

TRATAMIENTOS PROTECTORES PARA LADRILLOS HISTÓRICOS: EL CASO DEL HOTEL GRAND CONTINENTAL EN EL CAIRO (EGIPTO)

PROTECTIVE TREATMENTS FOR HISTORIC BRICKS: THE CASE OF THE GRAND CONTINENTAL HOTEL IN CAIRO (EGYPT)

Federica Fernandez^{1,2}, Elvira Nicolini^{2*}, Roberta Montagno^{1*}, Ihab Dabouh^{1,4}, Federica Zagarella¹, Antonella Mami², Francesco Armetta^{3,5}, Veronica Ciaramitaro³, Maria Luisa Saladino^{3,5}

¹Department NIMA Nanotechnology and Innovative Materials, IEMEST Euro-Mediterranean Institute for Science and Technology, Palermo, Italy. ²Department of Architecture -DARCH, University of Palermo, Italy. ³Biological, Chemical and Pharmaceutical Department - STEBICEF and INSTM UDR University of Palermo, Italy. ⁴Faculty of Architecture of the Cairo University, Egypt. ⁵CNR—Institute for the Physical Chemical Processes, IPCF-Messina, Italy.



1. El Grand Continental Hotel en 1920. 1. The Grand Continental Hotel in 1920.

(Fuente/Source: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Continental_Savoy_Hotel_Cairo_1920.jpg)

Palabras clave: patrimonio histórico, revestimientos, conservación sostenible, ladrillos, tratamientos al agua.

En este estudio se evaluaron tres recubrimientos protectores nanoestructurados a base de agua aplicados sobre ladrillos procedentes del Hotel Grand Continental de El Cairo, parcialmente demolido en 2017. El objetivo fue identificar estrategias sostenibles de conservación para su reutilización. La evaluación comparativa, precedida por la caracterización de los materiales mediante XRF y XRD, incluyó medidas del ángulo de contacto, análisis colorimétrico y espectroscopia infrarroja. Se evaluaron la repelencia al agua y el impacto visual. Los resultados muestran que el producto P1, un siloxano fluorado, ofrece buena protección sin alterar el color y permite el escurrimiento del agua en superficies inclinadas. P2 provocó un leve oscurecimiento, mientras que P3 presentó problemas en el IR, por lo que fue descartado. Todos los recubrimientos, al ser a base de agua, son seguros para el medio ambiente y los restauradores. Este estudio ofrece un modelo replicable para una conservación patrimonial sostenible en Egipto.

Citar como: Fernandez, F., Nicolini, E., Montagno, R., Dabouh, I., Zagarella, F., Mami, A., Armetta, F., Ciaramitaro, V., & Saladino, M.L. (2025). Tratamientos protectores para ladrillos históricos: El caso del Hotel Grand Continental en El Cairo (Egipto). *Loggia, Arquitectura & Restauración*, (38). <https://doi.org/10.4995/loggia.2025.23637>

Keywords: historical heritage, coatings, sustainable conservation, bricks, water-based treatments.

In this study, three water-based nanostructured protective coatings were tested on bricks from the Grand Continental Hotel in Cairo, partially demolished in 2017. The aim was to identify sustainable conservation strategies for bricks intended for reconstruction. The comparative evaluation, preceded by material characterization using XRF and XRD, included contact angle measurements, colorimetric analysis, and infrared spectroscopy. The coatings were assessed for water repellency and visual impact. Results show that P1, a fluorinated siloxane, ensured good protection without color change and allowed water runoff on inclined surfaces. P2 caused slight darkening, while P3 showed IR issues, excluding it from further use. All coatings, being water-based, are safer for the environment and restorers. This study supports informed product selection and offers a replicable model for sustainable heritage conservation in Egypt.

Cite as: Fernandez, F., Nicolini, E., Montagno, R., Dabouh, I., Zagarella, F., Mami, A., Armetta, F., Ciaramitaro, V., & Saladino, M.L. (2025). Protective Treatments for Historic Bricks: The Case of The Grand Continental Hotel in Cairo (Egypt). *Loggia, Arquitectura & Restauración*, (38). <https://doi.org/10.4995/loggia.2025.23637>

*Texto original: inglés. Traducción al inglés: Federica Fernandez



*Original text: English. English translation: Federica Fernandez.

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

La conservación del patrimonio histórico, artístico y arquitectónico representa un valor cultural y social a preservar y transmitir a las futuras generaciones. En este sentido, la comunidad científica lleva mucho tiempo comprometida en el desarrollo de tecnologías innovadoras orientadas a permitir intervenciones de conservación más sostenibles y menos invasivas que los métodos tradicionales. Entre ellas, las nanotecnologías han surgido como un campo prometedor, ofreciendo nuevas perspectivas para abordar los complejos mecanismos de degradación que afectan a los materiales de construcción históricos.

Los nanomateriales derivados de la nanotecnología representan una buena oportunidad para diversas aplicaciones innovadoras en la conservación del patrimonio cultural (Zhu et al., 2004;

Boostani & Modirrousta, 2016; Das et al., 2018). Varios estudios han revisado los fundamentos de las nanotecnologías y su aplicación al entorno construido (Baglioni et al., 2015), destacando cómo las propiedades a nanoescala—por ejemplo, una mayor área superficial, alta reactividad y penetración profunda— hacen que estos materiales sean particularmente adecuados para tratamientos protectores y consolidantes (Geckeler & Nishide, 2009; Ion et al., 2018; De Rosario et al., 2015). Como resultado, se ha desarrollado una amplia gama de nanomateriales para su uso en sustratos de piedra, yeso, madera y cerámica, con propiedades que incluyen hidrofobicidad, acción autolimpiante, actividad biocida y resistencia a los rayos ultravioleta (Dei & Salvadori, 2006; Ruffolo & La Russa, 2019).

En los últimos años se ha dedicado especial atención a la formulación de

tratamientos protectores hidrorrepelentes, ya que el agua es uno de los principales factores de degradación de los materiales de construcción porosos, especialmente en entornos exteriores. En este contexto, se han ensayado diversos nanomateriales, como los siloxanos fluorados, las nanopartículas de sílice funcionalizadas y los alquiltrialcoxisilanos, que ofrecen diversas prestaciones en términos de repelencia al agua, retención del color, permeabilidad al vapor y resistencia a los factores de estrés ambiental (Andreotti et al., 2018; Charola et al., 2007).

Un aspecto igualmente importante concierne al tipo de disolvente utilizado en las formulaciones protectoras. Los productos tradicionales a menudo dependen de disolventes orgánicos, muchos de los cuales clasificados como compuestos orgánicos volátiles (COV), lo que plantea preocupación relacionada con la salud, la seguridad y el impacto

1. INTRODUCTION, OBJECTIVES AND METHODOLOGY

The conservation of historical, artistic, and architectural heritage represents a cultural and social value that must be preserved and transmitted to future generations. In this regard, the scientific community has long been engaged in the development of innovative technologies aimed at enabling conservation interventions that are more sustainable and less invasive than traditional methods. Among these, nanotechnologies have emerged as a promising field, offering new perspectives for addressing the complex degradation mechanisms that affect historic building materials.

Nanomaterials derived from nanotechnology represent a good opportunity for various innovative applications in cultur-

al heritage conservation (Zhu et al., 2004; Boostani & Modirrousta, 2016; Das et al., 2018). Several studies have reviewed the fundamentals of nanotechnologies and their application to the built environment (Baglioni et al., 2015), highlighting how properties at the nanoscale—such as increased surface area, high reactivity, and deep penetration—make these materials particularly suitable for protective and consolidating treatments (Geckeler & Nishide, 2009; Ion et al., 2018; De Rosario et al., 2015). As a result, a wide range of nanostructured products have been developed for use on stone, plaster, wood, and ceramic substrates, with properties including hydrophobicity, self-cleaning action, biocidal activity, and UV resistance (Dei & Salvadori, 2006; Ruffolo & La Russa, 2019).

Particular attention in recent years has been devoted to the formulation of hydrophobic protective treatments, as water is one of the main factors of degradation for porous construction materials, especially in outdoor settings. In this context, various nanostructured hydrophobic agents have been tested, including fluorinated siloxanes, functionalized silica nanoparticles, and alkyltrialkoxysilanes, each offering different performance in terms of water repellency, color retention, vapor permeability, and resistance to environmental stressors (Andreotti et al., 2018; Charola et al., 2007).

An equally important aspect concerns the type of solvent used in protective formulations. Traditional products often rely on organic solvents, many

ambiental. En respuesta, la investigación reciente se ha centrado en el desarrollo de formulaciones acuosas, que ofrecen una alternativa más sostenible sin comprometer las prestaciones (Aldoasri et al., 2017; Aslanidou et al., 2018; Artesani et al., 2020). Estas formulaciones reducen significativamente la emisión de sustancias nocivas, haciéndolas más seguras tanto para los restauradores como para el medio ambiente.

