

NANOPINTURAS HÍBRIDAS ACUOSAS PARA LA PROTECCIÓN DE FACHADAS

Guadalupe Canosa*

RESUMEN

Las fachadas de edificios, a pesar de su aparente resistencia, son vulnerables a los agentes exteriores y necesitan una protección eficaz contra la acción del medio externo. Usualmente en una primera etapa se aplican impregnantes con el objetivo de consolidar o bien sellar la superficie; en muchos casos estos productos presentan hidrofobicidad, es decir que le otorgan al sustrato repelencia al agua con el fin de evitar o al menos controlar las patologías que usualmente presentan dichas superficies. Modernamente se emplean consolidantes e hidrofugantes a base de compuestos organosilícicos; ellos forman capas muy finas sobre las paredes de los poros sin llegar a obturarlos. Los capilares así tratados impiden la entrada de agua líquida al comportarse como superficies hidrofóbicas pero no disminuyen la permeabilidad al vapor de agua. Los sistemas de protección superficiales basados en silicatos inorgánicos no tienen una marcada significación económica, pero sí una larga tradición. Las pinturas acuosas a base de silicatos del tipo autocurado, es decir productos que por sus características no requieren el empleo de tratamientos especiales después de su aplicación, están basados en la uti-

lización de silicatos de alta relación sílice/álcali. Estas pinturas curan por la acción del CO_2 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.

Por otra parte, los polímeros orgánicos empleados en la formulación de pinturas para mamposterías exteriores (tipo emulsión y soluble en solventes) tienen comparativamente una breve historia; el rápido desarrollo de estas pinturas estuvo basado fundamentalmente en la investigación y en el desarrollo de modernos materiales poliméricos.

Los productos basados en derivados del silicio modificados con resinas orgánicas empleados para superficies expuestas a la intemperie constituyen un objetivo de interés con el fin de aunar las propiedades características de cada material en pinturas de un solo componente.

Actualmente se están empleando también en la formulación de pinturas para exteriores fibras de refuerzo de diferente naturaleza química. Las fibras deben presentar mayor tensión de rotura a la tracción y similar flexibilidad (es decir un módulo de elasticidad más elevado) que el material formador de película.

Las pinturas híbridas basadas en materiales formadores de películas orgánicas e inorgánicas alcanzan un grado de compromiso aceptable entre el comportamiento individual de los ligantes: la absorción de agua disminuye (protección del sustrato) pero mantiene una película de poro abierto que permite disipar el vapor de agua (resistencia a la formación de ampollas). Los ensayos de laboratorio sobre película libre indican que en general las fibras correctamente seleccionadas

incrementan tanto la resistencia a la tracción a la rotura como el módulo de elasticidad (mayor rigidez pero sin disminuir la flexibilidad en la zona elástica), lo cual hace que estas películas se encuentran en mejores condiciones para evitar o controlar la propagación de fisuras producidas en el sustrato.

Las citadas propiedades convierten a los nanopinturas híbridas de base acuosa en altamente adecuadas para su utilización en la conservación y preservación de monumentos y edificios históricos y de fachadas en general.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales de construcción, a pesar de su aparente resistencia, son vulnerables a los agentes exteriores y necesitan una protección eficaz contra la intemperie, los gases y vapores industriales e, inclusive, contra la acción de los microorganismos. Entre lo que es necesario proteger están no sólo el acero y la madera, sino también la mampostería. Resulta oportuno remarcar que las pinturas, además de la función citada, actúan como factor decorativo, de gran importancia en la presentación final. Los principales requisitos que deben cumplir estas pinturas son: color y retención del color, aspecto y brillo de la superficie pintada, adhesión, opacidad y resistencia al agua. Además, una pintura para exteriores debe mantener una buena apariencia a través de su uso durante un período prudencial, brindar adecuada protección a la superficie y fundamentalmente proporcionar una base satisfactoria para las operaciones de repintado, sin que sea necesario en cada oportunidad eliminar completamente la película original.

