saturación en agua a las 21 h (% en peso) (Index of saturation in water after 21 h, % by weight)	13,37
Índice de secado ( $\text{g}/\text{min}^{1/2}$ ) (Drying index, $\text{g}/\text{min}^{1/2}$ )	0,7229
Velocidad de transmisión de ultrasonidos (m/s) (Ultrasound wave transmission velocity, m.s)	$2857 \pm 130$
Resistencia a compresión uniaxial (MPa) (Resistance to uniaxial compression, Mpa)	$9 \pm 2$
Módulo elástico (MPa) (Elastic module, Mpa)	$1800 \pm 450$
Color. Longitud de onda dominante (nm) (Colour. Dominant wavelength, nm)	577-580
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) (Density, $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$1,9 \pm 0,1$

El método de aplicación utilizado para los distintos productos ha sido por impregnación de las superficies de las probetas con brochas y pinceles de diferente tamaño. Antes de la aplicación de los tratamientos se impregnaron las probetas con el disolvente para facilitar la penetrabilidad de los productos. Por lo que respecta a la cantidad de producto aplicado a las probetas, se emplearon partes proporcionales a  $5 \text{ l/m}^2$ . En los resultados recientemente obtenidos por nosotros (8) se observa cómo para la mayoría de estos productos el valor del ángulo de contacto no varía a partir de  $1 \text{ l/m}^2$  de producto aplicado; no obstante, Rhodopas B y Dynasilan MTES requieren mayores cantidades para alcanzar valores angulares asintóticos ( $2,5$  a  $3,5 \text{ l/m}^2$ ). Esto justifica la elección de  $5 \text{ l/m}^2$  como cantidad aplicada, lo que nos garantiza que el comportamiento de todos los productos es análogo y constante; cantidad que, por otra parte, no es excesiva para materiales pétreos de tan alta porosidad y baja cohesión como la biocalcarenita aquí estudiada. Finalmente, las condiciones de secado de los productos se fijaron en  $20^\circ$  de temperatura y  $50\%$  de humedad relativa. En todos los casos se utilizó disolvente nitrocelulósico.

Para la medida del ángulo de contacto se depositaron microgotas (de  $3$  a  $5 \mu\text{l}$ .) de agua destilada sobre la sección cuadrada procedente del corte de la probeta previamente tratada y secada. Estas microgotas se depositaron a distancias constantes ( $2,5 \text{ mm}$ ), y según las direcciones de los vértices y punto medio de los lados, al centro de la sección cuadrada. (Figura 1). Para cada gota se establecen dos valores ( $X$  e  $Y$ ), expresados en milímetros, que indican su posicionamiento, y el valor ( $Z$ ) correspondiente al ángulo de contacto entre la gota de agua y la roca, expresado en grados sexagesimales. Para cada probeta se obtienen aproximadamente  $90$  valores, suficientes para obtener una representación gráfica fiable de la penetrabilidad del producto (Figura 2).

La medición del ángulo de contacto se ha hecho siguiendo la Recomendación NORMAL 33/89, 1989, y se ha utilizado un equipo Rame-Hart Inc. Contact Angle Goniometers, Modelo 100/00. Este equipo está provisto de un sistema basculante para colocar horizontalmente la muestra, y microjeringa dosificadora alineada con la fuente de iluminación, que permite la deposición de las microgotas según el eje o dirección elegida; el sistema de lectura es directo gracias al goniómetro incorporado al visor de microgotas.

