



T3-05

PINTURAS ACUOSAS BASADAS EN DISPERSIONES POLIMÉRICAS MODIFICADAS PARA LA PROTECCIÓN DE FACHADAS DEL PATRIMONIO CULTURAL

Guadalupe Canosa (1), Paula V. Alfieri (2) y Carlos A. Giudice (1, 2)

(1) UTN (Universidad Tecnológica Nacional), Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina

(2) CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas),

Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina

cagiudice@yahoo.com

RESUMEN

Los materiales de construcción son vulnerables a los agentes exteriores y por lo tanto necesitan una protección eficaz contra la intemperie, gases industriales, etc. Las pinturas, además de la función protectora, actúan como factor decorativo, de gran importancia en la presentación final.

En este trabajo, se formularon pinturas de base acuosa con silicatos alcalinos y dispersión polimérica; las variables fueron las siguientes relaciones en volumen dispersión polimérica (resina acrílica estirenada)/silicato de potasio (relación sílice/álcali 5,0/1,0): 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30. La pigmentación y la concentración de pigmento fueron similares en todas las muestras.

Los paneles experimentales fueron envejecidos en un intemperiómetro de arco de xenón, según ciclo 1 de la norma ASTM G155, durante 500 horas.

Los resultados indican que las películas híbridas no presentaron agrietado ni cuarteado, que la retención de brillo y color fue decreciente con el aumento de la relación dispersión polimérica/silicato alcalino y que la permeabilidad al vapor de agua y al agua líquida, compatibilizando los resultados de ambos ensayos, correspondió al ligante basado en la dispersión polimérica/silicato de potasio en la relación 50/50 en volumen.

Palabras-Clave: protección, pinturas híbridas, silicato soluble, acrílica estirenada, intemperiómetro, retención de color y brillo, frote húmedo, agrietado, cuarteado, permeabilidad al vapor, absorción de agua

1. INTRODUCCIÓN

El patrimonio de muchas ciudades del mundo, representado tanto por sus edificios como por sus obras de arte o sus monumentos, está siendo sometido desde hace tiempo a amenazas muchas veces concretadas de degradación, deterioro y hasta destrucción. Este fenómeno afecta a urbes grandes o pequeñas, históricas o modernas.

Los materiales de la construcción, a pesar de su aparente resistencia, son vulnerables a los agentes exteriores y necesitan una protección eficaz contra la intemperie, los gases industriales e, inclusive, la acción de los microorganismos. Resulta necesario proteger no sólo el acero y la madera sino también la mampostería y los revoques [1-4]; sólo los frentes de edificios preparados con materiales especiales quedan excluidos de este tipo de tratamiento.

El desarrollo de los materiales aplicados en la construcción e industria ha dado gran impulso para la resolución de muchos problemas de conservación y preservación del patrimonio [5]. Sin embargo, para desarrollar técnicas de intervención es necesario conocer previamente la patología.



Una vez analizada la patología, se deben especificar las terapias sustentadas en la experiencia con apoyo de la documentación correspondiente y en el intercambio de criterios con distintos especialistas.

La utilización de materiales para la limpieza, reparación y protección de superficies se conoce desde la antigüedad, habiéndose empleado colas, adhesivos, impermeabilizantes, limpiadores, etc. ya sea de tipo orgánico o mineral y de origen natural o artificial. En este último caso, los productos de síntesis se han diversificado significativamente, lo cual amplía la gama de materiales disponibles.

Las pinturas, además de la función protectora, actúan como factor decorativo. Los principales requisitos que deben cumplir están referidos, entre otros, al color y retención de color, al brillo y retención de brillo, al aspecto de la superficie pintada, a la adhesión, a la opacidad y a la resistencia al agua durante un período prudencial (aproximadamente 5 años). Además, una pintura para exteriores debe proporcionar una base satisfactoria para las operaciones de repintado, sin que sea necesario en cada oportunidad eliminar completamente la película original.

Para cumplir con estos requisitos es necesaria una buena resistencia a la retención de polvo, al tizado, a la decoloración y al desarrollo de microorganismos, principalmente hongos. En caso de aparecer tizado, es decir desintegración del filme debido al ataque del vehículo por acción de la luz ultravioleta, el mismo sólo podrá tener lugar después de un plazo aceptable y además no deberá ser excesivo, ya que en ese caso afectaría notablemente las características de brillo y color.

Para otorgar adecuada protección las pinturas deberán ser, además, resistentes al cuarteado ("checking") y al agrietado ("cracking"). Estos son los defectos más graves que pueden aparecer en una película protectora ya que afectan la integridad de la misma y hacen necesaria la eliminación de la pintura vieja antes del repintado, lo que evidentemente encarece los costos de reparación. Un deterioro de esta naturaleza sólo puede ser evitado mediante el uso de productos de buena calidad, que cumplan con las exigencias de las especificaciones.