*Ingeniera Química y Doctora en Ingeniería de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN). Investigadora Adjunta del CONICET en CIDEPINT y Profesora Adjunta DE en la UTN

UTN (Universidad Tecnológica Nacional),
Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina
CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas),
Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina.

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 de la película 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 deben ser, además, resistentes al cuarteado ("checking") y al agrietado ("cracking"). Éstos 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. El cuarteado es la rotura superficial de la película de terminación; en cambio, el agrietamiento afecta a la totalidad del sistema (pintura de terminación y capas de fondo), pudiendo llegar en los casos de mayor gravedad, a dejar al descubierto la super-

ficie de base. 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.

El objetivo de este trabajo fue el diseño de pinturas para fachadas, recomendadas en construcciones con necesidades de mínimo mantenimiento y alta durabilidad expuestas a la intemperie, formuladas con un ligante basado en materiales de naturaleza inorgánica modificados con polímeros orgánicos y con fibras de refuerzo de diferente naturaleza química para absorber los esfuerzos de tracción a los que se somete la película protectora en servicio por falta de estabilidad dimensional del sustrato.

2. CONSOLIDANTES E HIDROFUGANTES

Las impregnaciones para mampostería se aplican generalmente con el objetivo de consolidar o bien sellar las mamposterías y superficies de hormigón; también en muchos casos estos productos presentan hidrofobicidad, es decir que le otorgan al

sustrato repelencia al agua con el fin de evitar o al menos controlar las patologías que usualmente presentan dichas superficies (manchas de humedad, formación de grietas por dilatación o contracción, desarrollo de microorganismos, eflorescencia, etc.).

La absorción capilar de agua depende del tamaño de los poros del sustrato: (i) los microporos con un radio inferior a 10^{-8} m; (ii) los macroporos con un radio comprendido entre 10^{-8} y 10^{-4} m y finalmente, (iii) los poros con un radio mayor a 10^{-4} m. Los primeros impiden el pasaje capilar del agua líquida y son, además, difícilmente impregnables; por su parte, los materiales con macroporosidad permiten el transporte capilar de agua y resultan fáciles de impregnar mientras que los materiales con poros de mayor tamaño tampoco favorecen el transporte capilar de agua. Resulta oportuno mencionar que en los tres tamaños de poros citados es posible el pasaje del vapor de agua.

La absorción capilar de agua durante la primera etapa de la inmersión en función de la raíz cuadrada del tiempo es una línea recta; la pendiente se la define como

el coeficiente de absorción de agua; los valores experimentales oscilan entre 0,2 para materiales de muy baja porosidad (hormigón muy compacto, etc.) y 12,0 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$ para sustratos muy porosos (ladrillos, mampostería, etc.).

Un impregnante eficiente debe reducir al menos el 80% de la absorción de agua del sustrato sin tratar (24 horas de inmersión, en el rango de temperaturas de exposición en servicio), presentar adecuado poder de penetración (si bien no existe un límite teórico, en muchos sustratos y en la mampostería en particular, algunos pocos milímetros resultan usualmente suficientes), mostrar excelente resistencia a los álcalis y no obturar los poros para permitir la salida del vapor de agua desde el interior (la humedad acumulada debe disiparse fácilmente). El grado de humectación del sustrato puede cuantificarse sencillamente midiendo el ángulo de contacto.

Los materiales poliméricos orgánicos indicados muchas veces como selladores y también para formular recubrimientos sobre sustratos absorbentes (acrílicos, poliuretánicos, epoxídicos, etc.) usualmente obturan los poros y si bien disminuyen el coeficiente de absorción de agua, también lo hacen con la permeabilidad: esto impide que el vapor de agua confinado en el material pueda salir al exterior promoviendo el típico ampollamiento y la pérdida de adhesión de los recubrimientos odusivos.