## RESULTADOS

En la Figura 3 se recogen de manera gráfica la evolución de los valores de ángulo de contacto en las secciones superficiales de cada probeta, y por ende de

*The surfaces of the samples were impregnated with the various products with brushes of different size. Before treatment, the samples were soaked with solvent (in all cases nitrocellulose) to enhance the penetration of the products. We applied the equivalent of  $5 \text{ l/m}^2$  to the samples and dried them at  $20^\circ\text{C}$  and  $50\%$  relative humidity. Our results (8) confirm that the wetting angles of water in contact with probes of rock coated with the same compounds and mixtures tested here do not increase for quantities of applied product larger than  $1 \text{ l/m}^2$ , except for Rhodopas B and Dynasilan MTES that need up to  $2.5$  and  $3.5 \text{ l/m}^2$ , respectively, to achieve an asymptotic behaviour of their respective wetting angle vs. mass of applied product curves. In order to guarantee a similar behaviour of the tested protective coverings, we have varnished all the probes of rock with  $5 \text{ l/m}^2$  of sample. Still, this amount of product is appropriate to face and consolidate highly porous and poorly strengthened building stones (deteriorated or not) as is the biocalcarenite studied here.*

*To measure the contact angle, microdrops ( $3$  to  $5 \mu\text{l}$ ) of distilled water were deposited on the cut sample after treatment and drying. They were dropped at constant distances ( $2.5 \text{ mm}$ ) along the direction of the vertices and from the middle of the edge to the centre of the cross-section (Figure 1). For each drop there are two values ( $X$  and  $Y$ , given in  $\text{mm}$ ) to indicate position and one value ( $Z$ , given in sexagesimal degrees) corresponding to the contact angle between the drop of water and the stone. Each sample yields approximately  $90$  values, which is enough to obtain a reliable graph of the product's penetration (Figure 2).*

*The contact angle measurement was made in accordance with the NORMAL 33/89, 1989 Recommendation using a Rame-Hart Inc. Contact Angle Goniometer (Model 100/00). This apparatus is equipped with a levelling system to place the sample horizontally and a microsyringe aligned with the light source, allowing the microdrops to be deposited according to the axis or direction desired. The readout is simple thanks to the goniometer coupled to the microdrop viewer.*

## RESULTS

*Figure 3 presents a graph of the contact angles for the surfaces of each sample and thus of the*

los productos respectivos. Hacemos seguidamente una breve descripción del comportamiento de cada uno de ellos.

**Wacker OH:**

Los valores angulares decrecen desde la superficie (110° aproximadamente) hasta la zona central de la probeta (20°). La proyección en planta de estos valores muestra un espectro de isogonías moderadamente compacto; esto indica que la penetrabilidad del producto ha sido completa, depositándose el mismo de manera homogénea. El límite hidrofóbico se localiza a

respective products. There follows a brief description of the performance of each of them.

**Wacker OH:**

The contact angles decrease from the surface (approximately 110°) towards the centre of the sample (20°). The projection of these values shows a moderately compact spectrum of isogons, indicating a complete, homogeneous penetration of the product (see Figure 2B). The water-repellent boundary lies 18 mm from the edge of the sample. From this point