Las **pinturas basadas en silicatos** como material formador de película no tienen una marcada significación económica, pero constituyen sistemas de protección con una larga tradición. Así, por ejemplo, los silicatos inorgánicos fueron usados por milenios debido a su gran durabilidad: la momificación llevada a cabo por los egipcios y los murales por los romanos involucraban pinturas formuladas con silicatos inorgánicos. Posteriormente, éstas fueron también empleadas para superficies exteriores como productos de alta calidad [6-8].

Estas pinturas se pueden clasificar según si el curado se lleva a cabo por reacción química o tratamiento térmico (silicatos inorgánicos) o por autocurado (silicatos inorgánicos y orgánicos). Dichas pinturas se comportan en forma diferente durante el secado y el curado.

El secado limita el uso de algunas de estas pinturas: las inorgánicas de curado químico y autocurado son de base acuosa y no pueden ser usadas a temperaturas inferiores a 0 °C porque se congelan; además no secan si la humedad es muy alta. En condiciones ambientales de 20 °C y 70% de humedad relativa, las películas de 75 µm secan en menos de una hora.

El método de curado es muy diferente de acuerdo con el tipo de pintura; las basadas en silicatos inorgánicos del primer grupo curan por reacción con ciertos reactivos químicos, los que son aplicados a la película seca (por ejemplo solución de ácido fosfórico o de fosfatos orgánicos, con agregado de agentes humectantes). El tiempo de curado depende fuertemente de la temperatura; así, por ejemplo, éste no se lleva a cabo a 0 °C, demorando entre 10 y 36 horas para temperaturas comprendidas entre los 5 y 30 °C. El tratamiento exclusivamente térmico para convertir la película en insoluble en agua está vinculado al horneado de la película y puede aplicarse consecuentemente sólo a pequeñas piezas. La temperatura y el tiempo de curado dependen de la formulación: algunos valores oscilan entre 120 y 200 °C durante 1 ó 2 horas.



En los últimos años se han formulado pinturas acuosas a partir de silicatos inorgánicos del tipo autocurado, es decir productos que por sus características no requieren el empleo de tratamientos especiales después de su aplicación; éstas presentan obviamente ventajas comparativas con las anteriores y son las que actualmente en forma gradual registran una mayor aceptación en el mercado [9-12].

Las mismas están basadas en la utilización de silicatos de mayor relación sílice/álcali que los usados en las formulaciones iniciales. Estas pinturas curan por la acción del CO₂ del aire y por reacciones químicas internas complejas que incluyen la silicificación reticulada del material formador de película con los pigmentos y eventualmente con el sustrato. La temperatura igualmente influye en forma marcada: no curan a 0 °C; requieren de 7 días a 5 °C; 1 a 3 días a 20 °C y aproximadamente un día a 30 °C [13,14].

Las basadas en silicatos orgánicos son únicamente del tipo autocurado (reacción con el agua de la atmósfera y liberación de alcohol); generalmente son silicatos de etilo que secan rápidamente sin que incidan en forma significativa la temperatura y la humedad (5 a 10 minutos) pero que emplean como solvente mezclas de alcoholes, hidrocarburos aromáticos y glicoles. Ello las hace vulnerables desde un punto de vista ecológico y limita además su empleo, particularmente por las regulaciones vigentes en muchos países [15,16].

Las ventajas generales en forma comparativa, que presentan las pinturas basadas en ligantes con silicatos con respecto a aquéllas que incluyen resinas en su composición, son la excelente resistencia a la exposición a la luz (particularmente la fracción ultravioleta) y al agua, lo cual le confiere una larga vida en servicio; así, por ejemplo, en exposiciones a la intemperie durante años, no se observa tizado de la película por degradación del ligante manteniendo los altos valores iniciales de resistencia a la abrasión.

Otra ventaja significativa de la silicificación reticulada es que conduce a la formación de películas de poro abierto, lo cual permite al vapor de agua difundir fácilmente a través de la misma; esto último previene la formación de ampollas y posterior desprendimiento de la película. Por lo tanto, se puede aseverar que las pinturas basadas en silicatos inorgánicos son eficientes para la conservación y preservación de monumentos, estructuras históricas y edificios arquitectónicos en los cuales la humedad acumulada en la interfase sustrato/película (superficies metálicas) o bien en el propio sustrato absorbente (madera, mampostería, hormigón, etc.) puede disiparse como vapor hacia el exterior sin afectar la adhesión.