El estudio de consolidantes y selladores llevó al empleo de silicatos alcalinos solubles en agua como tratamientos reactivos; sin embargo, la reacción de silificación para formar polímeros inorgánicos químicamente vinculados a la pared de los poros requiere de una ligera acidificación del medio por solubilización del dióxido de carbono del aire luego de la hidrólisis inicial (protonación parcial de los grupos hidroxilo que promuevan la esterificación). La formación secundaria de carbonatos alcalinos hace que se prescindiera hoy de los silicatos en la impregnación de fachadas por su tendencia a formar manchas blancas y promover la formación de ampollas por ósmosis.

Modernamente se emplean consolidantes e hidrofugantes a base de compuestos organosilícicos; ellos forman capas muy finas sobre las paredes de los poros sin llegar a obturarlos. Los capilares así tratados impiden la entrada de agua líquida al comportarse como superficies hidrofóbicas pero no disminuyen la permeabilidad al vapor de agua.

Los polímeros derivados del silicio se forman por reacciones de hidrólisis y con-



densación en los poros por el proceso sol-gel y reaccionan además con los grupos funcionales de los sustratos minerales. El mencionado proceso sol-gel se inicia con la dispersión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). Durante el llamado envejecimiento, el solvente y el agua residual se eliminan del gel a temperatura ambiente; se observa contracción del sistema.

Los silanos son compuestos que tienen un átomo central de silicio. Los de uso más frecuente en impregnantes y en pinturas presentan cadenas hidrocarbonadas (vinculadas por enlaces covalentes al silicio), que pueden o no estar funcionalizadas (por ejemplo, con grupos amino), preferentemente alifáticas para evitar el amarillamiento que generan las estructuras aromáticas expuestas a la luz solar; a medida que aumenta la longitud de la cadena se incrementa la hidrofobicidad, razón por la cual se prefieren grupos alquilo de hasta cinco o seis átomos de carbono. Los restantes enlaces covalentes vinculan el silicio con átomos de oxígeno y a través de éstos con hidrógeno o con grupos alquilo también con una cadena de longitud menor a los cinco o seis átomos de carbono para facilitar la cinética de las reacciones de hidrólisis del silano (mayor tensión de vapor del alcohol análogo producto de la hidrólisis). En resumen, el alcohol producto de la hidrólisis y condensación no es sólo un disolvente ya que su peso molecular regula la velocidad de evaporación y en consecuencia, por tratarse de reacciones reversibles, la cinética del proceso sol-gel.

El peso molecular más conveniente de los silanos depende del uso. Así, por ejemplo, para su empleo como impregnante y único aglutinante en pinturas no debe ser inferior a 700-800 con el fin de producir una densa red macromolecular con adecuadas propiedades de película ni tampoco superior a 5000-6000 para no generar sistemas muy viscosos que obliguen a la incorporación de solventes para facilitar su aplicación y que además incrementen el contenido de componentes orgánicos volátiles de la formulación (VOC, "Volatile Organic Compounds"). En cambio, el peso molecular de los silanos como modificadores reactivos de otros materiales formadores de película que conducen a sistemas híbridos (epoxi alifático, poliuretano, acrílica base solvente orgánico, etc.) resulta conveniente que sea inferior a 300-400 para elaborar productos de alto contenido de sólidos.

La penetración aumenta con la disminu-

ción del peso molecular, razón por la cual se prefiere emplear mezclas de silanos y siloxanos; los primeros son generalmente alquiltrialcoxi silanos monoméricos y los últimos alquilalcoxi siloxanos oligoméricos.

La longitud de la cadena alquílica de los silanos y siloxanos también define la resistencia a los álcalis; por ejemplo, los grupos metilo permiten la reacción formando metilsiliconatos alcalinos solubles limitando la silificación (formación de polisiloxanos insolubles de alto peso molecular) mientras que los radicales orgánicos de cadenas más largas permiten por factores estéricos (aunque con dificultad) que la citada reacción de solubilización sea masiva.