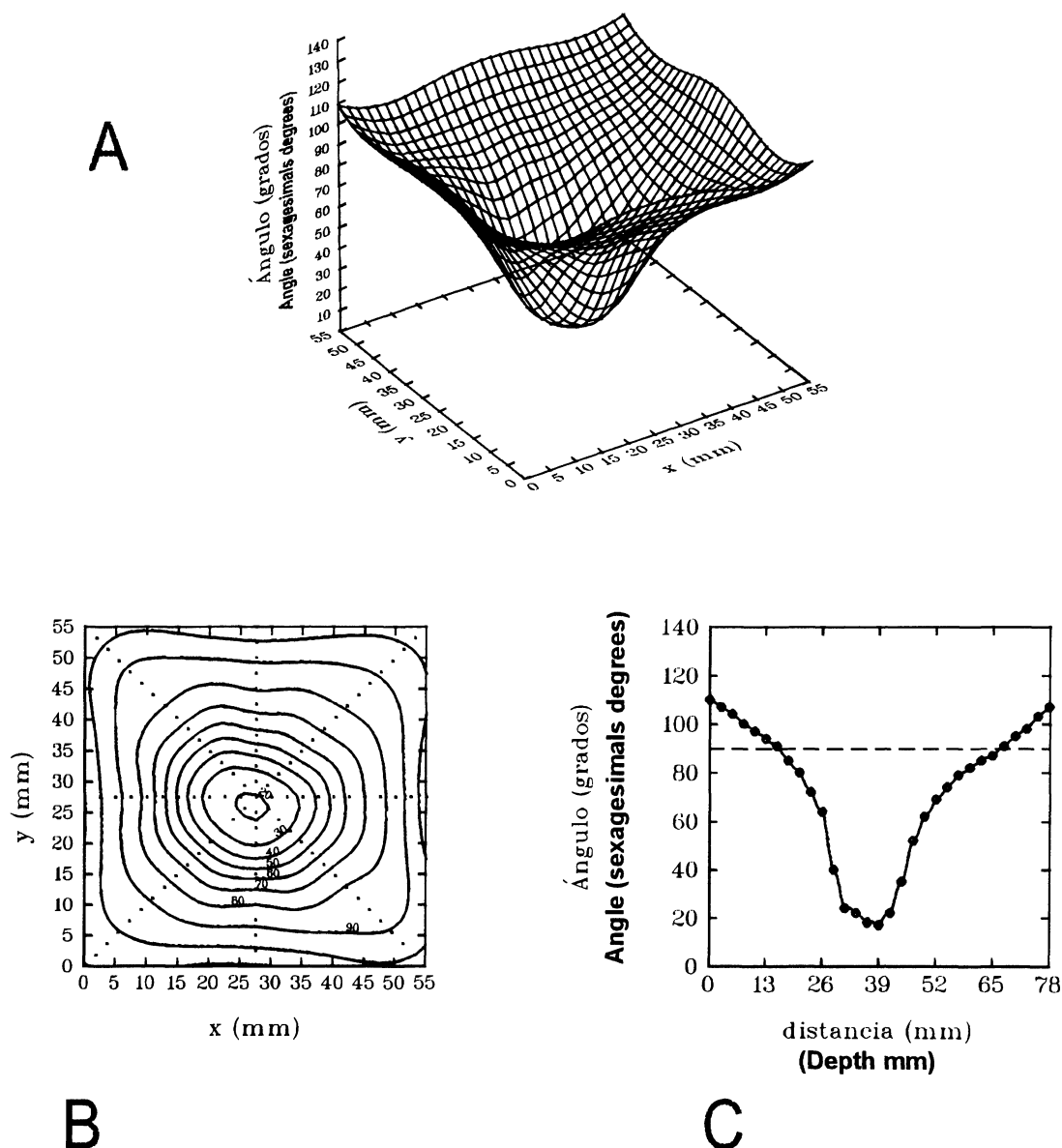


Figura 2.- Representación gráfica de ángulos de contacto (caso del Wacker OH). A) Diagrama 3D, B) Líneas isogónicas según el plano x-y de la superficie de la probeta, C) Evolución de los valores de ángulo de contacto según bisectriz x-y en la superficie de la probeta.

Figure 2.- Graph of the contact angles for Wacker OH. A) 3D diagram, B) Isogonic lines on the x-y plane of the sample cross-section, C) The pattern of the contact angle values along the direction of the x-y bisector on the sample surface.

una distancia de 18 mm desde el borde de la probeta. A partir de esta profundidad desaparece la hidrorrepelencia, aunque este hecho no es importante dado que la demanda de este producto es casi exclusivamente como consolidante.