Por otro lado, dado que estas películas son de poro abierto presentan elevados coeficientes de absorción de agua, lo que significa que el agua líquida penetra muy fácilmente en sustratos porosos a través de la película; esto constituye una clara desventaja de las películas basadas en silicatos inorgánicos.

En lo referente a la adhesión de la película y debido al propio proceso de curado, generalmente se observan altos valores en sustratos adecuadamente preparados, particularmente en superficies de hierro y acero con los que se registra una fuerte interacción química. Sin embargo, en sustratos porosos (mampostería, revoques, etc.) se detecta otra importante desventaja cuando los mismos están contaminados por el medio (grasas, aceites, hollín, etc.) ya que la adhesión de la película es generalmente pobre.

Otra desventaja, asociada a la aplicación de la pintura, es que ésta generalmente se provee en dos envases: uno contiene los pigmentos y el segundo, los restantes componentes. Ellos deben mezclarse previo a su empleo, durante un lapso habitualmente prolongado (en algunos casos 24 horas) según las indicaciones del fabricante, ya que se comportan mejor que los mismos productos aplicados inmediatamente después de su preparación; exhiben además un corto tiempo de vida útil de la mezcla, lo cual condiciona la cantidad a preparar, debido al incremento de viscosidad e inclusive solidificación por reacciones químicas entre los pigmentos y los silicatos alcalinos. La edad de la pintura preparada es una variable de significación.



Finalmente, la aplicación de pinturas basadas en silicatos inorgánicos puede realizarse con pincel, rodillo e inclusive con soplete con o sin aire comprimido, ya que el desarrollo de los materiales permite la fabricación de estos últimos equipos resistentes al desgaste abrasivo.

Por otra parte, las **dispersiones poliméricas de base acuosa** para mamposterías exteriores tienen comparativamente una breve historia; el rápido desarrollo de estas pinturas estuvo basado fundamentalmente en la investigación y en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos [17].

El vehículo de las pinturas al látex se obtiene generalmente por polimerización en emulsión de monómeros no saturados: las más importantes incluyen polímeros de acetato de vinilo, estireno, propionato de vinilo y derivados del ácido acrílico; una “emulsión” se presenta comercialmente como un sistema estable, coloidal y de aspecto lechoso. En una pintura al látex el pigmento se encuentra disperso en la fase acuosa.

Las dispersiones poliméricas en agua incluyen diámetros de partículas que oscilan generalmente entre 0,1 a 5,0 μm ; estas partículas usualmente son esféricas y sólidas o bien muy viscosas. Los sistemas de dispersión fina abarcan diámetros de 0,1 a 0,5 μm , la mediana hasta 2,0 μm y la gruesa hasta 5,0 μm , existiendo algunas veces poca y en otras mucha diferencia de tamaño (homogéneos y heterogéneos, respectivamente). El contenido de sólidos se encuentra comprendido entre 45 y 65%, siendo el valor más frecuente el de 50% en peso. La estabilidad de las dispersiones poliméricas se logra empleando coloides protectores.

Las dispersiones poliméricas generalmente están compuestas por varios polímeros. La selección de los monómeros, el mecanismo de plastificación (interno o externo), las condiciones de elaboración y el tipo de coloide protector son importantes variables que definen las propiedades finales de la dispersión polimérica: viscosidad, temperatura mínima de formación de película, resistencia a la saponificación, comportamiento a la intemperie, estabilidad en el envase, diámetro medio y distribución de tamaño de la partícula polimérica y además capacidad ligante de las partículas del pigmento.

El mecanismo de formación de película de pinturas formuladas con dispersiones poliméricas es muy complejo y además totalmente diferente del que presentan los sistemas de base solvente. Luego de finalizada la aplicación de la película, las partículas del polímero se mueven libremente y prácticamente no están en contacto entre sí; durante el secado, producido por evaporación del agua de la superficie de la película y por absorción del sustrato si éste resulta poroso, las distancias interparticulares disminuyen. Las fuerzas capilares crecientes generadas por la tensión superficial (meniscos de agua más cóncavos entre las partículas ubicadas a menor distancia por la pérdida de agua) conducen a una significativa contracción de la película; a medida que este proceso avanza se produce la transición al estado de aglomeración de mayor densidad. Las partículas prácticamente no pueden moverse, las fuerzas capilares son elevadas y superiores a las fuerzas de repulsión: las partículas poliméricas, ayudadas por la presencia de agentes coalescentes (generalmente solventes orgánicos), se fusionan entre sí (coalescencia) a temperatura ambiente y por deformación llenan completamente todos los intersticios; como consecuencia se forma una superficie no totalmente lisa.

