

Deterioro de pinturas debido a la cristalización de sulfato de sodio y de cloruro de sodio

Degradation of wall paints due to sodium sulphate and sodium chloride crystallization

T. DIAZ GONÇALVES

Departamento de Materiales de Construcción, Laboratorio Nacional de Ingeniería Civil (LNEC)

Fecha de recepción: 10-VI-02

Fecha de aceptación: 17-IX-02

PORTUGAL

RESUMEN

En el LNEC se desarrolló una metodología de ensayo para evaluar la respuesta de pinturas aplicadas sobre paredes, frente a la cristalización de sales solubles. En este trabajo, se describen y discuten un conjunto de ensayos recientes.

Los principales objetivos fueron: el análisis y la comparación del comportamiento de una pintura de emulsión común ("pintura plástica") y la de una pintura de silicato; la observación y la comparación de los efectos del sulfato de sodio, del cloruro de sodio y del agua destilada sobre las pinturas y sobre piedra no pintada; la evaluación de la adecuación y eficiencia de la mencionada metodología de ensayo.

La pintura de silicato mostró una resistencia a la cristalización de sales solubles superior a la de la pintura plástica. Sin embargo, el modelo de degradación de la pintura de silicato (abultamientos o formación de ampollas) fue similar al de las pinturas orgánicas y distinto del de las pinturas exclusivamente minerales.

La amplitud del daño que puede provocar en las pinturas una disolución salina no puede ser deducida por la amplitud del daño que dicha disolución puede causar en la piedra. El cloruro de sodio parece ser capaz de causar mayor deterioro en las pinturas que el sulfato de sodio. A su vez el sulfato de sodio parece más perjudicial para la piedra desnuda que el cloruro de sodio.

La metodología de ensayo parece adecuada para la observación y comparación del comportamiento de paredes pintadas sometidas a la acción de sales solubles. Sin embargo, en el futuro se deberían hacer ensayos con disoluciones menos concentradas (en torno al 0,5%) tanto de sulfato de sodio como de cloruro de sodio.

PALABRAS CLAVE: pinturas, cristalización de sales, sulfato de sodio, cloruro de sodio, edificios antiguos

SUMMARY

A test method for evaluating wall paints behaviour to soluble salts crystallization was developed at LNEC. In the present paper, a recent set of tests is described and discussed.

The major objectives were: analysing and comparing the behaviour of a common emulsion ("plastic") paint and a silicate-based paint; observing and comparing the effect of sodium sulphate, sodium chloride and distilled water on the paints and on a non-painted stone; evaluating this test method adequacy and effectiveness.

The silicate-based paint showed a resistance to soluble salts crystallization greater than the one of the plastic paint. However, the degradation pattern of the silicate-based paint (blistering of a filmic layer) was similar to the one of organic paints and distinct from the one of pure mineral paints.

The amount of damage that a saline solution can cause to wall paints cannot be inferred from the amount of damage it can cause to stone. Sodium chloride seems to be able to cause more severe degradation to wall paints than sodium sulphate. To the unpainted stone, sodium sulphate seems to be more damaging than sodium chloride.

The test method seems adequate to observe and compare the behaviour of wall paints under soluble salts action. However, lower (around 0,5%) concentrations for both sodium sulphate and sodium chloride should be tested in the future.

KEYWORDS: paints, salt crystallization, sodium sulphate, sodium chloride, ancient buildings

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas sufridos por las pinturas de emulsión clásica ("plásticas") en edificios antiguos son muy bien conocidos. Después de un intervalo de tiempo, a menudo corto, se desprenden del soporte.

Por esta razón se están desarrollando algunos tipos de pinturas alternativas (de silicato, de silicona y algunas pinturas de solventes) con vista a una mejor compatibilidad. Deberían, pues, existir ensayos específicos que permitieran la evaluación de esas pinturas.

La cristalización de sales solubles (cloruros, sulfatos, nitratos u otros) es uno de los agentes más comunes y dañinos de entre los que afectan a los materiales porosos de los edificios antiguos. El deterioro comienza normalmente en la superficie (al nivel de la pintura) y avanza después hacia el interior de los muros, con la desaparición de las capas superficiales. A pesar de ello, hasta ahora no se conocían ensayos específicos para la evaluación de la resistencia de las pinturas de pared frente a la cristalización de sales solubles. Se suele hacer énfasis en las propiedades hídricas de las pinturas (permeabilidad al vapor de agua, capilaridad y permeabilidad al agua), su adherencia y en otros ensayos de envejecimiento acelerado (térmicos, de rayos UV, del dióxido de azufre y del hielo/deshielo) (1, 2, 3, 4).

En el LNEC se desarrolló una metodología de ensayo para evaluar el comportamiento de pinturas aplicadas sobre paredes ante la cristalización de sales solubles (5, 6). En el presente artículo se describen y discuten un conjunto reciente de ensayos.

Uno de los principales objetivos del estudio fue el análisis y la comparación del comportamiento de dos pinturas representativas. Se seleccionaron dos pinturas blancas, una "plástica" y otra de silicato de potasio. La pintura "plástica" es una pintura de emulsión de calidad media. La pintura de base silícica está comercializada como "pintura mineral", a pesar de contener también una resina acrílica.