En resumen, la hidrosolubilidad disminuye conforme aumenta la longitud de la cadena R; los grupos alquílicos de 6 hasta 8 átomos de carbono han demostrado ser muy eficaces. Frecuentemente, los consolidantes e hidrofugantes contienen una mezcla de silanos y siloxanos con grupos metilo e isoocilo.

La formulación de impregnantes eficientes se debe realizar seleccionando silanos y siloxanos específicos para cada tipo de

sustrato. Se concluye que para un material compacto y muy alcalino como el hormigón el consolidante e hidrofugante se debe manufacturar con más silano y grupos orgánicos de cadena larga mientras que en el caso de un impregnante para soportes absorbentes y de pH casi neutro como los ladrillos o mampostería con más siloxano y cadenas hidrocarbonadas más cortas.

El grado de penetración del impregnante depende de la concentración y de la capacidad de absorción capilar del sustrato; así, por ejemplo, en un hormigón compacto la absorción oscila entre 80 y 100 g/m² mientras que en una fachada de ladrillo o mampostería puede resultar hasta diez veces mayor. En resumen, en el primer caso se debe especificar un producto con una mayor concentración (mezclas de silanos y siloxanos líquidos sin diluir o al 80% como máximo) que en sustratos absorbentes como el ladrillo o mampostería (mezclas de silanos y siloxanos líquidos diluidos al 5-10%).

Los silanos y los siloxanos son solubles en muchos disolventes orgánicos; generalmente se emplea el aguarrás mineral (etanol o isopropanol sólo sobre sustra-

tos que no resistan el citado solvente hidrocarbonado).

Sin embargo, la tendencia actual se inclina claramente a emplear productos microemulsionados que incluyen silanos, siloxanos y agentes tensioactivos también derivados del silicio (los agentes tensioactivos convencionales disminuirían la hidrofobicidad). Las microemulsiones se obtienen fácilmente empleando siliconatos alcalinos como emulsionantes con grupos alquílicos de 4 a 6 átomos de carbono y como co-emulsionantes productos con sólo un grupo metilo, en partes iguales para lograr mayor densidad sobre la fase líquida conformada por la mezcla de silanos y siloxanos (formación de microgotas dispersas en la fase continua acuosa).

3. PRINCIPALES COMPONENTES DE PINTURAS HÍBRIDAS PARA FACHADAS

Las superficies consolidadas e hidrofugadas con productos organosilícicos se pueden recubrir fácilmente con pinturas que incluyan en su composición un humectante adecuado; habitualmente se emplean pinturas convencionales (acrílicas,

poliuretánicas, etc.) pero resulta conveniente la selección de pinturas con ligantes híbridos basados en silicatos alcalinos modificados con dispersiones poliméricas ya que resulta posible compatibilizar adecuadamente la absorción de agua y la permeabilidad al vapor de agua. Las modernas formulaciones incluyen fibras de refuerzo para evitar o al menos controlar la formación de grietas por la falta de estabilidad dimensional del sustrato.

3.1 SILICATOS ALCALINOS

Los silicatos inorgánicos 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 involucran pinturas formuladas con silicatos inorgánicos. Posteriormente, éstas fueron también empleadas para superficies exteriores como productos de alta calidad. Las pinturas acuosas a base de silicatos del tipo autocurado, es decir productos que por sus características no requieren el empleo de tratamientos especiales después de su aplicación, están basados en la utilización de silicatos de alta relación sílice/álcali. Estas pinturas curan por la acción del CO_2 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 cura a 0°C ; involucra 7 días a 5°C ; 1 a 3 días a 20°C y aproximadamente un día a 30°C .