**Dinasytan MTES:**

Los valores varían de 100° a 80° en el centro de la probeta, lo que indica que la penetración del producto ha sido total (superando por tanto los 3-3,5 cm de profundidad). La disminución de hidrorrepelencia es

*inwards, the water-repellency disappears, although this fact is relatively unimportant since this product is almost exclusively used as a consolidant.*

**Dinasytan MTES:**

*The contact angles vary from 100° at the edge to 80° at the centre of the sample, indicating a total penetration of the product (thus surpassing 3 to 3.5 cm in depth). The decrease in water-repellency is*

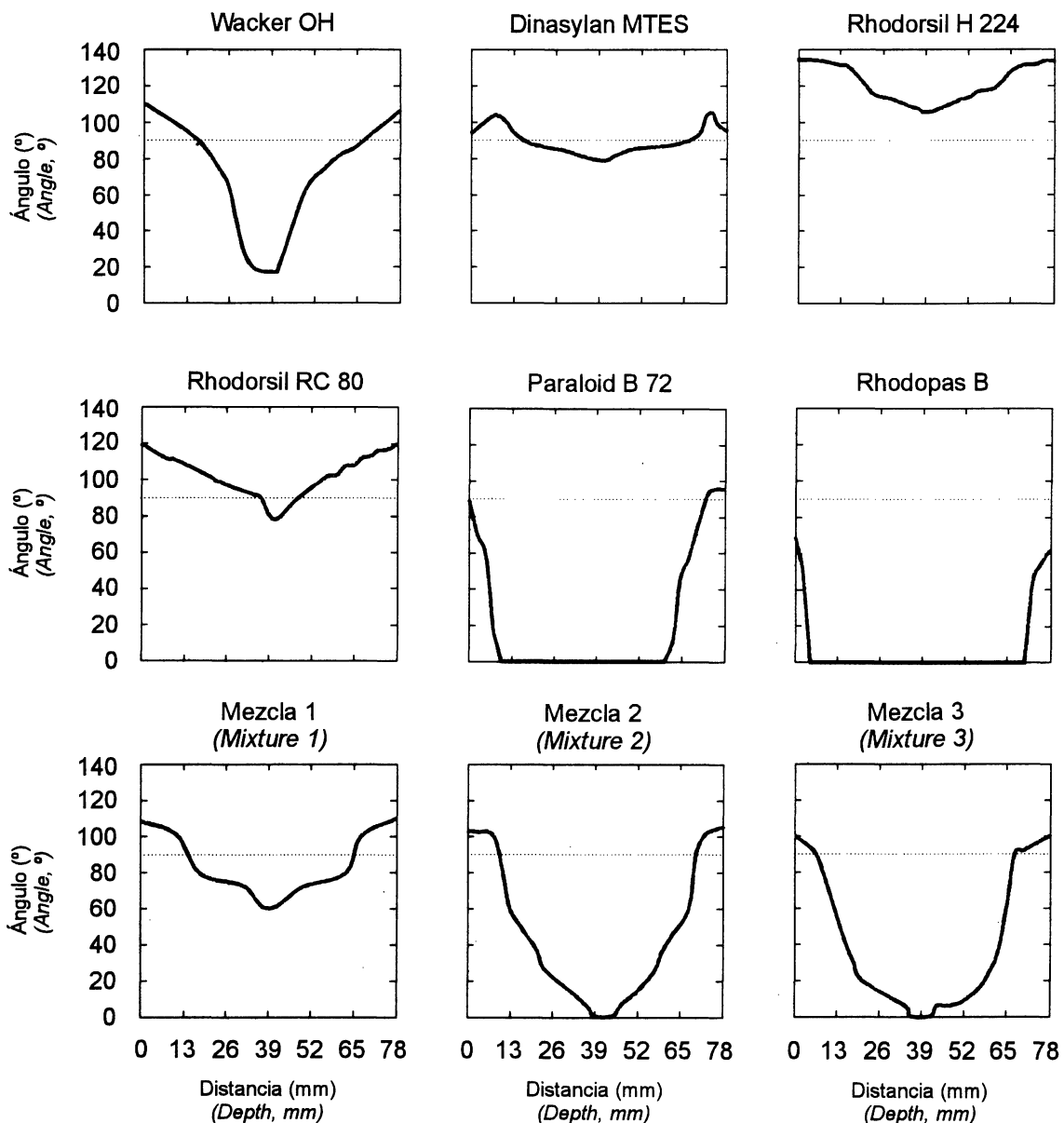


Figura 3.- Diagramas de evolución de valores de ángulo de contacto según bisectriz x-y en la superficie de la probeta, para los distintos productos estudiados.

