



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL



PIGMENTOS INORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO EM PLÁSTICOS

Frederico Davolos Jafelicci

Uberlândia – MG

Dezembro de 2019

Frederico Davolos Jafelicci

PIGMENTOS INORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO EM PLÁSTICOS

Monografia apresentada à coordenação do Curso de Química Industrial, da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Área de Concentração: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Coorientador: Julio Luiz Delboni

Uberlândia – MG

Dezembro de 2019

Frederico Davolos Jafelicci

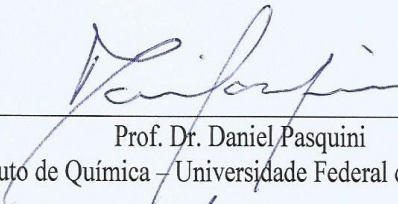
PIGMENTOS INORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO EM PLÁSTICOS

Monografia apresentada à coordenação do Curso de Química Industrial, da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

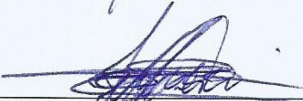
Área de Concentração: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides

Uberlândia, 17 de dezembro de 2019

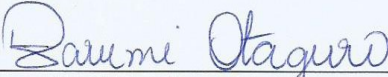
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Daniel Pasquini
Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari
Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia



Prof.ª Dra. Harumi Otaguro
Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini pela oportunidade, confiança e apoio na elaboração deste trabalho.

Ao diretor industrial da Transcor, Julio Luiz Delboni pelas horas dedicadas para apresentar e ensinar toda a área de pigmentação para plásticos e o que a Transcor já desenvolvera neste setor.

Aos companheiros de laboratório da Transcor pela parceria e auxílio durante o desenvolvimento da pesquisa.

A todos os professores, funcionários e colegas de Uberlândia que me proporcionaram o desenvolvimento intelectual, profissional e pessoal durante meu período na UFU. As inacreditáveis e inesquecíveis amizades que fiz nestes dois anos: colaboradores de LABREPOL - Betina, Danilo e Mariana - companheiros de IQUFU - Diego Alves, Éric, Jhonathan, João Afonso, Juliana, Leonardo, Matheus, Talles, Thaís, Wanderlino e Wellington - parceiros da “Pensão da Soninha” – Alex, Eduardo, Fabrício, Gabriel Romano, Zé Mauro, Neto, Paulo, Ricardo.

A todos os professores, funcionários e colegas do Instituto de Química Unesp de Araraquara pela formação em licenciatura em Química.

A minha primeira orientadora de iniciação científica do IQ Unesp de Araraquara, Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi e a minha coorientadora, Dra. Flávia Cagnin, pelos primeiros passos na pesquisa científica.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari e Prof.^a Dra. Harumi Otaguro pela disponibilidade de avaliar este trabalho de conclusão de curso.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, minha sincera gratidão.

A minha companheira Raphaella, pelo amor, apoio e paciência nas alegrias e nas frustrações que vivi durante oito anos. Obrigado por acreditar em mim e me fazer acreditar. Por onde você for, quero ser seu par.

Aos meus pais, Marian e Miguel, as pessoas que mais idolatro em minha existência, que sempre me incentivaram e ajudaram ao longo de todo o meu percurso, das fraldas até uma segunda graduação. Pelo amor incondicional, minha eterna gratidão. Se estou aqui hoje é graças a vocês.

*“No momento, meu espírito está
Inteiraente tomado pelas leis das cores.*

*Ah, se elas nos tivessem sido
ensinadas em nossa juventude!”*

[Van Gogh]

RESUMO

Os pigmentos inorgânicos são conhecidos e utilizados desde a época pré-histórica, no entanto, a produção industrial em larga escala começou a partir do século XVIII. Esses pigmentos possuem diversas vantagens quando aplicados para colorir plásticos, materiais com propriedades únicas, responsáveis por grandes inovações tecnológicas no último século. O objetivo deste trabalho é investigar a pigmentação de plásticos por meio de ensaios de resistência à temperatura e resistência à luz, para fins comerciais. Os corpos de prova foram moldados por injeção utilizando polipropileno e diferentes classes de pigmentos inorgânicos. Para cada pigmento inorgânico foram preparadas duas plaquetas, uma em tom pleno e outra em tom corte. A caracterização dos corpos de prova foi feita por leitura óptica dos parâmetros CIEL*a*b* após tempos de retenção no cilindro da injetora em diferentes temperaturas e avaliação usando a escala de lã azul após exposição à luz. São ressaltadas as propriedades estruturais e eletrônicas responsáveis pela cor de cada pigmento selecionado. Estas estruturas também estão relacionadas com a mudança de cor dos corpos de prova nos testes de resistência à luz e à temperatura. Os pigmentos presentes no catálogo de “pigmentos e corantes para plásticos da Transcor” possuem boa representatividade, exibindo as propriedades, características e amostras para os clientes da mesma.

Palavras chave: Pigmentos inorgânicos, coloração de plásticos

ABSTRACT

Inorganic pigments have been known since prehistoric times. However, it has begun produced in large scale in the 18th century. These pigments have several advantages when applied for coloring plastics. Plastics are materials with unique properties, responsible for major technological innovations in the last century. The objective of this study is to investigate the pigmentation of plastics by heat fastness and light fastness tests, for commercial purposes. The specimens were molded by injection using polypropylene and different classes of inorganic pigments. For each inorganic pigment two platelets were prepared, one in full shade and one in reduction. The characterization of the specimens is made by optical reading of the CIEL*a*b* parameters after retention times in the injector cylinder at different temperatures and evaluation using the blue wool scale after exposure in Xenotest. The structural and electronic properties responsible for the color of each selected pigment are highlighted. These structures are also related to the color change of the specimens in the light and temperature fastness tests. The pigments in the “Transcor’s pigments and dyes for plastics” catalog have good representativeness, showing properties, characteristics and samples to its customers.

Keywords: Inorganic pigments, coloring of plastics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção de pigmentos inorgânicos em escala global.....	13
Figura 2: Estrutura do esqueleto da cadeia de polímeros.....	19
Figura 3: Tipos de encadeamento polimérico.....	20
Figura 4: Injetora de plástico modelo Battenfeld e/ou PIC.....	27
Figura 5: Espectrofotômetro Datacolor 110.....	27
Figura 6: Equipamento para a medida de resistência a luz (Xenotest Xenon-Arc Instruments) modelo Xenotest Alpha+ da ATLAS.....	28
Figura 7: Esquema do processo de transformação por injeção.....	30
Figura 8: Esquema do interior do espectrofotômetro Datacolor 110.....	31
Figura 9: Representação gráfica do modelo de espaço de cores $L^*a^*b^*$	32
Figura 10: Diagrama de cores com os parâmetros de luminosidade, saturação e tom.....	32
Figura 11: Equação para o cálculo de diferença de duas cores, DE^*	33
Figura 12: Certificado obtido de uma medida de padrão x amostra de vermelho óxido Transcor RX35, no espectrofotômetro Datacolor 110.....	34
Figura 13: Escala de lã azul padronizada em diferentes tempos de exposição à luz.....	35
Figura 14: Fórmula estrutural do polipropileno.....	37
Figura 15: Fatores importantes no desempenho das propriedades dos materiais.....	38
Figura 16: Absorção e reflexão dos raios luminosos pela cor pigmento.....	39
Figura 17: Cores primárias: (a) luz e (b) pigmento e suas combinações.....	39
Figura 18: Tipos de transições eletrônicas envolvendo compostos com elementos metálicos...	42
Figura 19: Azul ultramar, um aluminossilicato contendo o íon radical S_3^-	44
Figura 20: Plaquetas injetadas de vermelho óxido Transcor RX35 organizadas em uma tabela com a temperatura e tempo de retenção no cilindro.....	47

Figura 21: Valores dos parâmetros CIEL*a*b* obtidos no software da Datacolor do pigmento vermelho óxido Transcor RX35..... 47

Figura 22: Plaquetas injetadas de amarelo óxido Transcor YX54 organizadas em uma tabela com a temperatura e tempo de retenção no cilindro e os valores dos parâmetros CIEL*a*b* obtidos no software da Datacolor para (a) temperatura de 170°C e (b) temperatura de 180°C... 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Histórico dos principais pigmentos inorgânicos.....	12
Tabela 2: Classificação dos pigmentos inorgânicos por efeitos ópticos.....	14
Tabela 3: Classificação de alguns pigmentos inorgânicos por composição química.....	14
Tabela 4: Breve histórico do desenvolvimento da ciência dos polímeros.....	17
Tabela 5: Principais aplicações de materiais plásticos.....	19
Tabela 6: Temperatura de processo de alguns plásticos.....	21
Tabela 7: Propriedades do polipropileno CP 401HC da Braskem.....	25
Tabela 8: Pigmentos inorgânicos utilizados na preparação das plaquetas.....	26
Tabela 9: Propriedades físico-químicas do TiO ₂ (TIONA 242).....	26
Tabela 10: Indicativa da quantidade de pigmento e resina para obtenção de 30 conjuntos de plaquetas.....	28
Tabela 11: Comparativo entre tempo de exposição de amostra em Xenotest e em luz natural...	35
Tabela 12: Pigmentos inorgânicos usados na preparação das plaquetas e suas respectivas composições químicas, sistemas cristalinos e processos de obtenção industrial.....	40
Tabela 13: Sistemas cristalinos e diferentes concentrações aproximadas, em porcentagem, dos sais de chumbo em diferentes pigmentos amarelo cromato e laranja molibdato.....	44
Tabela 14: Efeito do tamanho de partícula no tom de cor e outras propriedades dos óxidos de ferro vermelhos.....	45
Tabela 15: Valores de DE* medidos no sistema CIEL*a*b* em diferentes temperaturas e tempos.	48
Tabela 16: Informações dos pigmentos inorgânicos apresentados no catálogo de plástico da Transcor.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PP - Polipropileno

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PS - Poliestireno

ABS – Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

PVC – Policloreto De Vinila

PU – Poliuretano

PMMA – Polimetacrilato de Metila

EP – Resinas Epóxi

PF - Resinas Fenólicas

PBT – Polibutileno Tereftalato

PET – Polietileno Tereftalato

POM – Polióxido de Metileno ou Poliacetal

PC – Policarbonatos

PA – Poliamidas

PPS – Sulfeto de Polifenileno

PTFE – Politetrafluoretileno

PSU – Polissulfona

PEEK – Polieterecetercetona

PEI – Polietirimida

PAI – Poliamida-imida

CICP – *Complex Inorganic Colored Pigments*

MMO – *Mixed Metal Oxides*

HOMO - *Highest Occupied Molecule Orbital*

LUMO - *Lowest Un-Occupied Molecular Orbital*

SÚMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Pigmentos inorgânicos.....	12
1.2 Polímeros.....	16
1.3 Pigmentos inorgânicos aplicados em polímeros.....	21
2. OBJETIVOS.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Reagentes.....	25
3.1.1 Polímero.....	25
3.1.2 Pigmentos.....	25
3.2 Equipamentos.....	26
3.3 Experimental.....	28
3.3.1 Preparação das plaquetas.....	28
3.3.2 Caracterização.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Comentários prévios.....	37
4.2 Entendendo as cores dos pigmentos selecionados.....	38
4.2.1 Os fenômenos.....	38
4.2.2 Efeito da composição química.....	40
4.2.3 Efeito da estrutura eletrônica e estrutura cristalina.....	41
4.2.4 Efeito das características morfológicas.....	45
4.3 Resistência à temperatura.....	46
4.4 Resistência a luz.....	49
4.5 Apresentação do catálogo.....	50
4.6 Sugestões para outras caracterizações.....	51
5. CONCLUSÃO.....	52
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
6.1 Impactos na saúde e no meio ambiente.....	53
6.2 Perspectivas.....	53
8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS.....	54
9. APÊNDICE.....	56

1. INTRODUÇÃO

1.1 Pigmentos inorgânicos

Os pigmentos inorgânicos são conhecidos e utilizados desde a época pré-histórica. Na Tabela 1 são elencadas algumas épocas importantes destes pigmentos ao longo da história. Alguns deles foram preparados há mais de 4000 anos, no entanto, a produção industrial em larga escala dos pigmentos inorgânicos começou a partir do século XVIII. No século seguinte, azul ultramar, pigmentos a base de óxidos de ferro, óxido de cromo verde e pigmentos de cádmio foram descobertos e intensamente estudados para inseri-los no mercado (CHEN *et al.*, 2016; HEINE; VÖLZ, 1998).

Tabela 1. Histórico dos principais pigmentos inorgânicos.

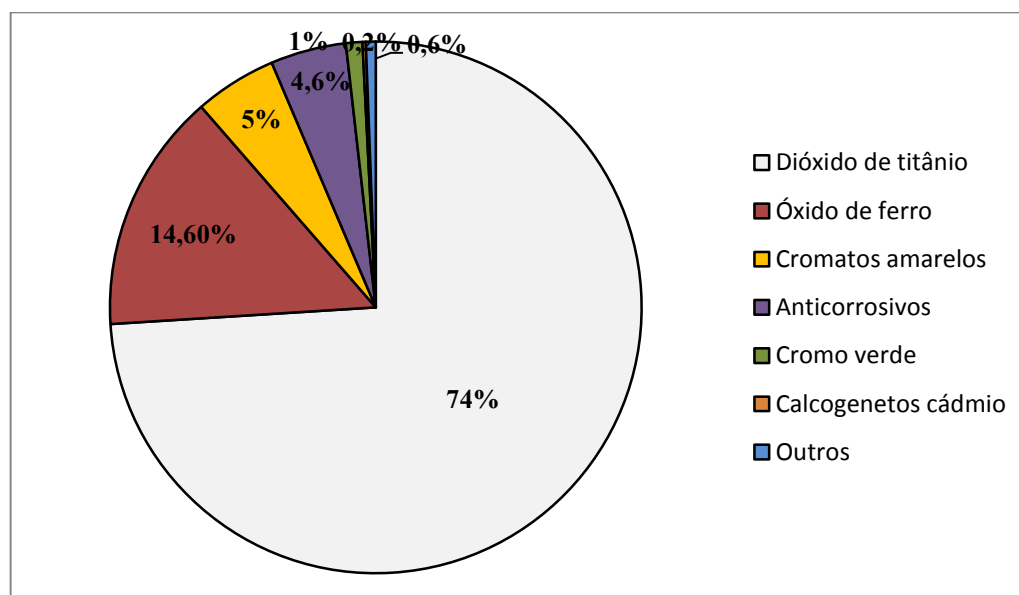
2000 A.C.	Ocre natural (óxido de ferro amarelo) era calcinado e misturado com manganês para preparar pigmentos vermelho, roxo e preto a fim de colorir cerâmicas.
1704~1707	Johann Jacob Diesbach desenvolveu um método de produção do azul da prússia. ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)
1777	Produção do azul de cobalto (CoAl_2O_4).
1809~1818	Vauquelin estudou e desenvolveu métodos de produção do amarelo cromo. (PbCrO_4)
1831	Guimet foi o primeiro fabricante de azul ultramar ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$) em escala comercial.
1840	Industrialização do sulfeto de cádmio (CdS)
1847	Du Haut obteve o litopônio ($\text{ZnS}\cdot\text{BaSO}_4$), primeiro pigmento branco.
1872	Industrialização do negro de fumo (<i>carbon black</i>).
1916	Primeira fábrica de dióxido de titânio (TiO_2), pigmento branco, foi construída no mundo, substituindo o uso do litopônio ($\text{ZnS}\cdot\text{BaSO}_4$)
1921	Industrialização do laranja de molibdato [$\text{Pb}(\text{Cr},\text{Mo},\text{S})\text{O}_4$]
1976	Início do uso de vanadato de bismuto (BiVO_4) como pigmento amarelo
1980	Desenvolvimento e utilização de pigmentos de óxidos metálicos mistos

Fonte: CHEN *et al.* (2016).

De acordo com levantamentos estatísticos de 2015, a produção mundial de pigmentos inorgânicos (CHEN *et al.*, 2016) pode ser observada no gráfico da Figura 1. Neste gráfico,

excetuou-se a produção industrial de negro de fumo, que é tão grande ou maior do que a produção de dióxido de titânio.

Figura 1. Produção de pigmentos inorgânicos em escala global.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como características, pigmentos inorgânicos possuem poder de cobertura, resistência térmica, resistência à luz e resistência a intempéries geralmente melhores do que os pigmentos orgânicos. Também com o passar dos anos os processos industriais avançaram tecnologicamente possibilitando que os produtos gerados possuam um baixo preço de mercado quando comparado aos pigmentos orgânicos (CHEN *et al.*, 2016; HEINE; VÖLZ, 1998).

Com o aumento da rigidez das leis ambientais, alguns pigmentos inorgânicos foram ou serão gradualmente substituídos, como por exemplo, pigmentos que contenham os compostos Cd^{2+} , Pb^{2+} , e CrO_4^{2-} . Logo, algumas mudanças serão necessárias neste ramo industrial. Também alguns métodos de preparação e produção serão substituídos por novos métodos mais sustentáveis resultando em menor quantidade de subprodutos e, portanto preservando a saúde e o meio ambiente. Por exemplo, o processo de obtenção do pigmento branco, TiO_2 , pelo método sulfato será substituído pelo método via cloreto, devido à melhor qualidade do produto, baixo investimento e menor quantidade de subprodutos diminuindo a poluição gerada. Outra área para futuro investimento serão os pigmentos de óxidos metálicos mistos. São usados em materiais de construção e em plásticos de engenharia, devido à variedade de cores e aos seus excelentes valores de parâmetros referentes à resistência ao calor, à luz, às intempéries, e aos ácidos e álcalis. Tratamento superficial das partículas de pigmento pelo

recobrimento com aditivos orgânicos ou inorgânicos que também melhoram os valores de parâmetros referentes à inércia química e à resistência do mesmo (CHEN *et al.*, 2016).

Há várias maneiras de se classificar os pigmentos inorgânicos, por exemplo, cor ou efeitos ópticos e composição química. As Tabelas 2 e 3 apresentam as classificações segundo os efeitos ópticos e a composição química.

Tabela 2. Classificação dos pigmentos inorgânicos por efeitos ópticos.

Classificação	Tipo	Definição
Pigmentos acromáticos	Pigmento branco	Efeito óptico causado pelo espalhamento (reflexão difusa) total
	Pigmento preto	Efeito óptico causado pela absorção total
Pigmentos cromáticos	Pigmentos coloridos	Efeito óptico causado pela absorção seletiva de alguns comprimentos de onda e reflexão de outros
Pigmentos de efeito	Pigmentos de efeitos metálicos	Reflexão especular causada pelas partículas planas ou paralelas do pigmento metálico
	Pigmentos de efeitos perolados	Reflexão especular causada pela reflexão múltipla e transmitância da luz solar em plaquetas de pigmentos orientadas paralelamente
	Pigmentos de efeitos interferência	Efeito óptico causado pelo fenômeno de interferência
	Pigmentos de efeitos <i>flop</i>	A cor depende do ângulo de visão, devido ao recobrimento com camadas de diferentes índices de refração.

Fonte: CHEN *et al.* (2016).

Tabela 3. Classificação de alguns pigmentos inorgânicos por composição química.

Classe Química	Branco	Preto	Amarelo	Laranja	Vermelho	Violeta	Azul	Verde	Marrom
Sulfetos e Sulfatos	ZnS, ZnS·BaSO ₄								
Carbono e Carbonatos	[Pb(OH) ₂ · 2PbCO ₃]	Negro de fumo (Carbon black)							
Crômio			PbCrO ₄ , PbSO ₄ , PbCrO ₄ ·PbO		PbCrO ₄ , PbMoO ₄ , PbSO ₄			Cr ₂ O ₃	
Óxido de ferro		Fe ₃ O ₄ , [(Fe,Mn) ₂ O ₄], [(FeCO)Fe ₂ O ₄]	α,λ FeO(OH), [(Zn,Fe)Fe ₂ O ₄]		Fe ₂ O ₃				[(Fe·Mn) ₂ O ₃]
Outros óxidos metálicos	TiO ₂ , ZnO		[(Ti,Ni,Sb)O ₂]				CoAl ₂ O ₄ , Co(Al,Cr) ₂ O ₄	Co ₂ Cr ₂ O ₄ , (Co,Ni,Zn) ₂ TiO ₄	(Ti,Cr,Sb)O ₂
Cádmio			CdS, ZnS	CdS, ZnS	CdS, CdSe				
Ultramar						H ₂ Na ₄ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₂	Na ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₂		
Vanadato de Bismuto			4BiVO ₄ · 3Bi ₂ MoO ₆						

Fonte: CHEN *et al.* (2016).

Os pigmentos inorgânicos possuem diversas vantagens quando aplicados para coloração de polímeros. Na indústria química, os polímeros são chamados comumente de resinas poliméricas e neste trabalho, na maior parte do texto serão denominados desta maneira.

A densidade relativa desses pigmentos está entre 3,5 e 5,0 g.cm⁻³, e devido à elevada densidade e baixa área de superfície específica, esses pigmentos são facilmente dispersos na matriz polimérica. A maioria dos pigmentos inorgânicos possui bom poder de cobertura, fazendo com que a resina plástica fique opaca, devido ao seu alto valor de densidade relativa e de tamanho de partícula. Em geral, pigmentos inorgânicos possuem boa resistência à luz e às intempéries. Estes ataques naturais podem fazer com que a cor do plástico escureça, porém, ela não desaparecerá. Todos os pigmentos inorgânicos possuem excelente resistência térmica, principalmente os pigmentos que são produzidos por calcinação sob temperaturas entre 700 e 1000°C. A única classe que possui baixa resistência ao calor e à luz são os cromatos de chumbo, devido à pouca estabilidade de seu sistema cristalino e reações de oxidação e redução. Contudo, tratamentos químicos que revestem a superfície podem melhorar essas resistências do pigmento. A maioria dos pigmentos inorgânicos são substâncias inertes com excelente resistência a ácidos, álcalis, sais, gases corrosivos e solventes. Porém, é difícil de prever se o pigmento reagirá ou não com qualquer outra substância. Por exemplo, o pigmento azul ultramar tem baixa resistência a ácido, enquanto pigmentos cromatos possuem baixa resistência à álcalis (CHEN *et al.*, 2016).

As propriedades físico-químicas dos pigmentos inorgânicos, tais como estrutura cristalina, tamanho e forma de partículas, carga superficial e polaridade influenciam na cor, no poder de cobertura, na força tintorial e na aplicação em resinas poliméricas. Ainda que o pigmento tenha a mesma composição química, diferentes formas cristalinas podem ser obtidas, dependendo do processo pelo qual o pigmento é produzido. O exemplo clássico é do pigmento branco de dióxido de titânio. Este pigmento pode apresentar-se em duas estruturas cristalinas, rutilo ou anatase. Cada uma delas oferece diferentes propriedades, tais como densidade, índice de refração, tonalidade de cor e resistência à abrasão (CHEN *et al.*, 2016; KAMPFER, 1973). Da mesma maneira, pigmentos amarelos cromato podem possuir sistema cristalino monoclinico ou rômboico, dependendo do método de síntese que foi utilizado para preparação do pigmento (SCHIEK, 1973; BUXBAUM *et al.*, 1998). Além das propriedades ópticas, outros parâmetros relevantes para as propriedades dos pigmentos inorgânicos são o tamanho de partícula e a distribuição de tamanhos de partículas. Toma-se como exemplo os pigmentos de óxido de ferro, em um dos possíveis processos de produção do pigmento por via

úmida, o tamanho de partícula muda de acordo com o ciclo de oxidação do processo. Quando o tamanho de partícula do cristal é pequeno, cerca de $0,09 \sim 0,11 \mu\text{m}$, o pigmento tem coloração vermelho amarelada. Quando este tamanho aumenta para cerca de $0,2 \sim 0,7 \mu\text{m}$, o pigmento passa a ter uma coloração vermelho azulada (CHEN *et al.*, 2016). Obviamente que esta variação de tamanho também afetará propriedades, tais como a força tintorial, poder de cobertura, área de superfície específica e absorção de óleo. A forma da partícula está diretamente relacionada à absorção de óleo e à área de superfície específica do pigmento. Por exemplo, partículas em forma de agulha com maior área de superfície específica, possuem maior valor de absorção de óleo do que partículas esféricas desse pigmento. Tamanho e forma de partícula também influenciam a força tintorial do pigmento. Partículas esféricas são empacotadas de maneira mais eficiente, diminuindo os espaços vazios entre partículas, denominado volume livre do arranjo de partículas do pigmento. A amostra de pigmento com partículas aciculares pode apresentar maior absorção e espalhamento da luz, assim como maior poder tintorial do que partículas esféricas, atribuindo-se este resultado à maior área de superfície específica, portanto, de menor raio equivalente esférico de partículas aciculares. O raio equivalente esférico da partícula acicular equivale ao raio da esfera de mesmo volume de partícula (CHEN *et al.*, 2016).