Ensayos previos (7), en los que habían sido utilizadas disoluciones de sulfato de sodio, indicaron que el deterioro de las pinturas debido a la cristalización de esta sal (y posiblemente de las otras sales solubles también) debería ser clasificado, no sólo según los diferentes niveles de durabilidad de las pinturas, sino también en cuanto a un modelo predominante de deterioro. La formación de escamas (para las pinturas hidrófilas y que no forman una película, como la cal sin aditivos) y de ampollas (para las pinturas que forman una película, como las pinturas de emulsión comunes)

1. INTRODUCTION

The problems experienced by the common emulsion ("plastic") paints in ancient buildings are very well known. After a generally short period of time, they detach from the support.

Some alternative types of paints (of silicates, of silicon and some solvent paints) are, therefore, being developed, aiming at a better compatibility. Specific tests should therefore exist to permit an evaluation of these paints.

Crystallization of soluble salts (chlorides, sulphates, nitrates or others) is one of the most common and damaging actions acting on ancient building porous materials. Deterioration usually starts at the surface (at the paints level) and then progresses towards the interior of the walls, with the disappearance of the superficial layers. In spite of that, specific tests for evaluating wall paints resistance to soluble salts crystallization were not known until now. Emphasis is usually given to the paints hydric properties (water vapour permeability, capillarity and water permeability), to their adherence and to other accelerated ageing tests (thermal, UV, sulphur dioxide and ice-thaw) (1, 2, 3, 4).

A test method for evaluating wall paints behaviour to soluble salts crystallization was developed at LNEC (5, 6). In the present paper, a recent set of tests is described and discussed.

Analysing and comparing the behaviour of two representative paints was one major objective. A common (white) "plastic" paint and a (white) potassium silicate paint were selected. The "plastic" one is an emulsion paint of average quality. The silicate-based one is commercialised as being a "mineral paint", in spite of also including an acrylic resin.

Previous sets of tests (7), in which sodium sulphate solutions were used, indicated that the paints degradation due to this salt (and possibly also to the other soluble salts) crystallization should be classified, not only in terms of different levels of the paints durability, but also in terms of a predominant degradation pattern. Scaling (for non-filmic and hydrophilic paints, like limewashes without additives) and blistering (for filmic paints, like the common emulsion paints) seem to be the fundamental degradation types.

parecen ser los tipos de deterioro fundamentales. Esto está de acuerdo con lo que ocurre en las obras reales. Las alteraciones cromáticas parecen constituir otro tipo relevante de defecto.

Otro objetivo importante fue la observación y comparación del efecto del sulfato de sodio, del cloruro de sodio y del agua destilada sobre las pinturas y sobre piedra sin pintar. El sulfato de sodio y el cloruro de sodio son dos de las sales solubles más comunes que afectan a las construcciones (8). Sin embargo, mientras que el sulfato de sodio es generalmente considerado uno de las más perjudiciales, no hay consenso entre los autores sobre las consecuencias del cloruro de sodio. Diversos autores consideran que el cloruro de sodio no daña o solo de forma mínima a los materiales porosos (piedra, hormigón, argamasas, ladrillos cerámicos) (8, 9, 10, 11) en las pruebas de cristalización en laboratorio.

El último objetivo fue la evaluación de la metodología en sí, sobre todo en lo referente a su capacidad de distinción entre las diferentes respuestas de las pinturas y en cuanto a las concentraciones más adecuadas de las disoluciones salinas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Método de ensayo

El método del LNEC para la evaluación de la resistencia de las pinturas de pared ante la cristalización de sales solubles, aquí descrito, pretende simular las situaciones reales en las cuales las sales migran disueltas desde el interior del soporte.

Las muestras fueron obtenidas aplicando las pinturas sobre la superficie exterior (con 160 mm x 160 mm) de placas de piedra (pudiendo también usarse placas de argamasa) de 20 mm de espesor. En el presente caso, se utilizó una piedra caliza portuguesa. Se aplicaron dos capas de pintura plástica. La pintura al silicato de potasio está formada por una capa inicial y otra de acabado. Las superficies laterales (160 mm x 20 mm) fueron cubiertas con silicona.

Las probetas fueron sometidas a cuatro ciclos de: 2 h de inmersión parcial en la disolución salina, a 24 h de secado en horno ventilado a 60 °C y, por fin, a 22 h de refrigeración en un cuarto a 20±2 °C y 60±5% de Humedad Relativa. Durante la fase de inmersión, se produce la absorción de la disolución por la cara inferior de las muestras. En la fase de secado, la humedad se evapora a través de la cara superior (pintada). Para evitar pérdidas de humedad por la cara inferior durante el secado, las muestras deben ser colocadas sobre bases impermeables (de polietileno).

This is in agreement with what happens in the real works. Chromatic alterations seem to be other associated relevant type of defect.

Observing and comparing the effect of sodium sulphate, sodium chloride and distilled water on the paints and on a non-painted stone was another important objective. Sodium sulphate and sodium chloride are two of the most common soluble salts acting on constructions (8). However, while sodium sulphate is generally considered one of the most damaging ones, the effect of sodium chloride is not consensual. Several authors report that sodium chloride causes an absence of or minimum damage on porous material (stones, concrete, mortars, ceramic bricks) (8, 9, 10, 11) during laboratory crystallization tests.