Figure 3.- Diagrams of evolution of values of contact angle according to x-y bisector on the sample surface, for the different studied products.



consecuencia de la disminución de la deposición de materia activa hacia el interior de la probeta.

#### **Rhodorsil H224:**

Los valores varían entre 130° en superficie y 105° en el centro (por encima por tanto del nivel mínimo de hidrorrepelencia). Consecuentemente, el producto presenta una penetrabilidad con capacidad consolidante e hidrófuga superior a los 3,5 cm.

#### **Rhodorsil RC-80:**

Presenta un valor máximo angular de 120° en el límite exterior, valor que va disminuyendo unos 10° cada cm. Puede aventurarse por tanto para este producto una penetrabilidad probablemente superior a los 10 cm, manteniéndose un nivel de hidrorrepelencia aceptable hasta los 2-3 cm de profundidad.

#### **Paraloid B72:**

Los valores angulares varían de 90-95° en superficie a 0° a unos 10-20 mm de profundidad, lo que indica una penetrabilidad escasa y un casi nulo poder hidrorrepelente.

#### **Rhodopás B:**

Valores angulares que oscilan de 70° en superficie a 0° a menos de 3 mm de profundidad. Penetrabilidad por tanto muy escasa, e igualmente baja hidrorrepelencia.

#### **Mezcla 1:**

Los valores angulares oscilan de 110° en los bordes hasta 60-70° en el centro de la probeta. Aunque la penetrabilidad supera los 3 cm, el perfil de valores (Figura 3) indica que a partir de 1 cm la cantidad de producto depositado disminuye de manera importante.

#### **Mezcla 2:**

Valores que oscilan de 100-110° hasta 0° en el centro de la probeta. El perfil de valores indica que aunque la penetración de la mezcla ronda los 2-3 cm (Figura 3), su carácter hidrorrepelente no supera el cm de profundidad, permaneciendo un 70 % de la superficie interior sin protección hidrófuga.

#### **Mezcla 3:**

Los valores angulares varían desde 110° en el límite exterior hasta 0° en el centro. El perfil de valores muestra un descenso brusco de los mismos a pocos mm del centro, lo que indica una alta penetrabilidad (aproximadamente 3 cm), y carácter hidrófugo no más allá del cm de profundidad.

*due to a fall in the deposition of active ingredient towards the centre of the sample.*

#### **Rhodorsil H224:**

*The contact angles vary from 130° at the surface to 105° at the centre, which is above the minimum level for water-repellency. In consequence, this product has a consolidating and water-repellent capacity exceeding 3.5 cm of penetration.*

#### **Rhodorsil RC-80:**

*The contact angles show a maximum of 120° at the outer edge, diminishing by 10 per cm. This product thus seems to have a penetration greater than 10 cm, maintaining an acceptable level of water-repellency up to 2-3 cm in depth.*

#### **Paraloid B72:**

*The contact angles for this product range from 90°-95° at the surface to 0° some 10-20 mm from the edge, indicating scarce penetration and almost non-existent water-repellency.*

#### **Rhodopas B:**

*The contact angles vary from 70° at the surface to 0° less than 3 mm in depth. The penetration is therefore very slight and the water-repellency equally low.*

#### **Mixture 1:**

*The contact angles for this mixture range from 110° at the edge to 60°-70° at the centre of the sample. Although the penetration surpasses 3 cm, the cross-section of the values (Figure 3) indicates that the amount of product deposited diminishes abruptly after 1 cm.*

#### **Mixture 2:**

*The contact angles vary from 100°-110° to 0° at the centre of the sample. The cross-section reveals that, although the penetration is around 2-3 cm (Figure 3), the water-repellency does not surpass one cm in depth. Therefore, 70% of the inside surface has no protection from water.*

#### **Mixture 3:**

*The contact angles range from 110° at the edge to 0° in the centre. The cross-section shows an abrupt descent of the values in the central part, indicating high penetration (around 3 cm) and water-repellency not exceeding one cm in depth.*

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos nos permiten establecer dos tipos de consideraciones:

- 1° Sobre la penetrabilidad de los productos ensayados.
- 2° Sobre la validez del método.