1.2 Polímeros

Há aproximadamente um século atrás o primeiro tipo de plástico foi desenvolvido e devido às suas propriedades únicas, pode ser empregado em diversos ramos tecnológicos (STEVENS, 1990). Em 1907, Leo Baekeland (E.U.A.) sintetizou resinas de fenol-formaldeído (baquelite), o primeiro plástico totalmente sintético que surge em escala comercial. O avanço da tecnologia e da Química Orgânica já permitia a síntese de polímeros nessa época. Contudo, ainda havia grandes dúvidas sobre a real natureza desses materiais. A ideia de macromoléculas era ainda desconhecida e muito pouco aceita pelos cientistas. Até 1920 muitos acreditavam que os polímeros eram coloides, ou seja, associações físicas de moléculas pequenas, com propriedades únicas. Poucos cientistas acreditaram no paradigma de Hermann Staudinger que polímeros eram compostos por macromoléculas com uma longa sequência de moléculas simples, hoje denominadas monômeros. O termo macromolécula foi cunhado por Staudinger em 1924 nos estudos sobre síntese, estrutura e propriedades de polioxometileno e poliestireno com resultados que validaram o ponto de vista macromolecular. Confirmado também pelas contribuições de Wallace Carothers (Du Pont) na síntese de poliamidas e poliésteres. Nos 20 anos após 1930 a ciência e a natureza macromolecular dos polímeros tiveram o avanço para o despertar da tecnologia dos

polímeros. As contribuições teóricas e experimentais de Paul Flory nesse período foram reconhecidas pelo Prêmio Nobel de Química em 1974 e de Staudinger em 1953 (SEYMOUR; CARRAHER, 2008; BILLMEYER JR, 1984; YOUNG; LOVELL, 1991). A Tabela 4 mostra um breve histórico do desenvolvimento da ciência dos polímeros.

Tabela 4. Breve histórico do desenvolvimento da ciência dos polímeros.

Cientista	País	Ano	Prêmio	Área de contribuição
Jons J. Berzelius	Suécia	1779-1848		Síntese de Resinas de fenol-formaldeído
Hermann Staudinger	Alemanha	1881-1965	Prêmio Nobel 1953	Hipótese de polímeros
Carl S. Marvel	EUA	1894-1988		Técnica para fazer polietileno linear
Wallace Carothers	EUA	1896-1937		Síntese de poliamidas e poliésteres
Carl Ziegler	Alemanha	1898-1973	Prêmio Nobel 1963	Regulação estérica da estrutura polimérica
Giulio Natta	Itália	1903-1979	Prêmio Nobel 1963	Regulação estérica da estrutura polimérica
Paul Flory	EUA	1910-1985	Prêmio Nobel 1974	Organização de cadeias poliméricas

Fonte: Elaborada pelo autor.

A descoberta e uso de produtos confeccionados a partir de resinas poliméricas foi um marco na história como uma das mais importantes inovações da indústria do século XX, iniciando com as reações visando mudanças e agregando propriedades nos polímeros naturais, por exemplo, borracha natural e celulose, influenciando diretamente o desenvolvimento da humanidade. Um grande número de polímeros sintéticos foi produzido comercialmente, poliestireno, poli(metilmacrilato), náilon 6,6, polietileno, poli(cloreto de vinila), borracha estireno-butadieno, silicones e politetrafluoroetileno. O progresso científico e tecnológico da Ciência dos Polímeros avança para o século 21 com desafios às especialidades de polímeros funcionais para aplicações em biomedicina, ótica, eletrônica, fotônica, explorando propriedades estimuladas e dispositivos inteligentes. Ressalta-se que, no século 21 a relevância das pesquisas em sustentabilidade, reuso e reciclagem culminou na constatação de microplásticos e nanoplásticos que caracterizam os resíduos de polímeros na natureza. (SEYMOUR; CARRAHER, 2008; YOUNG; LOVELL, 1991).

Uma característica dos materiais poliméricos que atraiu a atenção da indústria é sua capacidade de produção em escala industrial. As matérias-primas destes produtos são o petróleo e o gás natural e, devido a grande quantidade, reduz o custo de produção. A facilidade de processamento dos plásticos em diversas formas, o consumo baixo de energia durante processo e a simplicidade para colorir em comparação com outros materiais (metais,

madeira, papel, algodão) ocasionou na grande substituição destes por plásticos (CHEN *et al.*, 2016; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2018).

Comparado a metais e alguns materiais cerâmicos, plásticos possuem um processamento mais simples e baixa densidade, aproximadamente 1 g.cm^{-3} para a maioria dos plásticos comercializados, resultando em materiais muito leves. Contudo, mesmo com baixa massa específica, plásticos possuem boa resistência mecânica e à abrasão. Na indústria automotiva, cerca de 50% dos materiais usados na construção de um automóvel são de plástico, diminuindo drasticamente a massa do veículo reduzindo assim o consumo de combustível (CHEN *et al.*, 2016; KANTOVISCKI, 2011).

A maioria dos plásticos sintéticos possui resistência à corrosão, a ácidos e à álcalis, possibilitando seu uso em tubulações. Fibras sintéticas podem ser usadas para a preparação de tecido de filtro industrial e recipientes de plástico podem ser usados para armazenar e transportar líquidos altamente corrosivos (CHEN *et al.*, 2016).

Devido às ligações moleculares presentes nos plásticos, ligações covalentes, são materiais com boa resistência elétrica e térmica, podendo ser utilizados em interruptores elétricos, aparelhos domésticos, revestimento isolante de fios e cabos, também amplamente utilizado em produtos eletrônicos, elétricos, radar, televisão, comunicações, computadores e outros produtos eletrônicos. A aplicação de plásticos na construção de estufas agrícolas possibilita a distribuição de alimentos sazonais por todo o ano. Alguns plásticos com baixa condutividade térmica podem ser utilizados para revestir a superfície de mísseis, foguetes, ônibus espaciais e algumas outras aeronaves que podem chegar à temperatura de 1300°C quando na estratosfera (CHEN *et al.*, 2016; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2018).

Em virtude de suas propriedades, resinas poliméricas podem ser usados para a construção de materiais duros como ferro ou flexíveis como a seda. Na Tabela 5 estão algumas aplicações destes materiais essenciais na atualidade.

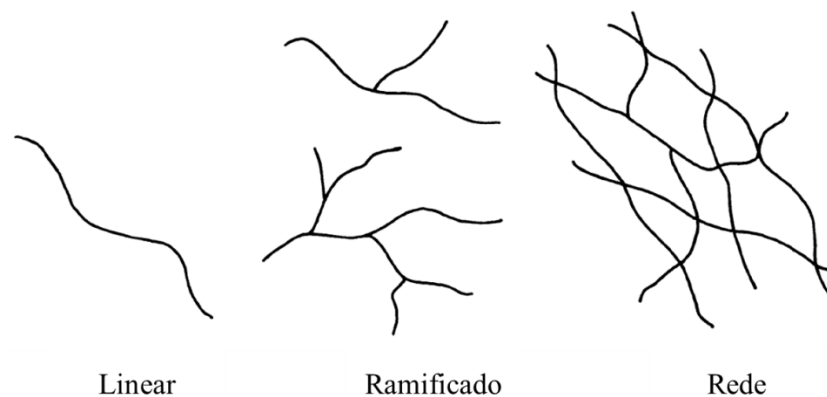
Existem diversas maneiras de se classificar os materiais plásticos, as mais convencionais são por propriedades físico-químicas, aplicações e métodos de processamento. A seguir estão descritas resumidamente estas classificações.

Tabela 5. Principais aplicações de materiais plásticos.

Materiais estruturais	Eletrodomésticos, peças mecânicas
Materiais isolantes elétricos	Cabos, fiações, placas isolantes
Materiais de construção	Tubulações, telhas, sistema de ventilação, janelas, revestimentos, pisos, caixa d'água.
Materiais para embalagens	Sacarias, recipientes, frascos e descartáveis para alimentos
Transporte	Peças de veículos, facilidades de transporte, cordas, lonas
Fibras têxteis	Roupas, tapetes, gramados sintéticos
Outros	Materiais escolares e/ou de escritório, móveis, brinquedos, utensílios

Fonte: CHEN *et al.* (2016).

Quanto às propriedades físico-químicas, os polímeros podem ser divididos em duas categorias: termoplásticos e termorrígidos. Os termoplásticos se fundem quando aquecidos, sem decomposição de sua estrutura molecular, podendo ser moldados e resfriados para obter a forma do produto desejado. Logo, são recicláveis e podem ser submetidos a um novo ciclo de temperatura e pressão. Os termorrígidos, uma vez moldados, sofrem um enrijecimento permanente, não permitindo seu reprocessamento. Na Figura 2 estão representadas as configurações de cadeia dos polímeros do tipo termoplástico e dos termorrígidos. Os materiais termoplásticos possuem cadeias predominantemente lineares, eventualmente apresentando ramificações. Já nos materiais termorrígidos, as cadeias moleculares adjacentes se interligam formando um polímero reticulado tridimensional (CHEN *et al.*, 2016; YOUNG; LOVELL, 1991; KANTOVISCKI, 2011).

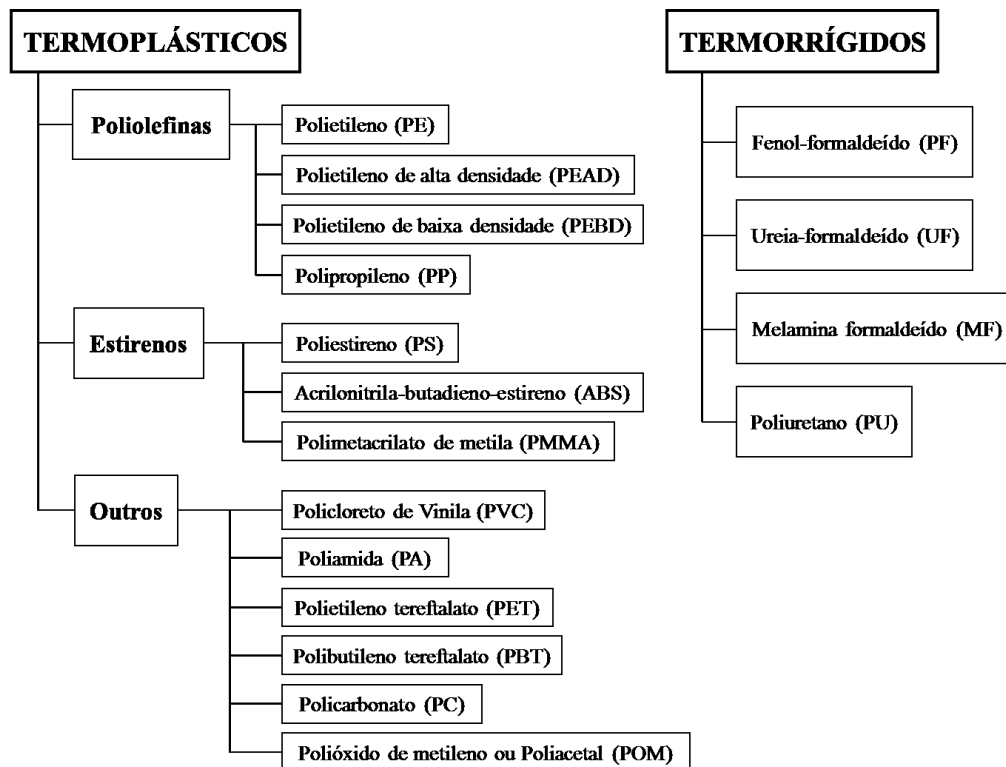
Figura 2. Estrutura configuracional do esqueleto da cadeia de polímeros.

Fonte: YOUNG; LOVELL (1991).

A Figura 3 apresenta a classificação e principais exemplos de acordo com a estrutura molecular do polímero.

Quando classificados segundo as aplicações, os polímeros podem ser divididos em: Resinas commodities: são materiais com alto rendimento, aplicações amplas e baixo custo. Como exemplos, cita-se polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), policloreto de vinila (PVC), poliuretano (PU), polimetacrilato de metila (PMMA), resinas epóxi (EP) e resinas fenólicas (PF).

Figura 3. Classificação dos plásticos quanto a estrutura físico-química e principais exemplos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Polímeros de engenharia: São plásticos que suportam esforços mecânicos, térmicos ou ambientais intensos. São superiores aos outros tipos de plásticos com relação à estabilidade molecular e resistência mecânica, elevando o custo de produção. Como exemplos cita-se polibutileno tereftalato (PBT), polietileno tereftalato (PET), polióxido de metileno ou poliacetal (POM), policarbonatos (PC), poliamidas (PA).

Polímeros de alto desempenho: São plásticos com propriedades específicas para determinada área de atuação. Possuem grande resistência, assim como os plásticos de engenharia. Como exemplo temos sulfeto de polifenileno (PPS), politetrafluoretileno (PTFE), polissulfona (PSU), Polieteretercetona (PEEK), Polieterimida (PEI), Poliamida-imida (PAI).

Segundo a classificação por processamento, os plásticos são divididos de acordo com a moldagem, podendo ser por extrusão (perfis, sopro, filmes e chapas), injeção (vertical, a

gás, sopro), termoformação a vácuo e rotomoldagem (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2019).

Passivo ambiental: também são classificados como plásticos não degradáveis e degradáveis, sendo que este último pode ser constituído de biopolímeros que são obtidos a partir de fontes de matérias-primas renováveis. No entanto, biopolímeros podem ser compostáveis (biodegradáveis) ou não (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2018).

Produtos plásticos feitos com resina pura podem ser incolores, transparentes ou com aspecto esbranquiçado. Logo, é de extrema importância agregar propriedades físico-químicas visando aprimorar a qualidade dos produtos em termos de propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. Portanto, colorir esta classe de produtos com a finalidade de atrair a atenção do consumidor tornou-se um desafio para a engenharia e a transformação de polímeros.

1.3 Pigmentos inorgânicos aplicados em polímeros

Os pigmentos inorgânicos possuem diversas vantagens quando aplicados para colorir plásticos. Estes são intensamente empregados em polímeros de engenharia, polímeros expostos à luz e intempéries, e para plásticos com cores claras.

Muitos plásticos possuem temperatura de moldagem acima de 200°C, como apresentado na Tabela 6. Portanto, pigmentos inorgânicos são muito úteis para colorir este tipo de plástico, já que possuem excelente resistência térmica.

Tabela 6. Faixa de temperatura de processamento de alguns plásticos.

Resina plástica	Abreviação	Temperatura de processamento / °C
Polipropileno	PP	180 ~250
Acrilonitrila Butadieno Estireno	ABS	220 ~250
Policarbonato	PC	270 ~300
Poliamida	PA	250 ~300
Polióxido de Metileno ou Poliacetal	POM	200 ~260
Politetrafluoretileno	PTFE	350
Polietileno Tereftalato	PET	260 ~280
Polisulfeto de fenileno	PPS	320 ~360

Fonte: CHEN *et al.* (2016).

Na moldagem por injeção, o fator de contração do polímero moldado após o resfriamento pode causar deformações ou fissuras no mesmo. E a forma e o tamanho das partículas dos pigmentos utilizados para dar a cor ao plástico são de extrema importância

nesta propriedade, quando “orientadas” na direção do fluxo, promovem as deformações e fissuras no plástico pigmentado e moldado. A forma das partículas da maioria dos pigmentos inorgânicos é aproximadamente esférica, não possuindo orientação preferencial na direção de escoamento do polímero fundido no processo de moldagem, diferente de pigmentos orgânicos, que após resfriamento do plástico apresentam partículas orientadas na forma de agulha ou bastão. Portanto, o pigmento inorgânico tem pouca influência no encolhimento do polímero na moldagem de plásticos, o que é outra vantagem em relação a pigmentos orgânicos para a coloração de plásticos (CHEN *et al.*, 2016).

Pigmentos inorgânicos de óxidos metálicos mistos (MMO), conhecidos na indústria de pigmentos como CICP (*Complex Inorganic Colored Pigment*) também são muito utilizados em plásticos de engenharia devido a suas propriedades de alto desempenho, tais como resistência ao calor, à luz, às intempéries, à álcalis, a solventes, não tóxico e de baixo custo. Trata-se de um pigmento inorgânico óxido que cristaliza em um retículo estável, no qual a cor ocorre devido à presença de certos cátions na rede cristalina (dopagens). Tais compostos são considerados soluções sólidas que são misturas em estado sólido de dois ou mais componentes que constituem uma fase única. Substâncias de mesma estequiometria e carga dos íons e mesma estrutura cristalina formam soluções sólidas em uma faixa de concentração que depende do grau de similaridade de seus raios iônicos, (raio do íon maior não deve exceder o do menor em mais de 15%). Soluções sólidas de composição limitada também podem ser formadas com substâncias que possuem mesma estequiometria e carga, mas com estruturas cristalinas diferentes. Substâncias de mesma estrutura e estequiometria diferente também podem formar soluções sólidas. Os íons introduzidos no retículo devem ter tamanho semelhante, mas não precisam ter a mesma valência. Tais íons com cargas diferentes podem substituir íons de retículos cristalinos estáveis, dando origem a defeitos pontuais na estrutura cristalina, por exemplo, vacâncias ou íons intersticiais, para manter a eletroneutralidade do retículo cristalino. Mudanças nas concentrações relativas de soluções sólidas levam a variação contínua de suas propriedades. As únicas estruturas cristalinas estáveis que até agora têm valor como pigmentos MMO são aquelas com estruturas de espinélio, rutilo e hematita. Essas estruturas possuem boa estabilidade térmica e química e alto índice de refração (BUXBAUM *et al.*, 1998).

Pigmentos inorgânicos com cádmio não são muito bem vindos devido à sua toxicidade ao meio ambiente. Porém, ainda são usados em plásticos que exigem elevadas temperaturas de processo, tais como PA, POM e PTFE. Estes pigmentos são únicos em suportar elevadas temperaturas, cerca de 300°C, além de boas resistências à luz e às intempéries, alto poder de

cobertura e força tintorial, não sofrerem efeito de transporte dos colorantes de dentro do veículo para a superfície dos plásticos ou migram de um plástico para outro através da interface, denominado migração (CHEN *et al.*, 2016).

Materiais plásticos que ficam expostos à luz e às intempéries, tais como grama artificial, equipamentos esportivos, materiais de construção, caixas de publicidade, caixas de reciclagem, persianas e peças plásticas de automóveis, necessitam pigmentos de elevada resistência nestes quesitos. Dióxido de titânio, negro de fumo, azul ultramar e CACP são tipos de pigmentos inorgânicos bem resistentes às intempéries (CHEN *et al.*, 2016).

Pigmentos inorgânicos são bons para coloração de plásticos de tons claros. Eles, mesmo em baixas concentrações e com baixo poder tintorial possuem boa resistência térmica (CHEN *et al.*, 2016). Assim, o pigmento inorgânico é adequado para colorir e sombrear plásticos.

Plásticos são amplamente utilizados em equipamentos elétricos por serem bons materiais isolantes. Sua resistividade elétrica é alta, geralmente na faixa de $10^{10} \sim 10^{16} \Omega.m$. A fim de evitar os perigos com a eletricidade eletrostática, substâncias condutoras são adicionadas ao material plástico com o intuito de diminuir um pouco sua resistividade elétrica. A substância mais usada é o pigmento negro de fumo, que em pouca quantidade gera produtos de controle estático e, empregado em maiores quantidades, gera produtos condutores (CHEN *et al.*, 2016).

Outra grande utilidade que o pigmento negro de fumo proporciona é proteção às radiações UV. A luz e principalmente as radiações UV podem envelhecer o plástico, provocando sua degradação físico-química mais rápida. Por isso, a adição de substâncias antioxidantes e que absorvam luz UV são importantes para aumentar a durabilidade do material plástico. Quanto menor o tamanho de partícula (faixa de 10 a 100 nm) e alta concentração do pigmento, melhor o resultado obtido (CHEN *et al.*, 2016).

Estudos recentes revelaram que alguns pigmentos inorgânicos, geralmente óxidos metálicos mistos (MMO) ou CACP, além de darem cor aos materiais, também refletem até 25% da radiação infravermelha proveniente do sol, reduzindo o acúmulo de calor e tendo um efeito de resfriamento. Este efeito dos pigmentos inorgânicos de alto desempenho está atraindo cada vez mais atenção, devido à sua utilidade em materiais plásticos para uso em construção civil e militar (CHEN *et al.*, 2016).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar a pigmentação de plásticos por meio de ensaios de resistência à temperatura e resistência à luz, a fim de elaborar uma parte do catálogo “Pigmentos e corantes para plásticos” da empresa Transcor Indústria de Pigmentos e Corantes Ltda.

Para atingir este objetivo, têm-se como etapas:

- Obter corpos de prova, denominados daqui em diante de plaquetas, de polipropileno com pigmentos inorgânicos de diferentes cores comercializados pela Transcor;
- Medir e comparar a resistência térmica das plaquetas de polipropileno pigmentadas por meio de medidas de parâmetros de cor;
- Analisar comparativamente a resistência à luz dos pigmentos nas plaquetas de polipropileno pigmentadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

3.1.1 Polímero

Foi utilizado o copolímero heterofásico de polipropileno e polietileno granulado. O polímero termoplástico polipropileno, PP, com procedência da Braskem, é comercializado pelo código CP 401HC. Suas características estão na Tabela 7.

Tabela 7. Propriedades do polipropileno CP 401HC da Braskem.

Propriedades	Método	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	D 1238	g/10 min	6.0
Densidade	D 792	g/cm ³	0.900
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	Mpa	1700
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	Mpa	34
Alongamento no Escoamento	D 638	%	6
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	99
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	55
Resistência ao Impacto Izod a -20°C	D 256	J/m	20
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	125
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	64
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	156

Fonte: Braskem folha de dados dez/17

3.1.2 Pigmentos

Os pigmentos inorgânicos de diferentes tonalidades foram selecionados de acordo com a importância de mercado. Na Tabela 8 estão os pigmentos inorgânicos utilizados na preparação das plaquetas e seus respectivos códigos da Transcor, *Color Index*^(a), classes químicas e densidades. Estes pigmentos inorgânicos possuem tamanho médio de partículas entre 10 µm e 100 µm. Todos os pigmentos são fornecidos pela Transcor.

Tabela 8. Pigmentos inorgânicos utilizados na preparação das plaquetas.

Código Transcor	Colour Index ^(a)	Classe Química	Densidade / g.cm⁻³
Y208	PY 34	Amarelo Cromato	5,8
Y626	PY 34	Amarelo Cromato	5,7
Y823	PY 34	Amarelo Cromato	5,7
Y166	PY 34	Amarelo Cromato	5,8
L28S ^(b)	PR 104	Laranja Molibdato	5,7
L28	PR 104	Laranja Molibdato	5,8
YX54	PY 42	Amarelo Óxido	4,1
RX35	PR 101	Vermelho Óxido	4,9
RX56	PR 101	Vermelho Óxido	4,9
RX85	PR 101	Vermelho Óxido	5,0
U465	PB 29	Azul Ultramar	2,3

Fonte: Modificado de CATÁLOGO DE PIGMENTOS PARA PLÁSTICOS TRANSCOR

(a) Colour Index é um banco de dados referência mantido conjuntamente pela *Society of Dyers and Colourists* (SDC) e pela *American Association of Textile Chemists and Colorists* (AATCC). Sua primeira publicação data de 1924. O Color Index descreve o colorante essencial de um corante ou pigmento por classe de aplicação e classe química. O primeiro símbolo P = *pigment* é seguido pela primeira letra da cor ou da cor adicionada, Y = *yellow*, R = *red*, B = *blue*.

(b) L28S é o mesmo pigmento que L28. Porém, com superfície tratada com metassilicato de sódio.

Para fazer os cortes que são alterações da intensidade de cor utilizou-se o pigmento branco TiO₂ de procedência da Aromat, comercializado pelo código de TIONA 242, cujas as propriedades físico-químicas estão na Tabela 9. Este TiO₂ tem forma cristalina rutilo e é obtido pelo processo via sulfato. Este pigmento é especialmente indicado para aplicações em plásticos.

Tabela 9. Propriedades físico-químicas do TiO₂ (TIONA 242).

Característica	Unidade	Valores
Aspecto	-	Sólido em forma de pó de cor branca
Odor	-	Inodoro
Ponto de fusão / ponto de congelamento	°C	1830
Densidade relativa	g.cm ⁻³	4,0 – 4,2
Solubilidade	-	Insolúvel

Fonte: Aromat FISPQ, 22/07/2016

3.2 Equipamentos

A seguir está a relação dos equipamentos utilizados na obtenção das plaquetas.

Balança analítica MARTE/SHIMADZU ATY224;

Balança semi-analítica MARTE AD5002

Cronômetro

Injetora – A injetora de plásticos da Transcor não é um equipamento comercial. Ela foi montada com peças de diferentes marcas e procedências. Porém, para fins de comparação de mercado, ela se assemelha a um modelo Battenfeld e/ou PIC. Na Figura 4, estão fotos da injetora utilizada.

Figura 4. Injetora de plástico utilizada (a) e (b).

(a)



(b)



Fonte: Elaborada pelo autor

Espectrofotômetro Datacolor 110 – Na Figura 5 está a foto do espectrofotômetro utilizado.