The last objective was the evaluation of the test method itself, especially in what refers to its possibility of distinction between different paints behaviour, as well as to the most adequate concentrations for the saline solutions.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Test method

The LNEC method of evaluating wall paints resistance to soluble salts crystallization, here described, aims at simulating the real situations in which the salts migrate in solution from the substrate.

Test specimens are obtained by applying the paints on the top face (160 mm x 160 mm) of stone plates (mortar plates are also possible) 20 mm thick. In the present case, a semi-tough limestone was used. The organic emulsion paint was applied in two coats. A primer and one finishing coat constitute the potassium silicate paint. Test specimens lateral faces (160 mm x 20 mm) were covered with silicon mastic.

Test specimens were subjected to four cycles of 2h partial immersion in the saline solution, 24 h drying in a ventilated oven at 60 °C and, finally, 22 h cooling in a room at 20±2 °C and 60±5% RH. During the immersion phase, absorption of the solution goes on through the test specimens bottom face. During the drying phase, the humidity evaporates through the top (painted) face. To prevent humidity losses through the bottom face during the drying phase, test specimens must be placed on impermeable (polyethylene) bases.

La Tabla 1 muestra las disoluciones y el número probetas usadas en cada ensayo.

La observación y el registro de los daños fueron efectuados al final del período de refrigeración de los ciclos primero, segundo, tercero y cuarto.

Las ampollas se clasificaron de acuerdo con las respectivas especificaciones LNEC (12). Los grados de la dimensión de las ampollas 2, 3, 4 y 5 corresponden a los tamaños de las ampollas ASTM (13) 8, 6, 4 y 2, respectivamente. Los grados de la densidad de ampollas 2, 3, 4 y 5 corresponden a las frecuencias de ampollas ASTM "few", "medium", "medium dense" y "dense" respectivamente.

Los cambios cromáticos se clasificaron cualitativamente en cinco categorías: 1 – muy ligero; 2 – ligero; 3 – moderado; 4 – intenso; 5 – muy intenso, con el fin de poder comparar el oscurecimiento/amarilleado de las pinturas.

Después de los ensayos, las probetas se almacenaron en una sala a 20 ± 2 °C y $60\pm 5\%$ HR. Pasados quince meses, se realizaron nuevas observaciones. Después, se lavó con agua la superficie de las probetas de piedra sin pintar, eliminando así las eflorescencias. Asimismo, en una muestra de cada tipo de pintura con cada disolución salina se procedió a la remoción cuidadosa con espátula de la pintura no adherente, seguida del lavado de la superficie con agua. Después de estas operaciones de limpieza, se realizaron nuevas observaciones de la superficie de las muestras.

Table 1 indicates the solutions and the number of test specimens used in each test.

Observation and registration of damage was done in the end of the cooling period of the first, second and fourth cycles.

Blistering was classified according to the corresponding LNEC specification (12). Blister dimension degrees 2, 3, 4 and 5 correspond to the ASTM (13) blister sizes 8, 6, 4 and 2, respectively. Blister density degrees 2, 3, 4 and 5 correspond to the ASTM blister frequency "few", "medium", "medium dense" and "dense", respectively.

To permit the comparison of the paints darkening/yellowing, chromatic changes were qualitatively classified into five categories: 1 – very slight; 2 – slight; 3 – moderate; 4 – intense; 5 – very intense.

After the tests, the test specimens were stored in a room at 20 ± 2 °C and $60\pm 5\%$ HR. Fifteen months latter, new observations were carried out. Then, efflorescences on the surface of the unpainted stone test specimens were removed with running water. Also, in one specimen of each paint and each saline solution, removal of the non-adherent paints was carefully made with a spatula and the specimens surfaces were washed with running water. After these cleaning operations, new observations of the specimen's surface were carried out

TABLA 1/TABLE 1

Disoluciones y número de probetas usadas
(Solutions and number of test specimens used)

Muestras <i>Test specimens</i>	Disoluciones salinas <i>Saline solutions</i>				Agua destilada <i>Distilled water</i>	Muestras de referencia (sin usar) <i>Reference test specimens (non-tested)</i>
	Sulfato de sodio (decahidrato) <i>Sodium sulphate (deca-hidrate)</i>		Cloruro de sodio <i>Sodium chloride</i>			
	5%	2%	8%	2,5%		
Pintura de emulsión <i>Emulsion paint</i>	2	2	2	2	1	1
Pintura de silicato <i>Silicate-based paint</i>	2	2	2	2	1	1
Piedra sin pintar <i>Stone without paint</i>	1	1	1	1	1	1

3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos en los ensayos de cristalización están incluidos en las Tablas 2 a 4. Las Figuras 1 y 2 ilustran los daños en las pinturas quince meses después de los ensayos, causados, respectivamente, por las disoluciones más concentradas de sulfato de sodio y de cloruro de sodio (se ha de tener en cuenta que los agujeros en la capa de pintura presentes en algunas probetas no son el resultado de la acción de las sales, sino que fueron hechos intencionadamente con fines de observación).

3. RESULTS

The results obtained in the crystallization tests are included in Tables 2 to 4. Figures 1 and 2 illustrate the paints degradation fifteen months after the tests, caused, respectively, by the most concentrated solutions of sodium sulphate and sodium chloride (please notice that the holes in the paint layer shown by some test specimens did not result from the action of salts, they were intentionally done with observation purposes).