Entre la amplia gama de materiales de construcción, los ladrillos cerámicos —frecuentemente utilizados en la arquitectura histórica— presentan desafíos específicos debido a su porosidad, composición mineral y tendencia a absorber la humedad. Aunque menos porosos que algunas piedras naturales, los ladrillos son altamente susceptibles al ascenso capilar, la cristalización de sales y los ciclos de hielo-deshielo. La aplicación de nanomateriales

hidrorrepelentes en ladrillos cerámicos ha ganado así una atención creciente, con estudios que abordan tanto su eficacia a corto plazo como su durabilidad a largo plazo (Sanabria-Maifaile et al., 2020). Sin embargo, dichos tratamientos deben asegurar una alteración mínima del aspecto estético y mantener la permeabilidad al vapor para evitar daños no deseados al material.

Este estudio contribuye al estado de la técnica realizando una evaluación comparativa de tres nanomateriales hidrorrepelentes comerciales de base acuosa aplicados a ladrillos cerámicos históricos recuperados del Grand Continental Hotel en El Cairo. La investigación incluye la caracterización de los ladrillos mediante XRF y XRD, seguida de pruebas de rendimiento de los tratamientos mediante mediciones del ángulo de contacto, análisis colorimétrico y espectroscopia infrarroja. El objetivo

es evaluar la eficacia, compatibilidad y sostenibilidad de estos tratamientos en el contexto de las necesidades reales de conservación, con especial atención a los productos que combinan una alta repelencia al agua con la seguridad ambiental y un impacto visual mínimo.

2. CASO DE ESTUDIO: EL GRAND CONTINENTAL HOTEL

El caso de estudio de este trabajo involucra ladrillos obtenidos del Grand Continental Hotel (fig. 1), ubicado en el barrio de Khedivial de El Cairo.

Esta ciudad ocupa una posición significativa en la capital egipcia y se caracteriza por una coexistencia de diversos estilos arquitectónicos. El jedive Ismail Pachá (1830-1895), el conquistador de Sudán que reinó en Egipto de 1863 a 1879, estaba influenciado por la cultura occidental y decidió crear este barrio en el corazón de

of which are classified as volatile organic compounds (VOCs), raising concerns related to health, safety, and environmental impact. In response, recent research has focused on the development of water-based formulations, which offer a more sustainable alternative without compromising performance (Aldoasri et al., 2017; Aslanidou et al., 2018; Artesani et al., 2020). These formulations significantly reduce the emission of harmful substances, making them safer for both restorers and the environment. Among the wide range of building materials, ceramic bricks—frequently used in historic architecture—present specific challenges due to their porosity, mineral composition, and tendency to absorb moisture. Although less porous than some natural stones, bricks are highly susceptible to capillary rise, salt

crystallization, and freeze-thaw cycles. The application of nanostructured hydrophobic coatings on ceramic bricks has thus gained increasing attention, with studies addressing both their short-term effectiveness and long-term durability (Sanabria-Maifaile et al., 2020). However, such treatments must ensure minimal alteration to the aesthetic appearance and maintain vapor permeability to avoid unintended damage to the material.

This study contributes to the state of the art by conducting a comparative assessment of three commercial water-based nanostructured hydrophobic coatings applied to historic ceramic bricks salvaged from the Grand Continental Hotel in Cairo. The research includes characterization of the bricks using XRF and XRD, followed by performance testing of the treatments through contact angle

measurements, colorimetric analysis, and infrared spectroscopy. The aim is to evaluate the effectiveness, compatibility, and sustainability of these treatments in the context of real conservation needs, with particular attention to products that combine high water repellency with environmental safety and minimal visual impact.

2. CASE STUDY: THE GRAND CONTINENTAL HOTEL

The case study of this work involves bricks collected from the Grand Continental Hotel (fig. 1), located in the city of Khedivial.

This city occupies a significant position in the heart of Cairo and is characterized by a coexistence of various architectural styles. Khedive Isma'il Pasha (1830-1895), the conqueror of Sudan who reigned in Egypt

El Cairo a modo de museo al aire libre, imitando la cultura occidental Egipto. El edificio, situado en la Plaza de la Ópera (fig. 2), fue construido alrededor de 1866 y experimentó varias reformas a lo largo del tiempo, incluida una importante reestructuración en 1908, cuando asumió el nombre de “Grand Continental”. A lo largo de los años, ha sido frecuentemente alterado mediante ampliaciones, la adición de pisos, modificaciones en la fachada, elementos decorativos y acristalamientos. Sin embargo, aún no se conoce a ciencia cierta la autoría del proyecto de reforma de 1908. Algunas fuentes atribuyen tentativamente la intervención de 1908 al arquitecto italiano Gastone Rossi (1887-1972). En 1990, el hotel fue transformado para albergar la sede de la Egyptian General Co. for Tourism and tornos.

El hotel ha sobrevivido a varios desastres a lo largo de los años. Sufrió daños tanto

en 1952, en un incendio masivo que arrasó el distrito central de Egipto, como en 1992, en un terremoto, quedando en un estado decrepito. En 2017, las autoridades de El Cairo concedieron un permiso de demolición, pero su condición de patrimonio arquitectónico de la comunidad y testigo de la historia de El Cairo despertó una campaña de defensa contra la demolición del edificio. En consecuencia, el edificio fue registrado y clasificado como patrimonio arquitectónico de clase “C”, con un estilo arquitectónico distinto y único. Recientemente, el edificio ha sido objeto de un nuevo proyecto de rehabilitación, transformándolo en hotel de 4 estrellas con capacidad para 250 habitaciones y centro comercial.

Debido al mal estado de la estructura del edificio, el hotel será completamente renovado. La fachada, una fábrica de ladrillo rojizo ampliamente utilizado

from 1863 to 1879, was influenced by Western culture and decided to establish this city in the heart of Cairo to serve as an open museum, imitating Western cultures in Egypt. The building, located in the Opera square (fig. 2), was constructed around 1866 and underwent several renovations over time, including a major restructuring in 1908, when it assumed the name “Grand Continental”. Over the years, it has been frequently altered through extensions, the addition of floors, modifications to the façade, decorative elements, and glazing. However, no definitive attribution has yet been made regarding the architect responsible for the 1908 project, and the authorship of the restoration or redesign remains uncertain. Some sources tentatively attribute the 1908 intervention to the Italian architect Gastone Rossi (1887-1972).

In 1990, the hotel was transformed to house the headquarters of the Egyptian General Co. for Tourism and Hotels.

The hotel has survived several disasters over the years and was damaged in a massive fire that tore through Egypt’s central district in 1952 and, in 1992, in an earthquake, remaining in decrepit condition. In 2017, the Cairo governorate issued a demolition permit, but considering the hotel an architectural heritage of the community and a witness to the history of Cairo, a defense campaign against the demolition of the building was initiated. Consequently, the building was registered and classified as a class “C” architectural heritage, with a distinct and unique architectural style. Recently, the building underwent a new adaptive reuse project, transforming it into a 4-star hotel with a capacity of 250 rooms and a shopping center.



2

2. Vistas históricas de la plaza de la Ópera desde dentro y fuera del hotel Continental. (Fuente: G. Eric and Edith Matson Photograph Collection, <https://hdl.loc.gov/loc.pnp/pp.matpc>, 1978)

2. Historic views of Opera square from inside and outside of continental hotel. (Source: G. Eric and Edith Matson Photograph Collection, <https://hdl.loc.gov/loc.pnp/pp.matpc>, 1978)

para la construcción de la arquitectura del siglo XIX en Egipto, se encuentra sin embargo en mal estado de conservación y, por tanto, requiere tratamiento. Tras la revolución de 2011, más del 10% de los edificios neorrenacentistas fueron destruidos y más del 80% de las tiendas muestran modificaciones de estilo en la fachada (Elyamani Ahmed et al., 2018). Por esta razón, el diseño original de la fachada y su material constituyen un testimonio importante del estilo neorrenacentista de influencia occidental a preservar para el futuro.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de tres tratamientos protectores diversos para reducir la absorción de agua que respetasen el color y el aspecto en tres ladrillos históricos. Primero, se realizó la caracterización de los ladrillos y luego se ensayaron tres

tratamientos protectores de nanomateriales de base acuosa.

3.1. Los ladrillos de arcilla y su estado de conservación

Los ladrillos para este ensayo, procedentes del Grand Continental Hotel, presumiblemente fabricados en 1908, se caracterizan por una estructura interna compacta y bien conservada, una baja porosidad evidente, y una pasta rojiza fina muy homogénea (fig. 3).

3.2. Formulaciones de sílice de base acuosa

Se seleccionaron tres formulaciones comerciales de sílice de base acuosa con propiedades protectoras para su aplicación mediante brocha. Estos productos están diseñados específicamente para la conservación de materiales de interés histórico y artístico, con el objetivo de reducir la absorción de agua capilar sin

inducir alteraciones cromáticas visibles en las superficies tratadas.

P1 es un tratamiento a base de siloxano fluorado que contiene un siloxano modificado con perfluoropoliéter como componente activo, con una concentración de aproximadamente el 5% en peso en agua y una densidad de $\sim 1.01 \text{ g/cm}^3$ a 20°C .