Figura 5. Espectrofotômetro Datacolor 110.



Fonte: Elaborada pelo autor

Equipamento para a medida de resistência à luz (*Xenotest Xenon-Arc Instruments*) modelo Xenotest Alpha+ da ATLAS – Na Figura 6 está a foto do equipamento. Este possui

uma lâmpada de xenônio de 2200 W e filtros que simulam luz natural em diferentes situações (ATLAS: MATERIAL TESTING SOLUTIONS, 2019).

Figura 6. Equipamento para a medida de resistência à luz (Xenotest Xenon-Arc Instruments) modelo Xenotest Alpha+ da ATLAS



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 Experimental

3.3.1 Preparação das plaquetas

A resina PP foi pesada em balança semi-analítica, diretamente em um saco plástico de polietileno de baixa densidade de 20 x 30 cm, limpo. Os pigmentos inorgânicos foram pesados em uma balança analítica, com auxílio de um recipiente adequado para em seguida ser transferido para o saco plástico contendo o PP. Para cada pigmento inorgânico foram preparadas duas plaquetas, uma em tom pleno que contem só o PP e o pigmento colorido (~1,2% m/m) e outra em tom corte, contendo o PP, o pigmento colorido (~0,2% m/m) e o pigmento branco (~0,6% m/m). Para as cores em tom corte, o pigmento branco TiO₂ é pesado e transferido da mesma forma que o pigmento colorido. As relações de massas para os dois tipos de plaquetas 2,2 x 2,8 cm² estão na Tabela 10.

Tabela 10. Indicativa da quantidade de pigmento e resina para obtenção de 30 conjuntos de plaquetas.

Pleno		Corte	
PP	400g	PP	400g
Pigmento	4,8g	Pigmento	0,8g
-	-	TiO ₂	2,4g

Fonte: Modificada da Transcor

As misturas de resina e pigmento dentro dos sacos plásticos foram homogeneizadas sob agitação manual.

Para a injeção do material, a chave geral e a bomba hidráulica da injetora foram ligadas e a temperatura inicial foi ajustada a 170°C. Este ajuste deve ser feito cerca de 30 minutos antes do início dos testes.

A limpeza do cilindro (canhão) sempre foi feita no início do processo. Para isso, foi colocada uma quantidade média de aproximadamente 400 g de PP natural micronizado no funil de alimentação e a injeção foi feita até que o material purgado do cilindro saísse com aparência translúcida. Após o término dessa injeção, esta limpeza também foi feita com resina PP granulada, que é a mesma a ser usada na injeção das plaquetas.

Para início da injeção das plaquetas, a mistura homogênea do saco plástico foi despejada no funil de alimentação. Em seguida, com comandos inseridos manualmente na injetora, o molde foi fechado, o cilindro foi carregado com o material até que a rosca atinja seu limite total. A injetora foi ajustada para a posição semi automática/automática e recebeu o comando para iniciar o ciclo de injeção do material. Somente foi dado o comando para que o equipamento parasse quando o material no funil de alimentação foi consumido por completo.

As primeiras plaquetas injetadas foram descartadas, pois saíram deformadas, com falhas ou com um aspecto de má homogeneização.

Após o término de injeção de uma cor, foi feita a limpeza do cilindro da mesma maneira que no início do processo. Ao término das injeções, foi aplicado silicone no molde antes de fechá-lo, o canhão foi recuado e a injetora e a bomba hidráulica foram desligadas.

Neste processo o material é depositado no recipiente de alimentação da injetora, (funil), de onde é direcionado para dentro de um cilindro que contém um fuso (rosca) que o empurra, promovendo seu cisalhamento e homogeneização, contribuindo para sua plastificação da matriz. Esse cilindro possui resistências acopladas, que aquecem o material, ocasionando sua fusão. O material então percorre o cilindro até a outra extremidade, onde se encontra o bico de injeção que servirá de intermediário entre o cilindro e o molde. Nesse instante, o material, já totalmente fundido, é forçado a adentrar o molde, ocupando seus espaços vazios. Decorridos alguns segundos, o molde se abre e libera a peça já fria e pronta. O tempo de espera no molde dependerá basicamente da espessura de parede e da eficiência do resfriamento efetuado, bem como da velocidade da injetora. Esquemas simplificados estão na Figura 7 (ABIPLAST, 2018).

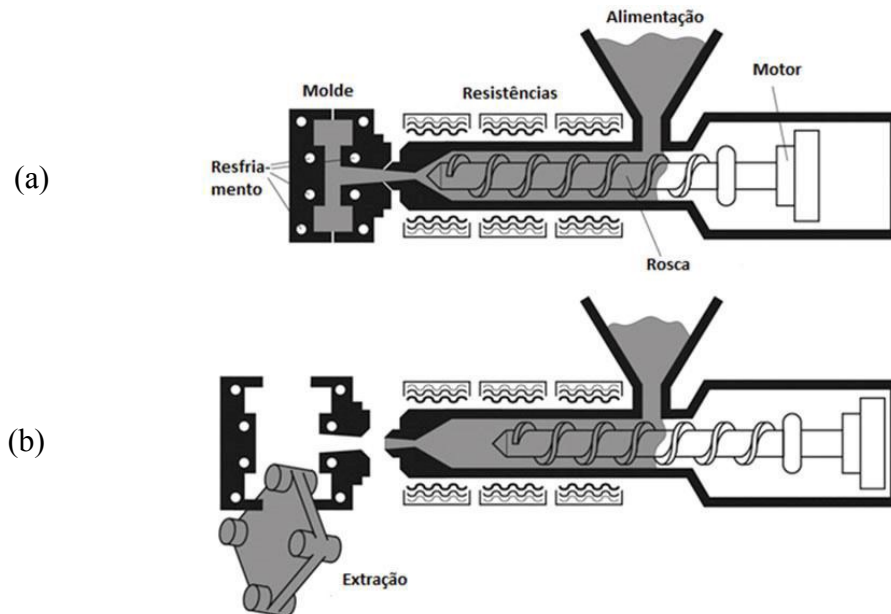
3.3.2 Caracterização

3.3.2.1 *Teste de resistência térmica*

Este teste é realizado em conjunto com a obtenção das plaquetas em tom pleno de acordo com a norma DIN EN 12877. No método de resistência térmica de pigmentos em

plásticos da Transcor descrito a seguir, esta norma sofre algumas modificações. De acordo com diferentes clientes, outras modificações podem ser sugeridas. Alguns casos em que as plaquetas não sofrem nenhuma modificação até 300°C, os testes em temperaturas maiores requerem outros polímeros, como por exemplo, o PEAD.

Figura 7. Esquema do processo de transformação por injeção, (a) injeção do molde e (b) extração da peça injetada.



Fonte: ABIPLAST (2019).

Após as plaquetas homogêneas começarem a ser injetadas, o tempo foi registrado, com auxílio de um cronômetro, depois do término de cada injeção. O teste foi feito em 6 diferentes temperaturas e foi iniciado à temperatura de 170°C do cilindro de injeção. Foram obtidos seis conjuntos de plaquetas, com diferentes tempos de retenção no cilindro: 0, 30, 60, 90 e 120 segundos. O teste é prosseguido elevando a temperatura de ensaio de 10 em 10°C até a temperatura de 220°C totalizando trinta conjuntos de plaquetas para cada pigmento inorgânico testado para tom pleno. No tom corte foi testado apenas na temperatura de 180°C.

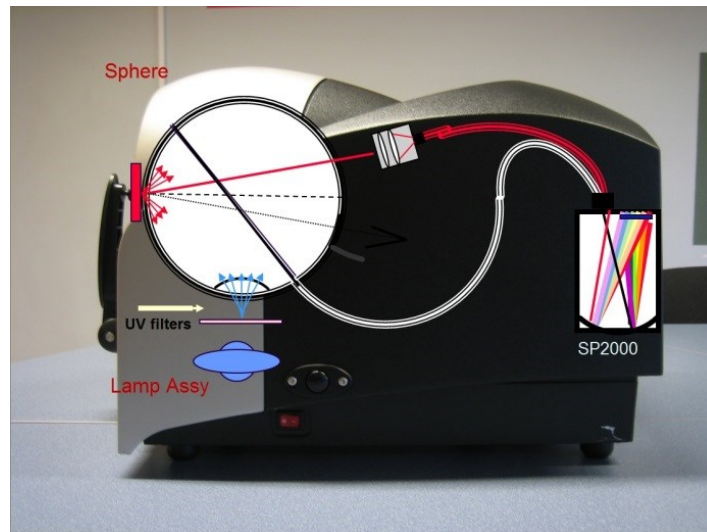
3.3.2.2 Leitura óptica

Foi utilizado o programa *Datacolor Tools*. Inicialmente o espectrofotômetro foi calibrado seguindo as recomendações que aparecem na tela. Primeiro, o padrão negro foi colocado na esfera de interação do instrumento e medido, e em seguida, o padrão branco. Por fim, foi medido uma placa de cerâmica diagnóstica de coloração verde. O software indica se a calibração foi realizada com sucesso ou se houve alguma falha. Em caso de falha, a calibração foi repetida. Um esquema do interior do equipamento esta na Figura 8

Para efetuar as leituras, a plaqueta escolhida como padrão (180°C e 0 segundos de retenção no cilindro) foi medida (botão “Pad:Inst”). O nome escolhido foi preenchido no

software, a plaqueta foi colocada na esfera de integração do instrumento e a leitura foi realizada. Todas as outras plaquetas foram medidas uma de cada vez (botão “Par:Inst”). Após cada leitura, o software apresenta os valores dos parâmetros L^* , a^* , b^* , C^* e h da amostra e do padrão, assim como a diferença (D) entre eles DL^* , Da^* , Db^* , DC^* , DH^* , DE^* , o valor de poder tintorial, o espectro de reflectância vs. comprimento de onda e o gráfico CIEL*a*b*.

Figura 8. Esquema do interior do espectrofotômetro Datacolor 110.



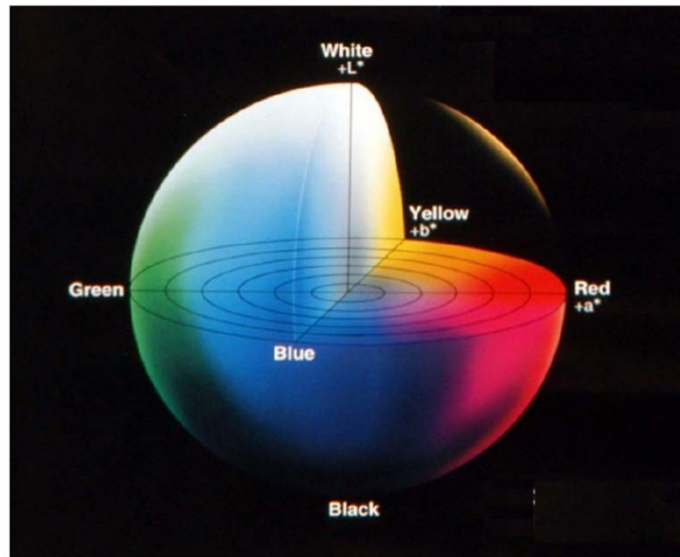
Fonte: Elaborada pela Transcor

As cores são sensações que nos permitem diferenciar os objetos no espaço, resultante da interação do observador com radiação eletromagnética de frequências específicas. Devido à necessidade de se padronizar as cores em escala mundial, a Comissão Internacional de Iluminação, CIE, com base no sistema desenvolvido por Deane Judd e Richard Hunter, criou o sistema L^* , a^* , b^* . Neste sistema, criado em 1976, o valor de L^* determina a posição do ponto sobre o eixo de claridade, e varia de 100 (branco) a 0 (preto). O valor a^* , corresponde a um ponto sobre o eixo colorimétrico ($-a^*$) verde/vermelho ($+a^*$) e o valor b^* , corresponde a um ponto sobre o eixo colorimétrico ($-b^*$) azul/amarelo ($+b^*$). O padrão foi feito mapeando as cores em um sistema cartesiano, do tipo XYZ. A Figura 9 mostra a escala adotada pela CIE na representação gráfica do modelo de espaço de cores $L^*a^*b^*$ (HEINE; VÖLZ, 1998; QUINDICE, 2013; MATERIALS TECHNOLOGY LIMITED, 2019).

Destaca-se a importância dos parâmetros C^* e H^* . C^* representa a saturação (intensidade) de uma cor, sendo a distância do centro do plano a^*b^* até o ponto da cor. Cores de baixa saturação (cinzas) possuem valor de C^* levemente maiores do que 0, enquanto cores de alta saturação (puras) possuem valores de C^* entre 70 e 90. H^* representa a tonalidade da cor mediante ao ângulo da mesma em um plano a^*b^* , correspondendo a com 0° no eixo $+a^*$,

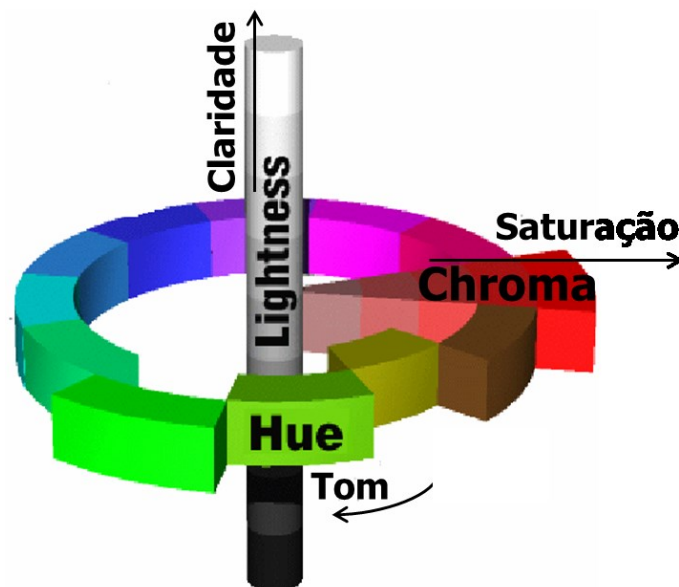
90° no eixo +b*, 180° no eixo -a* e 270° no eixo -b*. A Figura 10 ilustra um diagrama com os parâmetros de luminosidade (*lightness*), saturação (*chroma*) e tom (*hue*).

Figura 9. Representação gráfica do modelo de espaço de cores L*a*b*.



Fonte: MATERIALS TECHNOLOGY LIMITED (2019).

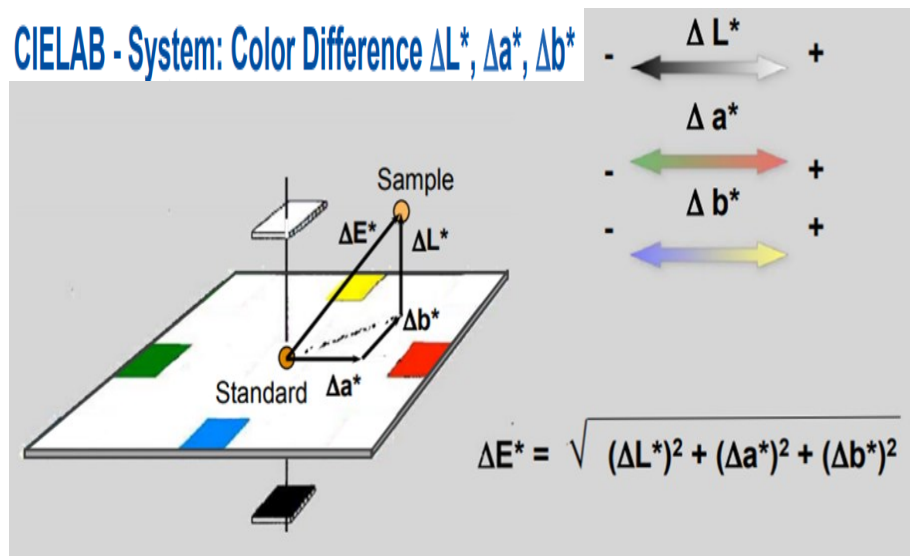
Figura 10. Diagrama de cores com os parâmetros de luminosidade, saturação e tom.



Fonte: Modificado da Transcor

Por fim, DE^* expressa o desvio total, uma distância geométrica, de duas cores no modelo de espaço de cores CIE L*a*b* (HEINE; VÖLZ, 1998; QUINDICE, 2013). Figura 11 representa duas cores no modelo CIE L*a*b* e a equação para o cálculo de DE^* destas cores.

Figura 11. Equação para o cálculo de diferença de duas cores, ΔE^* .



Fonte: Elaborado pela Transcor

Portanto, os 5 valores relevantes na avaliação da cor, segundo o sistema CIEL*a*b* de 1976, são expressos em números

ΔH^* : representa a diferença de tonalidade da cor (h);

ΔC^* : representa a diferença de saturação da cor;

ΔL^* : representa a diferença de luminosidade (clara ou escura) da cor;

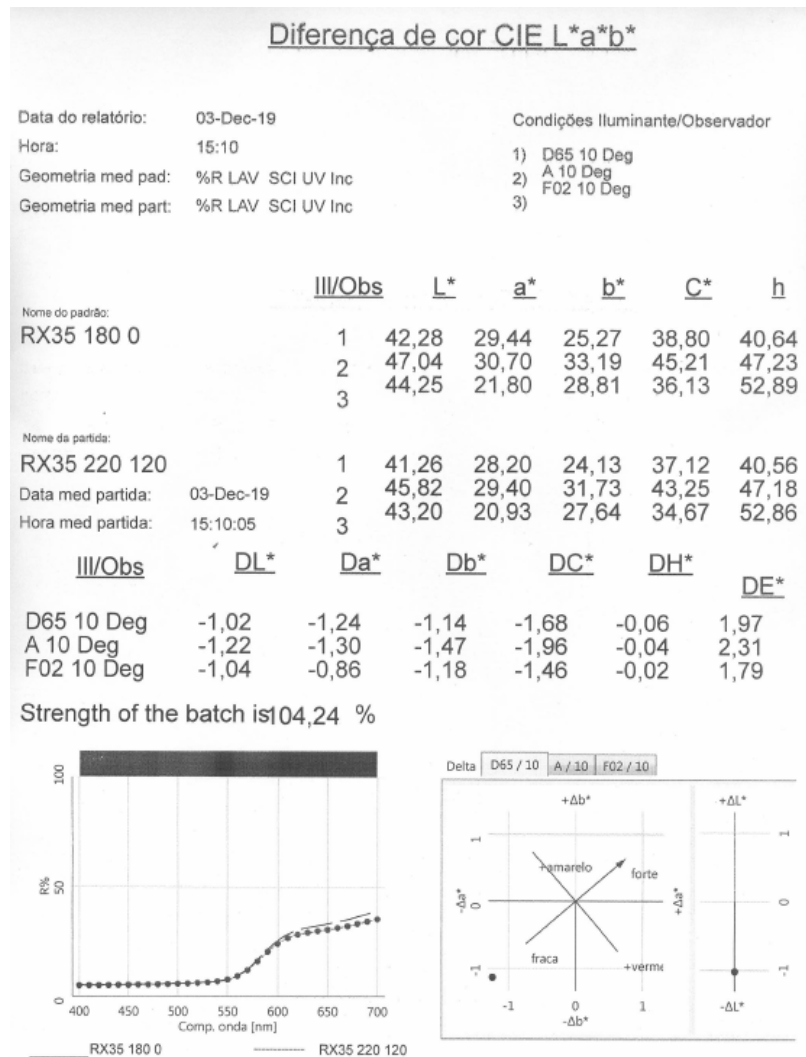
Δa^* : representa a diferença de tonalidade sobre um eixo variando entre vermelho (+) e verde (-);

Δb^* : representa a diferença de tonalidade sobre um eixo variando entre amarelo (+) e azul (-);

ΔE^* : representa a distância geométrica de duas cores.

A Figura 12 mostra um certificado obtido de uma medida de padrão x amostra de vermelho óxido Transcor RX35, no espectrofotômetro Datacolor 110. Nele podemos ver os valores do padrão, os valores da amostra e as variações entre ambas supracitadas. Somente os valores com iluminante D65 10 Deg (a 10 graus), que são as de nº 1, são válidos no método.

Figura 12. Certificado obtido de uma medida de padrão x amostra de vermelho óxido Transcor RX35, no espectrofotômetro Datacolor 110.



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3.2.3 Teste de resistência à luz

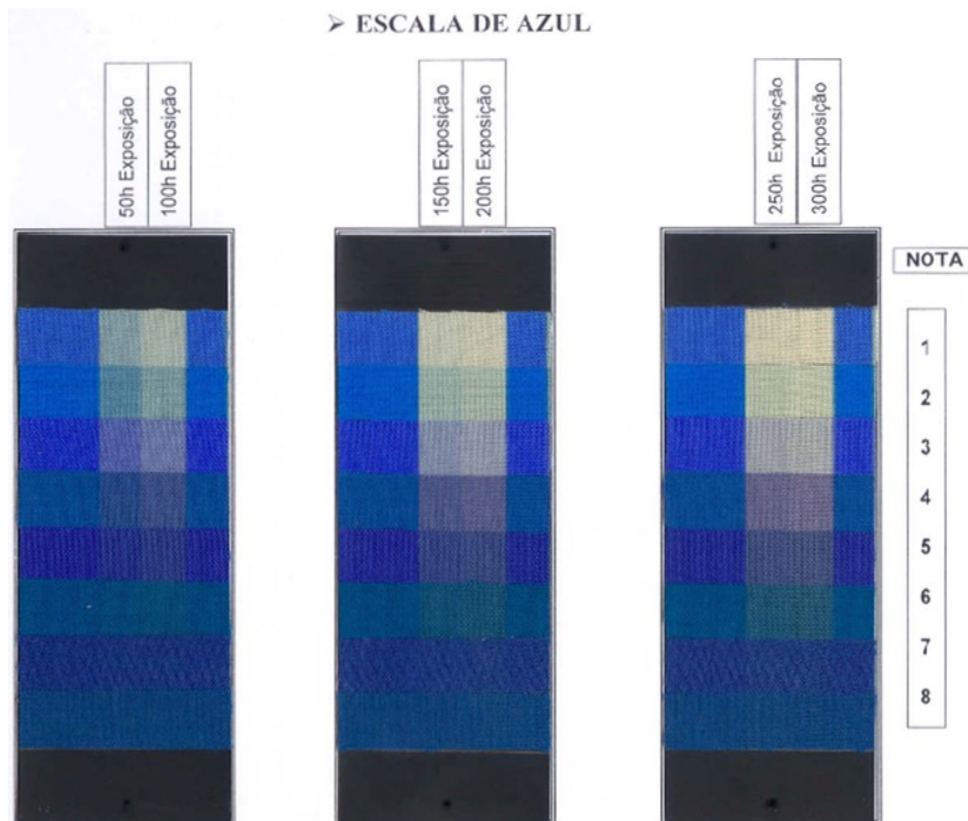
No teste de resistência a luz, as plaquetas obtidas são expostas à luz por 1500 horas no equipamento Xenotest Alpha+ de acordo com a norma ASTM G 155. Os resultados foram avaliados de acordo com a escala de lã azul (ISO R1 05 B 04), atribuída de 1 a 8 sendo: 1 referente à grande alteração e 8 à nenhuma alteração. A Tabela 11 relaciona as horas de exposição das plaquetas no equipamento com o tempo equivalente em luz natural. A Figura 13 ilustra a escala de lã azul.

Tabela 11. Comparativo entre tempo de exposição de amostra em Xenotest Alpha+ e em luz natural.

COMPARATIVO – TESTES		
ESCALA DE LÃ AZUL	XENOTEST / h	NATURAL / dias*
1	10	5
2	20	10
3	30	15 – 25
4	50	30 – 40
	100	60 – 75
5	150	75 – 90
	200	100 – 120
6	300	150 – 180
	500	240 – 270
7	800	360 - 390
	1000	390 – 420
8	1500	540 - 720

* Valores aproximados, conforme testes realizados.

Fonte: Elaborada pela Transcor

Figura 13. Escala de lã azul padronizada em diferentes tempos de exposição à luz.

Fonte: Elaborada pela Transcor

A escala de lã azul foi inicialmente desenvolvida para testes na indústria têxtil, contudo, hoje é amplamente utilizada pela indústria de tintas decorativas, para impressão e para plásticos. A radiação UV é responsável pelo desbotamento da tinta e, conseqüentemente,

pela mudança de cor no tecido de lã azul. Portanto, a escala de lã azul tem sido amplamente adotada como padrão durante testes de exposição aos raios UV ou testes de intemperismo.

Os cartões de desbotamento têxtil de lã azul consistem em oito tiras de lã montadas lado a lado em um pequeno cartão. Cada tira ou referência é colorida com um corante azul que desaparece após a exposição a uma quantidade conhecida de luz. Os corantes foram escolhidos para que cada referência demore cerca de duas a três vezes mais para começar a desaparecer como a próxima referência mais baixa na escala. Essas escalas são usadas para testes de resistência à luz de tinta segundo a norma internacional ISO 105-B e também são utilizadas pelos curadores de galeria para medir a quantidade acumulada de luz recebida pelos museus de pinturas, tecidos ou impressões fotográficas.

