

ANEXO VI

**Norma Alemã – Setembro de 2007
DIN 53770-1:2007-09**

Prefácio

A presente norma foi elaborada pelo NA 078-00-14 GA “Processos de análise para corantes”.

A extração com ácido clorídrico $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ é prevista em uma série de normas alemãs e estrangeiras. Por razões de harmonização com a norma internacional ISO 6713-1984, a qual também entrou para a legislação sobre substâncias perigosas (Legislação das substâncias perigosas – GefStoffV)¹⁾ de 26 de agosto de 1986 (BGBl. I, pg. 1470), nesta norma a extração com ácido clorídrico $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$ é colocada em primeiro plano.

Nesta norma, percentual (%) quando da indicação de teores significa parcela de massa por cento.

DIN 53770 “Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido clorídrico” é composta por:

- Parte 1: Fabricação de extratos ácidos
- Parte 2: Teor de antimônio
- Parte 3: Teor de arsênio
- Parte 4: Teor de bário
- Parte 5: Teor de chumbo
- Parte 6: Teor de cádmio
- Parte 7: Teor de cromo
- Parte 8: Teor de cromo (VI)
- Parte 9: Teor de cobalto
- Parte 10: Teor de cobre
- Parte 11: Teor de manganês
- Parte 12: Teor de níquel
- Parte 13: Teor de mercúrio
- Parte 14: Teor de selênio
- Parte 15: Teor de zinco

- Parte 16: Determinação de 12 elementos através de espectrometria de emissão atômica através de plasma acoplado indutivamente

¹⁾ A adquirir na: Editora Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstr. 6, 10772 Berlim.

DIN 53770-1:2007-09

Modificações

Em relação à DIN 53770-1:1988-07 foram feitas as seguintes modificações:

- a) Conteúdo da norma revisado quanto a redação;
- b) Indicações normativas atualizadas.

Edições anteriores

DIN 53770-1:1975-12, 1988-07

1 Área de aplicação

Esta norma descreve a obtenção de extratos ácidos de pigmentos e cargas (a seguir denominados simplesmente Pigmentos, para simplificação da norma). Diferentemente do procedimento descrito na norma DIN ISO 6713, nesta norma são determinados os teores de metais pesados *solúveis* em pigmentos secos. Os extratos ácidos são obtidos com ácido clorídrico $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$. Neles são determinados os teores de metais, definidos como metais *solúveis* neste meio de extração.

Os metais pesados são determinados individualmente conforme DIN 53770-2 até DIN 53770-15. Em alguns casos, os metais antimônio, bário, chumbo, cádmio e cromo bem como cromo hexavalente também podem ser determinados conforme DIN 3856-1 até DIN 3856-6.

No caso de pigmentos que não podem ser molhados ou não permitem ser misturados no volume indicado de ácido clorídrico de acordo com os procedimentos definidos nesta norma, o procedimento para a obtenção dos extratos ácidos para determinação dos teores *solúveis* de metais deve ser estabelecido em separado.

Os procedimentos não são previstos para pigmentos notavelmente solúveis em ácido clorídrico $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$ (por exemplo, pigmentos de óxido de zinco, cargas carbônicas). Uma exceção é o processo conforme 6.3 para a extração de chumbo *solúvel* em pigmentos com teores mais elevados de chumbo. Para tanto, trabalha-se com um volume maior de líquido para extração em relação ao pigmento de chumbo, sendo determinadas quantidades solúveis acima de 1%.

Não deverá ser determinada a parcela total de um pigmento que seja solúvel em ácido clorídrico $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$.

OBSERVAÇÃO: Quando um processo de análise adequado constatar que o teor total do metal em questão é menor do que o limite do metal *solúvel*, então a determinação do teor de metal *solúvel* não será necessária.

DIN 53770-1:2007-09

2 Indicações normativas

Os documentos citados a seguir são necessários para a aplicação deste documento. Em caso de indicações datadas vale somente a edição referida. Em caso de indicações não datadas vale a última edição do documento referido (inclusive todas as alterações).

DIN 53770-2, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 2: Teor de antimônio.

DIN 53770-3, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 3: Teor de arsênio.

DIN 53770-4, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 4: Teor de bário.

DIN 53770-5, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 5: Teor de chumbo.

DIN 53770-6, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 6: Teor de cádmio.

DIN 53770-7, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 7: Teor de cromo.

DIN 53770-8, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 8: Teor de cromo (VI).

DIN 53770-9, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 9: Teor de cobalto.

DIN 53770-10, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 10: Teor de cobre.

DIN 53770-11, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 11: Teor de manganês.

DIN 53770-12, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 12: Teor de níquel.

DIN 53770-13, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 13: Teor de mercúrio.

DIN 53770-14, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 14: Teor de selênio.

DIN 53770-15, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 15: Teor de zinco.

DIN 53770-16, Pigmentos e cargas – Determinação das parcelas solúveis em ácido – Parte 16: Determinação de 12 elementos através de espectrometria de emissão atômica através de plasma acoplado indutivamente

DIN EN ISO 15528, Materiais para revestimentos e matéria-prima para materiais de revestimentos – Retirada de amostras

DIN 53770-1:2007-09

DIN ISO 3856-1, Vernizes e materiais para pintura – Determinação do teor de metais “solúvel” – Determinação do teor de chumbo.