P2 consiste en nanopartículas de sílice dispersas en agua, con un contenido de activo de aproximadamente el 10% en peso y una densidad de $\sim 1.03 \text{ g/cm}^3$. La formulación promueve la formación de una capa superficial hidrorrepelente pero transpirable mediante un mecanismo de sol-gel.

P3 se basa en una emulsión de polímero de siloxano, con un contenido de polímero activo de aproximadamente el 6% en peso y una densidad de $\sim 1.00 \text{ g/cm}^3$. Las concentraciones y propiedades físicas reportadas (p. ej., contenido de activo y densidad) son valores indicativos

Due to the poor condition of the building structure, the hotel will be completely renovated. The facade is mainly made of red brick, a material widely used for the construction of 19th century architecture in Egypt, which however is in a poor state of conservation and, therefore, requires protection. After 2011 revolution, more than 10% of renaissance buildings were destroyed and over 80% of shops have façade modifications for new style (Elyamani Ahmed et al., 2018). For this reason, the maintenance of the original facade design and its material becomes an important testimony to be preserved as example built in Neo-Renaissance forms as an influence by westernization.

3. MATERIALS AND METHODS

The aim of this work was to evaluate the effect of three different protective coatings to be applied to reduce the water absorption and respecting color and aspect on three historic bricks. First, the characterization of the bricks was performed, and then three water-based nanostructured protective coatings were tested.

3.1. The clay bricks and their conservation state

The three brick samples were collected from the Grand Continental Hotel, presumably made in 1908, composed of cooked red clay are characterized by a compact and well-preserved internal

structure, evident low porosity, and a fine and very homogeneous paste (fig. 3).

3.2. Silica Water-Based Formulations

Three commercial water-based silica formulations with protective properties were selected for application via brush. These products are specifically designed for the conservation of materials of historical and artistic significance, aiming to reduce capillary water absorption without inducing visible chromatic alterations on the treated surfaces.

P1 is a fluorinated siloxane-based coating containing a perfluoropolyether-modified siloxane as the active component, with a concentration of

proporcionados por el fabricante y no han sido verificados de forma independiente mediante análisis de laboratorio.

Todas las formulaciones se aplicaron sobre la superficie del ladrillo utilizando una brocha de cerdas suaves, siguiendo el procedimiento recomendado por el fabricante: se realizaron dos aplicaciones consecutivas, dejando pasar unos minutos entre capas para asegurar una cobertura uniforme de la superficie. Posteriormente, las muestras tratadas se dejaron curar y secar en condiciones ambientales de laboratorio (20–22 °C, 50–60% HR) durante un período de siete días, antes de realizar análisis adicionales.

Aunque las fichas técnicas de los productos seleccionados indican la posibilidad de métodos de aplicación alternativos —como la pulverización o la inmersión—, para este estudio se escogió deliberadamente la aplicación con brocha. Este método permite un mayor control

sobre la cantidad de producto depositado y asegura una cobertura específica y uniforme sobre la superficie irregular de los ladrillos cerámicos históricos. El uso de una técnica manual también simula más fielmente los escenarios prácticos de conservación, donde las intervenciones in situ a menudo requieren una aplicación localizada y cuidadosamente controlada.

3.3. Pruebas

3.3.1 Caracterización de los ladrillos

Se realizó una investigación cualitativa mediante microscopía óptica para evaluar las características microestructurales de la superficie del ladrillo. Se seleccionó una muestra representativa y se llevaron a cabo observaciones utilizando un microscopio óptico de luz reflejada (Leica DM2700 M) equipado con una cámara digital para la adquisición de imágenes. El análisis se realizó con

approximately 5% by weight in water and a density of $\sim 1.01 \text{ g/cm}^3$ at 20 °C. P2 consists of functionalized silica nanoparticles dispersed in water, with an active content of about 10% by weight and a density of $\sim 1.03 \text{ g/cm}^3$. The formulation promotes the formation of a hydrophobic yet breathable surface layer through a sol-gel mechanism.

P3 is based on a siloxane polymer emulsion, with an active polymer content of approximately 6% by weight and a density of $\sim 1.00 \text{ g/cm}^3$. The reported concentrations and physical properties (e.g., active content and density) are indicative values provided by the manufacturer and have not been independently verified through laboratory analysis.

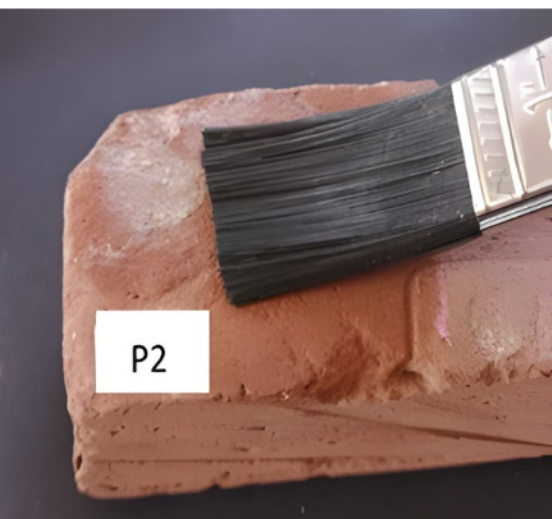
All formulations were applied on the brick surface using a soft-bristle brush, following the manufacturer's recommended procedure: two consecutive applications were carried out, allowing a few minutes between coats to ensure uniform surface coverage. The treated samples were subsequently left to cure and dry under ambient laboratory conditions (20–22 °C, 50–60% RH) for a period of seven days before further analysis. Although the technical datasheets of the selected products indicate the possibility of alternative application methods—such as spray or immersion—the brush application technique was deliberately chosen for this study. This method allows for greater control over the amount of



3

3. Vista lateral y frontal de uno de los ladrillos en estudio (Fuente: autores).

3. Side and front view of one of the bricks under study (Source: authors).



4

aumentos que oscilaban entre 10× y 50×, utilizando modos de iluminación tanto de campo claro como oblicua para realzar la topografía de la superficie y destacar características morfológicas como la porosidad, inclusiones y microfracturas. Los ladrillos también se analizaron mediante Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF) y Difracción de Rayos X (XRD): la XRD proporcionó información sobre la identificación de la estructura y fase de los materiales cristalinos, mientras que la XRF se utilizó para medir la composición elemental del material. Los intervalos son: el eje X (ángulo 2θ) varía de 5° a 80°, correspondiendo al dominio de barrido angular utilizado para la identificación de fases cristalinas, mientras que el eje Y (cuentas) varía de 0 a aproximadamente 9000 cuentas, representando la intensidad relativa de los picos de difracción registrados.

Estos intervalos se determinaron basándose en datos experimentales obtenidos utilizando el software X'Pert HighScore (PANalytical, 2006, módulo PW3209 bajo licencia), con el respaldo de la base de datos certificada ICDD (International Center of Diffraction Data), y de acuerdo con las especificaciones técnicas del equipo X'Pert Pro de PANalytical B.V. (Países Bajos, certificación ISO 9001/14001 KEMA – 0.75160). La configuración general de la Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF modelo Thermofisher ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer) fue de 30 mA y 40 KV; el material del ánodo fue Cobre (Cu) y el tipo de barrido continuo.

3.3.2 Evaluación comparativa de los tratamientos

Para evaluar la efectividad de los tratamientos protectores, se realizaron

product deposited and ensures targeted and uniform coverage on the irregular surface of the historical terracotta bricks. The use of a manual technique also more closely simulates practical conservation scenarios, where on-site interventions often require localized and carefully controlled application.

3.3. Testing activities

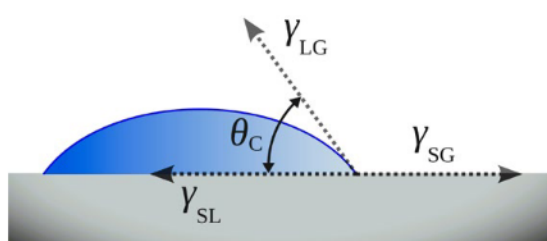
3.3.1 Bricks Characterization

A qualitative optical microscopy investigation was conducted to assess the microstructural features of the terracotta brick surface. A representative sample was selected and observations were carried out using a reflected light optical microscope (Leica DM2700 M) equipped with a digital camera for image

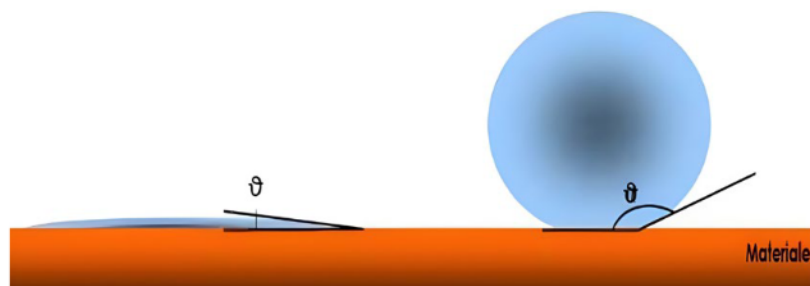
acquisition. The analysis was performed under magnifications ranging from 10× to 50×, using both bright-field and oblique illumination modes to enhance surface topography and highlight morphological features such as porosity, inclusions, and microfractures. The bricks were also analyzed using X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) and X-ray Diffraction (XRD): XRD provided information on the identification of the structure and phase of crystalline materials, while XRF was used to measure the elemental composition of the material. The intervals are: the X-axis (2θ angle) ranges from 5° to 80°, corresponding to the angular scanning domain used for the identification of crystalline phases, while the Y-axis (counts) ranges from 0 to

4. Aplicación de los productos P2 con brocha (Fuente: autores).

4. Application of the P2 products by brush (Source: authors).



5



6

mediciones del ángulo de contacto y del color. También se utilizó la espectroscopía infrarroja para investigar los diferentes comportamientos de los productos protectores seleccionados después del secado.