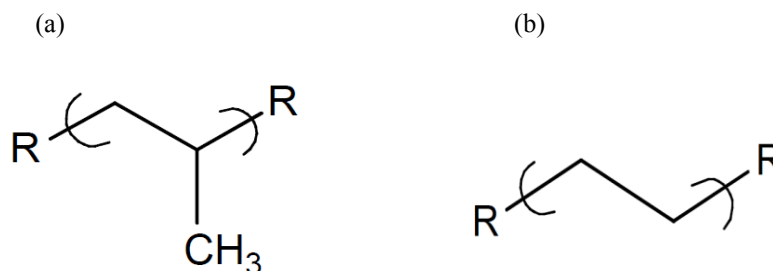
O procedimento normal é coletar duas amostras idênticas de corante ou pigmento. Um é colocado no escuro, como controle, e o outro é colocado à luz do sol por um período de 3 meses, que equivale a 150 horas no equipamento Xenotest. A quantidade de desbotamento é então medida em comparação com a cor original e é atribuída uma classificação entre 0 e 8. Zero denota uma resistência da cor extremamente pobre, enquanto uma classificação de oito é considerada como não alterada em relação ao original e, portanto, creditada como sendo resistente (MATERIALS TECHNOLOGY LIMITED, 2019).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comentários prévios

O polipropileno utilizado (CP 401HC) é um copolímero de propeno e eteno, ilustrado na Figura 14, com médio índice de fluidez, especialmente desenhado para atingir elevada rigidez conjugada com boa resistência ao impacto. É indicado para moldagem por injeção. Este produto apresenta excelente acabamento superficial e boa processabilidade.

Figura 14. Fórmula estrutural do (a) polipropileno e (b) polietileno.



Fonte: SEYMOUR; CARRAHER (2008).

Na preparação das plaquetas, se na mistura as partículas sólidas estão dispersas formando um sistema coloidal, esta mistura sólida pode ser entendida como um sol, na qual a fase sólida do pigmento está dispersa em outra fase sólida do polímero.

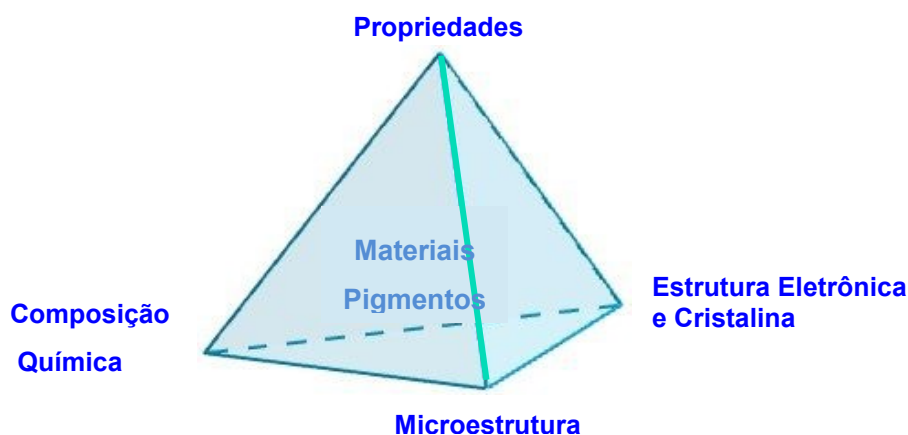
Quando a mistura é aquecida nas temperaturas indicadas há a formação de um compósito, neste caso uma mistura da fase do polímero contendo a fase do pigmento homogeneamente distribuída do ponto de vista visual, apresentando propriedades ópticas diferentes dos dois componentes isolados.

Como está ilustrado na Figura 15, para que um material tenha um bom desempenho da propriedade desejada há que se controlar:

1. A composição química
2. As estruturas eletrônicas e cristalinas
3. As características morfológicas (tamanho e forma de partícula, área de superfície, porosidade)

A escolha dos pigmentos já deve levar em conta todos esses fatores e que terão efeitos determinantes nas propriedades finais do sistema polímero/pigmento.

Figura 15. Fatores importantes no desempenho das propriedades dos materiais



Fonte: Elaborado pelo autor

4.2 Entendendo as cores dos pigmentos selecionados

4.2.1 Os fenômenos

Precisamente, cor é a sensação provocada pela ação da luz, que age como um estímulo, sobre o órgão da visão, que funciona como decifrador do fluxo luminoso. Os estímulos que proporcionam as sensações cromáticas estão divididos em cores luz e em cores pigmentos. Cor luz é a radiação luminosa visível que tem como síntese aditiva a luz branca. Cor pigmento é a substância material que, conforme sua natureza, absorve, emite, reflete (especularmente ou difusamente), refrata e difrata a luz (PEDROSA, 2003). Os fenômenos de reflexão, refração e difração estão envolvidos no espalhamento de luz que produz cores, como descreveu o artista plástico brasileiro Israel Pedrosa como “cor inexistente”, pois não está associada a pigmento ou a corante (TOMA, 2016).

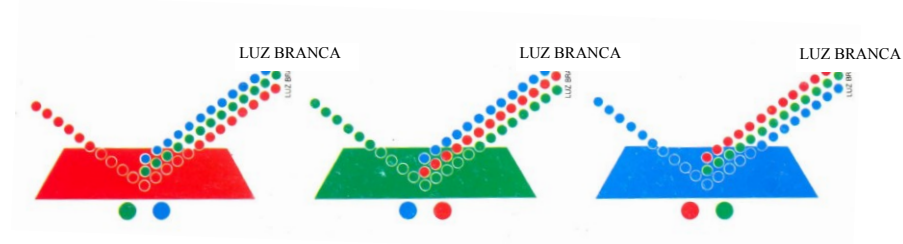
O fenômeno da difração pode ser observado quando se atinge a condição expressa pela lei de Bragg, $n\lambda = 2d\text{sen}\theta$, sendo d o espaço entre dois planos atômicos, θ o ângulo de incidência da luz e λ o comprimento de onda da luz. Em objetos com espaçamentos atômicos da ordem de nanômetros, como o comprimento de onda da luz visível (400 nm a 760 nm), a luz incidente só emergirá quando os valores múltiplos dos comprimentos de onda ($n\lambda$) se igualarem ao produto ($2d\text{sen}\theta$). Devido a este fenômeno de interferência construtiva, estruturas ordenadas nanométricas apresentam cores peculiares e iridescentes, independentes da presença de pigmentos e corantes (TOMA, 2016).

A dependência do índice de refração em função do comprimento de onda leva à separação da luz branca nas diferentes cores. A reflexão envolve um processo de interação da luz com a interface do material que é retornada ao espaço. Quando a superfície é plana ou

preferencialmente espelhada, a reflexão preserva a coerência do feixe e é denominada especular. Quando a superfície é irregular, a reflexão ocorre em todas as direções e torna-se difusa. A cor aparece se ocorrer um processo de absorção parcial e apenas a parte não absorvida for refletida.

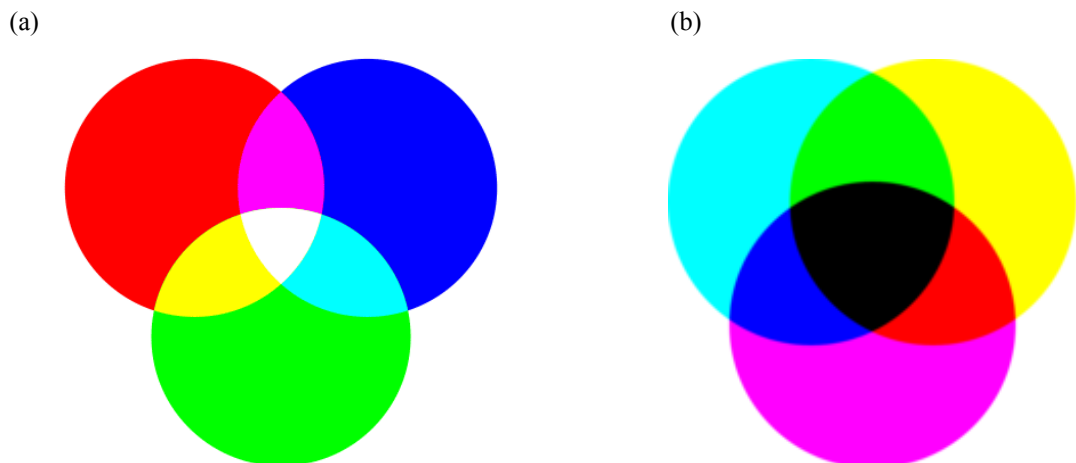
Considera-se o sistema como fonte (luz), objeto e detector (observador). Um corpo denominado azul é assim chamado, pois, este absorve quase todos os raios da luz branca incidente e reflete para nossos olhos a totalidade dos azuis. Caso o corpo absorva integralmente todas as faixas coloridas da luz, a síntese subtrativa será o preto (PEDROSA, 2003). A Figura 16 ilustra a absorção e reflexão da luz branca pela cor pigmento, enquanto a Figura 17 (a) e (b) ilustra respectivamente as cores primárias luz (aditivas) e de pigmentos (subtrativas) e suas combinações.

Figura 16. Absorção e reflexão dos raios luminosos pela cor-pigmento.



Fonte: PEDROSA (2003).

Figura 17. Cores primárias: (a) luz e (b) pigmento e suas combinações.



Fonte: PEDROSA (2003)

Nem sempre a cor de um objeto é devida à luz refletida e não absorvida. Há compostos e materiais que podem apresentar emissão de luz própria quando absorvem altas energias ou sob a luz visível com menor comprimento de onda. Este fenômeno é denominado luminescência. Nesses casos, a cor pode ser uma mistura da luz refletida com a luz emitida.

Corpos aquecidos a altas temperaturas podem apresentar cores dependentes das temperaturas devido à incandescência, provenientes das radiações do corpo negro.

A seguir estão apresentadas algumas relações entre as qualidades das cores e os fatores principais que as determinam, especialmente considerando o fenômeno de absorção nos pigmentos selecionados para este trabalho.

4.2.2 Efeito da composição química

A Tabela 12 contém os pigmentos inorgânicos selecionados e algumas de suas características: índices, cor, composição química, sistema cristalino e principal método de obtenção industrial.

Tabela 12. Pigmentos inorgânicos usados na preparação das plaquetas e suas respectivas composições químicas, sistemas cristalinos e processos de obtenção industrial.

Código Transcor	Colour Index	Classe Química	Cor	Composição Química	Sistema Cristalino	Processo industrial
Y208	PY 34	Amarelo Cromato	Médio	PbCrO ₄	Monoclínico	Precipitação direta
Y626	PY 34	Amarelo Cromato	Claro	2.5 PbCrO ₄ .1 PbSO ₄	Monoclínico	Precipitação direta
Y823	PY 34	Amarelo Cromato	Limão	3.2 PbCrO ₄ .1 PbSO ₄	Ortorrômbico	Precipitação direta
Y166	PY 34	Amarelo Cromato	Ouro	PbCrO ₄	Monoclínico	Precipitação direta
L28S	PR 104	Laranja Molibdato	Laranja	25 PbCrO ₄ .4 PbMoO ₄ .1 PbSO ₄	Tetragonal	Precipitação direta
L28	PR 104	Laranja Molibdato	Laranja	25 PbCrO ₄ .4 PbMoO ₄ .1 PbSO ₄	Tetragonal	Precipitação direta
YX54	PY 42	Amarelo Óxido	Ocre	Fe ₂ O ₃ .xH ₂ O ou FeO(OH)	Não cristalino (Limonita/Goethita)	Oxidação Penniman-Zoph ^(a)
RX35	PR 101	Vermelho Óxido	Alaranjado	Fe ₂ O ₃	Hexagonal	Precipitação direta Partícula pequena
RX56	PR 101	Vermelho Óxido	Médio	Fe ₂ O ₃	Hexagonal	Calcinação ^(b) Partícula média
RX85	PR 101	Vermelho Óxido	Vinho	Fe ₂ O ₃	Hexagonal	Calcinação ^(b) (> temp.) Partícula grande
U465	PB 29	Azul Ultramar	Claro Médio Escuro	N ₆ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₂ N ₇ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₃ N ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ S ₄	Cúbica	Calcinação ^(b)

(a) Principal método de obtenção de pigmentos óxidos de ferro amarelos a partir de sucata de ferro, soluções de sulfato ferroso e hidróxido de sódio pela oxidação com ar atmosférico.

(b) Tratamento térmico para eliminação de compostos voláteis, geralmente com decomposição térmica.

Fonte: Elaborado pelo autor

Na Tabela 12, a composição química indica os principais compostos responsáveis pelos grupos que apresentam cores. A pureza e o método de preparação estão diretamente relacionados à qualidade da cor. Antigamente, utilizava-se na maioria dos processos de obtenção a calcinação de minérios. Os processos industriais foram sendo substituídos pelas preparações a partir de soluções, ou seja, por precipitação direta ou indireta passando por um precursor sólido. No processo de precipitação é possível controlar melhor a pureza e as características morfológicas do material obtido.

O mercado de pigmentos óxidos de ferro atualmente possui uma tendência de produzir todos os vermelhos óxidos por precipitação direta ao invés do processo por calcinação. Comparados com os sintetizados por calcinação, estes pigmentos obtidos por precipitação tem menor absorção de óleo, são mais intensos, são mais limpos (alto valor de saturação) e mais fáceis para dispersar.

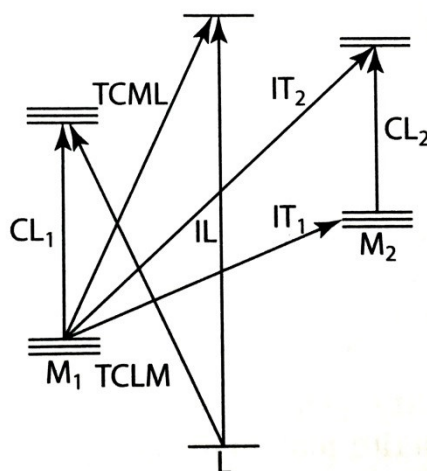
A cor pode ser modificada pela pureza do pigmento de maneira determinada, ou seja, extrínseca ou então ocorrer intrinsecamente. No primeiro caso, por misturas de compostos que envolvem diferentes cromóforos, por exemplo, o laranja molibdato com os componentes molibdato e cromato, ou então pela preparação de compostos dopados envolvendo matrizes já coloridas contendo outros íons de metais, dopantes com efeito nas propriedades ópticas. Ainda, pode ser preparado a partir de compostos de inclusão ou de inserção como no caso do azul ultramar, onde o hospedeiro é uma zeólita incolor e o hóspede é um radical com cor. No segundo caso, impurezas de vários tipos podem ocorrer intrinsecamente em compostos naturais ou sintéticos, comuns nos compostos não estequiométricos, especialmente os óxidos de metais de transição.

4.2.3 Efeito da estrutura eletrônica e estrutura cristalina

A distribuição eletrônica ou a estrutura eletrônica nos átomos ou nas ligações químicas da matéria determina os níveis de energia ou os estados eletrônicos diretamente relacionados com o fenômeno de absorção e emissão de luz, e seu registro é feito por um gráfico chamado espectro que apresenta intensidade de absorbância ou reflectância ou luminescência em função de comprimento de onda ou número de onda ou energia (TOMA, 2016).

Quando a luz interage com a matéria pode transferir sua energia para os elétrons, promovendo uma transição dos elétrons de um estado fundamental para um estado excitado. Nos espectros eletrônicos, os níveis mais importantes são os de maior energia preenchidos por elétrons, denominados *Highest Occupied Molecule Orbital* (HOMOs) e os níveis seguintes vazios, *Lowest Un-Occupied Molecular Orbital* (LUMOs). Na transição eletrônica os elétrons dos níveis HOMOs podem ser excitados para os níveis superiores vazios, LUMOs, desde que a energia dos fótons coincida com a diferença de energia entre os níveis LUMO-HOMO. As transições eletrônicas dependem da natureza dos compostos e a presença de íons de metais de transição enriquece e diversifica o fenômeno. As principais transições eletrônicas envolvendo elementos metálicos são: transição interna no ligante (IL); transição de campo ligante (CL); transição de transferência de carga ligante-metal (TCLM); transição de transferência de carga metal-ligante (TCML) e transição de intervalência (IT) (TOMA, 2016). Essas transições eletrônicas podem ser esquematizadas na Figura 18.

Figura 18. Tipos de transições eletrônicas envolvendo compostos com elementos metálicos.



Fonte: TOMA (2016)

As intensidades das bandas atribuídas a estas transições governadas por dipolo elétrico dependem de regras de seleção, sendo as regras mais importantes as de spin (conservação) e de simetria (paridade).

Essas transições eletrônicas podem ser ilustradas nos pigmentos selecionados, constituídos na sua maioria, por íons de metais de transição, salvo as transições intraligantes IL. Estas últimas são típicas de espécies orgânicas e envolvem transições HOMO-LUMO permitidas por spin e por simetria e, portanto de intensidade alta. Espécies aromáticas e insaturadas apresentam transições $\pi \rightarrow \pi^*$ na região ultravioleta, porém com o aumento da conjugação ou da deslocalização eletrônica, as bandas são deslocadas para a região do visível. Neste trabalho não foram selecionados pigmentos orgânicos.

Transições de campo ligante, CL, surgem pelo desdobramento de orbitais **d** no caso de metais de transição, cujas diferenças de energia dependem dos átomos ou grupo de átomos a eles ligados. Tem-se como exemplo os óxidos de ferro hidratados ou não com configuração d^5 , nos quais as transições eletrônicas são proibidas por paridade (d-d) e proibidas por spin e, portanto com bandas de intensidade baixa no visível.

Os óxidos de ferro também apresentam transições envolvendo orbitais moleculares com características do oxigênio para orbitais moleculares com características do metal, ou seja, transições de transferência de carga ligante-metal (TCLM), que são permitidas por paridade e por spin. Vários destes óxidos são hexacoordenados e, portanto com geometria octaédrica e apresentam bandas de intensidade significativa no visível. Já nos cromatos que envolvem o ânion com geometria tetraédrica, CrO_4^{2-} , o íon crômio tem a configuração d^0 e, portanto não envolve transições de campo ligante e sim transições de transferência de carga

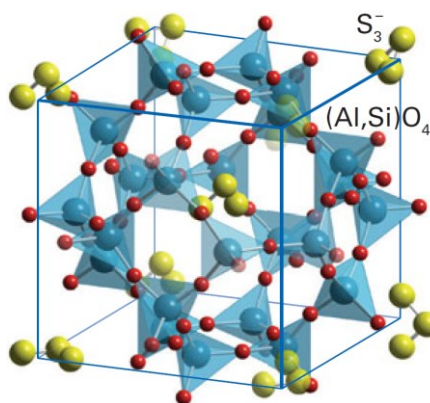
ligante-metal (TCLM). Esta classe de transição pode também ser entendida como transição entre orbitais moleculares de mais alta energia preenchidos HOMO (característica de orbitais **p** do oxigênio) e orbitais de mais baixa energia vazios LUMO (característica de orbitais **d** do crômio). As energias das transições TCLM também dependem do campo ligante porque envolvem energias de orbitais **d** desdobrados. Compare, por exemplo, as cores dos cromatos com as cores dos molibdatos atribuídas às mesmas transições, mas envolvendo orbitais do oxigênio e orbitais **3d** ou **4d** do crômio ou do molibdênio, respectivamente.

Quando na estrutura do sólido coexistem um mesmo metal com dois estados de oxidação acoplados como ocorre nos minerais de valência mista, tal como a magnetita ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$) ou no azul da prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) há o aparecimento de transições de intervalência. No azul da prússia os íons Fe^{II} e Fe^{III} em estrutura cúbica e hexacoordenados são unidos por pontes de cianeto, e a transição eletrônica ocorre entre os orbitais **d** desdobrados do Fe^{II} de baixo spin para os orbitais **d** desdobrados do Fe^{III} de alto spin (TOMA, 2016). Na magnetita, de estrutura cúbica (espinélio invertido), o Fe^{II} octaédrico está acoplado ao Fe^{III} que ocupam geometrias octaédrica e tetraédrica formadas por íons oxigênio (O^{2-}) e as transições IL superpostas explicam a tonalidade escura quase preta deste óxido de ferro, Fe_3O_4 , de valência mista ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$).

Um dos pigmentos selecionados para este trabalho apresenta cor que não depende de transições envolvendo os íons metálicos, o caso do azul ultramar. A estrutura do azul ultramar é da zeólita sodalita, um aluminossilicato onde íons polissulfetos (S_3^- ou S_2^-) ocupam cavidades zeolíticas formando uma estrutura cúbica de corpo centrado, que está representada na Figura 19. Este pigmento sintético é análogo à pedra semipreciosa *lapis lazuli* de fórmula idealizada $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6 \cdot (\text{S}_3)_2$ que contém o ânion radical polissulfeto S_3^- . Vários radicais coloridos isoeletrônicos instáveis são conhecidos, mas nestas cavidades da sodalita a oclusão deste radical, S_3^- , o estabiliza (SHRIVER, 2014; MOSER, 1973). Neste caso as transições eletrônicas envolvem orbitais moleculares do ânion radical polissulfeto que apresenta insaturações e, portanto transições HOMO-LUMO.

Descrições de alguns pigmentos inorgânicos e suas características ópticas foram reunidas em um levantamento bibliográfico feito por FERREIRA (2016).

Figura 19. Azul ultramar, um aluminossilicato contendo o íon radical S_3^- .



Fonte: SHRIVER *et al.* (2014).

Outro fator que pode interferir na cor de um pigmento é o sistema cristalino do mesmo. Toma-se, por exemplo, as diferentes tonalidades possíveis do pigmento amarelo cromato. Na Tabela 13 estão as diferentes concentrações aproximadas, em porcentagem, dos sais de chumbo presentes nestes pigmentos e seus respectivos sistemas cristalinos.

Tabela 13. Sistemas cristalinos e diferentes concentrações aproximadas, em porcentagem, dos sais de chumbo em diferentes pigmentos amarelo cromato e laranja molibdato.

	Amarelo Limão	Amarelo Claro	Amarelo Médio	Laranja molibdato
PbCrO₄ / %	65 ~ 71	61 ~ 75	90 ~ 94	69 ~ 80
PbSO₄ / %	23 ~ 30	20 ~ 38	0 ~ 6	9 ~ 15
PbMoO₄ / %	0	0	0	3 ~ 7
Outros / %	3 ~ 8	1 ~ 6	4 ~ 6	3 ~ 13
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Monoclínico	Monoclínico	Tetragonal

Fonte: ASSIS; ALMEIDA (2009).

Comparando o pigmento amarelo limão com o amarelo claro dos cromatos da Tabela 13 pode se observar que a composição é muito semelhante, no entanto a estrutura cristalina é diferente, o amarelo limão é o único amarelo cromato com um sistema cristalino ortorrômbico, enquanto os amarelos claro e médio possuem sistema cristalino monoclínico. Portanto, neste caso o sistema cristalino diferente é determinante para a mudança de cor (SCHIEK, 1973). As geometrias e simetrias locais, ou seja, as distâncias e ângulos das ligações na entidade que dá a cor ao pigmento não são as mesmas em diferentes sistemas cristalinos modificando a posição dos níveis de energia e também das diferenças de energia responsáveis pela absorção de luz alterando a cor do pigmento.

Comparando o amarelo claro com o amarelo médio, na mesma Tabela 13, o sistema cristalino é o mesmo, no entanto, são observadas diferenças nas concentrações aproximadas do pigmento amarelo, resultando nas intensidades de cor distintas. Já a coloração diferente do

laranja de molibdato se deve ao fato da presença do molibdato de chumbo, de cor diferente do cromato, além do diferente sistema cristalino, neste caso tetragonal. Embora o crômio e o molibdênio trivalentes sejam do mesmo grupo 6 da tabela periódica e ambos estejam como oxoanions de geometria aproximadamente tetraédrica, as diferenças de energia responsáveis pela absorção são diferentes, já que os níveis de energia dos orbitais *d* são diferentes no quarto e quinto períodos da tabela periódica e as transições de transferência de cargas nos dois casos apresentam energia diferentes.

4.2.4 Efeito das características morfológicas

A cor também sofre mudanças em função do tamanho e da forma de partículas. O tamanho de partícula é determinante na cor de um pigmento como mostra a Tabela 14 o efeito do tamanho de partícula no tom de cor dos pigmentos óxidos de ferro vermelhos.

Tabela 14. Efeito do tamanho de partícula no tom de cor e outras propriedades dos óxidos de ferro vermelhos.