El estado de equilibrio final antes descrito generalmente se alcanza luego de varios días, dependiendo de la formulación y las condiciones ambientales. Para una correcta formación de película, la temperatura del medio debe ser superior a la temperatura de transición vítrea T_g del sistema (la T_g de la resina aumenta con la incorporación del pigmento), ya que por debajo de ese valor el polímero se encuentra en estado vítreo y en consecuencia la coalescencia no es posible. En general los polímeros duros tienen una T_g alta mientras que los blandos un valor inferior; la copolimerización de monómeros duros y blandos permite ajustar la T_g según cada requerimiento en particular.

La experiencia indica que con un valor de T_g inferior a 5 °C no se necesita agente coalescente para la formación de la película; sin embargo, sus propiedades mecánicas luego del secado/curado (resistencia a la abrasión húmeda y lavabilidad particularmente) disminuyen en



forma inaceptable, lo que obliga al empleo de mayores contenidos porcentuales de resina en la pintura con el consiguiente incremento de costos.

Consecuentemente, con resinas de Tg superior a 5 °C se requiere, para formar una película homogénea, una plastificación exterior (adición de agentes coalescentes); los productos no volátiles permanecen en la película y disminuyen las propiedades mecánicas mientras que los disolventes de punto de ebullición elevado presentan una acción coalescente eficiente y transitoria: la partícula del polímero lo absorbe produciendo una disolución superficial que favorece la fusión en frío y finalmente se evapora. El tipo y contenido de agente coalescente se deben determinar en ensayos de laboratorio.

El mecanismo físico de formación de película de pinturas al látex conduce, como se mencionara, a sistemas compactos y generalmente de muy baja permeabilidad al vapor de agua. El proceso difusional es lento y el agua acumulada a través del tiempo en la interfase sustrato/película o bien absorbida por el sustrato previo a la aplicación de la pintura o ya en servicio puede generar ampollamiento por no poder disiparla adecuadamente en forma de vapor.

Esto constituye la principal desventaja comparativa de las pinturas basadas en la dispersión acuosa de polímeros conjuntamente con la reducida resistencia a la luz solar por la degradación de sus componentes orgánicos.

Sin embargo, y dado que usualmente se evalúa también la capacidad de protección del sustrato en términos de absorción de agua, las pinturas al látex presentan coeficientes muy bajos y a la vez menores que las pinturas formuladas con silicatos alcalinos; este efecto protector resulta una de las principales ventajas que exhibe este tipo de pinturas.

El objeto del presente trabajo consistió en diseñar pinturas acuosas híbridas, para la protección de fachadas del patrimonio cultural, basadas en dispersiones poliméricas modificadas con silicatos alcalinos con el fin de aunar las propiedades características de cada material en productos de un solo componente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los ligantes estuvieron basados en una solución de $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (relación sílice/álcali, 5,0/1,0; nivel de sólidos en peso, aproximadamente 30%; densidad de sólidos, $1,85 \text{ g.cm}^{-3}$) ya que resulta, como mencionara, muy eficiente como material inorgánico formador de película [9-11].

Dado que el citado silicato alcalino tiene en solución un elevado valor de pH (generalmente superior a 11), se seleccionó una dispersión de resina acrílica estirenada (50% en peso de sólidos; temperatura de transición vítrea Tg 8 °C; densidad del polímero $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$) debido a su excelente resistencia a la saponificación; aguarrás mineral se empleó como agente coalescente ya que el mismo no reacciona con el silicato de potasio y es muy económico.

Las pinturas híbridas incluyeron una relación de la dispersión polimérica/silicato alcalino creciente en la composición del material polimérico base: 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30 en volumen.

La Tabla 1 muestra una formulación tipo que incluye el ligante híbrido conformado por la relación resina acrílica estirenada/silicato de potasio 1/1 en volumen como así también las líneas generales de la manufactura de las pinturas.

El pigmento seleccionado para otorgar poder cubriente a la película fue un dióxido de titanio comercial que no presentó incremento de la viscosidad en el envase por saponificación de la sustancia orgánica con que el fabricante revistió las partículas para facilitar su dispersión.

El silicato de aluminio y el silicato de magnesio (relación en peso 1/1) fueron seleccionados como pigmentos extendedores reactivos, ya que intervendrían en la silicificación reticulada que produce el silicato alcalino.



Además, un carbonato de calcio natural, a pesar de que genera películas con menor resistencia al tizado que los anteriores, también fue empleado en bajo nivel porcentual para abaratar costos (relación en peso extendedores a base de silicatos/tiza 3/1).

La concentración de pigmento en volumen (PVC, "Pigment Volume Concentration") de las pinturas formuladas se ubicó alrededor del 65%, ya que el valor crítico (CPVC, "Critical Pigment Volume Concentration") determinado por el método de Gardner fue aproximadamente 68% [18-20].