La eficiencia en pinturas autocuradas aumenta con la relación sílice/álcali tanto en formulaciones con silicato de sodio o de potasio, solos o bien mezclados entre sí. Las mejores relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ oscilan entre 4,5/1,0 y 5,5/1,0 mientras que la relación en peso de sólidos entre ambos silicatos es aproximadamente 1. Los sólidos porcentuales en peso de las soluciones de silicatos inorgánicos alcalinos están generalmente comprendidos entre 28 y 30%, dependiendo de la relación sílice/álcali.

Las soluciones de silicato de litio producen vehículos estables, preparándose con una significativamente mayor relación $\text{SiO}_2/\text{álcali}$ (6,0/1,0 a 8,0/1,0). Las pinturas basadas en estos silicatos generan por autocurado películas de elevada resistencia a la abrasión y durabilidad al exterior; sin embargo, su costo elevado ha limitado su empleo en escala comercial.

Las ventajas generales en forma comparativa que presentan las pinturas basadas en ligantes con silicatos inorgánicos 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.

Sin embargo, estas películas de poro abierto presentan elevados coeficientes de absorción de agua, lo que significa que el agua líquida puede penetrar a través de la película muy fácilmente en sustratos porosos; esta reducida capacidad protectora constituye la mayor desventaja de las películas curadas basadas en silicatos inorgánicos.

En lo referente a la adhesión de la película y debido al propio proceso de curado, 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 pin-

tura preparada en 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.

3.2 DISPERSIONES POLIMÉRICAS

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 materiales poliméricos en emulsión.

El vehículo de las pinturas al látex se obtiene generalmente por polimerización en emulsión de monómeros no saturados (por ejemplo, ésteres del ácido acrílico o metacrílico) y se presenta comercialmente como sistema estable, coloidal, de aspecto lechoso; 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 a temperatura ambiente y por deformación plástica llenan completamente todos los intersticios; como consecuencia se forma una superficie no totalmente lisa.

El estado de equilibrio final antes descripto 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 Tg del sistema (la Tg 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 Tg alta (superior a 70 °C) mientras que los blandos un valor inferior; la copolimerización de monómeros duros y blandos permite ajustar la Tg según cada requerimiento en particular.

La experiencia indica que con un valor de Tg inferior a 5 °C no se necesita agente coalescente para la formación de la película; sin embargo, sus propiedades mecánicas luego de formada la película (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 efi-

ciente 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.

3.3 FIBRAS DE REFUERZO

Los sistemas híbridos se formulan y elaboran con fibras de refuerzo de diferentes características físicas y químicas. Se define como fibra a cualquier material que tiene una relación mínima de largo/promedio de la dimensión transversal de 10/1; además la dimensión transversal no debe superar los 250 µm.

Las fases constituyentes, separadas por una interfase, pueden ser química o físicamente distintas; están conformadas por una matriz o fase continua (por ejemplo, un material polimérico) y otra discontinua o dispersa (por ejemplo, fibras de refuerzo)

Para comprender el comportamiento global de los materiales compuestos resulta importante conocer la función de cada componente del sistema. Las principales funciones de las fibras son aportar la resistencia a la tracción requerida al material compuesto, soportar las tensiones internas para evitar la formación de grietas, regular la dureza y la elasticidad y proveer conductividad o aislamiento eléctrico. Por su parte, la matriz debe obligar a las fibras a trabajar en forma conjunta para lo cual le debe transferir los esfuerzos de

tracción y aislar las fibras entre ellas para que trabajen en forma separada con el fin de controlar la propagación de fisuras en el soporte; en resumen la matriz actúa como un revestimiento de protección de las fibras, protegiéndolas frente ataques mecánicos (golpes, fricción, etc.) y químicos (ácidos, álcalis, etc.).