Tamanho de partícula / μm	0,09	0,11	0,12	0,17	0,22	0,3	0,4	0,7
Varição de tom	Verm. Amarelado			Verm. Médio			Verm. azulado	
Força tintorial	Alta	-	-	-	-	-	Baixa	
Poder de cobertura	Baixo	-	-	Grande	-	-	Baixo	
Área específica de superfície	Grande	-	-	-	-	-	Pequeno	
Absorção de óleo	Grande	-	-	-	-	-	Pequena	

Fonte: CHEN *et al.* (2016)

O pigmento óxido de ferro vermelho possui diferentes tons, indo do mais amarelado até o mais azulado. Esta diferença está principalmente relacionada ao tamanho de partícula do pigmento. Tamanhos de partículas próximos a $0,09 \sim 0,012 \mu\text{m}$ possuem tons amarelados de vermelho, partículas com tamanho entre $0,17 \sim 0,22 \mu\text{m}$ possuem tons médios de vermelho e, por fim, partículas com tamanhos próximos a $0,7 \mu\text{m}$ são azuladas.

A forma também influencia a orientação e organização das partículas de pigmento que interagem de modo não isotrópico em relação à direção da luz incidente. Partículas com formato de placas podem absorver luz quando orientadas ao longo de um eixo cristalográfico, enquanto que partículas esféricas podem absorver ao redor de eixos orientados aleatoriamente. Como o espectro de absorção varia com a orientação cristalográfica, isso pode ter um efeito marcante na cor. A hematita acicular tem uma reflectância mais alta e, portanto, um poder de espalhamento mais alto em uma região do comprimento de onda do espectro de reflectância do que as partículas mais simétricas e, portanto, possui uma tonalidade mais amarelada com maior pureza (saturação). Quando a razão de aspecto axial da goethita, óxido de ferro amarelo, aumenta (longas agulhas finas), a amostra desenvolve um tom esverdeado.

Cristais de goethita e de akaganeita entre 0,3 ~ 1,0 μm são amarelos e tornam-se mais escuros conforme o tamanho de partícula diminui. Por exemplo, o comprimento de agulhas de goethita diminui de 0,8 a 0,05 μm a cor amarela escurece. Analogamente, a cor de partículas grandes de lepidocrocita laranja brilhante muda para laranja amarronzada escura de cristais menores. À medida que o tamanho de cristais de hematita aumenta de 0,1 para 1,0 μm a cor muda de vermelho amarelado para azul avermelhado. Para cristais maiores que 5 μm de hematita, a componente azul do espectro aumenta suficientemente para o cristal aparecer púrpura. Suspensões de hematita com partículas menores que 0,1 μm são laranja, com partículas entre 0,1 ~ 0,5 μm são vermelhas e acima de 1,5 μm são púrpura. Espectros de reflectância da hematita mostram aumento de intensidade no intervalo de 600 a 700 nm conforme o tamanho de partícula diminui de 0,48 para 0,11 μm . Pigmento hematita com partículas de 10 nm é transparente em tintas para fundo em pinturas (CORNELL, 2003; LOVE, 1973; FULLER, 1973).

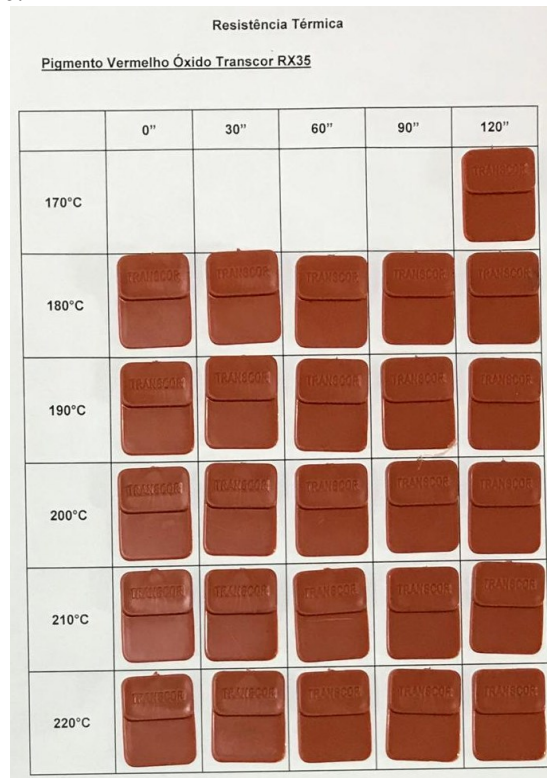
Outras características morfológicas, como área superficial e porosidade, além de interferirem na cor também afetam outras propriedades dos pigmentos, especialmente aquelas que dependem da dispersão dos mesmos.

4.3 Resistência à temperatura

Dentre os pigmentos inorgânicos, escolheu-se para demonstrar os efeitos de temperatura na mudança de cor os pigmentos vermelho óxido Transcor RX35 (Fe_2O_3) e amarelo óxido Transcor YX54 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeO}(\text{OH})$).

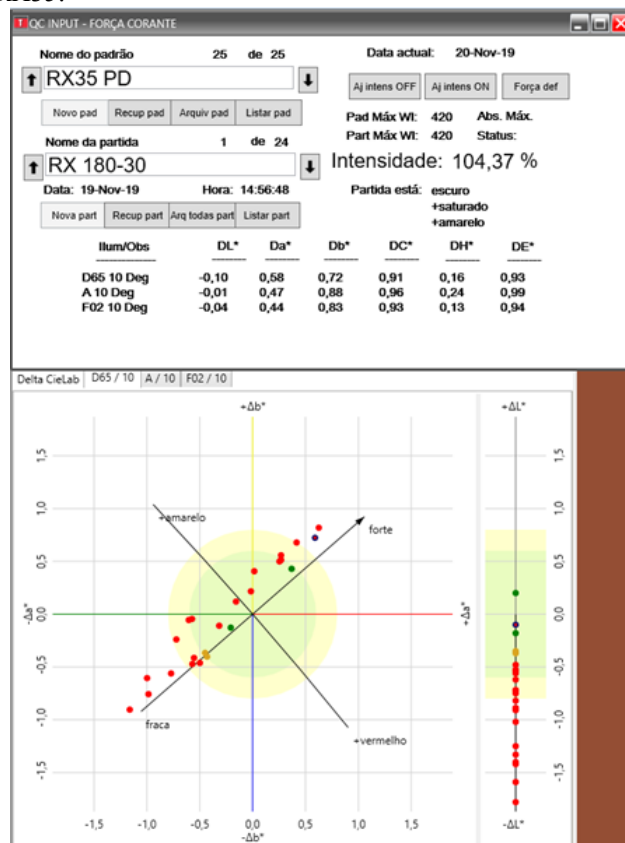
As temperaturas de aquecimento foram escolhidas entre 170°C e 220°C porque inclui a temperatura de processo do PP, que está na faixa de 160 ~ 260°C, até uma faixa de temperatura que se pode verificar a mudança na cor para a maioria dos pigmentos. As plaquetas injetadas foram organizadas em uma tabela com a temperatura e tempo de retenção no cilindro conforme ilustra a Figura 20. Os valores dos parâmetros CIEL*a*b* obtidos no software da Datacolor são vistos na Figura 21.

Figura 20. Plaquetas injetadas de vermelho óxido Transcor RX35 organizadas em uma tabela com a temperatura e tempo de retenção no cilindro.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 21. Valores dos parâmetros CIEL*a*b* obtidos no software da Datacolor do pigmento vermelho óxido Transcor RX35.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores relativos ao desvio total geométrico, DE*, da cor padrão e das amostras foram registrados na Tabela 15.

Tabela 15. Valores de DE* medidos no sistema CIEL*a*b* em diferentes temperaturas e tempos.

Temperatura / °C	Tempo / s				
	0	30	60	90	120
170	-				1,02
180	0,78	0,93	1,16	0,60	1,07
190	1,06	1,10	1,16	0,31	1,39
200	0,69	0,92	0,70	0,89	1,30
210	1,41	0,87	0,90	1,20	1,40
220	1,43	1,77	1,66	1,89	1,54

Fonte: Elaborado pelo autor

Salvo os valores de DE* para a temperatura de 200°C, todos os outros valores aumentam com a temperatura e o tempo de retenção. Baixos teores de íons Fe³⁺ podem estar reduzindo a Fe²⁺ devido aos elétrons provenientes dos íons oxí que se oxidam. O aquecimento é feito em ausência de oxigênio, embora não haja nenhuma atmosfera dinâmica de gás inerte. O pigmento está no meio do plástico fundido com ausência de gás externo. Por isso na Tabela 16 todos os pigmentos da classe vermelho óxidos são resistentes até temperatura 300°C.

Devido às diversas dificuldades, tais como, diferenças de cor entre lotes de um mesmo pigmento e variações durante o processo de transformação de polímeros, a cor da unidade de um produto plástico pode variar entre as unidades. Na Transcor, uma mudança aceitável de cor em um material plástico é aquela que no parâmetro de DE* do sistema CIEL*a*b*, obtido de acordo com a norma DIN 6174, possui um valor menor do que 3, sendo reprovados os materiais plásticos obtidos cujo as variações de DE* são maiores ou igual a 3.

De acordo com a Tabela 16 o pigmento azul ultramar possui resistência à temperatura de até 350°C, sendo o mais resistente dentre de todos os pigmentos inorgânicos citados neste trabalho, devido à estrutura zeolítica estável do composto.

Mesmo sendo um composto de ferro, o amarelo óxido tem um baixo valor de resistência à temperatura. Isto é atribuído à decomposição do pigmento quando aquecido acima de 170°C, devido também à liberação da água, formando o pigmento vermelho. Este pigmento amarelo de ferro podem sofrer reações de hidroxilação e de oxolação, com a formação de intermediários, oxihidróxidos de ferro com pontes de hidróxido e oxo, respectivamente, entre os átomos de ferro, até a saída de água e formação de óxido de ferro. Este limite de temperatura pode ser aumentado para temperaturas próximas a 260°C por estabilização com compostos de alumínio. A Figura 22 ilustra uma tabela com a temperatura e

tempo de retenção no cilindro e os valores dos parâmetros CIEL*a*b* obtidos no software da Datacolor.

Figura 22. Plaquetas injetadas de amarelo óxido Transcor YX54 organizadas em uma tabela com a temperatura e tempo de retenção no cilindro e os valores dos parâmetros CIEL*a*b* obtidos no software da Datacolor para (a) temperatura de 170°C e (b) temperatura de 180°C.



	Ilum/Obs	DL*	Da*	Db*	DC*	DH*	DE*
(a)	D65 10 Deg	-0,91	0,85	-2,25	-1,41	-1,96	2,58
	A 10 Deg	-0,90	1,07	-2,17	-1,25	-2,07	2,58
	F02 10 Deg	-1,18	0,88	-2,77	-2,21	-1,89	3,14
(b)	D65 10 Deg	-8,12	3,22	-5,98	-2,85	-6,16	10,58
	A 10 Deg	-7,99	2,38	-5,29	-3,01	-4,95	9,87
	F02 10 Deg	-8,34	2,47	-6,66	-4,97	-5,08	10,96

Fonte: Elaborada pelo autor

Cromatos e molibdatos perdem facilmente a cor com o aumento de temperatura, pois não possuem sistemas cristalinos muito estáveis e sofrem reações de oxidação-redução. Molibdatos são um pouco mais resistentes em relação aos cromatos. De acordo com os potenciais padrões destes elementos, podemos ter uma ideia do que acontece no sólido. A redução do metal(VI) para metal(V) é mais fácil no crômio do que no molibdênio. A composição química destes pigmentos está na Tabela 12, na página 40.

4.4 Resistência a luz

Trata-se de uma medida de estabilidade química de pigmentos e corantes quando expostos a luz. Observa-se que os pigmentos inorgânicos azul ultramar e os vermelhos óxidos são resistentes ao teste sob luz, obtendo nota 8 na escala de lâ azul, enquanto que os pigmentos amarelos cromatos e laranjas molibdatos são mais alterados sob luz, obtendo notas 3 ou 5/6 e 5/6 ou 7, respectivamente.

Os pigmentos amarelos cromatos sofrem reações na presença de luz que modificam sua estrutura química. Esta variação pode ser verificada pela mudança de cor que ocorre no pigmento. Quando expostos a luz, amarelos cromatos tendem a escurecer ou a ficarem esverdeados devido às reações de oxidação-redução que ocorrem no pigmento. O íon crômio sofre redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} .

A maior resistência à luz do laranja molibdato em comparação com os amarelos cromatos pode ser explicada se considerarmos que a luz pode provocar redução parcial do Cr^{6+} mais facilmente do que do Mo^{6+} . Destacam-se os resultados de melhor desempenho do pigmento L28S comparado ao pigmento L28. O pigmento L28S possui um tratamento da superfície com metassilicato de sódio após a etapa de precipitação do processo de obtenção do pigmento, encapsulando os aglomerados de partículas, fazendo com que o pigmento tenha uma melhor resistência à luz, à álcalis, a ácidos e à temperatura.

Observa-se também que, nos pigmentos que sofrem mudanças, aqueles no tom corte sempre são mais resistentes à luz atribuído à um menor teor de pigmento na plaqueta ou então devido à proteção exercida pelo TiO_2 utilizado. Se considerarmos que o efeito da luz seja predominante a redução de uma mínima quantidade de Cr^{6+} ou de Mo^{6+} no caso do corte a redução preferencial de Ti^{4+} pode funcionar como uma proteção do amarelo cromato e do laranja molibdato.

O problema da comparação com a escala de lã azul é que este é um teste subjetivo, isto é, depende de um operador experiente comparando alterações nas amostras de teste versus amostras de referência. Por isso, pode levar a alguma variação. Em segundo lugar, mudanças significativas em relação ao desempenho da maioria dos produtos moldados ou fabricados não são necessariamente significativas na escala de lã azul. Embora seja uma referência útil para tintas de impressão e para a indústria têxtil, os produtos que requerem exposição ao ar livre exigirão uma classificação maior que o máximo de 8 que esta escala apresenta.

4.5 Apresentação do catálogo

Como resultado, a Tabela 16 apresenta informações, bem como alguns valores, de alguns pigmentos inorgânicos presentes no catálogo de pigmentos para plásticos da Transcor.

Na tabela 16, a coluna de resistência à temperatura é observada somente um valor de temperatura. Trata-se da temperatura a qual depois de um tempo de retenção no cilindro da injetora de 5 minutos, foi verificado um valor de DE^* maior ou igual a 3. Em uma variação maior do que 3, a cor sofre grandes alterações em comparação com o teste padrão.

Quanto aos valores de resistência à luz, destaca-se a diferença entre os pigmentos L28 e L28S, observando a importância do tratamento de superfície na proteção e no aprimoramento das propriedades dos pigmentos inorgânicos.

Tabela 16. Informações dos pigmentos inorgânicos apresentados no catálogo de plástico da Transcor.

Código	Color Index	Classe Química	Densidade / g.cm ⁻³ (a)	Resistência à Temperatura / °C	Resistência a Luz		Migração
					Pleno	Corte	
Y208	PY 34	Amarelo Cromato	5,8	180	5/6	6	5
Y626	PY 34	Amarelo Cromato	5,7	180	5/6	6	5
Y823	PY 34	Amarelo Cromato	5,7	180	3	4	5
Y166	PY 34	Amarelo Cromato	5,8	180	5/6	6	5
L28S	PR 104	Laranja Molibdato	5,7	200	7	7	5
L28	PR 104	Laranja Molibdato	5,8	200	5/6	6	5
YX54	PY 42	Amarelo Óxido	4,1	170	8	8	5
RX56	PR 101	Vermelho Óxido	4,9	300	8	8	5
RX35	PR 101	Vermelho Óxido	4,9	300	8	8	5
RX85	PR 101	Vermelho Óxido	5,0	300	8	8	5
U465	PB 29	Azul Ultramar	2,3	350	8	8	5

(a) A densidade do pigmento é medida de acordo com a norma ASTM D-153-84, presente no apêndice D.

Fonte: Modificado pela Transcor

É relevante destacar que o catálogo da Transcor também apresenta valores de migração do pigmento em plásticos. O efeito da migração é observado quando os pigmentos se movem em direção à superfície dos plásticos ou migram de um plástico para outro quando ambos estão em contato. Os pigmentos são avaliados de forma diferente em relação aos testes de resistência térmica e à luz. São testados em PVC plastificado por contato direto de um filme de pigmento contra um filme de pigmento branco, mantido sob pressão por 2h a 140°C. O método desenvolvido pela Transcor está descrito no Apêndice A Os resultados são avaliados de acordo com a norma DIN EN 20105-A03, sendo na escala: 1 alta migração e 5 nenhuma migração. Observa-se que todos os pigmentos inorgânicos citados neste trabalho possuem nota 5, portanto, não apresentam migração.

4.6 Sugestões para outras caracterizações

Outras caracterizações das plaquetas e/ou dos materiais das plaquetas poderiam enriquecer a interpretação dos efeitos térmicos, de luz, de migração e mecanismos de degradação destes compósitos.

Para entendermos a formação de outros estados de oxidação poderia ser realizadas medidas de voltametria cíclica dos materiais das plaquetas, moendo-se a plaqueta, misturando-a com grafite em pó e submetendo a mistura a variações de potenciais. Também medidas e espectros vibracionais de absorção no infravermelho ou de espalhamento Raman poderiam fornecer indicações a respeito de ligações M-O dos diferentes estados de oxidação. A obtenção de espectros eletrônicos de absorção com alta resolução e/ou a baixa temperatura poderiam detectar transições específicas dos diferentes estados de oxidação.

5. CONCLUSÃO

O que limita a incorporação do pigmento inorgânico no plástico é a temperatura de transformação, que está por volta de 200°C para a maioria dos plásticos comercializados. Então o uso de pigmentos inorgânicos deve privilegiar plásticos de mais alta temperatura de processamento.

Nos testes de resistência térmica:

- Os pigmentos de óxido de ferro vermelhos e o pigmento azul ultramar possuem resistência térmica acima de 290°C, devido às estruturas e ligações químicas estáveis dos compostos;
- O pigmento óxido de ferro amarelo sofre decomposição quando aquecido acima de 170°C, devido à liberação da água, formando o pigmento vermelho e tem a possibilidade de sofrer reações de hidroxolação e de oxolação;
- Os pigmentos amarelos cromatos e laranjas molibdatos perdem facilmente a cor com o aumento de temperatura, pois não possuem sistemas cristalinos muito estáveis.

A análise de resistência à luz demonstra:

- Os pigmentos inorgânicos azul ultramar e os vermelhos óxidos são resistentes ao teste sob luz, também relacionado à estabilidade das estruturas;
- Os pigmentos amarelos cromatos sofrem reações de oxidação-redução que modificam a estrutura do composto, evidenciado pelo escurecimento da cor;
- É observada a importância do tratamento de superfície na proteção e no aprimoramento das propriedades dos pigmentos inorgânicos;
- As cores em tom corte sofrem menos mudanças de cor devido à proteção exercida pelo TiO₂ utilizado.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 Impactos na saúde e no meio ambiente

Um dos principais prejuízos dos plásticos para a sociedade atual é sua lenta decomposição, chegando até centenas de anos para ocorrer, sendo extremamente prejudicial ao meio ambiente. A fim de atender o ritmo do cotidiano, embalagens descartáveis, sacolas plásticas, canudos e outros produtos de origem polimérica são muito utilizados todos os dias pela população. Porém, ao mesmo tempo em que essas embalagens tornam a vida mais prática para as pessoas, elas causam um impacto ambiental prejudicial, visto que o descarte inadequado desses materiais podem causar desastres urbanos, poluição visual e morte de espécies de animais.

Em sua maioria, os pigmentos inorgânicos contêm metais pesados, exceto os pigmentos de dióxido de titânio, negro de fumo e ultramar. Metais pesados são definidos como metais com a densidade entre de 4 ~ 5 g/cm³. Atualmente, muito se discute sobre a contaminação de solos e rios por metais pesados, o que faz com que o uso de pigmentos inorgânicos seja reduzido ou limitado.

Metais pesados podem ser encontrados em pedras, solos, até mesmo em alimentos, uma vez que as plantas absorvem estes metais do solo. Muitos metais pesados, como ferro, zinco, manganês, molibdênio, cromo e cobalto são oligoelementos necessários para a manutenção da vida. Porém, quando encontrados em altas concentrações, metais pesados podem ser prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Os pigmentos inorgânicos a base de cromo (VI) que contem chumbo e cádmio são extremamente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Isto se dá porque estes pigmentos são insolúveis e não são biodegradáveis no estômago ou no meio ambiente, porém, os efeitos toxicológicos dos pigmentos de cromo e cádmio são baseados em sua solubilidade no ácido gástrico presente no estômago.

6.2 Perspectivas

Um estudo semelhante a este com a utilização de pigmentos orgânicos.

A utilização da escala de lã azul para análise de mudança de cor quando exposta a luz é um método antigo, feito para tecidos e com medida por comparação visual, levando a erros que poderiam ser evitados. Uma proposição é estabelecer uma escala de resistência à luz com medidas a partir do sistema CIEL*a*b*, considerando as variações de DE* comparativas entre plaquetas sem incidência de luz e com incidência de luz.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Aplicações das Principais Resinas Plásticas**. São Paulo. Disponível em: < <http://www.mouldsandplastics.com/zArchives/Photos/PG-86/Aplica%C3%A7%C3%B5es%20das%20principais%20resinas%20pl%C3%A1sticas.pdf>>. Acesso em: 27 set. 2018.

ABIPLAST – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Conceitos Básicos Sobre Materiais Plásticos**. São Paulo. Disponível em: < http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/materiais_plasticos_para_site_vf_2.pdf>. Acesso em: 27 set. 2018.

ABIPLAST – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO. **Processos De Transformação Para Materiais Plásticos**. São Paulo. Disponível em: < http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/apresentacao_sobre_transformacao_vf.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2019.

ASSIS, W. A. DE.; ALMEIDA, G. DE. Cromatos de chumbo. *In*: FAZENDA, J. M. R. (Ed.). *Tintas Ciência e Tecnologia*. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009. Parte 2. Pigmentos Inorgânicos. Cap. 8. p. 357-360.

ATLAS: MATERIAL TESTING SOLUTIONS Xenotest Alpha+: Light Exposure and Weathering Testing Instrument Disponível em: < https://www.atlas-mts.com/-/media/ametekatlas/files/productsservices/standardinstruments/xenonweathering/145_mmcg_xenotestalpha2011e_final.pdf?la=en>. Acesso em: 10 nov. 2019.

BILLMEYER JR, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3rd edition, John Wiley and Sons, New York, 1984;

BUXBAUM, G.; MANSMANN, M.; RÄDE, D.; SCHWARZ, S.; WIENAND, H.; ADEL, J.; BRANDT, K.; ADRIAN, G.; CORK, W. B.; WINKLER H.; MAYER, W. Colored Pigments. *In*: BUXBAUM, G. (ed.). **Industrial Inorganic Pigments**. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1998. chap. 3, p. 83-141.

CHEN, X.; QIAO, H.; XU, Y.; YUN, D.; YUAN, J. Introduction of Plastics and Color. *In*: _____. **Coloring of Plastics: fundamental-application-masterbatch**. Beijing: Chemical Industry Press, 2016. chap. 1, p. 1-21.

CHEN, X.; QIAO, H.; XU, Y.; YUN, D.; YUAN, J. Main Types and Properties of Inorganic Pigments and Specialty Effect Pigments. *In*: _____. **Coloring of Plastics: fundamental-application-masterbatch**. Beijing: Chemical Industry Press, 2016. chap. 3, p. 61-131.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. Electronic, electrical and magnetic properties and colour. *In*: _____. **The Iron Oxides**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, chap. 6, p. 111-138.

FERREIRA, F. DE A. **Propriedades estruturais e eletrônicas responsáveis pela cor de pigmentos inorgânicos**. 2016. Monografia (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2016.

FULLER, C. W. Colored Iron Oxide Pigments, Synthetic. *In*: PATTON, T. C. (ed.). **Pigment Handbook**. New York: John Wiley & Sons, 1973. v. 1. chap. I-C-a-2, p. 333-349.

HEINE, H.; VÖLZ, H. G. Introduction. *In*: BUXBAUM, G. (ed.). **Industrial Inorganic Pigments**. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1998. chap. 1, p. 1-41.

KANTOVISCKI, A. R. **Materiais Poliméricos: Módulo 1 – Conceitos e definições**. 2011. Disponível em: <<http://www.damec.ct.utfpr.edu.br/automotiva/downloadsAutomot/d5>>. Acesso em: 27 set. 2018.

LOVE, C. H. Colored Iron Oxide Pigments, Natural. *In*: PATTON, T. C. (ed.). **Pigment Handbook**. New York: John Wiley & Sons, 1973. v. 1. chap. I-C-a-1, p. 323-332.

MATERIALS TECHNOLOGY LIMITED – **The Blue Wool Scale**. Disponível em: <<http://www.drb-mattech.co.uk/uv%20blue%20wool.html>>. Acesso em: 10 nov. 2019. matPolimMod1.pdf>. Acesso em: 27 set. 2018.

MOSER, F. H. Ultramarine Pigments. *In*: PATTON, T. C. (ed.). **Pigment Handbook**. New York: John Wiley & Sons, 1973. v. 1. chap. I-C-e-1, p. 409-415.

PEDROSA, I. Introdução. *In*: _____. **Da cor à cor inexistente**. 9. ed. Rio de Janeiro: Léo Christiano Editorial Ltda, 2003, cap. 1, p. 17-34.