Los aditivos comerciales seleccionados (antiespuma, dispersantes/estabilizantes y modificador reológico) fueron de naturaleza inorgánica; ellos demostraron elevada resistencia a la saponificación en ensayos previos de laboratorio para evitar el cambio de propiedades en el envase [21].

Por su parte, los preservadores seleccionados (fungicidas y algicidas) evidenciaron adecuada eficiencia en la película en ensayos previos de laboratorio, en donde el pH es aproximadamente neutro debido a la silicificación durante el curado (preservadores para su acción en el envase no son requeridos ya que el pH fuertemente alcalino tiene un marcado efecto protector).

3. ENSAYOS DE LABORATORIO

3.1 Ensayos sobre las pinturas tipo emulsión para exteriores bajo los lineamientos de la norma IRAM 1077:2008

Muchas fallas en las películas de pintura pueden reproducirse aceleradamente en escala de laboratorio mediante la utilización de equipos de envejecimiento acelerado denominados Weather-Ometers. El empleo de los mismos permite predecir en un tiempo relativamente breve, el comportamiento de un material en el exterior.

Para algunos ensayos, una serie de paneles fue previamente envejecida en un intemperiómetro de arco de xenón, según ciclo 1 de la norma ASTM G155 (filtro, luz día; irradiancia, 0,35 W/m².mm; longitud de onda, 340 nm; ciclo, 102 minutos de luz a 63 °C de temperatura de panel negro y 18 minutos de luz y pulverización de agua destilada) durante 500 horas; una segunda serie, sin envejecer, fue empleada como referencia.

3.1.1 Preparación de las probetas para ensayo

Para determinar la retención de brillo y color y la resistencia al cuarteado y agrietado, se emplearon paneles de fibrocemento, libre de asbesto, de 75 mm x 100 mm. Sobre los citados paneles se aplicaron dos capas con pincel, dejando transcurrir cuatro horas de secado entre ellas; el espesor final de película seca fue de 150±10 µm.

Para determinar la resistencia al frote húmedo, se realizaron extendidos de 150 µm de espesor de película húmeda sobre vidrio previamente arenado.

En todos los casos, los paneles fueron estacionados en condiciones de laboratorio (temperatura, 20±2 °C; humedad relativa, 65±5%) durante 7 días para permitir la formación de la película (coalescencia) antes de iniciar los ensayos.

3.1.2 Retención de brillo y color

Luego del envejecimiento acelerado, la retención de brillo (IRAM 1109-BIII) se implementó con un equipo BYK Gardner Spectro Guide, aplicando un ángulo de incidencia y de reflexión de 60°; la clasificación de los resultados se realizó con la siguiente escala: 0-15, mate; 16-25, semimate; 26-50, poco brillante; 51-70, brillante y 71-100, muy brillante.

En lo referente a la retención de color (IRAM 1109-B1) luego del envejecimiento en el intemperiómetro, la determinación (Sistema CIELAB) se realizó con un aparato BYK Gardner



Spectro Guide, empleando la fuente C (representa la luz solar promedio) con un recorrido de los rayos luminosos 45°/0°.

El sistema CIELAB define los valores numéricos L*, a* y b* como coordenadas de un espacio de color. Para determinar la retención de color se utilizó la ecuación $\Delta E = \Delta a + \Delta b + \Delta L$; el módulo de ese vector está dado por $\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$, donde Δa y Δb representan el incremento o la disminución de los índices de cromaticidad y ΔL la diferencia de luminosidad.

Tabla 1- Formulación base de una pintura acuosa basada en un silicato alcalino, modificada con una resina acrílica estirenada en emulsión

Componentes	% en peso	Condiciones operativas*
Agua	20,0	Baja velocidad (aprox.700 rpm)
Antiespuma	0,2	
Aditivos reológicos	0,6	
Preservadores (fungicida, etc.)	0,4	
Agente dispersante	0,2	Baja velocidad (aprox.700 rpm)
Agente estabilizante	0,3	
Silicato alcalino (solución al 30%)	0,5	
Dióxido de titanio	10,0	Dispersión hasta el grado deseado, a alta velocidad (aprox.1500 rpm)
Extendedores	30,0	
Aguarrás	0,7	Baja velocidad (aprox.700 rpm)
Resina acrílica estirenada (emulsión al 50%)	9,0	
Silicato alcalino (solución al 30%)	23,5	
Antiespuma	0,2	
Aditivo hidrofóbico (resistencia al agua)	0,3	
Agua	4,1	

* Dispersor de disco de alta velocidad ("Dissolver")

3.1.3 Propiedades de la película

Para establecer posibles fallas de la película, se realizó sobre los paneles experimentales una observación visual siguiendo los lineamientos de la norma IRAM 1023. Se determinó el cuarteado (rotura superficial de la película) y el agrietado (afecta a todo el espesor del sistema protector).