TABLA 2/TABLE 2

Deterioro observado después del primer ciclo
(Degradation observed after the first cycle)

Disolución <i>Solution</i>	Pintura <i>Paint</i>	Cambios cromáticos <i>Chromatic changes</i>	Formación de ampollas <i>Blistering</i>	Otros deterioros <i>Other degradations</i>
Sulfato de sodio <i>Sodium sulphate</i> 5%	Silicato <i>Silicate-based</i>	1	-	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2 y manchas <i>2 and spots</i>	-	-
		2	-	-
Piedra <i>Stone</i>	3	-	-	
Sulfato de sodio <i>Sodium sulphate</i> 2%	Silicato <i>Silicate-based</i>	1	-	-
	Plástica <i>Plastic</i>	1 y manchas <i>1 and spots</i>	-	-
	Piedra <i>Stone</i>	3	-	-
Cloruro de Sodio <i>Sodium chloride</i> 8%	Silicato <i>Silicate-based</i>	-	-	-
	Plástica <i>Plastic</i>	1	-	-
	Piedra <i>Stone</i>	-	-	Eflorescencias <i>Efflorescences</i>
Cloruro de sodio <i>Sodium chloride</i> 2,5%	Silicato <i>Silicate-based</i>	-	-	-
	Plástica <i>Plastic</i>	1	-	-
	Piedra <i>Stone</i>	-	-	Eflorescencias <i>Efflorescences</i>
Agua destilada <i>Distilled water</i>	Silicato <i>Silicate-based</i>	-	-	-
	Plástica <i>Plastic</i>	1	-	-
	Piedra <i>Stone</i>	1	-	-

TABLA 3/TABLE 3

Deterioro observado después del segundo ciclo
(*Degradation observed after the second cycle*)

Disolución <i>Solution</i>	Pintura <i>Paint</i>	Cambios cromáticos <i>Chromatic changes</i>	Formación de ampollas <i>Blistering</i>		Otros deterioros <i>Other degradations</i>
			Dimensión <i>Dimension</i>	Densidad <i>Density</i>	
Sulfato de sodio <i>Sodium sulphate</i> 5%	Silicato <i>Silicate-based</i>	1 y manchas <i>1 and spots</i>	3	5	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2 y manchas <i>2 and spots</i>	5	5	-
	Piedra <i>Stone</i>	-	-	-	Eflorescencias <i>Efflorescences</i>
Sulfato de sodio <i>Sodium sulphate</i> 2%	Silicato <i>Silicate-based</i>	1	-	-	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2	3 4	3	-
	Piedra <i>Stone</i>	-	-	-	Eflorescencias <i>Efflorescences</i>
Cloruro de sodio <i>Sodium chloride</i> 8%	Silicato <i>Silicate-based</i>	-	5 4	4	-
	Plástica <i>Plastic</i>	1	dim > 5, dens > 5 (grandes áreas no adherentes de 20 cm ² o más) <i>(large non-adherent areas of 20 cm² or more)</i>		-
	Piedra <i>Stone</i>	-	-	-	Eflorescencias <i>Efflorescences</i>
Cloruro de sodio <i>Sodium chloride</i> 2,5%	Silicato <i>Silicate-based</i>	-	3	3 a 4 <i>3 to 4</i>	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2	4	3 a 4 <i>3 to 4</i> 3	Pequeños cráteres <i>Small craters</i> -
	Piedra <i>Stone</i>	-	-	-	Eflorescencias <i>Efflorescences</i>
Agua destilada <i>Distilled water</i>	Silicato <i>Silicate-based</i>	1	-	-	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2	-	-	-
	Piedra <i>Stone</i>	3	-	-	-

TABLA 4/TABLE 4

Deterioro observado después del cuarto ciclo
(Degradation observed after the fourth cycle)

Disolución <i>Solution</i>	Pintura <i>Paint</i>	Cambios cromáticos <i>Chromatic changes</i>	Formación de ampollas <i>Blistering</i>		Otros deterioros <i>Other degradations</i>
			Dimensión <i>Dimension</i>	Densidad <i>Density</i>	
Sulfato de sodio <i>Sodium sulphate</i> 5%	Silicato <i>Silicate-based</i>	2	4	5	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2 y manchas <i>2 and spots</i>	> 5	5	-
	Piedra <i>Stone</i>	3	-	-	Eflorescencias y erosión superficial de la piedra <i>Efflorescences and Superficial erosion of stone</i>
Sulfato de sodio <i>Sodium sulphate</i> 2%	Silicato <i>Silicate-based</i>	2	3	4	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2	5	5	-
	Piedra <i>Stone</i>	3	-	-	Eflorescencias y erosión superficial de la piedra <i>Efflorescences and superficial erosion of stone</i>
Cloruro de sodio <i>Sodium chloride</i> 8%	Silicato <i>Silicate-based</i>	-	5	5	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2	dim > 5, dens > 5 (grandes áreas sin adherencia 20 cm ² o más) <i>(large non-adherent areas of 20 cm² or more)</i>		-
	Piedra <i>Stone</i>	-	-	-	Costras salinas blancas, duras y con ampollas (dim=5, dens=5) <i>Thick blistered (dim=5, dens=5 hard white saline crusts)</i>
Cloruro de sodio <i>Sodium chloride</i> 2,5%	Silicato <i>Silicate-based</i>	-	5	5	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2	5	5	-
	Piedra <i>Stone</i>	-	-	-	Costras salinas blancas, menos duras y con ampollas que con la disolución al 8% (dim=4, dens=4) <i>Blistered (dim=4, dens=4) white saline crusts, less hard and thick than with the 8% solution</i>
Agua destilada <i>Distilled water</i>	Silicato <i>Silicate-based</i>	1	-	-	-
	Plástica <i>Plastic</i>	2	-	-	-
	Piedra <i>Stone</i>	4	-	-	-