3.3.2.1 Medición del ángulo de contacto

El ángulo de contacto (θ) se define geométricamente como el ángulo formado por un líquido en el límite trifásico donde un líquido, un gas y un sólido se intersecan (fig. 5).

Valores bajos de ángulo de contacto (es decir, por debajo de 90°) se asocian con una alta mojabilidad, lo que indica que el líquido se extiende fácilmente por la superficie. Por el contrario, valores altos de ángulo de contacto (superiores a 90°) corresponden a una baja mojabilidad y sugieren la presencia de propiedades superficiales hidrofóbicas o repelentes al agua, que es el efecto deseado para los tratamientos protectores (fig. 6).

La mojabilidad de las muestras se definió midiendo el ángulo de contacto usando agua destilada y el instrumento

approximately 9000 counts, representing the relative intensity of the recorded diffraction peaks. These intervals were determined based on experimental data obtained using the X'Pert HighScore software (PANalytical, 2006, module PW3209 under license), supported by the certified ICDD (International Center of Diffraction Data) database, and in accordance with the technical specifications of the X'Pert Pro equipment by PANalytical B.V. (The Netherlands, ISO 9001/14001 certification KEMA – 0.75160).

The general setting of the X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF model Thermofisher ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer) was 30 mA & 40 KV; the

anode material was Copper (Cu) and the scan type continuous.

3.3.2 Comparative Evaluation of the treatments

To evaluate the effectiveness of the protective treatments, contact angle and color measurements were performed. Infrared Spectroscopy was also used to investigate the different behaviors of the selected protective products after drying.

3.3.2.1 Contact Angle Measurement

The contact angle (θ) is geometrically defined as the angle formed by a liquid at the three-phase boundary where a liquid, gas, and solid intersect (fig. 5).

Low contact angle values (i.e., below 90°) are associated with high

5. Punto de contacto trifásico donde se encuentran sólido, fluido y gas (Fuente: autores).

5. Three-phase contact point where solid, fluid and gas meet (Source: authors).

6. Una gota de agua sobre superficies hidrofílicas (a la izquierda) e hidrofóbicas (a la derecha) (Fuente: autores).

6. A drop of water on hydrophilic (on the left) and hydrophobic surfaces (on the right) (Source: authors).

Pocket Goniometer (PGX+ Modelo 68-76): la bomba interna dispensa una gota dosificada (4 μ l) sobre la superficie bajo prueba, y la cámara interna captura una secuencia de video de la gota (Normas: TAPPI T458, ASTM D724, ASTM D5946). Las mediciones de mojabilidad se llevaron a cabo en 10 puntos de la superficie de cada una de las tres muestras tratadas, dispuestas en una matriz para cubrir toda el área.

3.3.2.2 Medición del color

Los productos aplicados sobre las superficies son incoloros y, por lo tanto, invisibles. Se utilizó el colorímetro ZL300 para medir la diferencia de color. Utiliza el espacio de color CIE Lab* como sistema de referencia, por lo que cada color se define por tres coordenadas colorimétricas: L* (luminosidad), a* (rojo/verde) y b* (amarillo/azul). Para

cada espécimen, se examinaron y promediaron cinco regiones de unos pocos mm² de tamaño. La diferencia total de color ΔE^* se midió en el espacio de color CIE Lab* y se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = \left[(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

donde ΔL es la diferencia de luminosidad, Δa es la diferencia rojo/verde y Δb es la diferencia amarillo/azul.

3.3.2.3 Espectroscopía infrarroja

Los espectros μ -IR se adquirieron mediante un microespectrofotómetro FT-IR Lumos Bruker. El tamaño del área investigada se determinó por el tamaño de la punta del cristal (~50 micras). En todos los espectros, se realizó una corrección de línea base de la dispersión. El análisis de datos se realizó utilizando el software OPUS 7.5®.

3.3.2.2 Color Measurement

The products applied on the surfaces are colorless and so they are invisible. The ZL300 colorimeter was used to measure the color difference. It uses the CIE L*a*b* color space as reference system, so each color is defined by three colorimetric coordinates: L* (lightness), a* (red/green), and b* (yellow/blue). For each specimen, five regions of a few mm² in size were examined and averaged. The total color difference ΔE^* was measured in the CIE L*a*b* color space and calculated using the following equation:

$$\Delta E^* = \left[(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

where ΔL is the lightness difference, Δa is the red/green difference and Δb is the yellow/blue difference.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterización de los ladrillos

El análisis de microscopía óptica de la superficie del ladrillo, datado de principios del siglo xx, reveló una microtextura heterogénea caracterizada por una distribución desigual del grano y una porosidad variable. La superficie exhibe una matriz compacta intercalada con inclusiones minerales de diferentes tamaños, consistentes con el uso de materias primas de arcilla no refinadas. También son visibles finas grietas y patrones de abrasión superficial, probablemente resultantes de una exposición ambiental prolongada. En algunas áreas, la evidencia de vitrificación parcial y fases microcristalinas sugiere una cocción localizada a alta temperatura durante el proceso de producción original.

3.3.2.3 Infrared Spectroscopy

The μ -IR spectra were acquired through a micro FT-IR Lumos Bruker spectrophotometer. The size of the investigated area was determined by the size of the crystal tip (~50 microns). In all spectra, a baseline correction of scattering was made. Data analysis was performed using the OPUS 7.5® software.

4. RESULTS

4.1. Bricks Characterization

Optical microscopy analysis of the terracotta brick surface, dating from the early 20th century, revealed a heterogeneous microtexture characterized by uneven grain distribution and variable porosity. The surface exhibits a compact matrix interspersed with mineral

wettability, indicating that the liquid readily spreads across the surface. Conversely, high contact angle values (above 90°) correspond to poor wettability and suggest the presence of hydrophobic or water-repellent surface properties, which is the desired effect for protective treatments (fig. 6).

The wettability of the samples was defined by measuring the contact angle using distilled water and the Pocket Goniometer instrument (PGX+ Model 68-76): the internal pump delivers a dosed drop (4 μ l) onto the surface under test, and the internal camera captures a video sequence of the drop (Standards: TAPPI T458, ASTM D724, ASTM D5946). Wettability measurements were carried out on 10 points on the surface of each of the three treated samples, arranged in a matrix to cover the entire area.

Macroscópicamente se observan algunos macroporos de forma tubular, con dimensiones de aproximadamente 1-2 mm, y algunas fracturas en las superficies expuestas a los agentes atmosféricos.

Los espectros XRF muestran la presencia de silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, azufre y otros elementos menores. El análisis cuantitativo de los elementos se llevó a cabo utilizando estándares de referencia. Los elementos presentes son atribuibles a alúmina, sílice y otros óxidos comúnmente presentes en arcillas y calcita. Los principales elementos presentes (óxido de aluminio - Al_2O_3 , dióxido de silicio - SiO_2 , óxido de calcio - CaO , óxido de hierro - Fe_2O_3 y otros óxidos) son característicos de la composición de los ladrillos tradicionales y provienen

de las materias primas utilizadas en su fabricación, es decir, arcilla calcárea y cuarzo. La alta presencia de hierro justifica el color rojo del ladrillo en estudio (ver Tabla 1). Se identificó trióxido de azufre en el análisis XRF, probablemente atribuible a la presencia de sulfatos (yeso, sulfato de calcio) en el ladrillo, que formarían parte de las eflorescencias.

Las fases mineralógicas identificadas con el análisis XRD son cuarzo, calcita, albita y hematita, de acuerdo con los resultados de XRF (fig. 8).

Según Cultrone et al. (2001) y Alejandre y Villegas (2009), la temperatura de cocción de los ladrillos cerámicos puede estimarse aproximadamente entre 750 y 850 °C, basándose en la presencia de calcita no descompuesta y la formación de hematita en condiciones oxidantes.



7

7. Detalle de la superficie de los ladrillos (30x) (Fuente: autores).

7. Detail of the bricks surface (30x) (Source: authors).

inclusions of varying sizes, consistent with the use of non-refined raw clay materials. Fine cracks and surface abrasion patterns, likely resulting from prolonged environmental exposure, are also visible. In some areas, evidence of partial vitrification and micro-crystalline phases suggests localized high-temperature firing during the original production process.