3.1.4 Resistencia al frote húmedo

La determinación se realizó según los lineamientos de la norma IRAM 1109-B15; el ensayo se extendió durante 1500 ciclos.

3.2 Ensayos sobre las pinturas tipo emulsión para exteriores bajo los lineamientos de las normas DIN 52615 y 52617



Un óptimo equilibrio del balance de humedad en fachadas conformadas por mampostería, revoque y recubrimiento se alcanza, como se mencionara, cuando simultáneamente se cumplen los siguientes requisitos de calidad en las películas protectoras: (i) alta permeabilidad al vapor de agua para que la humedad existente en el sustrato absorbente pueda disiparse a través de la misma sin conducir a la formación de ampollas y (ii) baja permeabilidad al agua para controlar satisfactoriamente la disolución de componentes solubles del sustrato conducentes a la pérdida de propiedades. Sin embargo, dado que estas propiedades resultan en principio antagónicas se consideró oportuno formular materiales formadores de película de naturaleza híbrida.

3.2.1 Permeabilidad al vapor de agua

Este ensayo sobre las películas de pinturas basadas en una dispersión polimérica modificada en diferentes proporciones con un silicato de potasio se llevó a cabo bajo los lineamientos de la norma DIN 52615.

Se utilizaron placas de filtro de vidrio de borosilicato de 60 mm de diámetro, 4,5 mm de espesor y porosidad 3; se aplicaron con pincel tres capas cruzadas a 90° con 24 h de intervalo entre ellas; el consumo equivalente fue 600 g.m⁻². Las placas de filtro, con la cara pintada hacia arriba, se introdujeron en un recipiente también de 60 mm de diámetro, en cuyo interior se dispuso agua destilada que no entró en contacto directo con las placas; luego se selló el espacio anular entre la placa y el interior del recipiente de ensayo. Posteriormente, se determinó el peso de referencia.

La probeta se ubicó durante 120 h en una estufa de convección en condiciones de humedad y temperaturas controladas (50% y 23 °C, respectivamente); se determinó la cantidad de vapor que difundió por diferencia de peso.

Luego, se calculó el espesor de capa de aire en reposo que tiene la misma resistencia a la difusión del vapor de agua que la película de pintura de espesor conocido; este espesor es inversamente proporcional a la densidad de flujo difusional de vapor y se lo expresa como índice de permeabilidad al vapor de agua.

Un índice inferior o igual a 0,1 m permite una satisfactoria disipación difusional sin generar pérdida de adhesión por formación de ampollas.

3.2.2 Permeabilidad al agua líquida

El método de ensayo empleado sobre las películas híbridas para determinar la absorción capilar de agua se fundamentó en la norma DIN 52617.

La absorción capilar se determinó empleando ladrillos sílico-calcáreos de 4 cm de espesor; la superficie de ensayo fue 80,5 cm². Los sustratos se dispusieron en una estufa de convección en condiciones de humedad y temperaturas controladas (50% y 23 °C, respectivamente), hasta alcanzar peso constante.

Luego, en una de las caras, se aplicaron con pincel tres capas cruzadas a 90° con 24 h de intervalo entre ellas; el consumo equivalente fue 600 g.m⁻². Las caras laterales de los ladrillos se impermeabilizaron con un esmalte bituminoso; la cara posterior permaneció sin tratamiento.

Las probetas preparadas de la manera descrita se dispusieron nuevamente en la estufa citada durante 28 días y se determinó el peso de referencia.

Posteriormente las probetas se ubicaron sobre un bastidor sumergiendo en agua destilada la cara de ensayo a una profundidad constante de 2 mm. Luego de 24 h de inmersión, los ladrillos fueron extraídos, secados superficialmente con papel y pesados.

El coeficiente de absorción debe ser igual o inferior a 0,1 kg.m⁻².(24 h)^{-1/2} (masa de agua absorbida por unidad de superficie durante 24 h de inmersión) para evitar el deterioro del sustrato.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Retención de brillo

A los efectos de comparar el efecto del envejecimiento acelerado sobre el brillo de las películas híbridas, se calculó el porcentaje del brillo inicial retenido dividiendo el valor del brillo de la película envejecida por el valor del brillo inicial y multiplicando por 100.

Las películas híbridas presentaron una retención decreciente con el aumento de la relación dispersión polimérica/silicato alcalino en la composición del material polimérico base; respectivamente para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30, los valores de retención fueron 91, 90, 89, 85 y 73%.

4.2 Retención de color

Resulta conveniente mencionar que durante los ensayos de envejecimiento a la acción de la luz solar, la retención del color depende conjuntamente del material formador de película y de la estabilidad de los pigmentos empleados en la composición.