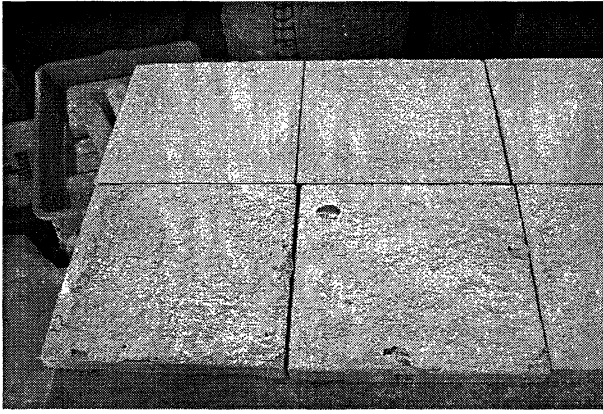


Figura 1.- Deterioro de dos muestras de ensayo con pintura plástica (abajo) y de dos muestras de ensayo con pintura de silicato (arriba) después de cuatro ciclos de cristalización del sulfato de sodio (disolución al 5%).

Figure 1.- Degradation of two plastic paint test specimens (down) and two silicate-based paint test specimens (up) after four cycles of sodium sulphate (5% solution) crystallization.

4. DISCUSIÓN

La formación de ampollas fue el principal tipo de daño causado por la cristalización de sales solubles detectado tanto en las pinturas de silicato como en las pinturas plásticas. También se observaron alteraciones cromáticas.

Para ambas las sales, el deterioro fue mayor con las disoluciones más concentradas (este hecho fue menos evidente en el caso de las pinturas plásticas ante el sulfato de sodio).

El mayor deterioro para ambas pinturas se produjo con la disolución de cloruro de sodio más concentrada. El menor deterioro de ambas pinturas resultó con la disolución de sulfato de sodio menos concentrada.

Con ambas disoluciones de sulfato de sodio, el deterioro de la pintura plástica fue claramente más significativo (rápido e intenso) que el deterioro de la pintura de silicato. Con las disoluciones de cloruro de sodio, el deterioro de la pintura plástica fue un poco más significativo que el deterioro de la pintura de silicato (con la disolución menos concentrada, las ampollas en ambas pinturas presentaron una densidad y una dimensión similar al final del último ciclo).

La pintura de silicato sufrió un deterioro significativamente menor con las disoluciones de sulfato de sodio que con las disoluciones de cloruro de sodio. Para la pintura plástica, también existió esta diferencia entre los efectos de las dos sales, sólo que fue mucho menos evidente.

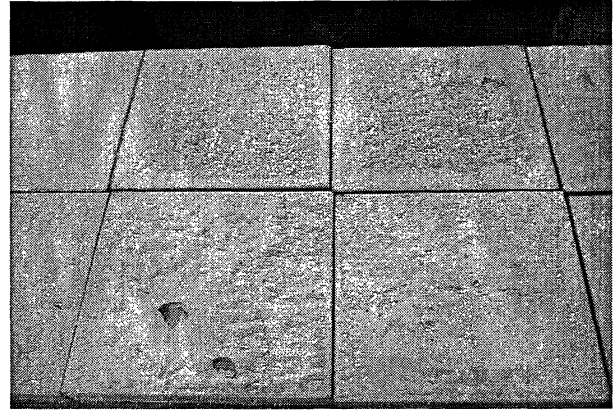


Figura 2.- Deterioro de dos muestras de ensayo con pintura plástica (abajo) y de dos muestras de ensayo con pintura de silicato (arriba) después de cuatro ciclos de cristalización del sulfato de cloro (disolución al 8%).

Figure 2.- Degradation of two plastic paint test specimens (down) and two silicate-based paint test specimens (up) after four cycles of sodium chloride (8% solution) crystallization.

4. DISCUSSION

Blistering was the fundamental type of damage shown by both the silicate-based and the plastic paints due to soluble salts crystallization. Chromatic alterations also occurred.

For both salts, the degradation was higher for the most concentrated solutions (this fact was less evident in the case of the plastic paint with sodium sulphate).

The higher degradation of both paints was achieved with the most concentrated sodium chloride solution. The lower degradation of both paints occurred for the less concentrated sodium sulphate solution.

With both the sodium sulphate solutions, the degradation of the plastic paint was clearly more significant (rapid and intense) than the degradation of the silicate-based paint. With the sodium chloride solutions, the degradation of the plastic paint was a little more significant than the degradation of the silicate-based paint (with the less concentrated solution, both paints showed a similar blistering at the end of the last cycle).

The silicate-based paint suffered a significantly lower degradation with the sodium sulphate solutions than with the sodium chloride solutions. For the plastic paint, this difference between the two salts effect also existed, but it was much less evident.