QUINDICE, M. **O segredo das cores**. São Paulo: All Print Editora, 2013. 203 p.

SCHIEK, R. C. Lead Chromate Pigments. *In*: PATTON, T. C. (ed.). **Pigment Handbook**. New York: John Wiley & Sons, 1973. v. 1. chap. I-C-b-1-i, p. 357-370.

SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, C. E. Introduction to Polymers. *In*: _____. **Polymer Chemistry**. 7. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. chap. 1, p. 1-18.

SHRIVER, D.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F. Solid-state and materials chemistry. *In*: _____. **Inorganic Chemistry**. 6 ed. New York : W. H. Freeman and Company, 2014, chap. 24, p. 655-727.

STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry**, Oxford Univ Press, Oxford, 1990

TOMA, H. E. Luz, cor e espectro. *In*: _____. **Nanotecnologia molecular – materiais e dispositivos**. São Paulo: Blucher, 2016, cap. 2, p. 21-45. (Coleção de Química conceitual; v. 6)

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. Introduction. *In*: _____. **Introduction to Polymers**. 2nd ed. Hong Kong: Springer-Science+Business Media, B.V. 1991, chap. 1, p. 1-14.

9. APÊNDICE

Apêndice A

	Método de Análise de Pigmento em Plastisol	Código: MCT 10 Revisão: 04 Página 1 de 3 Anexo:
---	---	--

1 - OBJETIVO

Este método tem por finalidade verificar tingimento e tonalidade do pigmento.

1.1 - APLICAÇÃO

PVC - Plastisol

2 – ESTRUTURA

2.1 – MATERIAAIS / EQUIPAMENTOS

- Hoover Muller
- Espátula
- Balança analítica e semi analítica
- Extensor de 500 µm
- Becker de 50 ml
- Bagueta com ponta de borracha.
- Estufa
- Placa de vidro de 20 cm x 25 cm
- Seringa de vidro de 5 ml

2.2 - PRODUTOS

- Pigmentos orgânicos e inorgânicos
- Plastisol Super Cristal Cód. P5399 (Gênesis).
- DOP Cód. P4592 (Gênesis)

3 – PROCEDIMENTOS GERAIS

3.1 – DESCRIÇÃO

Preparação da Resina Plastisol

- 90% Plastisol Super Cristal
- 10% DOP

Moagem da pasta com pigmentos.

Em um recipiente, pesa-se o pigmento em balança analítica e transfere-se para o vidro do Hoover, com o auxílio da seringa acrescentar o DOP (quantidades de acordo com a tabela 1) e homogeneizar com a espátula. Moer durante 200 a 300 voltas com 5 lb. de peso (de acordo com a tabela 1), sendo que a cada 50 voltas, abre-se o Hoover e com auxílio da espátula coloca-se a pasta no centro do vidro.

Moagem			
Pigmentos	DOP	Pigmento	Nº de voltas no Hoover
Orgânicos	1 ml	0,5g	200
Inorgânicos	1 ml	1,0g	300

Tabela1: Indica as quantidades utilizadas para moagem dos pigmentos

	Método de Análise de Pigmento em Plastisol	Código: MCT 10
		Revisão: 04
		Página 2 de 3
		Anexo:

EXCEÇÃO

Para a moagem do Amarelo Transcor CGG, utilizar a seguinte pesagem:

- 0,5 g de pigmento
- 20 ml de DOP
- *200 voltas no Hoover

Preparação:

PLENO: Pesar em um becker de 50 ml, a pasta, em balança analítica e o plastisol em balança semi-analítica (de acordo com a tabela 2). Homogeneizar com o auxílio da bagueta com ponta de borracha. Aplicar o concentrado em placa de vidro com extensor 500 µm (padrão x amostra). Deixar secar/Polimerizar na estufa (150° C(+/- 10°C)) durante 20 minutos.

Pesagem - tom pleno		
	Plastisol	Pasta Moída
Orgânicos	20g	0,5g
Inorgânicos	20g	0,5g

Tabela 2: Indica as quantidades utilizadas para Tom Pleno

CORTE: Pesar em um becker de 50 ml, a pasta plena, e a pasta branca ambas em balança analítica e o plastisol em balança semi-analítica (de acordo com a tabela 3). Homogeneizar com o auxílio da bagueta com ponta de borracha. Aplicar o concentrado em placa de vidro com extensor 500µm (padrão x amostra). Deixar polimerizar na estufa (150° C (+/- 10°C)) durante 20 minutos

Pesagem - tom Cortado			
	Plastisol	Pasta Moída	Pasta de Branco
Orgânicos	20g	0,1g	0,4g
Inorgânicos	20g	0,1g	0,4g

Tabela 3: Indica as quantidades utilizadas para Tom Cortado

3.2 – RESULTADOS

Após a secagem, analisar visualmente a cor da amostra em relação ao padrão. Será considerada aprovada a amostra que estiver semelhante ao padrão.

4 – DOCUMENTOS RELACIONADOS

Método desenvolvido pela Transcor com base nos dados dos principais clientes.

5 – ANEXOS

N/A

6 – INFORMAÇÃO DOCUMENTADA

As informações documentadas que são originadas deste procedimento relacionados abaixo devem ser controladas conforme descrito no procedimento PQ 7.5 – Controle de Informação Documentada.

Histórico		
Revisão	Descrição	Data
4	Mudança de layout e adequação do procedimento para atendimento a versão 2015 da NBR ISO 9001.	13/09/2018

Aprovação	
Ger. Lab. CQ.	Maisa Silva dos Anjos

Apêndice B

BRITISH STANDARD

BS EN
12877-2:2000

**Colouring materials in
plastics —
Determination of colour
stability to heat during
processing of colouring
materials in plastics —**

**Part 2: Determination by injection
moulding**

The European Standard EN 12877-2:1999 has the status of a
British Standard

ICS 83.040.30

NO COPYING WITHOUT BSI PERMISSION EXCEPT AS PERMITTED BY COPYRIGHT LAW



National foreword

This British Standard is the English language version of EN 12877-2:1999.

The UK participation in its preparation was entrusted to Technical Committee STI/1, Pigments, which has the responsibility to:

- aid enquirers to understand the text;
- present to the responsible European committee any enquiries on the interpretation, or proposals for change, and keep the UK interests informed;
- monitor related international and European developments and promulgate them in the UK.

A list of organizations represented on this committee can be obtained on request to its secretary.

Cross-references

The British Standards which implement international or European publications referred to in this document may be found in the BSI Standards Catalogue under the section entitled "International Standards Correspondence Index", or by using the "Find" facility of the BSI Standards Electronic Catalogue.

A British Standard does not purport to include all the necessary provisions of a contract. Users of British Standards are responsible for their correct application.

Compliance with a British Standard does not of itself confer immunity from legal obligations.

Summary of pages

This document comprises a front cover, an inside front cover, the EN title page, pages 2 to 5 and a back cover.

The BSI copyright notice displayed in this document indicates when the document was last issued.

This British Standard, having been prepared under the direction of the Sector Committee for Materials and Chemicals, was published under the authority of the Standards Committee and comes into effect on 15 January 2000

© BSI 01-2000

ISBN 0 580 35858 5

Amendments issued since publication

Amd. No.	Date	Comments

EUROPEAN STANDARD
NORME EUROPÉENNE
EUROPÄISCHE NORM

EN 12877-2

October 1999

ICS 83.040.30

English version

Colouring materials in plastics - Determination of colour stability
to heat during processing of colouring materials in plastics -
Part 2: Determination by injection moulding

Matières colorantes dans les plastiques - Détermination de
la stabilité de la couleur à la chaleur au cours de la mise en
oeuvre des matières colorantes dans les plastiques -
Partie 2: Détermination par moulage-injection

Farbmittel in Kunststoffen - Bestimmung der Beständigkeit
der Farbe gegen Hitze beim Verarbeiten von Farbmitteln in
Kunststoffen - Teil 2: Bestimmung durch Spritzgießen

This European Standard was approved by CEN on 5 September 1999.

CEN members are bound to comply with the CEN/CENELEC Internal Regulations which stipulate the conditions for giving this European Standard the status of a national standard without any alteration. Up-to-date lists and bibliographical references concerning such national standards may be obtained on application to the Central Secretariat or to any CEN member.

This European Standard exists in three official versions (English, French, German). A version in any other language made by translation under the responsibility of a CEN member into its own language and notified to the Central Secretariat has the same status as the official versions.

CEN members are the national standards bodies of Austria, Belgium, Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland and United Kingdom.



EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

Central Secretariat: rue de Stassart, 36 B-1050 Brussels

© 1999 CEN All rights of exploitation in any form and by any means reserved
worldwide for CEN national Members.

Ref. No. EN 12877-2:1999 E

Page 2
EN 12877-2:1999

Foreword

This European Standard has been prepared by Technical Committee CEN/TC 298, Pigments and extenders, the Secretariat of which is held by DIN.

This European Standard shall be given the status of a national standard, either by publication of an identical text or by endorsement, at the latest by April 2000, and conflicting national standards shall be withdrawn at the latest by April 2000.

According to the CEN/CENELEC Internal Regulations, the national standards organizations of the following countries are bound to implement this European Standard: Austria, Belgium, Czech Republic, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland and the United Kingdom.

Introduction

This is one of a number of Parts of EN 12877 dealing with methods for determining the colour stability of colouring materials under the influence of the thermal stress encountered during plastics processing. It should be read in conjunction with EN 12877-1.

1 Scope

This part of EN 12877 describes a method for determining the colour stability of colouring materials under defined conditions in plastics by injection moulding. The result of the determination is a relative value, not an absolute one.

The method is applicable for testing colouring materials in thermoplastics that are processible by injection moulding.

2 Normative references

This European Standard incorporates by dated or undated reference, provisions from other publications. These normative references are cited at the appropriate places in the text and the publications are listed hereafter. For dated references, subsequent amendments to or revisions of any of these publications apply to this European Standard only when incorporated in it by amendment or revision. For undated references the latest edition of the publication referred to applies.

EN 12877-1:1999	Colouring materials in plastics - Determination of colour stability to heat during processing of colouring materials in plastics - Part 1: General introduction
EN 20105-A02	Textiles - Tests for colour fastness - Part A02: Grey scale for assessing change in colour (ISO 105 - A02:1993)
ISO 7724-2:1984	Paints and varnishes - Colorimetry - Part 2: Colour measurement
ISO 7724-3	Paints and varnishes - Colorimetry - Part 3: Calculation of colour differences

3 Principle

The colouring material to be tested, where appropriate together with titanium dioxide pigment, is mixed with the uncoloured thermoplastic material (test medium). The mixture is processed, using a suitable dispersing equipment, into a form suitable for injection moulding. The coloured test material obtained is injected into the plate-shaped mould cavity of a screw-injection moulding machine. Commencing at the lowest recommended processing temperature suitable for filling the mould cavity, the test temperature is increased in intervals of 10 °C or 20 °C up to the highest practicable processing temperature, and the dwell time is increased to 5 min.

The colour differences between the moulded plate obtained at the lowest temperature and those prepared at the higher temperatures are determined either colorimetrically or visually. The highest test temperature at which any colour change does not exceed a stipulated degree is taken as a measure of the colour stability of the colouring material under the test conditions (test medium and concentration of the colouring material).

4 Materials

4.1 Test medium

Thermoplastic moulding material, to be agreed between the interested parties.

©BSI 01-2000

The coloristic behaviour of the test medium when subjected to heat shall be tested with and without titanium dioxide pigment, using the same procedure. If there are changes, these may be taken into account when expressing test results.

4.2 Titanium dioxide pigment, grade as recommended for use in plastics.

5 Apparatus

5.1 Laboratory mixers

5.1.1 High-speed mixer, for test media in powder form.

5.1.2 Low-speed mixer, for test media in pellet form.

5.2 Suitable dispersing equipment, for example extruder, internal mixer or two-roll mill.

5.3 Suitable grinding equipment, for example pelletizer or chipping machine.

5.4 Screw-injection moulding machine, preferably with hydraulic rotary drive, and non-return valve.

NOTE The machine used should preferably have a screw diameter of 18 mm to 30 mm and an effective screw length of at least 15 times the screw diameter.

5.5 Injection-moulding tool, preferably with bar gate and temperature control, for test specimens as specified in clause 7. The ratio of the volume of the material injection-moulded in a single shot to the maximum swept volume should be in the range from 1 : 3 to 1 : 5.

5.6 Electrical temperature sensor, fitted between the screw and the nozzle of the injection moulding machine. Alternatively, an immersion temperature sensor may be used.

5.7 Spectrophotometer or tristimulus colorimeter, for colour measurements in accordance with ISO 7724-2.

6 Sampling

See EN 12877-1.

7 Test specimens

7.1 Form and dimensions

Plate-shaped test specimens, of thickness at least 2 mm, suitable for colorimetry, shall be used.

7.2 Concentration of colouring material

The colouring material shall be tested in reduced shade (7.2.1) and/or in full shade (7.2.2).

7.2.1 For testing in **reduced shade**, 1 % of titanium dioxide pigment shall be added to the plastics material, unless otherwise agreed. The concentration of the colouring material in the test medium shall correspond to:

- a) 1/3 standard depth of shade (SD) in accordance with EN 12877-1:1999, annex A, or
- b) 1/25 standard depth of shade (SD) in accordance with EN 12877-1:1999, annex A, or
- c) an agreed ratio of colouring material to titanium dioxide pigment.

NOTE In cases of plastics showing stronger yellowing at higher processing temperatures, higher additions of titanium dioxide pigments can be used.

7.2.2 For testing in **full shade**, the concentration of the colouring material in the test medium shall correspond to 7.2.1 a). Alternatively, a concentration of 0,1 % (preferred for organic pigments and dyestuffs), or 2 % (preferred for inorganic pigments) or another agreed appropriate concentration shall be taken.

Page 4
EN 12877-2:1999

8 Preparation of the test material

Pre-mix the required quantities of coloured pigment to be tested and titanium dioxide pigment (if applicable) with the test medium, using the high-speed mixer (5.1.1) for test media in powder form, and the low-speed mixer (5.1.2) for test media in pellet form.

Process the mixture, using a suitable dispersing equipment (5.2), into a form suitable for injection moulding. The temperature of the melt during processing shall not be higher than the starting temperature for preparing test specimens for injection moulding.

NOTE 1 The colouring material should be well dispersed in order to ensure reliable results.

NOTE 2 In the case of test media in pellet form, a suitable adhesion-promoting agent (0,1 % to 0,2 %, calculated on the test medium) can be added before mixing to facilitate dispersion and homogenization of the colouring material.

9 Procedure

9.1 Injection moulding tests

9.1.1 Preliminary tests

Carry out preliminary tests to determine a processing schedule for the test medium used. The required cycle in the injection moulding process without back pressure shall be suitable for preparing test specimens at relatively low and relatively high processing temperatures. Measure the test temperature of the medium by using the melt-temperature sensor. Alternatively, use an immersion temperature sensor and measure the temperature of the medium by freely expelling it from the nozzle onto a wooden board. The test temperature shall be a multiple of 10.

Make allowance for test temperatures in intervals of 20 °C within the determined processing schedule. In the case of more temperature-sensitive colouring materials or test media, intervals of 10 °C may be used.

9.1.2 Test procedures

NOTE Method A leads to less machine-dependent differences in thermal stress. A series of plates can be moulded. This allows equilibrium to be achieved and multiple measurements to be carried out, thereby enhancing the reliability of the result.

9.1.2.1 Method A

Process the test material (clause 8) using the normal injection-moulding cycle at the lowest test temperature determined in accordance with 9.1.1. Discard sufficient mouldings until injection-moulded plates consisting of pure test material are obtained. Use these plates as reference specimens. The injection-moulding cycle is then prolonged so that the specified dwell time of 5 min in the barrel is obtained. The resulting plates shall be used as test specimens for this prolonged dwell time.

NOTE The dwell time is given by

$$\text{Cycle time} \times \frac{\text{free barrel volume}}{\text{mould volume}}$$

Then, whilst the moulding machine is in operation on the prolonged cycle, increase the processing temperature until the next higher test temperature is reached. After reaching this temperature discard mouldings until the plates that are produced have received the full thermal stress at this higher temperature. These plates shall be used as test specimens for this processing temperature.

Repeat the same procedure for all further predetermined test temperatures.

9.1.2.2 Method B

Process the test material (clause 8) at the lowest test temperature determined in accordance with 9.1.1. Discard sufficient mouldings until injection-moulded plates consisting of pure test material are obtained. Use these plates as reference specimens. Then, interrupt the cycle for 5 min. Use the second moulding obtained after this period as the test specimen for this prolonged dwell time.

©BSI 01-2000

Repeat the same procedure for all further predetermined test temperatures.

9.2 Evaluation of colour difference

Determine the colour difference between the test specimen prepared at the lowest test temperature and those prepared at the higher test temperatures.

NOTE Colouring materials such as C.I. Pigment Red 48, 53 and 57 and dyestuffs can change colour reversibly after moulding and the mouldings should be maintained at room temperature for at least 16 h before assessment.

If colour measurement is specified, proceed in accordance with ISO 7724-2:1984, 4.1.1, and ISO 7724-3. For visual comparison, use the grey scale specified in EN 20105-A02.

10 Expression of results

Express the test results in one of the following ways:

- a) as a graph, giving the colour difference as a function of the test temperature;
- b) as the temperature at which the colour difference on the grey scale does not exceed a defined value. Unless otherwise agreed, values of ΔE_0 3,0 or grey scale 4 may be taken as an indication of heat stability.

NOTE ΔE_0 3,0 and grey scale 4 are not representative of the same degree of colour difference.

Where temperatures are obtained by extrapolation the result shall be rounded to the nearest 10 °C.

11 Test report

The test report shall contain at least the following information:

- a) a reference to this European Standard (EN 12877-2);
- b) all details necessary to identify the colouring material tested;
- c) all details necessary to identify the test medium together with any other additives used, including the titanium dioxide pigment;
- d) all details of preparation of the test specimens, including the thickness of the test specimens;
- e) the type of the apparatus used (mixers, dispersing equipment, injection-moulding machine and tool) and the chosen test conditions (method A or method B), in particular the lowest test temperature used;
- f) the chosen standard depth(s) of shade or full shade and the concentrations of the colouring material and TiO₂ tested;
- g) if colour measurement has been specified: type of spectrophotometer or tristimulus colorimeter as well as standard illuminant and standard observer used;
- h) the result of the test, as indicated in clause 10, and the assessment criteria applied;
- i) any yellowing of the test medium and whether and how this has been taken into account;
- j) any deviation from the test method specified;
- k) the date of the test.

12 Precision

Results obtained may vary according to the injection moulding machine being used and the material being tested.

EN
2877-2:2000

BSI — British Standards Institution

BSI is the independent national body responsible for preparing British Standards. It presents the UK view on standards in Europe and at the international level. It is incorporated by Royal Charter.

Revisions

British Standards are updated by amendment or revision. Users of British Standards should make sure that they possess the latest amendments or editions.

It is the constant aim of BSI to improve the quality of our products and services. We would be grateful if anyone finding an inaccuracy or ambiguity while using this British Standard would inform the Secretary of the technical committee responsible, the identity of which can be found on the inside front cover. Tel: 020 8996 9000. Fax: 020 8996 7400.

BSI offers members an individual updating service called PLUS which ensures that subscribers automatically receive the latest editions of standards.

Buying standards

Orders for all BSI, international and foreign standards publications should be addressed to Customer Services. Tel: 020 8996 9001. Fax: 020 8996 7001.

In response to orders for international standards, it is BSI policy to supply the BSI implementation of those that have been published as British Standards, unless otherwise requested.

Information on standards

BSI provides a wide range of information on national, European and international standards through its Library and its Technical Help to Exporters Service. Various BSI electronic information services are also available which give details on all its products and services. Contact the Information Centre. Tel: 020 8996 7111. Fax: 020 8996 7048.

Subscribing members of BSI are kept up to date with standards developments and receive substantial discounts on the purchase price of standards. For details of these and other benefits contact Membership Administration. Tel: 020 8996 7002. Fax: 020 8996 7001.

Copyright

Copyright subsists in all BSI publications. BSI also holds the copyright, in the UK, of the publications of the international standardization bodies. Except as permitted under the Copyright, Designs and Patents Act 1988 no extract may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means – electronic, photocopying, recording or otherwise – without prior written permission from BSI.

This does not preclude the free use, in the course of implementing the standard, of necessary details such as symbols, and size, type or grade designations. If these details are to be used for any other purpose than implementation then the prior written permission of BSI must be obtained.

If permission is granted, the terms may include royalty payments or a licensing agreement. Details and advice can be obtained from the Copyright Manager. Tel: 020 8996 7070.

BSI
389 Chiswick High Road
London
W4 4AL

Apêndice C



Designation: G 155 – 04a

Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non- Metallic Materials¹

This standard is issued under the fixed designation G 155; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This practice covers the basic principles and operating procedures for using xenon arc light and water apparatus intended to reproduce the weathering effects that occur when materials are exposed to sunlight (either direct or through window glass) and moisture as rain or dew in actual use. This practice is limited to the procedures for obtaining, measuring, and controlling conditions of exposure. A number of exposure procedures are listed in an appendix; however, this practice does not specify the exposure conditions best suited for the material to be tested.

NOTE 1—Practice G 151 describes performance criteria for all exposure devices that use laboratory light sources. This practice replaces Practice G 26, which describes very specific designs for devices used for xenon-arc exposures. The apparatus described in Practice G 26 is covered by this practice.

1.2 Test specimens are exposed to filtered xenon arc light under controlled environmental conditions. Different types of xenon arc light sources and different filter combinations are described.

1.3 Specimen preparation and evaluation of the results are covered in ASTM methods or specifications for specific materials. General guidance is given in Practice G 151 and ISO 4892-1. More specific information about methods for determining the change in properties after exposure and reporting these results is described in ISO 4582.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.5 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

1.5.1 *Should any ozone be generated from the operation of the lamp(s), it shall be carried away from the test specimens and operating personnel by an exhaust system.*

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee G03 on Weathering and Durability and is the direct responsibility of Subcommittee G03.03 on Simulated and Controlled Exposure Tests.

Current edition approved Oct. 1, 2004. Published December 2004. Originally approved in 1997. Last previous edition approved in 2000 as G 155 – 00a.

1.6 This practice is technically similar to the following ISO documents: ISO 4892-2, ISO 11341, ISO 105 B02, ISO 105 B04, ISO 105 B05, and ISO 105 B06.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

D 3980 Practice for Interlaboratory Testing of Paint and Related Materials

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

G 26 Practice for Operating Light-Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) With and Without Water for Exposure of Nonmetallic Materials

G 113 Terminology Relating to Natural and Artificial Weathering Tests for Nonmetallic Materials

G 151 Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices That Use Laboratory Light Sources

2.2 CIE Standards:

CIE-Publ. No. 85: Recommendations for the Integrated Irradiance and the Spectral Distribution of Simulated Solar Radiation for Testing Purposes³

2.3 International Standards Organization Standards:

ISO 1134, Paint and Varnishes—Artificial Weathering Exposure to Artificial Radiation to Filtered Xenon Arc Radiation⁴

ISO 105 B02, Textiles—Tests for Colorfastness—Part B02 Colorfastness to Artificial Light: Xenon Arc Fading Lamp Test⁴

ISO 105 B04, Textiles—Tests for Colorfastness—Part B04 Colorfastness to Artificial Weathering: Xenon Arc Fading Lamp Test⁴

ISO 105 B05, Textiles—Tests for Colorfastness—Part B05 Detection and Assessment of Photochromism⁴

ISO 105 B06, Textiles—Tests for Colorfastness—Part B06

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Available from Secretary, U.S. National Committee, CIE, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899.

⁴ Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036.

 G 155 – 04a

- Colorfastness to Artificial Light at High Temperatures: Xenon Arc Fading Lamp Test⁴
- ISO 4582, Plastics—Determination of the Changes of Colour and Variations in Properties After Exposure to Daylight Under Glass, Natural Weathering or Artificial Light⁴
- ISO 4892-1, Plastics—Methods of Exposure to Laboratory Light Sources, Part 1, General Guidance⁴
- ISO 4892-2, Plastics—Methods of Exposure to Laboratory Light Sources, Part 2, Xenon-Arc Sources⁴
- 2.4 Society of Automotive Engineers' Standards:
- SAE J1885, Accelerated Exposure of Automotive Interior Trim Components Using a Controlled Irradiance Water Cooled Xenon Arc Apparatus⁵
- SAE J1960, Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Water Cooled Xenon Arc Apparatus⁵

3. Terminology

3.1 Definitions—The definitions given in Terminology G 113 are applicable to this practice.

3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 As used in this practice, the term *sunlight* is identical to the terms *daylight* and *solar irradiance, global* as they are defined in Terminology G 113.

4. Summary of Practice

4.1 Specimens are exposed to repetitive cycles of light and moisture under controlled environmental conditions.

4.1.1 Moisture is usually produced by spraying the test specimen with demineralized/deionized water or by condensation of water vapor onto the specimen.