DIN ISO 3856-2, Vernizes e materiais para pintura – Determinação do teor de metais “solúvel” – Determinação do teor de antimônio.

DIN ISO 3856-3, Vernizes e materiais para pintura – Determinação do teor de metais “solúvel” – Determinação do teor de bário.

DIN ISO 3856-4, Vernizes e materiais para pintura – Determinação do teor de metais “solúvel” – Determinação do teor de cádmio.

DIN ISO 3856-5, Vernizes e materiais para pintura – Determinação do teor de metais “solúvel” – Determinação do teor de cromo (VI) da parcela de pigmento de vernizes e materiais para pintura líquidos ou de tintas em pó.

DIN ISO 3856-6, Vernizes e materiais para pintura – Determinação do teor de metais “solúvel” – Determinação do teor total de cromo da parcela líquida.

DIN ISO 6713, Vernizes e materiais para pintura – Obtenção de extratos ácidos a partir de vernizes e materiais para pintura pigmentados líquidos ou em pó.

3 Aparelhos

Aparelhos de laboratório e vidrarias usuais, juntamente com:

3.1 Agitador mecânico adequado

(veja observações em 6.1)

3.2 Aparelho medidor de pH e eletrodos especiais na faixa do pH = 1 ²⁾

3.3 Filtro de membrana, diâmetro de poros 0,45 µm ou outro material de filtro de membrana adequado com o qual se obtenha um filtrado claro conforme a seção 6.

OBSERVAÇÃO: Caso não se obtenha um filtrado claro com tal filtro, então poderá ser utilizado um filtro de membrana com diâmetro de poro menor (até 0,15 µm). Uma centrifugação prévia poderá ajudar.

3.4 Aparelho de filtragem, para o filtro de membrana (3.3).

3.5 Banho maria, que possa ser mantido a $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

2) Informações sobre fontes de aquisição são dadas pelo Grupo normativo sobre pigmentos e cargas (NPF) no DIN, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlim.

DIN 53770-1:2007-09

4 Reagentes

4.1 Generalidades

Caso não seja indicado de forma diferente, os reagentes devem ser adequados para a análise de traços conforme partes 2 até 16, quanto ao seu grau de pureza. A temperatura de referência para a densidade dos líquidos é 20 °C. Soluções de reagentes sem indicação do solvente são soluções em água bidestilada ou água de pureza correspondente.

4.2 Ácido clorídrico, $\rho(\text{HCl}) \approx 1,18$

4.3 Ácido clorídrico, $\alpha(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$

4.4 Ácido clorídrico, $\alpha(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$

Pipetar 70,0 ml de ácido clorídrico (4.2) em um balão de ensaio de 1000 ml e preencher com água até a marca.

4.5 Ácido clorídrico 1:1

Diluir 1 parcela em volume de ácido clorídrico (4.2) com 1 parcela em volume de água.

4.6 Etanol, $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95 \%$

5 Retirada de amostras

Retirar uma amostra representativa do pigmento a testar, como definido na DIN EN ISO 15528.

6 Realização

6.1 Generalidades

A extração dos metais solúveis é realizada em amostras secas de pigmento ou carga. A secagem é feita nas condições específicas para o pigmento em

questão. Desde que não esteja definido diferentemente, o pigmento a testar deve ser extraído com ácido clorídrico $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$.

OBSERVAÇÃO: A massa do pigmento a utilizar para a extração deve ser cumprida tanto quanto possível. Em caso de quantidade de amostra insuficiente ela poderá ser reduzida. Neste caso, o volume da solução de extração deverá ser alterado de tal forma que seja mantida a relação definida pigmento/solução de extração.

DIN 53770-1:2007-09

6.2 Procedimento A

6.2.1 Generalidades

Utilizar o processo A para a extração de metais solúveis (inclusive chumbo, quando o teor total de chumbo do pigmento for menor do que 1 %) com ácido [relação massa do pigmento: volume da solução de extração = 1: 15].

6.2.2 Preparação da amostra

Obter pelo menos dois extratos. Durante a extração e antes da análise, evitar a ação da luz solar direta.

6.2.3 Realização

Pesar ($5,0 \pm 0,01$) g do pigmento a testar (m_0) em um béquer seco de 150 ml. Molhar esta amostra com 2,0 ml de etanol (4.6)³⁾, depois usar o agitador (3.1) e adicionar 75 ml de ácido clorídrico (4.4) que tenha sido levado antes a (23 ± 2) °C em banho maria (3.5). Colocar o béquer no banho maria e imediatamente depois começar a agitar a mistura (veja observação). Mergulhar os eletrodos do pHmetro (3.2) na mistura e caso necessário, através da adição de ácido clorídrico 1:1 (4.3), ajustar o valor de pH ao do ácido clorídrico $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$ ($\text{pH} = 1,15 \pm 0,1$).