Uno de los factores más importantes a la hora de seleccionar un sistema es la compatibilidad de la matriz con la fibra de refuerzo; esto implica que no debe existir ninguna reacción química indeseable en la interfase matriz-fibra. En algunas ocasiones, las reacciones en la interfase pueden conducir a la formación de compuestos intermetálicos los que pueden afectar negativamente la transferencia de carga a la que puede estar sometido el "composite" hacia las fibras; los productos de reacción también pueden actuar como lugares para la nucleación de grietas.

Los términos "fibras de refuerzo conductoras", "fibras conductoras" y similares se refieren a fibras que exhiben una marcada conductividad eléctrica tal como, por ejemplo, las fibras de carbono (que abarcan desde fibras amorfas hasta fibras de grafito), las fibras de carburo de silicio, las fibras de nitruro de boro, las fibras de nitruro de silicio y similares, cuya conductividad se considera demasiado elevada para ser aislante. Generalmente, la conductividad de las mencionadas fibras las sitúa en la categoría de semiconductores. Las fibras con características aislantes desde un punto de vista eléctrico más ampliamente usadas son de vidrio, alúmina, cuarzo y aramida.

4. FORMULACIÓN DE PINTURAS HÍBRIDAS BASADAS EN SILICATOS ALCALINOS Y DISPERSIONES POLIMÉRICAS

Las pinturas de base acuosa formuladas con silicatos (generalmente dos componentes) y las del tipo dispersión polimérica (un solo componente) presentan ventajas y desventajas comparativas. Los productos acuosos con silicatos inorgánicos modificados con resinas en emulsión para exteriores constituyen un objetivo de interés con el fin de aunar las propiedades características de cada material en pinturas de un solo componente.

Con respecto a la preparación de los silicatos alcalinos del tipo autocurado, se puede emplear un silicato de sodio o potasio comercial (relación molar sílice/álcali 3,5/1,0 y 30% p/p) y para incrementar dicha relación se puede emplear una solución de sílice coloidal.

La incorporación de microsílíce a silica-



Figura 1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanosílices

tos alcalinos sólo mejora parcialmente la homogeneidad de la red polimérica inorgánica. Las partículas de microsílíce se orientan hacia la superficie de la película generando áreas mate o ligeramente satinadas, con diferencias en la resistencia a la abrasión, dureza, impacto, etc.

En cambio, la adición de nanosílíce a silicatos alcalinos mejora sensiblemente la homogeneidad de la red polimérica inorgánica. Las nanopartículas tienen la capacidad de distribuirse uniformemente en toda la superficie e incluso en el espesor de la película de pintura. La incorporación de nanosílíce a silicatos alcalinos conduce a grandes mejoras en la resistencia a la abrasión, dureza, impacto, etc. y en la reflexión de la luz (mayor brillo). Además, el uso de nanopartículas genera un efecto sinérgico con los silicatos solubles en lo referente a las propiedades fisicomecánicas de la película.

Una nanosílíce tipo tiene las siguientes características: densidad ρ , 2,31 g.cm⁻³; diámetro de los agregados, 1022 nm (SEM); área específica A, 216 m².g⁻¹ (BET) y finalmente, diámetro medio de partícula, 12 nm; generalmente se dispone también al 30% p/p, Figura 1.

Se concluye que resulta conveniente para incrementar la relación sílice/álcali una

solución coloidal de nanosílíce. Algunas propiedades de estas soluciones coloidales se indican en la Tabla 1.

Los más importantes componentes de estas pinturas son los silicatos inorgánicos solubles en agua, los polímeros en dispersión acuosa, el pigmento que confiere poder cubriente, los extendedores y los aditivos.

La solución de SiO₂/K₂O (relación desde 5,0/1,0 a 5,5/1,0 con un nivel de sólidos en peso de aproximadamente 30%, densidad de sólidos 1,85 g.cm⁻³) resulta, como ya se mencionara, eficiente como material inorgánico formador de película. Seleccionar un silicato alcalino adecuado es muy importante ya que exhibe una significativa influencia sobre la resistencia al tizado de la película en servicio, Figura 2.