La excelente retención de color de las películas formuladas con los productos híbridos diseñados queda reflejado por los valores de ΔE ; éstos fueron crecientes (menor retención de color) con el incremento del contenido de la dispersión polimérica en el material formador de película: respectivamente para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30 los valores fueron 1,1; 1,4; 1,8; 2,3 y 4,0.

4.3 Propiedades de la película

En ninguna de las películas formuladas con las diferentes relaciones en volumen dispersión polimérica/silicato alcalino se observó agrietado ni cuarteado.

4.4 Resistencia al frote húmedo

Finalizado el ensayo, no se observó desgaste en las diferentes películas de las pinturas diseñadas.

4.5 Ensayos de permeabilidad

Las películas híbridas presentaron valores decrecientes del *coeficiente de absorción de agua* con el aumento de la relación dispersión polimérica/silicato alcalino (disminución del silicato de potasio) en la composición del material polimérico base; respectivamente para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30, los valores de los coeficientes fueron 1,22; 0,49; 0,09; 0,04 y 0,03 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot(24\text{ h})^{-1/2}$.

Por su parte, los valores del *índice de permeabilidad al vapor de agua* de las películas formuladas con los productos híbridos diseñados fueron crecientes (menor flujo difusional de vapor) con la disminución del contenido del silicato de potasio (aumento de la relación dispersión polimérica/silicato alcalino) en el material formador de película: respectivamente para las relaciones en volumen 30/70, 40/60, 50/50, 60/40 y 70/30 los valores fueron 0,06; 0,09; 0,10; 0,23 y 0,40 m.

Los resultados indican que con la pigmentación (dióxido de titanio, silicato de aluminio, silicato de magnesio y carbonato de calcio natural) y la PVC (distancia del 3% de la CPVC) consideradas, las exigencias de calidad con respecto a estas dos propiedades fisicoquímicas se alcanza con la relación en volumen dispersión polimérica/silicato alcalino 50/50.



4.6 Otros resultados de laboratorio

Los resultados indicaron además que las pinturas híbridas diseñadas y elaboradas en un solo envase presentaron las siguientes ventajas: (i) adecuada estabilidad durante 12 meses en condiciones de laboratorio; (ii) óptimo adelgazamiento con agua para ajustar la viscosidad más conveniente según el método de aplicación seleccionado (pincel, rodillo y soplete); (iii) fácil limpieza también con agua de todos los elementos y equipos involucrados; (iv) elevada resistencia a la acción de los microorganismos en el envase, debido al pH fuertemente alcalino; (v) uniforme absorción sobre sustratos con zonas de diferente porosidad conducente a un mejor aspecto superficial, y (vi) muy buena adhesión a sustratos porosos contaminados debido a la incorporación del ligante inorgánico a la resina dispersada.

Finalmente, también se observaron algunos inconvenientes relacionados con el uso de este tipo de pinturas: (i) exhiben una difícil remoción de películas envejecidas debido a su buena resistencia a los álcalis y disolventes, y (ii) pueden saponificar películas pre-existentes basadas en dispersiones poliméricas o emulsiones (en estos casos el repintado debe contemplar la eliminación del esquema existente).

5. CONCLUSIONES

- Las películas de pintura basadas en dispersiones poliméricas modificadas con silicatos alcalinos mostraron excelente resistencia al sustrato alcalino empleado en las experiencias por lo que se concluye que pueden emplearse en la protección de concretos y revoques de las fachadas del patrimonio cultural.
- Las películas híbridas diseñadas presentaron excelente resistencia a la luz solar, particularmente a la radiación ultravioleta. Se observó que la retención de brillo y color fue creciente con el incremento del contenido del silicato alcalino en el material formador de película.
- Las películas formuladas con las diferentes relaciones en volumen dispersión polimérica/silicato alcalino, envejecidas en las condiciones mencionadas, no presentaron agrietado ni cuarteado como así tampoco ningún desgaste (excelente lavabilidad) en el ensayo para determinar la resistencia al frote húmedo, lo cual es fundamentalmente atribuible al ligante mineral de su composición.
- La formulación con ambos formadores de película, en la relación volumétrica 1/1, condujo a películas de pintura con valores satisfactorios del índice de permeabilidad al vapor de agua y del coeficiente de absorción de agua, alcanzando un grado de compromiso aceptable entre el comportamiento por separado de las pinturas basadas en silicato de potasio y en la dispersión de la resina acrílica estirenada. Esto significa que conforman un sistema en el que la absorción de agua aumenta sólo ligeramente por la incorporación del silicato alcalino a la dispersión polimérica y en el que la película de poro abierto puede disipar adecuadamente el vapor de agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) y a la UTN (Universidad Tecnológica Nacional) por el apoyo brindado para el desarrollo de las experiencias en diversos proyectos cuyas conclusiones están incluidas en el presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Mendoza de Oliveira, M. (2011), "Tecnología da Conservação e da Restauração". Materiais e Estruturas, 4th. ed., Salvador: EDUFBA, Brasil, 245 págs.
- [2] Bongiovanni, R. et al. (2002), "High performance UV-cured coatings for wood protection". *Progress in Organic Coatings*, Vol. 45, No. 4, April 2002, pp. 359-365.