En la pintura de silicato, fue visible un acentuado efecto de borde en todas las probetas. En una franja de 1 a 3 cm de anchura desde el borde, el deterioro observado fue mucho menos significativo. En la pintura plástica, el efecto de borde no fue tan visible. En algunas probetas, se pudo ver una franja en torno al borde de hasta 0,5 cm de anchura pero, en la mayor parte de los casos, el deterioro afectó a toda la superficie pintada. Esto significa que el deterioro (descrito en las Tablas superiores) afectó a un área menor de superficie pintada en el caso de las pinturas de silicato.

Quince meses después del final de las pruebas, se notó una atenuación del deterioro de la pintura de silicato, sobre todo en las muestras con sulfato de sodio. Las ampollas de esta pintura se abatieron y arrugaron. Aún no se tiene una explicación clara para estos cambios. Probablemente estén relacionados con el envejecimiento de los cristales salinos subyacentes, así como con la capacidad de recuperación elástica de la pintura.

La remoción de las pinturas no adherentes después de que las pruebas mostró que:

- La pintura plástica se encontraba en todas las muestras sin adherencia al soporte en toda su extensión. Fue retirada de forma fácil y completa;
- La pintura de silicato sometida a las disoluciones de cloruro de sodio no estaba adherida al soporte, excepto en una franja en torno al borde de aprox. 1 cm con la disolución más concentrada y de aprox. 1,5 cm con la disolución menos concentrada;
- La pintura de silicato sometida a la disolución de sulfato de sodio más concentrada no estaba adherida al soporte en toda su extensión pero dejó, después de la limpieza, una muy fina capa de pintura sobre la piedra;
- En las muestras de pintura de silicato sometidas a la disolución de sulfato de sodio menos concentrada, sólo se desprendió una fina capa externa de pintura. Después de la limpieza, la pintura remanente cubría aún la piedra y parecía no haber sido afectada en una franja desde el borde de aproximadamente 1,5 cm.

Los ensayos realizados con agua destilada en lugar de disoluciones salinas produjeron solo alteraciones cromáticas. No se formaron ampollas en las pinturas. Esto demuestra que dicho daño observado en las pinturas tratadas con las disoluciones salinas sólo se debe a la acción de las sales.

El deterioro fue muy rápido e intenso en todas las muestras sometidas a las disoluciones salinas. Al final del segundo ciclo, las diferencias entre las dos pinturas eran ya muy perceptibles para las diversas disoluciones. Al final del cuarto ciclo, esas diferencias ya no eran tan visibles debido al muy elevado deterioro de todas las pinturas.

With the silicate-based paint, an accentuated border effect was visible in all the test specimens. In a border strip of 1 to 3 cm, a much less significant degradation of the paint was noticed. With the plastic paint, the border effect was not so visible. In some test specimens, a border up to 0,5 cm could be seen but, in most cases, the degradation affected the hole painted surface. This means that the degradation (described in the tables above) affected a smaller area of the painted surface in the case of the silicate-based paints.

Fifteen months after the end of the tests, an attenuation of the silicate-based paint degradation was noticed, especially in the sodium sulphate specimens. This paint bubbles abated and wrinkled. There is still no clear explanation for these changes. They are probably related to the ageing of the underlying saline crystals, as well as to the paints elastic recovery capability.

Removal of the non-adherent paints after the test showed that:

- *The plastic paint was, in all the test specimens, not adherent to the support in all its extension. It was very easily and completely removed;*
- *The silicate-based paint subjected to the sodium chloride solutions wasn't adherent to the support, except in a border strip of about 1 cm for the more concentrated solution and 1,5 cm for the less concentrated solution;*
- *The silicate-based paint subjected to the more concentrated sodium sulphate solution wasn't adherent to the support in all its extension but left, after the cleaning, a very thin layer of paint on the stone;*
- *In the silicate-based paint specimens subjected to the less concentrated sodium sulphate solution, only a thin upper coat of paint was detached. After the cleaning, the remaining paint was still covering the stone and seemed unaffected in a strip border of about 1,5 cm.*

The test performed with distilled water instead of saline solutions resulted only in chromatic alterations. No blistering of the paints occurred. This shows that the paints blistering achieved with the saline solutions is only due to the action of salts.

The degradation was very fast and intense for all the test specimens subjected to the saline solutions. At the end of the second cycle, the differences between the two paints were already very perceptible for the different solutions. In the end of the fourth cycle, these differences were no longer so evident due to the very high degradation of all the paints.

La formación de eflorescencia en las probetas de piedra (sin pintar) fue, para ambas las sales, más evidente con las disoluciones más concentradas. Fue, asimismo, más evidente con el cloruro de sodio, del cual resultaron costras salinas blancas y duras en el último ciclo.

Después de la remoción de las eflorescencias con agua, las superficies de las probetas de piedra presentaban:

- Con el sulfato de sodio, una textura rugosa (más pronunciada con la disolución más concentrada) debido a la erosión de la capa superficial de piedra;
- Con el cloruro de sodio, ninguna alteración relevante de la textura.

5. CONCLUSIONES

Sobre las pinturas:

La pintura de silicato parece tener mayor resistencia a la cristalización de sales solubles que la pintura “plástica”. Esto es lo que cabría esperar, dado que las pinturas de silicato están específicamente recomendadas para los edificios antiguos.