OBSERVAÇÃO: Durante toda a extração a velocidade do agitador deve ser ajustada de modo que o pigmento seja mantido constantemente em estado suspenso, sem respingos.

Prosseguir o agitação (15 ± 1) min a uma temperatura de (23 ± 2) °C. Manter o valor de pH da mistura constante através de cuidadosa adição de ácido clorídrico (4.3). Após o final do tempo de agitação, deixar em repouso mais (15 ± 1) min a (23 ± 2) °C. Então o pigmento decantará.

Filtrar o líquido sobrenadante do decantado através do filtro de membrana (3.3), utilizando o aparelho de filtragem (3.4). Captar o filtrado obtido nos primeiros 10 min, ele deverá ser uma solução clara. Fechar o recipiente imediatamente.

Guardar o extrato para a determinação dos diversos metais *solúveis*. Para cada determinação utilizar parte da alíquota correspondente.

Determinar o teor de metal *solúvel* do extrato, conforme descrito na DIN 53770-2 até DIN 53770-15 ou DIN ISO 3856-1 até DIN ISO 3856-6, o quanto antes, o mais tardar dentro de 4 h após a obtenção do extrato.

³⁾ Na determinação do cromo (VI) no extrato ou em casos nos quais o etanol não molha suficientemente, usar um tensoativo não iônico em vez de etanol.

DIN 53770-1:2007-09

6.3 Procedimento B

6.3.1 Generalidades

Utilizar o procedimento para a extração de chumbo *solúvel* (quando o teor total de chumbo do pigmento for igual ou maior do que 1 % (parcela em massa)) em ácido [relação massa do pigmento: volume da solução de extração = 1: 1000].

OBSERVAÇÃO: A relação massa do pigmento: volume da solução de extração = 1: 1000 refere-se à parcela de chumbo do pigmento. Caso se trate de uma mistura de pigmentos com uma parcela de pigmento de chumbo abaixo de 100%, então deverá ser utilizada uma outra relação, por exemplo, com uma parcela de pigmento de chumbo de 10% (parcela em massa) usar uma relação de 1:100. Para escolher a relação correta é necessário conhecer a parcela de chumbo do pigmento. Para poder calcular a parcela de chumbo em uma mistura de pigmentos, pode-se partir da hipótese simplificadora de que o teor de chumbo de todos os pigmentos que contenham chumbo seja de 60% (parcela em massa). Sob esta hipótese pode-se calcular a massa total da amostra com misturas de pigmentos contendo chumbo, em relação a um volume de extrato de 500 ml.

6.3.2 Determinação do teor total de chumbo

A partir do teor total de chumbo do pigmento, calcular a massa da amostra (m_0) para a extração, pela seguinte equação:

$$m_0 = \frac{60}{T} \times 0,5 = \frac{30}{T} \quad (1)$$

Onde:

m_0 Massa da amostra, em gramas;

T Teor total de chumbo do pigmento a testar, em porcentagem;

60 Teor de chumbo médio de pigmentos típicos de cromatos com chumbo (veja observação em 6.3.1)

6.3.3 Preparação de amostras

Obter pelo menos dois extratos. Durante a extração e antes da análise, evitar a ação da luz solar direta.

6.3.4 Realização

Pesar exatamente 1 mg do pigmento a testar (m_0) em um béquer seco de 1000 ml. Molhar esta amostra com 2,0 ml de etanol (4.6) ³⁾, usar o agitador (3.1) e adicionar 500 ml de ácido clorídrico (4.4) que tenha sido levado antes a $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ em banho maria (3.5). Colocar o béquer no banho maria e imediatamente depois começar a agitar a mistura (veja observação). Mergulhar os eletrodos do pHmetro (3.2) na mistura e caso necessário, através da adição de ácido

DIN 53770-1:2007-09

clorídrico 1:1 (4.3), ajustar o valor de pH ao do ácido clorídrico $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$.

OBSERVAÇÃO: Durante toda a extração a velocidade do agitador deve ser ajustada de modo que o pigmento seja mantido constantemente em estado suspenso, sem respingos.

Prosseguir com a agitação $(60 \pm 1) \text{ min}$, sendo necessário verificar que a temperatura seja mantida a $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ durante toda a duração do teste. Manter o valor de pH da mistura constante através da cuidadosa adição de ácido clorídrico (4.3). Após o final do tempo de agitação, deixar em repouso mais $(60 \pm 1) \text{ min}$ a $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Então o pigmento decantará. Filtrar o líquido sobrenadante do decantado através do filtro de membrana (3.3), utilizando o aparelho de filtragem (3.4). Captar o filtrado obtido nos primeiros 10 min, ele deverá ser uma solução clara. Fechar o recipiente imediatamente.

Guardar o extrato para a determinação do chumbo *solúvel* conforme DIN 53770-5 ou DIN ISO 3856-1. Para cada determinação utilizar a parte alíquota correspondente. Nisto, levar em consideração a quantidade de 500 ml de ácido clorídrico concentrado que eventualmente tenha sido adicionado.

Determinar o teor de chumbo *solúvel* do extrato o quanto antes, o mais tardar dentro de 4 h após a obtenção do extrato.