Some macropores of tubular shape, with dimensions of about 1-2 mm, and some fractures on the surfaces

exposed to atmospheric agents are macroscopically noted.

The XRF spectra shows the presence of silicon, aluminum, iron, calcium, magnesium, sulfur, and other minor elements. The quantitative analysis of the elements were carried out using reference standards. The elements present are attributable to alumina, silica, and other oxides commonly present in clays and calcite. The main elements present (aluminium oxide - Al_2O_3 , silicon dioxide - SiO_2 , calcium

oxide - CaO , iron oxide - Fe_2O_3 and other oxides) are characteristic of the composition of traditional bricks and come from the raw materials used in their manufacture, namely calcareous clay and quartz. The high presence of iron justifies the red color of the brick under study (see Table 1). Sulphur trioxide was identified in the XRF analysis, probably attributable to the presence of sulphates (gypsum, calcium sulphate) in the brick, which would be part of the efflorescence.

Tabla 1. Resultados del análisis XRF.

Table 1. XRF analysis results.

Contenido de oxido / Oxide content (%)																
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	SrO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Cl	L.O.I	MnO	BaO	ZrO_2	Total
47.90	15.30	13.10	11.2	2.33	0.86	0.05	1.37	1.32	2.60	0.32	0.09	3.09	0.22	0.08	0.05	99.88

La presencia de albita y cuarzo sugiere además que la temperatura de cocción no superó aproximadamente los 900 °C. Estos valores son consistentes con las prácticas de cocción tradicionales para cerámicas arquitectónicas de principios del siglo XX, que buscaban lograr una resistencia mecánica suficiente sin una vitrificación excesiva.

Considerando los datos disponibles, es razonable hipotetizar que la calcita presente en los ladrillos de terracota analizados es principalmente una fase primaria. Su presencia puede atribuirse a la composición original de la materia prima, presumiblemente una arcilla calcárea no refinada que no ha sido sometida a temperaturas suficientemente altas como para causar su completa descomposición. De hecho, las temperaturas de cocción estimadas entre 750 °C y 850 °C, típicas de la producción tradicional de principios del siglo XX, son

inferiores al umbral térmico en el que la calcita se transforma en óxido de calcio y dióxido de carbono. Su identificación, junto con otros minerales consistentes con la composición de la mezcla original (como cuarzo, albita y hematita), refuerza la hipótesis de su origen primario. A pesar de esto, no podemos excluir por completo la posibilidad de que una pequeña parte de la calcita detectada se haya formado después de la cocción, siguiendo procesos de alteración superficial como la migración de sales a través de la porosidad del material y la posterior precipitación de carbonatos. Sin embargo, en ausencia de evidencia específica en este sentido, la presencia de calcita debe considerarse principalmente atribuible a la fase de producción original del material. Existe la posibilidad de un origen secundario, es decir, que se forme CaO durante la cocción y posteriormente se hidrate en el ladrillo con la humedad, generando

Ca(OH)_2 , que sufre carbonatación por el CO_2 atmosférico y regenera la calcita secundaria.

El principal problema de conservación de las muestras está ligado a la circulación de fluidos dentro de la estructura porosa del material (fig. 4), especialmente en los poros más pequeños donde la fuerza de adhesión que conduce a la capilaridad es mayor. La circulación de fluidos, causada por la exposición de los bloques de ladrillo a los agentes atmosféricos, transporta las sales solubles presentes en el ladrillo hacia la superficie por acción capilar. Estas sales, en equilibrio termodinámico con el ambiente externo, cristalizan en la superficie tras la evaporación de los fluidos, causando eflorescencias.

La muestra presenta un ligero lavado en la superficie expuesta a los agentes atmosféricos y la presencia de algunas fracturas superficiales, atribuibles a la migración de sales depositadas en

The mineralogical phases identified with XRD analysis are quartz, calcite, albite, and hematite, in accordance with the XRF results (fig. 8).

According to Cultrone et al. (2001) and Alejandre and Villegas (2009), the firing temperature of the terracotta bricks can be approximately estimated to range between 750 and 850 °C, based on the presence of undecomposed calcite and the formation of hematite under oxidizing conditions. The presence of albite and quartz further suggests that the firing temperature did not exceed approximately 900 °C. These values are consistent with traditional firing practices for architectural ceramics from the early 20th century, aiming to achieve sufficient mechanical strength without excessive vitrification.

Considering the available data, it is reasonable to hypothesize that the calcite present in the analyzed terracotta bricks is mainly a primary phase. Its presence can be attributed to the original composition of the raw material, presumably an unrefined calcareous clay, which has not been subjected to sufficiently high temperatures to cause its complete decomposition. In fact, the cooking temperatures estimated between 750 °C and 850 °C, typical of the traditional production of the early twentieth century, are lower than the thermal threshold at which calcite transforms into calcium oxide and carbon dioxide. Its identification, together with other minerals consistent with the composition of the original mixture (such as quartz, albite and

hematite), strengthens the hypothesis of its primary origin. Despite this, we cannot completely exclude the possibility that a small part of the calcite detected was formed after firing, following surface alteration processes such as the migration of salts through the porosity of the material and the subsequent precipitation of carbonates. However, in the absence of specific evidence in this sense, the presence of calcite is to be considered mainly attributable to the original production phase of the material. There is a possibility of a secondary origin, i.e., lime CaO is formed during firing and subsequently hydrated in the brick with moisture, generating Ca(OH)_2 , which undergoes carbonation by atmospheric CO_2 and regenerates the secondary calcite.

poros cercanos a la superficie (cripto-eflorescencia). Este fenómeno ha llevado a una ligera pérdida de microgránulos al tacto (pulverización) en algunas muestras, disminuyendo el tamaño de la sección resistente original del bloque de ladrillo. Por el contrario, la estructura interna de la muestra es compacta y está bien conservada, con un compuesto denso, homogéneo y de baja porosidad.

4.2. Evaluación comparativa de los tratamientos

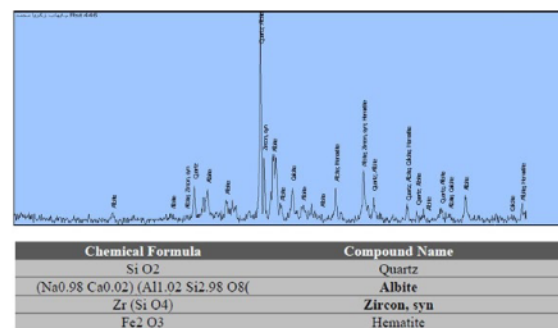
En cuanto a la mojabilidad, los ángulos de contacto promedio (fig. 9), medidos después de la deposición de una gota de agua de 4 μ l sobre las superficies de las muestras tratadas, se muestran en la Tabla 2. No fue posible detectar la gota de agua en la superficie de los ladrillos no tratados, debido a la inmediata absorción de agua por parte del sustrato poroso. El dato numérico del ángulo de contacto

representa la media de los diez valores obtenidos para cada muestra.

Además, la observación directa de las superficies reveló la persistencia del efecto repelente al agua a lo largo del tiempo: en particular, las superficies tratadas con los productos P2 y P3 comienzan a absorber gradualmente la gota de agua depositada después de aproximadamente 8 horas, mientras que el producto P1 no permite la absorción (fig. 10), como se muestra en la Tabla 3. Este resultado demuestra que las superficies están eficazmente protegidas de la lluvia que pueda fluir, evitando la absorción si el agua está en contacto con las superficies durante varias horas.

Las superficies tratadas también se compararon en términos de cambio de color con las partes no tratadas, mostrando diferentes comportamientos.

La variación de color evaluada para cada formulación se reporta en la Tabla 3. Como se muestra en la Tabla 4, P1 y



8

The main conservation problem of the samples is linked to the circulation of fluids inside the porous material structure (fig. 4), especially in the smaller pores where the adhesion force leading to capillarity is greater. The fluid circulation, caused by the exposure of brick blocks to atmospheric agents, conveys soluble salts present in the brick to the surface by capillary action. These salts, in thermodynamic equilibrium with the external environment, crystallize on the surface following the evaporation of the fluids, causing efflorescence.

The sample shows slight washout on the surface exposed to atmospheric agents and the presence of some superficial fractures, attributable to the migration of salts deposited in

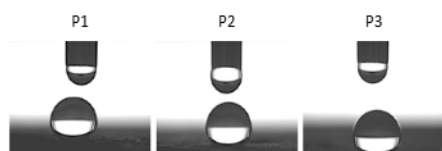
pores close to the surface (crypto-efflorescence). This phenomenon has led to a light loss of microgranules to the touch (pulverization) in some samples, decreasing the size of the original resistant section of the brick block. On the contrary, the internal structure of the sample is compact and well-preserved, with a dense, homogeneous, and low-porosity compound.