Sin embargo, el modelo de deterioro de las pinturas de silicato (formación de ampollas) es semejante al de las pinturas orgánicas. El mismo modelo de deterioro ya fue encontrado en otra pintura de silicato de potasio, utilizada en un conjunto anterior de ensayos de cristalización de sales (7). Este modelo de deterioro difiere del de la cal sin aditivos. Estos son revestimientos puramente minerales y en ellos se forman escamas (y no ampollas) cuando son sometidos a la cristalización de sales solubles (7). Las pinturas de silicato no se comportaron como pinturas minerales, a pesar de estar compuestas por un aglutinante mineral (el silicato de potasio). Esto se debe probablemente al hecho de que ambas incluyen asimismo cantidades relevantes de aglutinantes orgánicos (resinas acrílicas).

Sobre las sales:

Si las condiciones ambientales son favorables a la cristalización, las pinturas que recubran paredes sufrirán deterioros significativamente mayores si en el agua que se filtra desde el soporte se hallan disueltos el sulfato de sodio o el cloruro de sodio, que si el agua no lleva sales solubles.

La amplitud de los daños que puede causar una disolución salina en paredes pintadas no puede ser inferida de la amplitud de los daños causados en piedra sin pintar. El cloruro de sodio parece ser capaz de causar deterioros más graves en las paredes pintadas que el sulfato de sodio. Sin embargo, el cloruro de

Efflorescence formation in the stone (non-painted) test specimens was, for both salts, more evident for the most concentrated solutions. It was also more intense in the case of sodium chloride, for which blistered hard white saline crusts resulted in the last cycle.

After the efflorescences removal with running water, the unpainted stone test specimens surface showed:

- *For the sodium sulphate, a rough texture (more pronounced in the case of the most concentrated solution) due to the erosion of the superficial coat of stone;*
- *For the sodium chloride, no relevant texture alteration.*

5. CONCLUSIONS

About the paints:

The silicate-based paint seems to have a resistance to soluble salts crystallization greater than the one of the “plastic” paint. This was expected to happen, since the silicate-based paint is specifically recommended for ancient buildings.

However, the degradation pattern of the silicate-based paint (blistering of a filmic layer) is similar to the one of organic paints. Blistering of another potassium silicate paint was also reported in a previous set of salt crystallization tests (7). This degradation pattern is distinct from the one of limewashes without additives. These are pure mineral coatings and showed scaling (and not blistering) when subjected to soluble salts crystallization (7). The silicate-based paints did not behave like mineral paints, in spite of being based on a mineral binder (potassium silicate). This is probably due to the fact that both of them also include relevant amounts of organic binders (acrylic resins).

About the salts:

If the environmental conditions are favourable to crystallisation, wall paints suffer a significantly higher degradation if sodium sulphate or sodium chloride is carried in the water that migrates from the support, than if this water doesn't include soluble salts.

The amount of damage that a saline solution can cause to wall paints cannot be inferred from the amount of damage it causes to unpainted stone. Sodium chloride seems to be able to cause more severe degradation to wall paints than sodium sulphate. However, sodium chloride seems to be much less harmful for the

sodio parece ser mucho menos perjudicial para la piedra sin pintar, mientras que el deterioro causado por el sulfato de sodio es tanto más significativo cuanto más alta es la concentración de la disolución. Una explicación podría derivar del hecho de tener más tendencia el cloruro de sodio a formar eflorescencias (superficiales) mientras que el sulfato de sodio la tiene en formar subeflorescencias (bajo la superficie). Una capa superficial (la pintura, total o parcialmente orgánica), menos hidrófila que la piedra subyacente, estorbaría la migración capilar hacia la superficie de las disoluciones de cloruro de sodio. La cristalización ocurriría entonces debajo de la pintura, desprendiéndola así de la superficie de la piedra. La formación de las subeflorescencias del sulfato de sodio estaría menos afectada por la existencia de una fina capa de pintura.

Sobre el experimento:

Este tipo de experimento parece adecuado para la observación y comparación del comportamiento de las pinturas de pared cuando son sometidas a la cristalización de sales solubles.

Se obtuvieron deterioros significativos lo mismo con las disoluciones de sulfato de sodio que con las de cloruro de sodio. En futuros experimentos, convendría usar concentraciones inferiores de ambas las sales, a fin de retardar la velocidad de deterioro de las pinturas. La concentración más elevada de cloruro de sodio es claramente excesiva (al final del segundo ciclo, la magnitud de los daños sufridos era ya demasiado alta, ocultando las diferencias entre las dos pinturas). Un deterioro demasiado rápido puede no permitir una buena distinción entre pinturas diferentes, sobre todo entre varias pinturas de silicato o varias pinturas orgánicas. Se deberían en el futuro probar concentraciones próximas al 0,5% lo mismo para el sulfato de sodio que para el cloruro de sodio.