Los silicatos alcalinos tienen en solución un elevado valor de pH; este aspecto debe ser considerado en el momento de seleccionar los restantes componentes de la formulación, los cuales deben ser resistentes a la saponificación. Particularmente las dispersiones poliméricas no deben alterarse en ese medio para conferirle a la pintura sus propiedades características.

Las resinas acrílicas estirenadas y las

resinas acrílicas puras en dispersión acuosa (generalmente 50% en peso de sólidos, densidad del polímero 1,10 g.cm⁻³) son resistentes a la saponificación, prueba de esto es que las pinturas al látex basadas en ellas se aplican sobre cemento y hormigones con excelente comportamiento durante su vida útil; la temperatura de transición vítrea T_g debe estar comprendida entre 5 y 10 °C, dependiendo de las condiciones ambientales. El aguarrás mineral puede ser empleado como coalescente ya que el mismo no reacciona con el silicato de potasio.

Los resultados de laboratorio permiten concluir que el silicato de sodio y la resina acrílica estirenada deben estar presentes prácticamente en una similar relación volumétrica, lo cual indica que ambos formadores de película tienen considerable influencia sobre las propiedades finales.

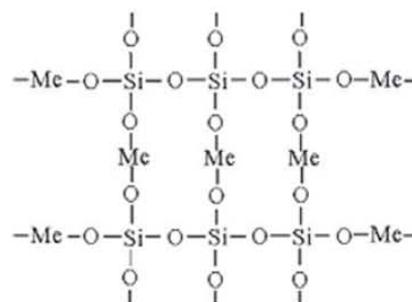


Figura 2. Estructura de un nanosilicato metálico polimérico

El pigmento que otorga poder cubriente a la película debe ser preferentemente inorgánico, lo cual implica que los colores están más restringidos que en las pinturas al látex. El dióxido de titanio es habitualmente el seleccionado, aunque debe considerarse el tipo comercial que no presente un incremento de viscosidad en el envase por saponificación de la sustancia orgánica que reviste las partículas para mejorar fundamentalmente su dispersión.

En lo referente a los extendedores, éstos presentan también una gran influencia sobre diferentes propiedades (comportamiento reológico, estabilidad en el envase, resistencia a la intemperie, etc.). El silicato de aluminio y el silicato de magnesio son muy eficientes, ya que intervienen en la silicificación reticulada que produce el silicato alcalino formador de película por su afinidad química con estos extendedores; el carbonato de cal-

Relación molar sílice/álcali	Densidad, °Bé	Viscosidad cP	pH
5,5/1,0	20,3	32,1	10,5
6,5/1,0	20,0	66,8	10,1
7,5/1,0	19,5	82,5	9,4

Tabla 1. Propiedades de las soluciones de silicatos alcalinos con el contenido creciente de nanosílíce, 20 °C

do genera películas con menor resistencia al tizado que los anteriores.

La PVC óptima (concentración de pigmento en volumen) de estas pinturas está ubicada alrededor del 6.5%, dependiendo de la formulación; valores de PVC inferiores y particularmente superiores al citado anteriormente generan películas de reducidas propiedades y de menor resistencia a la intemperie.

Los aditivos seleccionados deben igualmente ser resistentes a la saponificación para evitar el cambio de propiedades en el envase. Los agentes dispersantes y estabilizantes, los espesantes y modificadores reológicos, etc. preferentemente deben ser inorgánicos.

Los preservadores (fungicidas y algicidas) deben ser eficientes en la película en servicio, 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).

5. PROPIEDADES DE LAS PINTURAS HÍBRIDAS

En lo referente a la estructura de la película híbrida, resulta oportuno mencionar que los polímeros orgánico e inorgánico se intercalan formando un microcompuesto de fases separadas, con la nanosilice dispersada en la fase orgánica. Los pigmentos y las fibras se distribuyen uniformemente en ambas fases por un ajuste previo de sus respectivas tensiones superficiales y también en la propia interfase.