El comportamiento de los productos en términos de penetrabilidad responde a lo previsible de acuerdo con su composición y características químico-físicas. Asimismo, este comportamiento coincide, en términos generales, con lo descrito por otros autores para éstos, o productos análogos. No obstante, determinadas ventajas del método aquí seguido nos permiten explicar algunas discrepancias y peculiaridades. En términos generales, los productos ensayados pueden agruparse en tres grupos. Un primer grupo lo constituyen los compuestos orgánicos acrílico (Paraloid B72) y vinílico (Rhodopás B), con escasa o casi nula penetrabilidad, ya que el primero no sobrepasa el cm, y el segundo sólo se detecta su presencia hasta los 3-4 mm. Los resultados concuerdan con los bajísimos valores de penetrabilidad que otros autores establecen para estos compuestos (4). Este comportamiento está motivado por el elevado tamaño de sus moléculas, además de que la técnica de aplicación no es adecuada para productos con este comportamiento, debido a que la evaporación del disolvente es más rápida de lo que requiere el lento proceso de migración de estos productos de elevado peso y tamaño a través de los capilares de la biocalcarenita.

Un segundo grupo, caracterizado por una capacidad de penetración media, lo constituyen la mezcla vinil-silicónica (Mezcla 2), y la mezcla acril-vinil-silicónica (Mezcla 3). Parece evidente que la adición de Rhodopás B o Paraloid B72 a la resina silicónica Rhodorsil RC-80 dificulta su penetrabilidad.

En tercer lugar, los compuestos silicoorgánicos Dinasytan MTES (monómero), Rhodorsil H224 (oligómero), Rhodorsil RC-80 (resina silicónica), Wacker OH (alcoxisilano), así como la mezcla acril-silicónica (Mezcla 1), presentan una alta penetrabilidad, superando en todos los casos la máxima dimensión medible según la diagonal de la sección superficial de la probeta (3,5 cm aproximadamente), pudiéndose aventurar que en el caso del Rhodorsil H224 y del Rhodorsil RC-80 esta penetrabilidad puede ser sensiblemente mayor. Los resultados de penetrabilidad de la Mezcla 1 frente a los de las Mezclas 2 y 3 parecen indicar que es fundamentalmente la resina vinílica Rhodopás B la que resta penetrabilidad a la resina silicónica Rhodorsil RC-80.

## DISCUSSION AND CONCLUSIONS

*The results obtained have allowed us to draw conclusions:*

- 1° On both the penetrability of the products tested.*
- 2° On the validity of the method.*

*The performance of the products as regards their penetration is a consequence of their composition and chemical-physical characteristics, coinciding, in general terms, with other researcher's results for these, or analogous, products. Nevertheless, advantages of the method used herein clarify certain discrepancies and peculiarities. The products tested can be broadly grouped into three types: The first group comprises acrylic (Paraloid B72) and vinyl (Rhodopas B) organic compounds with scarce or no penetration, as the former does not penetrate beyond one cm and the latter only reaches 3-4 mm. These results are in agreement with the extremely low penetrability values reported by other authors for these compounds (4). Their performance can be accounted for by the large size of their molecules. Moreover, the usual method of application does not enhance the penetration of these products, since the solvent evaporates too quickly for the slow process of migration through the porous system of the biocalcarenite that is enforced by the high weight and large molecules of these compounds.*