La forma y el tamaño de las probetas del ensayo y las condiciones generales del experimento no parecen necesitar ser reevaluadas. Podría ser implementado el control de la Humedad Relativa durante la fase de secado, mejorando así el método actual. Pueden ser utilizadas otras condiciones térmicas e higrométricas durante las tres fases del ensayo (impregnación /secado/ refrigeración) para simular distintas condiciones ambientales. Sería aconsejable una observación sistemática de los daños al final de la fase de impregnación, y no sólo al final de la fase de refrigeración, para lograr una caracterización más detallada y una mejor distinción de las diversas influencias.

non-painted stone, while sodium sulphate causes a degradation that is as more significant as more concentrated is the solution. An explanation could derive from the fact that sodium chloride has higher tendency to forming (superficial) efflorescences and sodium sulphate to forming (sub superficial) subefflorescences. A superficial coat (the paint, totally or partially organic), less hydrophilic than the underlying stone, would hinder the capillary migration towards the surface of the sodium chloride solutions. Crystallization would therefore take place behind the paint, pushing it off the stone surface. The formation of the sodium sulphate subefflorescences would be less affected by the existence of a thin superficial coat of paint.

About the test:

This kind of test seems adequate for observing and comparing the behaviour of wall paints subject to soluble salts crystallization.

Significant degradation of the paints was achieved with both sodium sulphate and sodium chloride solutions. In further tests, it would be advisable to use lower concentrations of both salts, in order to slow down the paints degradation rate. The higher concentration of sodium chloride is clearly excessive (at the end of the second cycle, the magnitude of the damage occurred was already too high, masking the differences between the two paints). A very fast degradation may not permit a good distinction between different paints, especially between several silicate-based paints or several organic paints. Concentrations of around 0,5% for both sodium sulphate and sodium chloride should be tested in the future.

The shape and size of test specimens and the general conditions of the test don't seem to need a re-evaluation. The RH control during the drying phase could be implemented and would be an improvement to the present test method. Other thermal and hygrometric conditions may be used during the three phases of the test (soaking/drying/cooling) to simulate different environmental conditions. A systematic observation of the damages at the end of the soaking phase, and not only at the end of the cooling phase, would be advisable for a more detailed characterization and distinction of the different effects.

6. AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue realizado en el ámbito del proyecto FCT de investigación “Metodologias para a mitigação do risco associado à degradação das construções”. El técnico João Júnior realizó el trabajo experimental.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was done in the scope of the FCT research project “Metodologias para a mitigação do risco associado à degradação das construções”. The technician João Júnior did the experimental work.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Rolf De Bruyn, Robert Treckels, Sophie Vonckx: Restauration des murs extérieurs. Façades enduites et mises en peinture. CSTC Magazine, Printemps 1999, pp. 3-11.
- (2) Maria Isabel Eusébio Marques. Durabilidade de tintas plásticas. LNEC, Lisboa, 1985. ICT ITMC 2.
- (3) Christoph Herm, Rolf Sneathlage: Water vapour permeability of painted stone. Proc. 7th Int. Congr. On Deterioration and Conservation of Stone (LNEC, Lisbon, Portugal, 15-18 June 1992), Vol. 2, pp. 677-686.
- (4) C. Brandes, E. Stadlbauer: Capillary water absorption of painted stone. Proc. 7th Int. Congr. On Deterioration and Conservation of Stone (LNEC, Lisbon, Portugal, 15-18 June 1992), Vol. 2, pp. 591-600.
- (5) Teresa Diaz Gonçalves. Revestimentos exteriores de paredes. Resistência à cristalização dos sais solúveis do suporte (sulfato de sódio). Lisboa, LNEC, Julho de 2000. Ficha de Ensaio provisória.
- (6) Teresa Diaz Gonçalves. Desenvolvimento de um ensaio para a avaliação da resistência aos sais de revestimentos por pintura para edifícios antigos. Lisboa, LNEC, Outubro de 2000. Relatório 240/00-NCCt.
- (7) Teresa Gonçalves, Isabel Eusébio: Revestimentos por pintura para edifícios antigos. Exigências funcionais e ensaios preliminares. Proc. Congr. “Construção 2001” (Lisboa, Instituto Superior Técnico, Dezembro 2001), pp. 431-438.
- (8) A. Goudie, H. Viles. Salt Weathering Hazard. John Wiley & Sons, Chichester, 1997, pp 100-110.
- (9) Giulia Baronio, Luigia Binda, Helena Charola. Deterioration of porous materials due to salt crystallization under different thermohygro-metric conditions. I - Brick. Studies of the durability of brick and stone masonry and their components – Selected papers 1979-1996, Vol. I, Milano, Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Strutturale, pp 279-288.
- (10) C. Fortes Revilla, M. T. Blanco-Varela: Influencia de tratamientos de hidrofugación en las propiedades de morteros de cal y cal y puzolana. Materiales de Construcción, Vol. 51, nº 262 (2001), pp 39-52.
- (11) T. Rivas, B. Prieto, B. Silva: The effects of crystallization of Na₂SO₄ and NaCl on the weathering of various granites. Proc. Int. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean (Rhodes, May 1997), pp. 271-281.
- (12) Tintas. Avaliação do grau de empolamento. Lisboa, LNEC, Julho de 1985. Especificação LNEC E 358-1985.
- (13) Standard method for evaluating the degree of blistering of paints. USA, ASTM, 1994. ASTM standard D 714-87 (reapproved 1994).

* * *

NOTA:

El Comité de Redacción de la Revista agradece a la Dr^a M^a Teresa Blanco la revisión técnica de la versión española del manuscrito.