La elevada superficie de las fibras que interacciona entre ambas fases y la adecuada adhesión de la interfase polímero inorgánico-polímero orgánico influyen en forma decisiva en el comportamiento mecánico de la película. Así, se encuentra facilitada la transferencia de esfuerzos a la fase inorgánica y a las fibras (aumento de la resistencia a la tracción, sin una disminución apreciable de la flexibilidad etc).

Las formulaciones indicadas conducen a películas de pintura con valores de permeabilidad al vapor de agua y coeficiente de absorción de agua satisfactorios, alcanzando un grado de compromiso aceptable entre el comportamiento por separado de los respectivos materiales formadores de película. Esto significa que en la relación volumétrica indicada conforman un sistema en el que la absorción de agua disminuye por la incorporación al ligante inorgánico de la dispersión polimérica, pero mante-



niendo una película de poro abierto que permite disipar el vapor de agua.

Los ensayos de laboratorio sobre película libre indican que en general las fibras correctamente seleccionadas incrementan tanto la resistencia a la tracción a la rotura como el módulo de elasticidad (mayor rigidez pero sin disminuir la flexibilidad en la zona elástica). Este comportamiento podría atribuirse a que la matriz polimérica aísla las fibras entre sí como lo hace con los pigmentos durante la dispersión y a su vez le transfiere los esfuerzos de tracción a que eventualmente puede estar sometida la película en servicio por falta de estabilidad dimensional del sustrato; igualmente estaría en condiciones de evitar o controlar la propagación de fisuras producidas en la película por contracción durante el envejecimiento.

Otras importantes propiedades son: (i) se elaboran en un solo envase, con

una adecuada estabilidad (se prolonga la vida útil que exhibe la mezcla de dos componentes de la pintura inorgánica); (ii) presentan elevada resistencia a la acción de los microorganismos en el envase debido al pH fuertemente alcalino; (iii) se aplican fácilmente con pincel, rodillo y soplete; (iii) secan rápidamente por pérdida de agua; (iv) pueden ser adelgazadas con agua, diluyente económico, no contaminante y no inflamable; (v) todos los elementos y equipos involucrados pueden ser limpiados también con agua; (vi) el olor desaparece más rápidamente que con los acabados tradicionales; (viii) exhiben mejor aspecto superficial sobre sustratos con zonas de diferente porosidad ya que el material formador de película no es absorbido por el mismo; (ix) muestran alta adhesión a sustratos porosos contaminados fuertemente incrementada debido a la incorporación al ligante inorgánico de la resina dispersada; (x) tienen una excelente resistencia a la luz solar, particularmente a la radiación ultravioleta (resistencia al tizado, cuarteado, agrietado, escamación, etc.) debido al ligante mineral de su composición; (xi) presentan buena lavabilidad y las manchas se eliminan fácilmente y (xii) presentan alta resistencia a los álcalis y por lo tanto pueden emplearse en la protección de concretos y revoques relativamente frescos.

Finalmente, algunos inconvenientes relacionados con el uso de este tipo de pinturas deben ser mencionados explícitamente: (i) presentan un poder cubriente en general inferior al de las pinturas al látex; (ii) exhiben una difícil remoción de películas envejecidas debido a su buena resistencia a los álcalis y disolventes; (iii) pueden saponificar películas aplicadas basadas en dispersiones poliméricas o emulsiones (en estos casos el repintado debe contemplar la eliminación del esquema existente); (iv) se elaboran con colores limitados, dado que los pigmentos deben ser preferentemente inorgánicos para evitar reacciones no deseadas en el envase.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece al Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, (CIDEPINT, CICPBA-CONICET) y la Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata (UTN-FRLP) por el apoyo brindado para el desarrollo de las experiencias en diversos proyectos cuyas conclusiones están incluidas en el presente trabajo.