*The second group, characterised by only an average capacity for penetration, comprises the vinyl-silicon mixture (Mixture 2) and the acryl-vinyl-silicon mixture (Mixture 3). It seems clear that the addition of Rhodopas B or Paraloid B72 to the Rhodorsil RC-80 silicon resin hampers its penetrability.*

*The third group, consisting of the silico-organic compounds Dinasytan MTES (a monomer), Rhodorsil H224 (an oligomer), Rhodorsil RC-80 (a silicon resin), Wacker OH (an alcoxysilane) and the acryl-silicon mixture (Mixture 1), are highly penetrating. In all cases, they surpass the maximum measurable dimension along the diagonal of the cross-section of the samples (about 3.5 cm). In the cases of Rhodorsil H224 and Rhodorsil RC-80, this penetrability is most likely considerably greater. The results of the penetration of Mixture 1 compared to those for Mixtures 2 and 3 seem to indicate that it is basically the vinyl resin Rhodopas B that reduces the penetrating capacity of the silicon resin Rhodorsil RC-80.*

Finalmente, y por lo que respecta al método de evaluación de penetrabilidad de productos a partir de la medida del ángulo de contacto agua-piedra, los resultados obtenidos en este trabajo permiten concluir que, en materiales de alta porosidad (micro y meso porosidad) como la biocalcarenita, este método presenta indudables ventajas. Así, frente al método de tinción, por ejemplo, que sólo permite evaluar la penetrabilidad de compuestos hidrófugos, los valores de ángulo de contacto posibilitan evaluar la penetrabilidad de consolidantes, protectores hidrófugos, y sus mezclas, permitiendo discriminar en la zona de penetración del producto, hasta donde se mantienen sus posibilidades hidrorrepelentes. Por otra parte, el método de medida del ángulo de contacto no está afectado por la deshomogeneización que en la mayoría de los casos de coloración ocurre en la mezcla entre el pigmento, la resina y el disolvente, permitiendo una mayor fiabilidad y precisión en los resultados; esto, junto con el método de impregnación seguido, puede explicar que los datos de penetrabilidad encontrados aquí para el Paraloid B72 sean algo más favorables que los establecidos en otros casos (4).

Con respecto a la medida de la velocidad de transmisión de pulsos ultrasónicos como método de evaluación de la penetrabilidad de productos, y que consiste en medir el tiempo que la señal tarda entre los transductores de emisión-recepción, la heterogeneidad de materiales como la biocalcarenita induce variaciones en las citadas velocidades que hacen el método poco preciso y discriminatorio, lo que explica que en muchos casos se obtengan valores análogos para compuestos de comportamiento bastante diferente en términos de penetrabilidad.

Los resultados obtenidos por este método (5) apenas indican diferencias de penetrabilidad (3-5 cm) tanto para el compuesto acril-silicónico DIAL PMA SIL, como para el consolidante de silicato de etilo Tegovakon, como para el protector Tegosivin.

Sin embargo, los valores de ángulo de contacto obtenidos en este trabajo para compuestos como el Wacker OH, Mezcla 1 (acril-silicónica), y Dynasilan MTES, presentan diferencias claras y una secuencia no errática de valores. Asimismo, los valores de velocidad de ultrasonidos tampoco permiten discriminar entre zona hidrorrepelente y la exclusivamente consolidada.

Como consecuencia de todo lo expuesto concluimos que la medición del ángulo de contacto agua-piedra constituye un método eficaz (proporciona valores precisos y discriminatorios) y sencillo (la metodología del ensayo es simple) para la evaluación de la penetrabilidad de consolidantes e hidrorrepelentes en material pétreo de tipo biocalcarenítico.