4.2. Comparative Evaluation of the treatments

Regarding the wettability, the average contact angles (fig. 9), measured after the deposition of a 4 μ l drop of water on the treated sample surfaces, are shown in Table 2. It was not possible to detect the water droplet on the

8. Patrón de XRD del ladrillo (Fuente: autores).

8. XRD pattern of the Brick (Source: authors).



9

10



P3 no causan variaciones significativas de color en la superficie, mientras que el de P2 es mayor que el de P1 y P3 en 5 unidades. En particular, se observó un ligero oscurecimiento del área tratada con las formulaciones P2, que persistió en el tiempo.

Para comprender los diferentes comportamientos observados después del secado, las formulaciones protectoras se extendieron sobre el fondo de placas de Petri, y los agentes protectores se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja en forma de películas poliméricas para analizar la estructura química y las interacciones de los agentes protectores. Al formar películas poliméricas (fig. 11), fue posible evaluar los grupos funcionales específicos y los enlaces presentes en cada formulación, que influyen en sus propiedades protectoras y en la interacción con las superficies de

los ladrillos. Este análisis es crucial para seleccionar la formulación apropiada para preservar los ladrillos históricos, asegurando una protección efectiva mientras se mantiene la integridad estética de la superficie.

Como se puede observar en las fotos (fig. 12), P3 no se distribuye de manera homogénea. Esta distribución desigual podría explicar su comportamiento en la prueba de la gota de agua. Por consiguiente, a pesar de sus buenas propiedades hidrorrepelentes, se decidió centrar el estudio en P2 y P1.

En cuanto a P2, como se puede ver en los espectros obtenidos, la película se distribuye homogéneamente sobre la superficie de la muestra en estudio, como indican los espectros superpuestos (fig. 13).

Ambos espectros exhiben las frecuencias de vibración distintivas de los enlaces

surface of the untreated bricks, due to the immediate absorption of water by the porous substrate. The contact angle numerical datum represents the mean of the ten values obtained for each sample.

Furthermore, direct observation of the surfaces revealed the persistence of the water-repellent effect over time: in particular, the surfaces treated with the P2 and P3 products begin to gradually absorb the deposited drop of water after approximately 8 hours, while the P1 product it does not allow absorption (fig. 10), as shown in Table 3. This result demonstrates that the surfaces are effectively protected from rain that may flow, avoiding absorption if the water is in contact with the surfaces for several hours.

The treated surfaces were also compared in terms of color changing with the untreated parts, showing different behaviors.

The color variation evaluated for each formulation is reported in Table 3. As shown in Table 4, P1 and P3 do not cause significant surface color variations, while the for P2 is greater than that for P1 and P3 by 5 units. In particular, a slight darkening of the area treated with P2 formulations was observed, which persisted over time.

To understand the different behaviors observed after drying, the protective formulations were spread on the bottom of petri dishes, and the protective agents were characterized by IR spectroscopy in the form of polymeric films. Infrared Spectroscopy (IR) was used to analyze

9. Ángulo de contacto en la superficie tratada con las formulaciones P1, P2 y P3 (Fuente: autores).

9. Contact angle on the surface treated with the P1, P2 and P3 formulations (Source: authors).

10. La superficie tratada con P1 repele las gotas de agua (Fuente: autores).

10. The surface treated with P1 repels the water droplets (Source: authors).

Tabla 2. Ángulo de contacto de la superficie tratada.
Table 2. Contact angle of the treated surface.

Producto / Product	Ángulo de contacto / Contact Angle
P1	86°
P2	70,4°
P3	71,2°

Tabla 3. Resistencia a la absorción de la superficie tratada.
Table 3. Resistance to absorption of the treated surface.

Producto / Product	Inicio de la absorción de la gota de 4 µl en la superficie tratada / Start of absorption of the drop of 4 µl on the treated surface	Absorción completa de la gota / Complete absorption of the drop
P1	-	-
P2	8 h	14 h
P3	9 h	16 t

Si-O en el grupo silicato, sirviendo como base para el polímero de siloxano en P1 y las nanopartículas de sílice en P2. No hay evidencia que sugiera la presencia de grupos hidroxilo, lo que podría indicar una interacción potencial con el agua. En el caso de P1, la presencia de picos correspondientes a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces C-H confirma la existencia de grupos alquilo. Además, el espectro de P1 muestra rasgos característicos asociados con

los modos vibracionales de los enlaces C-F, atribuibles a la presencia de grupos fluorados.

La mayor repelencia al agua observada en los grupos fluorados en comparación con los grupos alquilo justifica la hidrofobicidad mejorada impartida por P1 en contraste con P2. Esto se puede explicar por la alta electronegatividad del flúor, que resulta en una capacidad reducida para formar puentes de hidrógeno con el agua. En cambio, los

Tabla 4. Variación de color.
Table 4. Color variation.

Producto / Product	ΔE^*_{ab}
P1	1,75
P2	6,90
P3	1,34

enlaces silicio-oxígeno en los alquil-siloxanos aún pueden formar dichos enlaces, haciéndolos relativamente más hidrofílicos.

the chemical structure and interactions of the protective agents.

By forming polymeric films (fig. 11), it was possible to assess the specific functional groups and bonds present in each formulation, which influence their protective properties and interaction with the brick surfaces. This analysis is crucial for selecting the appropriate formulation for preserving historical bricks, ensuring effective protection while maintaining the aesthetic integrity of the surface.

As can be seen from the photos (fig. 12), P3 does not distribute itself homogeneously. This uneven distribution could explain its behavior in the water drop test. Consequently, despite its good hydrophobic properties, it was decided to focus the study on P2 and P1.

Regarding P2, as can be seen from the spectra obtained, the film is homogeneously distributed on the surface of the sample under study, as indicated by the overlapping spectra (fig. 13).

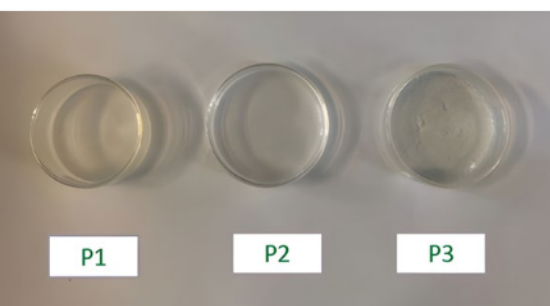
Both spectra exhibit the distinctive vibration frequencies of the Si-O bonds in the silicate group, serving as the foundation for the siloxane polymer in P1 and the silica nanoparticles in P2. There is no evidence suggesting the presence of hydroxyl groups, which could indicate a potential interaction with water.

In the case of P1, the presence of peaks corresponding to the stretching and bending vibrations of C-H bonds confirms the existence of alkyl groups. Additionally, the spectrum of P1 displays characteristic

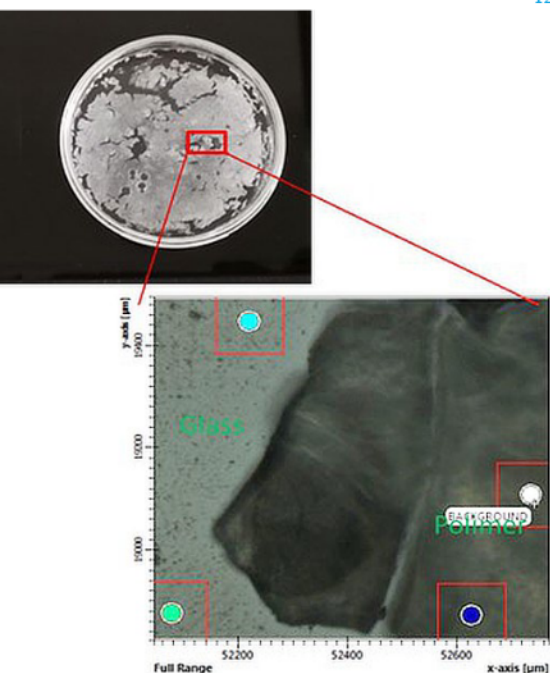
features associated with the vibrational modes of C-F bonds, attributable to the presence of fluorinated groups.

The higher water repellency observed in fluorinated groups compared to alkyl groups justifies the enhanced hydrophobicity imparted by P1 in contrast to P2. This can be explained by the high electronegativity of fluorine, which results in a reduced ability to form hydrogen bonds with water. In contrast, silicon-oxygen bonds in alkyl siloxanes can still form such bonds, making them relatively more hydrophilic.

Furthermore, fluorine's low polarizability leads to weaker dispersion interactions with water and lower surface energy, making the surface less attractive to water molecules and promoting water repellency. These features collectively



11
12



Además, la baja polarizabilidad del flúor conduce a interacciones de dispersión más débiles con el agua y a una menor energía superficial, lo que hace que la superficie sea menos atractiva para las moléculas de agua y promueve la repelencia al agua. Estas características contribuyen colectivamente a la mayor hidrofobicidad de las interfaces fluoradas-siloxano.