4.2 The exposure condition may be varied by selection of:

- 4.2.1 Lamp filter(s),
- 4.2.2 The lamp's irradiance level,
- 4.2.3 The type of moisture exposure,
- 4.2.4 The timing of the light and moisture exposure,
- 4.2.5 The temperature of light exposure,
- 4.2.6 The temperature of moisture exposure, and
- 4.2.7 The timing of a light/dark cycle.

4.3 Comparison of results obtained from specimens exposed in the same model of apparatus should not be made unless reproducibility has been established among devices for the material to be tested.

4.4 Comparison of results obtained from specimens exposed in different models of apparatus should not be made unless correlation has been established among devices for the material to be tested.

5. Significance and Use

5.1 The use of this apparatus is intended to induce property changes associated with the end use conditions, including the

effects of sunlight, moisture, and heat. These exposures may include a means to introduce moisture to the test specimen. Exposures are not intended to simulate the deterioration caused by localized weather phenomena, such as atmospheric pollution, biological attack, and saltwater exposure. Alternatively, the exposure may simulate the effects of sunlight through window glass. Typically, these exposures would include moisture in the form of humidity.

NOTE 2—**Caution:** Refer to Practice G 151 for full cautionary guidance applicable to all laboratory weathering devices.

5.2 Variation in results may be expected when operating conditions are varied within the accepted limits of this practice. Therefore, no reference shall be made to results from the use of this practice unless accompanied by a report detailing the specific operating conditions in conformance with the Report Section.

5.2.1 It is recommended that a similar material of known performance (a control) be exposed simultaneously with the test specimen to provide a standard for comparative purposes. It is recommended that at least three replicates of each material evaluated be exposed in each test to allow for statistical evaluation of results.

6. Apparatus

6.1 *Laboratory Light Source*—The light source shall be one or more quartz jacketed xenon arc lamps which emit radiation from below 270 nm in the ultraviolet through the visible spectrum and into the infrared. In order for xenon arcs to simulate terrestrial daylight, filters must be used to remove short wavelength UV radiation. Filters to reduce irradiance at wavelengths shorter than 310 nm must be used to simulate daylight filtered through window glass. In addition, filters to remove infrared radiation may be used to prevent unrealistic heating of test specimens that can cause thermal degradation not experienced during outdoor exposures.

6.1.1 The following factors can affect the spectral power distribution of filtered xenon arc light sources as used in these apparatus:

6.1.1.1 Differences in the composition and thickness of filters can have large effects on the amount of short wavelength UV radiation transmitted.

6.1.1.2 Aging of filters can result in changes in filter transmission. The aging properties of filters can be influenced by the composition. Aging of filters can result in a significant reduction in the short wavelength UV emission of a xenon burner.

6.1.1.3 Accumulation of deposits or other residue on filters can effect filter transmission.

6.1.1.4 Aging of the xenon burner itself can result in changes in lamp output. Changes in lamp output may also be caused by accumulation of dirt or other residue in or on the burner envelope.

6.1.2 Follow the device manufacturer's instructions for recommended maintenance.

⁵ Available from Society of Automotive Engineers (SAE), 400 Commonwealth Dr., Warrendale, PA 15096-0001.

 G 155 – 04a

TABLE 1 Relative Ultraviolet Spectral Power Distribution Specification for Xenon Arc with Daylight Filters^{A,B}

Spectral Bandpass Wavelength λ in nm	Minimum Percent ^C	Benchmark Solar Radiation Percent ^{D,E,F}	Maximum Percent ^G
$\lambda < 290$			0.15
$290 \leq \lambda \leq 320$	2.6	5.8	7.9
$320 < \lambda \leq 360$	28.3	40.0	40.0
$360 < \lambda \leq 400$	54.2	54.2	67.5

^A Data in Table 1 are the irradiance in the given bandpass expressed as a percentage of the total irradiance from 290 to 400 nm. The manufacturer is responsible for determining conformance to Table 1. Annex A1 states how to determine relative spectral irradiance.

^B The data in Table 1 are based on the rectangular integration of 112 spectral power distributions for water and air cooled xenon-arcs with daylight filters of various lots and ages. The spectral power distribution data is for filters and xenon-burners within the aging recommendations of the device manufacturer. The minimum and maximum data are at least the three sigma limits from the mean for all measurements.

^C The minimum and maximum columns will not necessarily sum to 100 % because they represent the minimum and maximum for the data used. For any individual spectral power distribution, the calculated percentage for the bandpasses in Table 1 will sum to 100 %. For any individual xenon-lamp with daylight filters, the calculated percentage in each bandpass must fall within the minimum and maximum limits of Table 1. Test results can be expected to differ between exposures using xenon arc devices in which the spectral power distributions differ by as much as that allowed by the tolerances. Contact the manufacturer of the xenon-arc devices for specific spectral power distribution data for the xenon-arc and filters used.

^D The benchmark solar radiation data is defined in ASTM G 177 and is for atmospheric conditions and altitude chosen to maximize the fraction of short wavelength solar UV. This data is provided for comparison purposes only.

^E Previous versions of this standard used solar radiation data from Table 4 of CIE Publication Number 85. See Appendix X4 for more information comparing the solar radiation data used in this standard with that for CIE 85 Table 4.

^F For the benchmark solar spectrum, the UV irradiance (290 to 400 nm) is 9.8 % and the visible irradiance (400 to 800 nm) is 90.2 % expressed as a percentage of the total irradiance from 290 to 800 nm. The percentages of UV and visible irradiances on samples exposed in xenon arc devices may vary due to the number and reflectance properties of specimens being exposed.

6.1.3 Spectral Irradiance of Xenon Arc with Daylight Filters—Filters are used to filter xenon arc lamp emissions in a simulation of terrestrial sunlight. The spectral power distribution of xenon arcs with new or pre-aged filters^{6,7} shall comply with the requirements specified in Table 1.

6.1.4 Other filters which allow more short wavelength UV are sometimes used to accelerate the test results. The spectra produced will fall outside of these limits in the short wavelength region. Use of these filters is not recommended.

6.1.5 Spectral Irradiance of Xenon Arc With Window Glass Filters—Filters are used to filter xenon arc lamp emissions in a simulation of sunlight filtered through window glass.⁸ Table 2 shows the relative spectral power distribution limits for xenon arcs filtered with window glass filters. The spectral power distribution of xenon arcs with new or pre-aged filters shall comply with the requirements specified in Table 2.

⁶ Ketola, W., Skogland, T., Fischer, R., "Effects of Filter and Burner Aging on the Spectral Power Distribution of Xenon Arc Lamps," *Durability Testing of Non-Metallic Materials*, ASTM STP 1294, Robert Herling, Editor, ASTM, Philadelphia, 1995.

⁷ Searle, N. D., Giesecke, P., Kinmonth, R., and Hirt, R. C., "Ultraviolet Spectral Distributions and Aging Characteristics of Xenon Arcs and Filters," *Applied Optics*, Vol. No. 8, 1964, pp. 923–927.

⁸ Ketola, W., Robbins, J. S., "UV Transmission of Single Strength Window Glass," *Accelerated and Outdoor Durability Testing of Organic Materials*, ASTM STP 1202, Warren D. Ketola and Douglas Grossman, Editors, ASTM, Philadelphia, 1993.

TABLE 2 Relative Ultraviolet Spectral Power Distribution Specification for Xenon-Arc with Window Glass Filters^{A,B}

Spectral Bandpass Wavelength λ in nm	Minimum Percent ^C	Window Glass Filtered Solar Radiation Percent ^{D,E,F}	Maximum Percent ^G
$\lambda < 300$		0.0	0.29
$300 \leq \lambda \leq 320$	0.1	≤ 0.5	2.8
$320 < \lambda \leq 360$	23.8	34.2	35.5
$360 < \lambda \leq 400$	62.5	65.3	76.1

^A Data in Table 2 are the irradiance in the given bandpass expressed as a percentage of the total irradiance from 300 to 400 nm. The manufacturer is responsible for determining conformance to Table 2. Annex A1 states how to determine relative spectral irradiance.

^B The data in Table 2 are based on the rectangular integration of 36 spectral power distributions for water cooled and air cooled xenon-arcs with window glass filters of various lots and ages. The spectral power distribution data is for filters and xenon-burners within the aging recommendations of the device manufacturer. The minimum and maximum data are at least the three sigma limits from the mean for all measurements.

^C The minimum and maximum columns will not necessarily sum to 100 % because they represent the minimum and maximum for the data used. For any individual spectral power distribution, the calculated percentage for the bandpasses in Table 2 will sum to 100 %. For any individual xenon-lamp with window glass filters, the calculated percentage in each bandpass must fall within the minimum and maximum limits of Table 2. Test results can be expected to differ between exposures using xenon arc devices in which the spectral power distributions differ by as much as that allowed by the tolerances. Contact the manufacturer of the xenon-arc devices for specific spectral power distribution data for the xenon-arc and filters used.

^D The window glass filtered solar data is for a solar spectrum with atmospheric conditions and altitude chosen to maximize the fraction of short wavelength solar UV (defined in ASTM G 177) that has been filtered by window glass. The glass transmission is the average for a series of single strength window glasses tested as part of a research study for ASTM Subcommittee G3.02.⁸ While this data is provided for comparison purposes only, it is desirable for a xenon-arc with window glass filters to provide a spectrum that is a close match to this window glass filtered solar spectrum.

^E Previous versions of this standard used window glass filtered solar radiation data based on Table 4 of CIE Publication Number 85. See Appendix X4 for more information comparing the solar radiation data used in the standard with that for CIE 85 Table 4.

^F For the benchmark window glass filtered solar spectrum, the UV irradiance (300 to 400 nm) is 8.2 % and the visible irradiance (400 to 800 nm) is 91.8 % expressed as a percentage of the total irradiance from 300 to 800 nm. The percentages of UV and visible irradiances on samples exposed in xenon arc devices with window glass filters may vary due to the number and reflectance properties of specimens being exposed, and the UV transmission of the window glass filters used.

6.1.6 The actual irradiance at the tester's specimen plane is a function of the number of xenon burners used, the power applied to each, and the distance between the test specimens and the xenon burner. If appropriate, report the irradiance and the bandpass in which it was measured.

6.2 Test Chamber—The design of the test chamber may vary, but it should be constructed from corrosion resistant material and, in addition to the radiant source, may provide for means of controlling temperature and relative humidity. When required, provision shall be made for the spraying of water on the test specimen, for the formation of condensate on the exposed face of the specimen or for the immersion of the test specimen in water.

6.2.1 The radiation source(s) shall be located with respect to the specimens such that the irradiance at the specimen face complies with the requirements in Practice G 151.

6.3 Instrument Calibration—To ensure standardization and accuracy, the instruments associated with the exposure apparatus (that is, timers, thermometers, wet bulb sensors, dry bulb sensors, humidity sensors, UV sensors, radiometers) require periodic calibration to ensure repeatability of test results.

TABLE 3 Relative Ultraviolet Spectral Power Distribution Specification for Xenon Arc with Extended UV Filters^{A,B}

Spectral Bandpass Wavelength λ in nm	Minimum Percent ^C	Benchmark Solar Radiation Percent ^{D,E,F}	Maximum Percent ^G
250 $\leq \lambda < 290$	0.1		0.7
290 $\leq \lambda \leq 320$	5.0	5.8	11.0
320 $< \lambda \leq 360$	32.3	40.0	37.0
360 $< \lambda \leq 400$	52.0	54.2	62.0

^A Data in Table 3 are the irradiance in the given bandpass expressed as a percentage of the total irradiance from 250 to 400 nm. The manufacturer is responsible for determining conformance to Table 3. Annex A1 states how to determine relative spectral irradiance.

^B The data in Table 3 are based on the rectangular integration of 81 spectral power distributions for water cooled and air cooled xenon-arcs with extended UV filters of various lots and ages. The spectral power distribution data is for filters and xenon-burners within the aging recommendations of the device manufacturer. The minimum and maximum data are at least the three sigma limits from the mean for all measurements.

^C The minimum and maximum columns will not necessarily sum to 100 % because they represent the minimum and maximum for the data used. For any individual spectral power distribution, the calculated percentage for the bandpasses in Table 3 will sum to 100 %. For any individual xenon-arc lamp with extended UV filters, the calculated percentage in each bandpass must fall within the minimum and maximum limits of Table 3. Test results can be expected to differ between exposures using xenon arc devices in which the spectral power distributions differ by as much as that allowed by the tolerances. Contact the manufacturer of the xenon-arc devices for specific spectral power distribution data for the xenon-arc and filters used.

^D The benchmark solar radiation data is defined in ASTM G 177 and is for atmospheric conditions and altitude chosen to maximize the fraction of short wavelength solar UV. This data is provided for comparison purposes only.

^E Previous versions of this standard used solar radiation data from Table 4 of CIE Publication Number 85. See Appendix X4 for more information comparing the solar radiation data used in the standard with that for CIE 85 Table 4.

^F For the benchmark solar spectrum, the UV irradiance (290 to 400 nm) is 9.8 % and the visible irradiance (400 to 800 nm) is 90.2 % expressed as a percentage of the total irradiance from 290 to 800 nm. The percentages of UV and visible irradiances on samples exposed in xenon arc devices may vary due to the number and reflectance properties of specimens being exposed.

Whenever possible, calibration should be traceable to national or international standards. Calibration schedule and procedure should be in accordance with manufacturer's instructions.

6.4 Radiometer—The use of a radiometer to monitor and control the amount of radiant energy received at the specimen is recommended. If a radiometer is used, it shall comply with the requirements in Practice ASTM G 151.

6.5 Thermometer—Either insulated or un-insulated black or white panel thermometers may be used. Thermometers shall conform to the descriptions found in Practice G 151. The type of thermometer used, the method of mounting on specimen holder, and the exposure temperature shall be stated in the test report.

6.5.1 The thermometer shall be mounted on the specimen rack so that its surface is in the same relative position and subjected to the same influences as the test specimens.

6.5.2 Some specifications may require chamber air temperature control. Positioning and calibration of chamber air temperature sensors shall be in accordance with the descriptions found in Practice G 151.

6.6 Moisture—The test specimens may be exposed to moisture in the form of water spray, condensation, immersion, or high humidity.

6.6.1 Water Spray—The test chamber may be equipped with a means to introduce intermittent water spray onto the front or the back of the test specimens, under specified conditions. The spray shall be uniformly distributed over the specimens. The

spray system shall be made from corrosion resistant materials that do not contaminate the water employed.

6.6.1.1 Quality of Water for Sprays and Immersion—Spray water must have a conductivity below 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, contain less than 1-ppm solids, and leave no observable stains or deposits on the specimens. Very low levels of silica in spray water can cause significant deposits on the surface of test specimens. Care should be taken to keep silica levels below 0.1 ppm. In addition to distillation, a combination of deionization and reverse osmosis can effectively produce water of the required quality. The pH of the water used should be reported. See Practice G 151 for detailed water quality instructions.

6.6.1.2 Condensation—A spray system designed to cool the specimen by spraying the back surface of the specimen or specimen substrate may be required when the exposure program specifies periods of condensation.

6.6.2 Relative Humidity—The test chamber may be equipped with a means to measure and control the relative humidity. Such instruments shall be shielded from the lamp radiation.

6.6.3 Water Immersion—The test chamber may be equipped with a means to immerse specimens in water under specified conditions. The immersion system shall be made from corrosion resistant materials that do not contaminate the water employed.

6.7 Specimen Holders—Holders for test specimens shall be made from corrosion resistant materials that will not affect the test results. Corrosion resistant alloys of aluminum or stainless steel have been found acceptable. Brass, steel, or copper shall not be used in the vicinity of the test specimens.

6.7.1 The specimen holders are typically, but not necessarily, mounted on a revolving cylindrical rack that is rotated around the lamp system at a speed dependent on the type of equipment and that is centered both horizontally and vertically with respect to the exposure area.

6.7.2 Specimen holders may be in the form of an open frame, leaving the back of the specimen exposed, or they may provide the specimen with a solid backing. Any backing used may affect test results and shall be agreed upon in advance between the interested parties.

6.7.3 Specimen holders may rotate on their own axis. When these holders are used, they may be filled with specimens placed back to back. Rotation of the holder on its axis alternately exposes each specimen to direct radiation from the xenon burner.

6.8 Apparatus to Assess Changes in Properties—Use the apparatus required by the ASTM or other standard that describes determination of the property or properties being monitored.

7. Test Specimen

7.1 Refer to Practice G 151.

8. Test Conditions

8.1 Any exposure conditions may be used as long as the exact conditions are detailed in the report. Appendix X1 lists some representative exposure conditions. These are not necessarily preferred and no recommendation is implied. These conditions are provided for reference only.

 G 155 – 04a

9. Procedure

9.1 Identify each test specimen by suitable indelible marking, but not on areas to be used in testing.

9.2 Determine which property of the test specimens will be evaluated. Prior to exposing the specimens, quantify the appropriate properties in accordance with recognized international standards. If required (for example, destructive testing), use unexposed file specimens to quantify the property. See ISO 4582 for detailed guidance.

9.3 *Mounting of Test Specimens*—Attach the specimens to the specimen holders in the equipment in such a manner that the specimens are not subject to any applied stress. To assure uniform exposure conditions, fill all of the spaces, using blank panels of corrosion resistant material if necessary.

NOTE 3—Evaluation of color and appearance changes of exposed materials must be made based on comparisons to unexposed specimens of the same material which have been stored in the dark. Masking or shielding the face of test specimens with an opaque cover for the purpose of showing the effects of exposure on one panel is not recommended. Misleading results may be obtained by this method, since the masked portion of the specimen is still exposed to temperature and humidity that in many cases will affect results.

9.4 *Exposure to Test Conditions*—Program the selected test conditions to operate continuously throughout the required number of repetitive cycles. Maintain these conditions throughout the exposure. Interruptions to service the apparatus and to inspect specimens shall be minimized.

9.5 *Specimen Repositioning*—Periodic repositioning of the specimens during exposure is not necessary if the irradiance at the positions farthest from the center of the specimen area is at least 90 % of that measured at the center of the exposure area. Irradiance uniformity shall be determined in accordance with Practice G 151.

9.5.1 If irradiance at positions farthest from the center of the exposure area is between 70 and 90 % of that measured at the center, one of the following three techniques shall be used for specimen placement.

9.5.1.1 Periodically reposition specimens during the exposure period to ensure that each receives an equal amount of radiant exposure. The repositioning schedule shall be agreed upon by all interested parties.

9.5.1.2 Place specimens only in the exposure area where the irradiance is at least 90 % of the maximum irradiance.

9.5.1.3 To compensate for test variability, randomly position replicate specimens within the exposure area that meets the irradiance uniformity requirements as defined in section 9.5.1.

9.6 *Inspection*—If it is necessary to remove a test specimen for periodic inspection, take care not to handle or disturb the test surface. After inspection, the test specimen shall be returned to the test chamber with its test surface in the same orientation as previously tested.

9.7 *Apparatus Maintenance*—The test apparatus requires periodic maintenance to maintain uniform exposure conditions. Perform required maintenance and calibration in accordance with manufacturer's instructions.

9.8 Expose the test specimens for the specified period of exposure. See Practice G 151 for further guidance.

9.9 At the end of the exposure, quantify the appropriate properties in accordance with recognized international standards and report the results in conformance with Practice G 151.

NOTE 4—Periods of exposure and evaluation of test results are addressed in Practice G 151.

10. Report

10.1 The test report shall conform to Practice G 151.

11. Precision and Bias

11.1 Precision:

11.1.1 The repeatability and reproducibility of results obtained in exposures conducted according to this practice will vary with the materials being tested, the material property being measured, and the specific test conditions and cycles that are used. In round-robin studies conducted by Subcommittee G03.03, the 60° gloss values of replicate PVC tape specimens exposed in different laboratories using identical test devices and exposure cycles showed significant variability. The variability shown in these round-robin studies restricts the use of "absolute specifications" such as requiring a specific property level after a specific exposure period.

11.1.2 If a standard or specification for general use requires a definite property level after a specific time or radiant exposure in an exposure test conducted according to this practice, the specified property level shall be based on results obtained in a round-robin that takes into consideration the variability due to the exposure and the test method used to measure the property of interest. The round-robin shall be conducted according to Practice E 691 or Practice D 3980 and shall include a statistically representative sample of all laboratories or organizations who would normally conduct the exposure and property measurement.

11.1.3 If a standard or specification for use between two or three parties requires a definite property level after a specific time or radiant exposure in an exposure test conducted according to this practice, the specified property level shall be based on statistical analysis of results from at least two separate, independent exposures in each laboratory. The design of the experiment used to determine the specification shall take into consideration the variability due to the exposure and the test method used to measure the property of interest.

11.1.4 The round-robin studies cited in 11.1.1 demonstrated that the gloss values for a series of materials could be ranked with a high level of reproducibility between laboratories. When reproducibility in results from an exposure test conducted according to this practice have not been established through round-robin testing, performance requirements for materials shall be specified in terms of comparison (ranked) to a control material. The control specimens shall be exposed simultaneously with the test specimen(s) in the same device. The specific control material used shall be agreed upon by the concerned parties. Expose replicates of the test specimen and the control specimen so that statistically significant performance differences can be determined.

11.2 *Bias*—Bias cannot be determined because no acceptable standard weathering reference materials are available.



G 155 – 04a

12. Keywords

12.1 accelerated; accelerated weathering; durability; exposure; laboratory weathering; light; lightfastness; non-metallic materials; temperature; ultraviolet; weathering; xenon arc

ANNEX

A1. DETERMINING CONFORMANCE TO RELATIVE SPECTRAL POWER DISTRIBUTION TABLES

(Mandatory Information for Equipment Manufacturers)

A1.1 Conformance to the relative spectral power distribution tables is a design parameter for xenon-arc source with the different filters provided. Manufacturers of equipment claiming conformance to this standard shall determine conformance to the spectral power distribution tables for all lamp/filter combinations provided, and provide information on maintenance procedures to minimize any spectral changes that may occur during normal use.

A1.2 The relative spectral power distribution data for this standard were developed using the rectangular integration technique. Eq A1.1 is used to determine the relative spectral irradiance using rectangular integration. Other integration techniques can be used to evaluate spectral power distribution data, but may give different results. When comparing relative spectral power distribution data to the spectral power distribution requirements of this standard, use the rectangular integration technique.

A1.3 To determine whether a specific lamp for a xenon-arc device meets the requirements of Table 1, Table 2, or Table 3, measure the spectral power distribution from 250 nm to 400 nm. Typically, this is done at 2 nm increments. If the manufacturer's spectral measurement equipment cannot measure wavelengths as low as 250 nm, the lowest measurement

wavelength must be reported. The lowest wavelength measured shall be no greater than 270 nm. For determining conformance to the relative spectral irradiance requirements for a xenon-arc with extended UV filters, measurement from 250 nm to 400 nm is required. The total irradiance in each wavelength bandpass is then summed and divided by the specified total UV irradiance according to Eq A1.1. Use of this equation requires that each spectral interval must be the same (for example, 2 nm) throughout the spectral region used.

$$I_R = \frac{\sum_{\lambda_i=A}^{\lambda_i=B} E_{\lambda_i}}{\sum_{\lambda_i=C} E_{\lambda_i}} \times 100 \quad (\text{A1.1})$$

where:

- I_R = relative irradiance in percent,
- E = irradiance at wavelength λ_i (irradiance steps must be equal for all bandpasses),
- A = lower wavelength of wavelength bandpass,
- B = upper wavelength of wavelength bandpass,
- C = lower wavelength of total UV bandpass used for calculating relative spectral irradiance (290 nm for daylight filters, 300 nm for window glass filters, or 250 nm for extended UV filters), and
- λ_i = wavelength at which irradiance was measured.

APPENDIXES

(Nonmandatory Information)

X1. APPARATUS WITH AIR-COOLED XENON ARC LAMPS

X1.1 This test apparatus uses one or more air-cooled xenon arc lamps as the source of radiation. Different type and different size lamps operating in different wattage ranges may be utilized in different sizes and types of apparatus.

X1.2 The radiation system consists of either one or more xenon-arc lamps, depending on the type of apparatus. A heat-absorbing system may be used.



G 155 – 04a

X2. APPARATUS WITH WATER-COOLED XENON ARC LAMPS

X2.1 The test apparatus uses a water-cooled xenon arc lamp as the source of radiation. Different size lamps operating in different wattage ranges may be utilized in different sizes and types of apparatus.

X2.2 The xenon-arc lamp used consists of a xenon burner

tube, an inner filter of glass or quartz, an outer glass filter, and the necessary accessories. To cool the lamp, distilled or deionized water is circulated over the burner tube and then directed out of the lamp between the inner and outer glass filters.

X3. EXPOSURE CONDITIONS

X3.1 Any exposure conditions may be used, as long as the exact conditions are detailed in the report. Following are some representative exposure conditions. These are not necessarily preferred and no recommendation is implied. These conditions are provided for reference only (see Table X3.1).