*Finally, regarding the method of the evaluation of the penetrability of products based on measuring the water-stone contact angle, the results obtained in this study reveal this procedure to have undeniable advantages when dealing with high-porosity stones (micro and medium porosity) such as biocalcarenite. In contrast to the staining method, for instance, which only allows the determination of the penetrability of water-repellent compounds, the contact-angle values make it possible to determine the penetrating capacity of consolidants, water-repellent protectors, and mixtures thereof. The latter also allows the determination of the depth of penetration of the water-repellency effect. Furthermore, the contact-angle method is not affected by the lack of homogeneity that occurs in most cases of staining in the mixture of the pigment, the resin and the solvent, thereby providing greater reliability and precision in the results. These facts, together with the method of impregnation we have used, may explain the somewhat better penetration data for Paraloid B72 we have found than other researchers (4).*

*One of the other methods used to evaluate the penetration of products, ultrasound wave propagation, consists in measuring the travel time of the wave between the emission and receiver transducers. However, the heterogeneity of materials such as biocalcarenite produces changes in the velocities, making the method somewhat inaccurate and lacking in sensitivity. This circumstance accounts for the many cases where analogous values are obtained for compounds that in fact perform quite differently in terms of penetration.*

*The results obtained by ultrasound (5), for instance, indicate scarcely any differences in penetrating capacities (3-5 cm) for the DIAL PMA SIL silicon-acryl compound, the Tegovakon ethyl silicate consolidant and the Tegosivin protector.*

*Nonetheless, the contact angles obtained herein for compounds such as Wacker OH, Mixture 1 (silicon-acryl) and Dynasilan MTES, show clear differences between them and a smooth sequence of values. Moreover, the ultrasound wave velocity values do not allow one to discriminate between a water-repellent zone and one that is simply consolidated.*

*In conclusion, we can state that the water-stone contact angle method is effective (providing precise, discriminating values) and simple (the method of the test is easy) for evaluating the penetration of consolidants and water-repellents in a stone such as biocalcarenite.*

## AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo ha contado con la financiación del Grupo de Investigación RNM-0179 de la Junta de Andalucía. Agradecemos asimismo, la colaboración del Dpto. de Física Aplicada de la Universidad de Granada.

## ACKNOWLEDGEMENTS

*This study has been financed by Research Group RNM-0179 of the Junta de Andalucía. We would also like to acknowledge the collaboration of the Dept. Of Applied Physics of the University of Granada. We are also indebted to Christine Laurin for the English version of the text.*

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) R. Rossi-Manaresi; G. Alessandrini; S. Fuzzi y R. Peruzzi: Assesment of the efectivenes of some preservative for marble and limestones. International Congress on deterioration and Conservation of stone. Venezia (1979). pp. 165-169.
- (2) R. Rossi-Manaresi y A. Tucci: SEM examination of a biocalcarenite treated with acrylic polymers, silane or silicone resins. Procc. Vth. Int. Cong. Det. Cons. Stone, Lausanne, 2 (1985). pp. 49-54.
- (3) J. Durán-Suárez: Estudio de Consolidantes y protectivos para restauración de material pétreo. Tesis Doctoral. Ed. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada (1996). p. 420.
- (4) R. Villegas: Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral. Ser. Publ. Universidad de Sevilla (1989). p. 540.
- (5) E. Galán y M. I. Carretero: Metodología para valorar la eficacia de los tratamientos de conservación de la piedra. Aplicación a la caliza de la torre de la Catedral de Málaga. Bol de la Soc. Esp. de Min, nº 17 (1994). pp. 179-191.
- (6) NORMAL 33/89: Misura Dell'Angolo di Contatto. Roma (1989). p. 7.
- (7) M. Alcalde Moreno; R. Villegas; J. F. Vale y A. Martín Pérez: Diagnósis y tratamiento de la piedra: I. La alteración de la piedra en los monumentos. II. Consolidantes e hidrófugos. Productos para el tratamiento de materiales pétreos. Monografía nº 400. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. (1990) pp. 74-75.
- (8) J. Durán-Suárez; A. García Casco y J. Rodríguez Gordillo: Evaluación de compuestos protectores para material pétreo poroso. Aplicación a calcarenitas. Bol. Soc. Esp. Min. Nº 21 (1998), pp. 61-75.

\* \* \*