5. CONCLUSIONES

El estudio ha proporcionado una evaluación comparativa de tres tratamientos comerciales de sílice de base acuosa aplicados a ladrillos cerámicos de principios del siglo XX con el objetivo de reducir la absorción de agua capilar, preservando al mismo tiempo las características estéticas y físicas originales del material. Los resultados obtenidos revelan que, entre las tres formulaciones probadas, el tratamiento a base de siloxano fluorado (P1) demostró un rendimiento superior, tanto en términos de hidrofobicidad como de estabilidad cromática.

contribute to the higher hydrophobicity of fluorinated-siloxane interfaces.

5. CONCLUSIONS

The study has provided a comparative evaluation of three commercial water-based silica coatings applied to early 20th-century clay bricks with the aim of reducing capillary water absorption while preserving the original aesthetic and physical characteristics of the material. The obtained results reveal that among the three tested formulations, the fluorinated siloxane-based coating (P1) demonstrated superior performance, in terms of both hydrophobicity and chromatic stability.

Las mediciones del ángulo de contacto confirman el comportamiento repelente al agua de P1, que alcanzó un ángulo de contacto medio de 86° , superior al valor de 70.4° registrado para las nanopartículas de sílice funcionalizadas (P2) y al valor de 71.2° para el polímero de siloxano (P3). Además, P1 exhibió la mayor persistencia de la hidrorrepelencia a lo largo del tiempo, ya que las gotas de agua colocadas sobre su superficie no se absorbieron incluso después de 16 horas, en contraste con las otras dos formulaciones, que comenzaron a absorber agua después de 8 y 9 horas, respectivamente. Estos resultados pueden explicarse por la presencia de grupos fluorados en P1, que reducen la energía superficial e inhiben la formación de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, mejorando así la resistencia del material al acceso de la humedad.

La espectroscopía infrarroja de películas poliméricas preparadas a partir de las tres formulaciones proporcionó una vi-

The contact angle measurements confirm the water-repellent behavior of P1, which reached a mean contact angle of 86° , higher than the 70.4° value recorded for the functionalized silica nanoparticles (P2) and 71.2° value for the siloxane polymer (P3). Moreover, P1 exhibited the greatest persistence of hydrophobicity over time, since water droplets placed on its surface were not absorbed even after 16 hours, in contrast to the other two formulations, which began to absorb water after 8 and 9 hours, respectively. These results can be explained by the presence of fluorinated groups in P1, which reduce surface energy and inhibit hydrogen

11. Películas poliméricas preparadas por "solvent casting" a partir de las formulaciones (Fuente: autores).

11. Polymeric films prepared by solvent casting starting from the formulations (Source: authors).

12. Macro y micro fotos de la película P3 (Source: authors).

12. Macro and micro photos of P3 film (Source: authors).

sión a nivel molecular de sus diferentes comportamientos. Los espectros FT-IR de P1 confirmaron la presencia de grupos funcionales tanto de siloxano (Si-O) como fluorados (C-F), responsables de sus características hidrofóbicas mejoradas. En contraste, P2, compuesto por nanopartículas de sílice funcionalizadas, mostró un comportamiento homogéneo pero más hidrofílico, lo que probablemente resulta en una menor repelencia al agua y una mayor alteración del color. P3, a pesar de exhibir valores de ángulo de contacto aceptables, presentó una cobertura superficial heterogénea e irregular que podría socavar su función protectora a largo plazo.

Además, el análisis colorimétrico respalda aún más la idoneidad del tratamiento a base de siloxano fluorado para fines de conservación: de hecho, su valor ΔE^*_{ab} registrado de 1.75 se mantuvo muy por debajo del umbral de perceptibilidad comúnmente aceptado ($\Delta E = 3$), lo que indica que no hay

bonding with water molecules, thereby enhancing the material's resistance to moisture access.

Infrared spectroscopy of polymeric films prepared from the three formulations provided molecular-level insight into their differing behaviors. The FT-IR spectra of P1 confirmed the presence of both siloxane (Si-O) and fluorinated (C-F) functional groups, responsible for its enhanced hydrophobic characteristics. In contrast, P2, composed of functionalized silica nanoparticles, showed a homogeneous but more hydrophilic behaviour, likely resulting in lower water repellency and greater color alteration. P3, despite exhibiting acceptable contact

angle values, presented a heterogeneous and irregular surface coverage that could undermines its long-term protective function.

Additionally, the colorimetric analysis further supports the suitability of the fluorinated siloxane-based coating for conservation purposes: indeed, its recorded ΔE^*_{ab} value of 1.75 remained well below the commonly accepted perceptibility threshold ($\Delta E=3$), indicating no significant visual alteration of the treated surface. Oppositely, P2 induced a noticeable darkening ($\Delta E = 6.90$), which compromises its applicability in contexts where the respect of aesthetic fidelity is critical.

Spectrum IR of P1

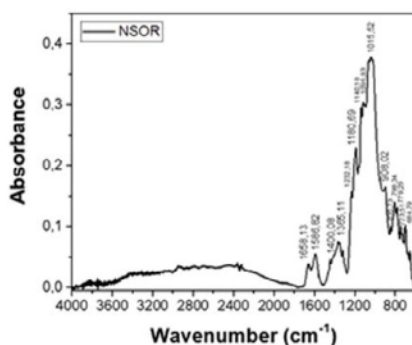


Table. IR peaks indexing for P1

Wavenumber (cm ⁻¹)	Vibration mode
1658	C=O stretching
1586	C-N stretching
1400	C-F stretching
1364	C-CH ₃ bending
1180	F-C-F stretching
1140	C-CF ₃ stretching
1096	Si-O-Si asymmetric stretching
1015	Si-O-Si asymmetric stretching
908	Si-C stretching
835	C-H bending
723	C-CF ₃ bending
689	Si-O-Si symmetric stretching
684	C-F wagging
798, 778	Si-O-Si

Spectrum IR of P2

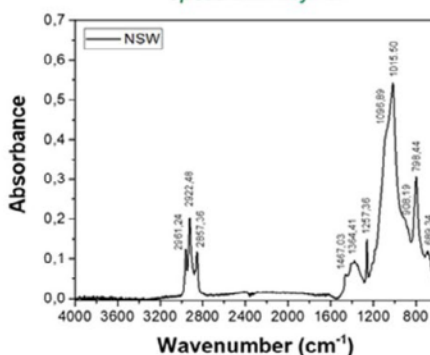


Table. IR peaks indexing for P2

Wavenumber (cm ⁻¹)	Vibration mode
2953-2840	CH ₂ and CH ₃ symmetric and asymmetric stretching
1467	CH ₃ asymmetric deformation of Si-CH ₃
1364	C-CH ₃ bending
1257	CH ₃ symmetric deformation of Si-CH ₃
1096	Si-O-Si asymmetric stretching
1015	Si-O-Si asymmetric stretching
908	Si-C stretching
798	CH ₃ rocking
689	Si-O-Si symmetric stretching

13

13. Espectros FT-IR de las películas P1 y P2. Los picos indexados se enumeran en la tabla junto con los modos vibracionales correspondientes (Fuente: autores).

13. FT-IR spectra of P1 and P2 films. The indexed peaks are listed in the table together with correspondent vibrational modes (Source: authors).

alteración visual significativa de la superficie tratada. Por el contrario, P2 indujo un notable oscurecimiento ($\Delta E = 6.90$), lo que compromete su aplicabilidad en contextos donde el respeto de la fidelidad estética es crítico. Es importante señalar, sin embargo, que aunque estos resultados iniciales proporcionan indicaciones valiosas sobre la efectividad a corto plazo de los tratamientos probados, la evaluación final de su compatibilidad con materiales históricos no puede abordarse por completo sin una investigación exhaustiva de dos aspectos críticos: ninguna modificación de su permeabilidad al vapor, por una parte, y su durabilidad a largo plazo, por otra. La capacidad de un tratamiento protector para permitir la transmisión de vapor es esencial para pre-

venir la acumulación de humedad dentro de la mampostería, lo que puede conducir a tensiones internas severas, migración y cristalización de sales, y la consiguiente degradación del material. Del mismo modo, el comportamiento del tratamiento en condiciones ambientales reales a lo largo del tiempo, incluyendo la exposición a los rayos UV, los ciclos térmicos y el crecimiento biológico, sigue siendo un factor clave para su idoneidad en la conservación del patrimonio.

Por estas razones, la investigación en curso se centra actualmente en la evaluación de las tasas de transmisión de vapor de agua y la definición de protocolos de envejecimiento acelerado para simular la exposición a largo plazo a diferentes condiciones ambientales. Estas investigacio-

nes tendrán como objetivo proporcionar un marco más completo para evaluar la compatibilidad y durabilidad de las formulaciones seleccionadas, con especial atención al mantenimiento de la integridad estructural y estética de los ladrillos históricos originales durante períodos prolongados.

En conclusión, si bien el tratamiento a base de siloxano fluorado emerge como la formulación más prometedora según su perfil de rendimiento actual, la validación final de cualquier tratamiento protector para aplicaciones patrimoniales debe basarse en un enfoque multidimensional que integre no solo la eficacia a nivel superficial sino también las interacciones más profundas con el sustrato a lo largo del tiempo. 