NOTE X3.1—These exposure conditions are brief summaries of the actual exposure procedures. Consult the applicable test method or material specification for detailed operating instructions and procedures. Historical convention has established Cycle 1 as a very commonly used exposure cycle. Other cycles may give a better simulation of the effects of outdoor

TABLE X3.1 Common Exposure Conditions

mais utilizados

4x50Hs →

Cycle	Filter	Irradiance	Wavelength	Exposure Cycle
1	Daylight	0.35 W/m ² ·nm	340 nm	102 min light at 63°C Black Panel Temperature 18 min light and water spray (air temp. not controlled)
2	Daylight	0.35 W/m ² ·nm	340 nm	102 min light at 63 °C Uninsulated Black Panel Temperature 18 min light and water spray (air temp. not controlled); 6 h dark at 95 (±4.0) % RH, at 24 °C Uninsulated Black Panel Temperature
3	Daylight	0.35 W/m ² ·nm	340 nm	1.5 h light, 70 % RH, at 77 °C Black Panel Temperature 0.5 h light and water spray (air temp. not controlled)
4	Window Glass	0.30 W/m ² ·nm	340 nm	100 % light, 55 % RH, at 55° C Black Panel Temperature
5	Window Glass	1.10 W/m ² ·nm	420 nm	102 min light, 35 % RH, at 63 °C Black Panel Temperature 18 min light and water spray (air temp. not controlled)
6	Window Glass	1.10 W/m ² ·nm	420 nm	3.8 h light, 35 % RH, at 63 °C Black Panel Temperature 1 h dark, 90 % RH, at 43 °C Black Panel Temperature
7	Extended UV	0.55 W/m ² ·nm	340 nm	40 min light, 50 (±5.0) % RH, at 70 (±2) °C Black Panel Temperature and 47 (±2) °C Chamber Air Temperature 20 min light and water spray on specimen face; 60 min light, 50 (±5.0) % RH, at 70 (±2) °C Black Panel Temperature; and 47 (±2) °C Chamber Air Temperature 60 min dark and water spray on specimen back, 95 (±5.0) % RH, 38 (±2) °C Black Panel Temperature and 38 (±2) °C Chamber Air Temperature
7A	Daylight	0.55 W/m ² ·nm	340 nm	40 min light, 50 (±5.0) % RH, at 70 (±2) °C Black Panel Temperature and 47 (±2) °C Chamber Air Temperature 20 min light and water spray on specimen face; 60 min light, 50 (±5.0) % RH, at 70 (±2) °C Black Panel Temperature; and 47 (±2) °C Chamber Air Temperature 60 min dark and water spray on specimen front and back, 95 (±5.0) % RH, 38 (±2) °C Black Panel Temperature and 38 (±2) °C Chamber Air Temperature
8	Extended UV	0.55 W/m ² ·nm	340 nm	3.8 h light, 50 (±5.0) % RH, at 89 (±3) °C Black Panel Temperature and 62 (±2) °C Chamber Air Temperature 1.0 h dark, 95 (±5.0) % RH, at 38 (±2) °C Black Panel Temperature and 38 (±2) °C Chamber Air Temperature
9	Daylight	180 W/m ² (at 300–400 nm)	300–400 nm	102 min light at 63 °C Black Panel Temperature 18 min light and water spray (temperature not controlled)
10	Window Glass	162 W/m ² (at 300–400 nm)	300–400 nm	100 % light, 50 % RH, at 89 °C Black Panel Temperature
11	Window Glass	1.5 W/m ² ·nm	420 nm	Continuous light at 63 °C uninsulated black panel temperature, 30 % RH
12	Daylight	0.35 W/m ² ·nm	340 nm	18 h consisting of continuous light at 63°C uninsulated black panel temperature 30 % RH 6 h dark at 90 % RH, at 35 °C dry bulb temperature

 G 155 – 04a

exposure. Cycle 3 has been used for exterior grade textile materials. Cycle 4 has been used for indoor plastics. Cycles 5 and 6 have been commonly used for indoor textile materials. Cycle 7 has been used for automotive exterior materials. Cycle 8 has been used for automotive interior components.

NOTE X3.2—Cycle 7 and Cycle 8 correspond to SAE J1960 and SAE J1885, respectively. Consult the appropriate test procedure for detailed cycle descriptions, operating instructions, and a description of the filters used in this application. The filter system specified in these procedures is characterized in 6.1.4.

NOTE X3.3—More complex cycles may be programmed in conjunction with dark periods that allow high relative humidities and the formation of condensate at elevated chamber temperatures. Condensation may be produced on the face of the specimens by spraying the rear side of the specimens to cool them below the dew point.

NOTE X3.4—For special tests, a high operating temperature may be desirable, but this will increase the tendency for thermal degradation to adversely influence the test results.

NOTE X3.5—Surface temperature of specimens is an essential test quantity. Generally, degradation processes accelerate with increasing temperature. The specimen temperature permissible for the accelerated test depends on the material to be tested and on the aging criterion under consideration.

NOTE X3.6—The relative humidity of the air as measured in the test chamber is not necessarily equivalent to the relative humidity of the air very close to the specimen surface. This is because test specimens having varying colors and thicknesses may be expected to vary in temperature.

X3.2 Unless otherwise specified, operate the apparatus to maintain the operational fluctuations specified in Table X3.2 for the parameters in Table X3.1. If the actual operating conditions do not agree with the machine settings after the

TABLE X3.2 Operational Fluctuations on Exposure Conditions

Parameter	Maximum Allowable Deviations from the Set Point at the Control Point Indicated by the Readout of the Calibrated Control Sensor During Equilibrium Operation
Black Panel Temperature	± 2.5 °C
Chamber Air Temperature	± 2 °C
Relative Humidity	± 5 %
Irradiance (monitored at 340 nm)	± 0.02 W/ (m ² · nm)
Irradiance (monitored at 420 nm)	± 0.02 W/ (m ² · nm)
Irradiance (monitored at 300–400 nm)	± 2 W/m ²

equipment has stabilized, discontinue the test and correct the cause of the disagreement before continuing.

NOTE X3.7—Set points and operational fluctuations could either be listed independently of each other, or they could be listed in the format: Set point ± operational fluctuations. The set point is the target condition for the sensor used at the operational control point as programmed by the user. Operational fluctuations are deviations from the indicated set point at the control point indicated by the readout of the calibrated control sensor during equilibrium operation and do not include measurement uncertainty. At the operational control point, the operational fluctuation can exceed no more than the listed value at equilibrium. When a standard calls for a particular set point, the user programs that exact number. The operational fluctuations specified with the set point do not imply that the user is allowed to program a set point higher or lower than the exact set point specified.

X3.3 For conversion of test cycles from G26 to G155 see Table X3.3.



G 155 – 04a

TABLE X3.3 Conversion of Test Cycles from G26 to G155

G26 Test Cycle Description for	Corresponding Test Cycle In G155
<p>G 26, Method A — Continuous light with intermittent water spray</p> <p>The following test cycle is the only specific condition described</p> <p>102 min light only (uninsulated black panel temperature at $63 \pm 3^\circ\text{C}$)</p> <p>18 min light + water spray The type of filter and relative humidity during the light period are not specified</p>	<p>Three cycles in G155, Table X3.1 use continuous light and the same water spray times as the conditions described in G26, Method A</p> <p>Cycle 1 uses daylight filters with 340 nm irradiance controlled at $0.35\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ (the suggested minimum 340 nm irradiance for daylight filters in G26, Method A)</p> <p>Cycle 5 uses window glass filters with 420 nm irradiance controlled at $1.10\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ (the suggested minimum 340 nm irradiance for window glass filters in G26 is $0.7\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$)</p> <p>Cycle 9 uses daylight filters and 340 nm irradiance controlled at $1.55\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ ($180\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ from 300–400 nm).</p>
<p>G26– Method B — alternate exposure to light and dark and intermittent exposure to water spray</p> <p>No specific light/dark/water cycle described</p> <p>The only conditions during the light period that are described are those of Method A. The length of dark period is not specified, nor are temperature or relative humidity conditions during the dark period.</p>	<p>G155, Table X3.1 describes several specific cycles that combine light/dark periods with periods of water spray</p> <p>Cycle 2 in Table X3.1 has an 18h light period using the same conditions described in G26, Method A followed by a 6 h dark period at a very high relative humidity</p>
<p>G26– Method C — continuous exposure to light with no water spray</p> <p>Uses window glass filters Uninsulated black panel temperature is $63 \pm 3^\circ\text{C}$, relative humidity is $30 \pm 5\%$ Typical irradiance is $1.5\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$</p>	G155, Table X3.1, Cycle 11
<p>G26– Method D — alternate exposure to light and darkness without water spray</p> <p>No specific periods of light/dark are described</p> <p>Type of filter not specified Irradiance is not specified. Suggested minimum irradiance is $0.35\text{W}/\text{m}^2$ at 340 nm with daylight filters or $0.7\text{W}/\text{m}^2$ at 420 nm with window glass filters RH controlled to $35 \pm 5\%$ during light period Dark cycle requires a dry bulb temperature of $35 \pm 3^\circ\text{C}$ and $90 \pm 5\%$ RH</p>	G153, Table X3.1 Cycle 12

X4. COMPARISON OF BENCHMARK SOLAR UV SPECTRUM AND CIE 85 TABLE 4 SOLAR SPECTRUM

X4.1 This standard uses a benchmark solar spectrum based on atmospheric conditions that provide for a very high level of solar ultraviolet radiation. This benchmark solar spectrum is published in ASTM G 177, Standard Tables for Reference Solar Ultraviolet Spectral Distributions: Hemispherical on 37 degree Tilted Surface. The solar spectrum is calculated using the SMARTS2 solar radiation model.^{9,10,11} ASTM Adjunct ADJG0173, SMARTS2 Solar Radiation Model for Spectral Radiation provides the program and documentation for calculating solar spectral irradiance.

X4.2 Previous versions of this standard used CIE 85 Table 4¹² as the benchmark solar spectrum. Table X4.1 compares the

TABLE X4.1 Comparison of Basic Atmospheric Conditions Used for Benchmark Solar Spectrum and CIE 85 Table 4 Solar Spectrum

Atmospheric Condition	Benchmark Solar Spectrum	CIE 85 Table 4 Solar Spectrum
Ozone (atm-cm)	0.30	0.34
Precipitable water vapor (cm)	0.57	1.42
Altitude (m)	2000	0
Tilt angle	37° facing Equator	0° (horizontal)
Air mass	1.05	1.00
Albedo (ground reflectance)	Light Soil wavelength dependent	Constant at 0.2
Aerosol extinction	Shettle & Fenn Rural (humidity dependent)	Equivalent to Linke Turbidity factor of about 2.8
Aerosol optical thickness at 500 nm	0.05	0.10

⁹ Gueymard, C., "Parameterized Transmittance Model for Direct Beam and Circumsolar Spectral Irradiance," *Solar Energy*, Vol 71, No. 5, 2001, pp. 325-346.

¹⁰ Gueymard, C. A., Myers, D., and Emery, K., "Proposed Reference Irradiance Spectra for Solar Energy Systems Testing," *Solar Energy*, Vol 73, No 6, 2002, pp. 443-467.

¹¹ Myers, D. R., Emery, K., and Gueymard, C., "Revising and Validating Spectral Irradiance Reference Standards for Photovoltaic Performance Evaluation," Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol 126, pp 567-574, Feb. 2004

¹² CIE-Publication Number 85: Recommendations for the Integrated Irradiance and the Spectral Distribution of Simulated Solar Radiation for Testing Purposes, 1st Edition, 1989 (Available from American National Standards Institute, 11 W. 42d St., 13th Floor, New York, NY 10036).

basic atmospheric conditions used for the benchmark solar spectrum and CIE 85 Table 4 solar spectrum.

X4.3 Table X4.2 compares irradiance (calculated using rectangular integration) and relative irradiance for the benchmark solar spectrum and CIE 85 Table 4 solar spectrum, in the bandpasses used in this standard.

 G 155 – 04a

TABLE X4.2 Irradiance and Relative Irradiance Comparison for Benchmark Solar Spectrum and CIE 85 Table 4 Solar Spectrum

Bandpass	Benchmark Solar Spectrum	CIE 85 Table 4 Solar Spectrum
Irradiance (W/m ²) in stated bandpass		
$\lambda < 290$	0.000	0.000
$290 \leq \lambda \leq 320$	3.748	4.060
$320 < \lambda \leq 360$	25.661	28.450
$360 < \lambda \leq 400$	34.762	42.050
$290 \leq \lambda \leq 400$	64.171	74.560
$290 \leq \lambda \leq 800$	652.300	678.780
Percent of 290 to 400 nm irradiance		
$\lambda < 290$	0.0 %	0.0 %
$290 < \lambda \leq 320$	5.8 %	5.4 %
$320 < \lambda \leq 360$	40.0 %	38.2 %
$360 < \lambda \leq 400$	54.2 %	56.4 %
Percent of 290 to 800 nm irradiance		
$290 \leq \lambda \leq 400$	9.8 %	11.0 %

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Apêndice D



Designation: D153 – 84 (Reapproved 2008)

Standard Test Methods for Specific Gravity of Pigments¹

This standard is issued under the fixed designation D153; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 These test methods cover three procedures for determining the specific gravity of pigments, as follows:

Test Method A—For Routine Testing of Several Samples Simultaneously.

Test Method B—For Tests Requiring Greater Accuracy than Test Method A.

Test Method C—For Rapid and Accurate Testing of Single Samples.

1.2 The specific gravity value obtained by these procedures may be used with the weight of a dry pigment to determine the volume occupied by the pigment in a coating formulation.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* For specific hazard statements, see Sections 5, 11, and 15.

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards*:²

D1193 Specification for Reagent Water

3. Purity of Reagents

3.1 *Purity of Water*—Reference to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type II of Specification D1193.

¹ These test methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D01 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and are the direct responsibility of Subcommittee D01.31 on Pigment Specifications.

Current edition approved Feb. 1, 2008. Published February 2008. Originally approved in 1923. Last previous edition approved in 2003 as D153 – 84 (2003). DOI: 10.1520/D0153-84R08.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

TEST METHOD A—FOR ROUTINE TESTING OF SEVERAL SAMPLES SIMULTANEOUSLY

4. Apparatus and Materials

4.1 *Pycnometer*—A pycnometer (Note 1) having a 50-mL capacity.

Note 1—The Weld type with the cap seal on the outside of the neck of the bottle is preferred because there is less danger of trapping air just under the capillary tube than with types having the ground glass seal on the inside of the neck.

4.2 *Water Bath*, maintained at $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and equipped with a stirring device.

4.3 *Manometer*, open- or closed-tube (see Part *f* of the apparatus for Test Method C), made of glass tubing 6 mm in diameter, fitted with rubber pressure tubing attached to a T-joint leading to the desiccator and the pump. For the open-tube type 860 mm of mercury shall be used. The difference in levels of the mercury in the manometer when the system is in operation, subtracted from the barometer reading taken at the same time, shall be considered the absolute pressure of the system in millimetres of mercury.

4.4 *Desiccator*, glass, constructed with heavy walls to withstand a vacuum of one atmosphere, and with an opening at the side.


4.5 *Vacuum Pumps*—A laboratory water vacuum-type pump (Note 2), to remove the greater portion of air in the desiccator, and an oil vacuum-type pump, motor-driven, and capable of reducing the absolute pressure of the system to 3 mm.

Note 2—The water vacuum pump may be omitted if the rate of evacuation with the oil pump can be controlled so as to avoid a rapid ebullition of entrapped air and possible loss of specimen.

4.6 *Thermometer*, having a range from 0 to 60°C , and graduated in 0.1°C divisions.

4.7 *Weighing Bottle*, wide-mouth cylindrical glass (about 30 mm in height and 70 mm in diameter), provided with a ground-glass stopper.

4.8 *Immersion Liquid*—Kerosine has been found to be a good wetting vehicle for most pigments, and shall be used generally as the immersion liquid. Refined, white kerosine of


D153 – 84 (2008)

narrow evaporation and boiling range shall be used. With some pigments that are not wetted well with kerosine, other immersion liquids such as glycerin, ethylene glycol, tetrahydronaphthalene, etc., may be substituted. The liquid must have a low evaporation rate and narrow boiling range, and the same procedure shall be followed as with kerosine. Water is not a preferred liquid because of the possibility of frothing.

5. Hazards

5.1 Before a desiccator is used for the first time, wrap it in a towel and test under an absolute pressure of under 3 mm. Exercise care in handling the desiccator when under vacuum, since a sudden jar may cause it to collapse.

6. Standardization of Pycnometer

6.1 Fill the pycnometer with freshly boiled water at 23 to 24°C, gradually bring to $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, and then dry and weigh as specified in 7.6. Empty the pycnometer, and clean, dry, and reweigh it. Next fill the pycnometer with kerosine at 23 to 24°C, bring to $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, dry, and weigh as before. Calculate the specific gravity, S , of the kerosine at 25/25°C as follows:

$$S = A/B \quad (1)$$

where:

A = weight of kerosine, g, and
 B = weight of water, g.

7. Procedure

7.1 *Drying*—Dry the pigment, preferably in an electric oven, at $105 \pm 2^\circ\text{C}$ for 2 h.

7.2 *Weighing*—Transfer to a clean, dry, weighed pycnometer, sufficient sample to form a layer approximately 20 mm ($\frac{3}{4}$ in.) deep. For black, blue, and lake pigments of low specific gravity, use about 1 g of sample; for inert crystalline pigments, about 4 g; for opaque white pigments, 7 to 10 g; and for red lead, from 15 to 20 g. Weigh pigments of a hygroscopic nature from the weighing bottle.

7.3 *Number of Specimens*—Run all samples at least in duplicate.

7.4 *Addition of Kerosine*—Add enough kerosine to the pycnometer to form a clear layer approximately $\frac{1}{4}$ in. (6 mm) above the pigment. When necessary, stir the specimen with a polished round-bottom glass rod until completely covered by kerosine, adding more kerosine if necessary. Wash the rod with kerosine, adding the washings to the pycnometer.

7.5 *Removal of Occluded Air*—Place the pycnometer in the desiccator. Close the desiccator and attach to the water pump until the greater part of the air is removed from the system. Complete this procedure within a period of 5 to 10 min. Close the system with a pinchcock and attach the desiccator to the oil pump for the removal of the small amounts of air given off at the low pressures obtainable with the oil pump. Use the manometer to indicate whether the oil pump is giving the proper vacuum. When the manometer indicates that the absolute pressure is 3 mm and constant, cut off the oil pump for short periods, taking care that the vacuum does not change materially due to leakage. At first bubbles of air rise from the pigments very rapidly, then this action gradually decreases and

finally stops. The time required for complete removal of air may vary from 30 min to 24 h, depending upon the nature of the pigment. When no more bubbles can be seen, it may be assumed that the occluded air has been removed and that the pigment is thoroughly wet with kerosine. Then slowly admit air to the desiccator by means of the pinchcock.

7.6 *Filling and Bringing to Temperature*—Remove the pycnometer from the desiccator, fill with kerosine at 24 to 25°C taking care to add a sufficient quantity to prevent air bubbles where the pycnometer is closed, and permit to come to constant temperature at $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ in the water bath. Carefully stopper the pycnometer and remove excess kerosine with lens paper. Take the pycnometer out of the bath, allow to come to room temperature, and weigh.

8. Calculation

8.1 Calculate the specific gravity, S , of the pigment as follows:

$$S = \frac{P_1}{W - \frac{K_1}{D}} \quad (2)$$

where:

P_1 = weight of pigment used, g,
 W = weight of water to fill the pycnometer, g,
 K_1 = weight of kerosine added to the pigment, g, and
 D = specific gravity of the kerosine.

9. Precision

9.1 Duplicate determinations by this test method should not differ by more than 0.02.

TEST METHOD B—FOR TESTS REQUIRING GREATER ACCURACY THAN TEST METHOD A

10. Apparatus (see Fig. 1 and Fig. 2)

10.1 *Pycnometer, Water Bath, Manometer, Vacuum Pump, Thermometer, Weighing Bottle, and Immersion Liquid*—See Section 4; also Fig. 2 (e) and (f).

10.2 *Bell Jar*, glass, with a two-hole rubber stopper. Into one hole of the stopper shall be fitted a separatory funnel with a well-ground stopcock (Fig. 1 (c)), extending into the pycnometer. Into the other hole of the stopper shall be fitted a glass tube with a well-ground three-way stopcock (Fig. 2 (d)) and connected with the vacuum pump (Fig. 2 (e)). The bell jar shall rest on a sheet of rubber, cemented or vulcanized to a glass or iron plate. With stopcock c closed and stopcock d open to the

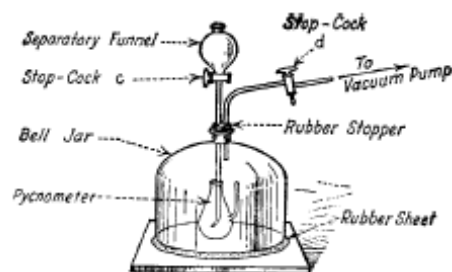

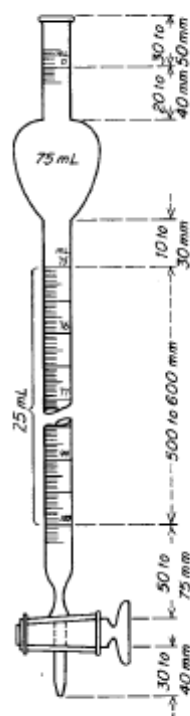


FIG. 1 Apparatus for Test Method B


D153 – 84 (2008)


Buret: Geissler, straight; glass stopcock, ground accurately.	
Total capacity	100 mL
Capacity of bulb	0 to 75 mL
Graduated	75 to 100 mL
Subdivisions	0.05 mL
Rate of outflow	about 2 min
Permissible variations:	
Capacity, total	± 0.10 mL
Capacity graduated portion	± 0.03 mL
Markings on graduations shall be in conformity with the National Bureau of Standards Circular No. 9. ³	

FIG. 3 Buret in Apparatus

15.3 In cleaning the flask of kerosine only, a rinsing two or three times with ether, followed by dry air (dried over sulfuric acid and calcium chloride), is considered sufficient. When pigment is also present, remove both pigment and kerosine and follow with ether rinses until no more pigment remains. Add some filter pulp (macerated filter paper) and water (with or without glass beads), and shake vigorously. Repeat if necessary. Rinse the flask with reagent water, and either dry in an oven, or rinse with alcohol and ether followed by dry air.

16. Standardization of Apparatus

16.1 Connect the flask to the buret and the pump by means of a two-holed rubber stopper. Evacuate the system with the buret stopcock (Fig. 2 (c)) closed until the pump maintains an absolute pressure of 1 mm in the flask. Close the three-way stopcock, *d*, for 30 s, and again open to the pump. There shall be no appreciable change in the mercury levels in the manometer, indicating that the system beyond stopcock *d* is tight. With

the vacuum still maintained, fill the buret from the top with kerosine, adjusting the level to the zero mark with a piece of capillary tubing. Now close stopcock *d*, and carefully open stopcock *c*, admitting about 75 mL of kerosine into the flask. Open stopcock *d* to the air, thus releasing the vacuum in the flask, and fill the flask with kerosine to a definite mark on the neck. Read the buret, calling this reading K_2 (the volume of the flask).³

17. Procedure

17.1 Clean the flask dry, and weigh. Transfer a quantity of the dry pigment to be tested to the flask by means of a clean, dry, glass funnel with the stem reaching to the bottom of the bulb. A piece of stiff nickel wire is convenient to push the powder down the stem. Nearly fill the bulb of the flask with the pigment, which, however, shall occupy a volume of less than 25 mL after all air is expelled. Greater accuracy may be obtained with a large specimen than with a small one. Wipe the inside stem as well as the entire outside of the flask with a clean piece of dry, lintless cloth. Weigh the flask and pigment, and calculate the weight of pigment by deducting the weight of the empty flask. With the buret clean and dry, attach the flask to the evacuating system as shown in Fig. 2. After closing stopcocks *c* and *d*, start the pump and carefully open stopcock *d* to the pump. Continue evacuation until the pump maintains an absolute pressure of 1 mm in the flask, or until all the air is removed from the system. Then fill the buret from the top as described in Section 16, close stopcock *d*, gradually open stopcock *c*, and add kerosine until the pigment is covered. Tap the flask gently to dislodge any air bubbles. Stop the pump, open stopcock *d* to the air, and fill the flask up to the same mark as was obtained in determining its volume. Designate the volume of kerosine required as *V*. Read the height of the liquid in the buret to the nearest estimated 0.01 mL.

18. Calculation

18.1 Calculate the specific gravity, *SG*, of the pigment as follows:

$$SG = P_2 / (K_2 - V)$$

where:

P_2 = weight of pigment used, g.

K_2 = volume of kerosine required to fill the flask when empty, mL, and

V = volume of kerosine required to fill the flask when the pigment is present, mL.


19. Precision

19.1 Duplicate determinations by this test method should not differ by more than 0.01.

20. Keywords

20.1 pigments; specific gravity

³ Available from National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 1070, Gaithersburg, MD 20899-1070, <http://www.nist.gov>.

 **D153 – 84 (2008)**

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).