- [3] Masson, F. et al. (2004), "UV-curable formulations for UV-Transparent optical fiber coatings: I. Acrylic resins". *Progress in Organic Coatings*, Vol. 49, No. 1, January 2004, pp. 1-8.
- [4] Pereyra, A. M.; Canosa, G. and Giudice, C. A. (2010), "Nanostructured protective coating systems, fireproof and environmentally friendly, suitable for the protection of metallic substrates". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, May 2010, pp. 2740-2746.
- [5] Canning Espósito, C. (2000), "Preserving and Protecting". *Coatings World*, Vol. 5, No. 8, May 2000, pp. 67-75.
- [6] Canosa, G.; Alfieri, P. and Giudice, C. A. (2012), "Environmentally friendly, nano lithium silicate anticorrosive coatings". *Progress in Organic Coatings*, Vol. 73, No. 2-3, February 2012, pp.178-185.
- [7] Hoshyargar, F.; Sherafati, S. A. and Hashemi, M.M. (2009), "A new study on binder performance and formulation modification of anti-corrosive primer based on ethyl silicate resin". *Progress in Organic Coatings*, Vol. 65, No. 3, July 2009, pp. 410-413.
- [8] Min, J.; Park, J. H.; Sohn, H. K. and Park, J. M. (2012), "Synergistic effect of potassium metal silicate on silicate conversion coating for corrosion protection of galvanized steel Original Research Article". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, No. 2, March 2012, pp. 655-660.
- [9] Tsai, M. S.; Huang, P. Y. and Wu, W. C. (2005), "The Study of Formation Process of Colloidal Silica from Sodium Silicate". *Materials Research Bulletin*, Vol. 40, No. 9, September 2005, pp. 1609-1616.
- [10] Lee, Y.K.; Yoon, Y. R. and Rhee, H. K. (2000), "Preparation of Colloidal Silica Using Peptization Method". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 173, No. 1, January 2000, pp. 109-116.
- [11] Tsai, M. S. (2000), "The Study of Formation Colloidal Silica via Sodium Silicate". *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 106, No. 1, January 2004, pp. 52-55.
- [12] Dietzel, M. (2000), "Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 19, 2000, pp. 3275-3281.
- [13] Parashar, G. et al. (2001), "Ethyl silicate binders for high performance coatings". *Progress In Organic Coatings*, Vol. 42, No.1-2, February 2001, pp.1-6.
- [14] Giudice, C. A. and Pereyra, A. M. (2007), "Soluble metallic silicates in the anticorrosive inorganic coating formulation with non-flammable properties". *Pitture e Vernici European Coatings*, Vol. 83, No. 7, July 2007, pp. 48-57.
- [15] Parashar, G.; Srivastava, D. And Kumar, P. (2001), "Ethyl silicate binders for high performance coatings Review Article". *Progress in Organic Coatings*, Vol. 42, No.1-2, June 2001, pp. 1-14.
- [16] Maluf Amarilla, V. L.; da Silva Filho, J. L. and Giannini-Carbono, R. (2001), "Replacement of Solvent Based Resins by Water-based Resins". *Anales 7º Congresso Internacional de Tintas*, Brasil, Vol. 2, pp. 459-468.
- [17] Steward, P. A.; Hearn, J. and Wilkison, M. C. (2000), "An overview of polymer latex film formation and properties". *Adv. Coll. Interf. Sci.*, Vol. 86, March 2000, pp. 195-267.
- [18] Giudice, C. A., Pereyra, A. M. (2008), "Concentración crítica de pigmento". *Revista Inpra Latina, Coatings & Corrosión Control for Latin America*, Vol. 13, No. 4, April 2008, pp. 19-27.
- [19] Caprari, J. J. (2003), "Pinturas". Editor Martinez, J. M. Programa de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Red VIILD, España, 270 págs.
- [20] Hare, C. (2003), "Protective Coatings". SSPC (The Society for Protective Coatings), Estados Unidos de América, 514 págs.
- [21] Ash, M. and Ash, I. (2003), "Handbook of Industrial Surfactants", Vol. I, 3º ed., *Synapse Information Resources Inc.*, Estados Unidos de América, 322 págs.