It is important to note, however, that although these initial results provide valuable indications regarding the short-term effectiveness of the tested treatments, the final evaluation of their compatibility with historic materials cannot be fully addressed without a comprehensive investigation of two critical aspects: no modification of vapor permeability and long-term durability. The capability of a protective coating to allow vapor transmission is essential to prevent the accumulation of moisture within the masonry, which can lead to severe internal stress, salt migration and crystallization, and consequent material degradation. Similarly, the behavior of the coating under real environmental conditions along time, including UV exposure, thermal cycling, and biological growth, remains a key factor for its suitability for heritage conservation.

For these reasons, ongoing research is currently focused on the assessment of water vapor transmission rates and the definition of accelerated aging protocols to simulate long-term exposure to different environmental conditions. These investigations will aim to provide a more complete framework for evaluating the compatibility and durability of the selected formulations, with particular attention to maintaining the structural and aesthetic integrity of the original historical bricks over extended periods.

In conclusion, while the fluorinated siloxane-based coating emerges as the most promising formulation based on its current performance profile, the final validation of any protective treatment for heritage applications must rest upon a multidimensional approach integrating not only surface level efficacy but also the deeper interactions with the substrate over time. 

NOTAS / ENDNOTES

La investigación se llevó a cabo como parte de una colaboración entre la Universidad de El Cairo, la Universidad de Palermo y el Instituto Euromediterráneo de Ciencia y Tecnología, para la tesis doctoral del Arquitecto Ihab Dabouh en la Facultad de Arquitectura de la Universidad de El Cairo (Egipto).

The research was carried out as part of a collaboration between the University of Cairo, the University of Palermo, and the Euro-Mediterranean Institute of Science and Technology, for the Doctoral Thesis of Architect Ihab Dabouh at the Faculty of Architecture of Cairo University (Egypt).

CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES / AUTHOR CONTRIBUTIONS

FF.: Conceptualización y metodología. F.A. y V.C.: Investigación I.R. E.N., R.M., I.D., V.C.: Análisis formal. R.M., I.D., F.Z., E.N., A.M., M.L.S., F.F.: Redacción-revisión y edición. Todos los autores contribuyeron al artículo y aprobaron la versión enviada.

F.F.: Conceptualization and methodology. F.A. and V.C.: I.R. investigation. E.N., R.M., I.D., V.C.: Formal Analysis. R.M., I.D., F.Z., E.N., A.M., M.L.S., F.F.: Writing-review and editing. All authors contributed to the article and approved the submitted version.

BIBLIOGRAFÍA/REFERENCES

- Aldoasri, M., Darwish, S., Adam, M., Elmarzugi, N., & Ahmed, S. (2017). Protecting of marble stone facades of historic buildings using multifunctional TiO₂ nanocoatings. *Sustainability*, 9(11), 2002. <https://doi.org/10.3390/su9112002>
- Alejandro, F. J., & Villegas, R. (2009). Durabilità dei mattoni e trattamento conservativo (portale della cappella di Santa Maria de Jesus, Siviglia, Spagna). *Construction Materials*, 59, 85–103. <https://doi.org/10.3989/mc.2009.40107>
- Andreotti, S., Franzoni, E., & Fabbri, P. (2018). Poly(hydroxyalkanoate)s-based hydrophobic coatings for the protection of stone in cultural heritage. *Materials*, 11(1), 389. <https://doi.org/10.3390/ma11010165>
- Artesani, A., Di Turo, F., Zucchelli, M., & Traviglia, A. (2020). Recent advances in protective coatings for cultural heritage – An overview. *Coatings*, 10(3), 217. <https://doi.org/10.3390/coatings10030217>
- Aslanidou, D., Karapanagiotis, I., & Lampakis, D. (2018). Waterborne superhydrophobic and superoleophobic coatings for the protection of marble and sandstone. *Materials*, 11(4), 585. <https://doi.org/10.3390/ma11040585>
- Baglioni, P., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2015). *Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage: A compendium of materials and techniques* (pp. 1–14). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9303-2_1
- Bergamonti, L., Predieri, G., Paz, Y., Fornasini, L., Lottici, P. P., & Bondioli, F. (2017). Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for cultural heritage. *Microchemical Journal*, 133, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.003>
- Boostani, H., & Modirrousta, S. (2016). Review of nanocoatings for building application. *Procedia Engineering*, 145, 1541–1548. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.04.194>
- Caponetti, E., Ciaramitaro, V., Armetta, F., Renda, V., Ercoli, L., & Saladino, M. L. (2021). Effectiveness of some protective and self-cleaning treatments: A challenge for the conservation of Temple G stone in Selinunte. *Progress in Organic Coatings*, 151, 106020. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106020>
- Charola, A. E., Pühringer, J., & Steiger, M. (2007). Gypsum: A review of its role in the deterioration of building materials. *Environmental Geology*, 52, 339–352. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0566-9>
- Ciaramitaro, V., Spinella, A., Armetta, F., Scaffaro, R., Gulino, E. F., Kourousias, G., Gianoncelli, A., Caponetti, E., & Saladino, M. L. (2021). A new methodological approach to correlate protective and microscopic properties by soft X-ray microscopy and solid-state NMR spectroscopy: The case of Cusa's stone. *Applied Sciences*, 11(13), 5767. <https://doi.org/10.3390/app11135767>
- Cultrone, G., Rodríguez-Navarro, C., Sebastián, E., Cazalla, O., & De la Torre, M. J. (2001). Reazioni di fase carbonatica e silicatica durante la cottura della ceramica. *European Journal of Mineralogy*, 13, 621–634. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0621>
- Cultrone, G., & Sebastián, E. (2008). Laboratory simulation showing the influence of salt efflorescence on the weathering of composite building materials. *Environmental Geology*, 56, 729–740. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1332-y>
- Das, S., Kumar, S., Samal, S. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2018). A review on superhydrophobic polymer nanocoatings: Recent development and applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(8), 2727–2745. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04887>
- De Rosario, I., El Haddad, F., Pan, A., Benavides, R., Rivas, T., & Mosquera, M. J. (2015). Effectiveness of a novel consolidant on granite: Laboratory and in situ results. *Construction and Building Materials*, 93, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.055>
- Dei, L., & Salvadori, B. (2006). Nanotechnology in cultural heritage conservation: Nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. *Journal of Cultural Heritage*, 7(2), 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.02.001>
- Ditaranto, N., Loperfido, S., Van der Werf, I., Mangone, A., Cioffi, N., & Sabbatini, L. (2011). Synthesis and analytical characterisation of copper-based nanocoatings for bioactive stone artworks treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, 473–481. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4301-8>
- Elyamani, A., El-Rashidy, M., Abd El Hafez, M., & Gad, H. (2018). A contribution to the conservation of 20th century architectural heritage in Khedival Cairo. *International Journal of Conservation Science*, 9.
- Elshahed, M. (2020). *Cairo since 1900: An architectural guide*. American University in Cairo Press.
- Fernandez, F., & Germinario, S. (2017, December 14–15). Alteration and deterioration of natural stone materials: Artificial aging as a tool of knowledge. In *Proceedings of VIIIth Conference Diagnosis, Conservation and Valorization of Cultural Heritage* (pp. 324–333).
- Fernandez, F., & Piazza, V. (2013). In situ evaluation of nanostructured treatments for stone consolidation in the Temple Valley of Agrigento. *Journal of Materials Science and Engineering*, 3, 646–652.
- Geckeler, K. E., & Nishide, H. (2009). *Advanced nanomaterials*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9783527628940>
- Giorgi, R., Dei, L., & Baglioni, P. (2000). A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol. *Studies in Conservation*, 45(3), 154–161. <https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.3.154>
- Ion, R. M., Doncea, S. M., & Țurcanu-Caruțiu, D. (2018). Nanotechnologies in cultural heritage – Materials and instruments for diagnosis and treatment. In G. Z. Kyzas & A. C. Mitropoulos (Eds.), *Novel nanomaterials* (pp. 173–190). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71950>
- Mynntti, C. (1999). *Paris along the Nile: Architecture in Cairo from the Belle Époque*. American University in Cairo Press.
- Renda, V., De Buergo, M. A., Saladino, M. L., & Caponetti, E. (2020). Assessment of protection treatments for carbonatic stone using nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 141, 105515. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105515>
- Ruffolo, S. A., & La Russa, M. F. (2019). Nanostructured coatings for stone protection: An overview. *Frontiers in Materials*, 6, 147. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00147>
- Sanabria-Mafaile, J., San Martín-Martínez, E., & Cruz-Orea, A. (2020). Thermal properties of superhydrophobic films applied in ceramic tiles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 607, 125481. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125524>
- Zhu, W., Bartos, P. J., & Porro, A. (2004). Application of nanotechnology in construction: Summary of a state-of-the-art report. *Materials and Structures*, 37, 649–658. <https://doi.org/10.1007/BF02483294>