

# MÉTODO ALTERNATIVO A LA NORMA ASTM-D-2805 PARA LA DETERMINACIÓN DEL PODER CUBRIENTE DE PINTURAS MEDIANTE REFLECTOMETRÍA

Rodríguez J., Murillo R., Barrera R.G.  
Centro de Investigación en Polímeros, Marcos Achar Lobatón #2.  
Tepexpan, Edo. de México. C.P. 55885.  
Tel. 01+595+71602. Email: tepet11@yahoo.com

**Resumen:** La norma ASTM-D-2805 parte de la suposición de que, utilizando ecuaciones derivadas de la teoría de Kubelka-Munk, se puede predecir la reflectancia de un recubrimiento a cualquier grosor de película, a partir de la medida de reflectancia practicada a un solo grosor arbitrario. Sin embargo, el modelo de Kubelka-Munk presenta inconsistencias cuando se intenta calcular el valor de *rendimiento* de pinturas con un alto poder cubriente. En este trabajo se presenta un método alternativo, el cual tiene ventajas con respecto a la norma ASTM: 1.-Se trata de una prueba no destructiva, lo cual permite verificar, cuantas veces se requiera, los datos que hubieren sido reportados. 2.-El valor de *rendimiento* se obtiene a partir de una curva que ha sido ajustada con datos experimentales. Se trata de un método que no requiere de ningún modelo teórico de esparcimiento de luz. 3.- A diferencia del método propuesto por la norma ASTM, en este caso las medidas de *relación de contraste* y de espesor se realizan sobre la misma muestra y sobre un mismo lugar en la muestra.

## INTRODUCCIÓN

En la industria de los recubrimientos es muy importante el uso de herramientas que permitan su caracterización con gran exactitud, ya que de los resultados de control de calidad depende la vida de un producto en el mercado. En este trabajo nos referiremos a recubrimientos constituidos por una matriz de resina polimérica en la cual se encuentran embebidos los pigmentos. Los pigmentos en la pintura blanca son usualmente pequeños cristales de dióxido de titanio con un tamaño óptimo de 0.25  $\mu\text{m}$ .

Uno de los conceptos fundamentales en las propiedades ópticas de los recubrimientos es el de *poder cubriente*. Este se define como el inverso del espesor para el cual la relación de contraste es de 0.98 y se expresa comúnmente en  $\text{m}^2/\text{L}$ . A su vez, la relación de contraste (RC) se define como el cociente de la reflectancia lumínica de la película aplicada sobre un sustrato negro entre la correspondiente aplicada sobre un sustrato blanco. Se espera que cuando este cociente alcanza un valor del 0.98, a un observador estándar no le sea posible distinguir la diferencia entre sustratos y se habla entonces de cubriente total. Finalmente, se entiende por *reflectancia lumínica*, a la reflectancia difusa espectral promediada sobre las longitudes de onda del visible y normalizada adecuadamente. El promedio se realiza utilizando dos funciones de peso, una es el espectro de la luz que ilumina la muestra (iluminante) y el otro es la sensibilidad espectral del ojo humano. El primer factor de peso

define la reflectancia para distintas condiciones de iluminación y existen distintos iluminantes estándar como el D65, que simula el espectro de la luz de medio día. El otro factor de peso, mide la luz (y no la potencia) que detecta el ojo humano y está definida por una función  $Y(\lambda)$  propuesta por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE). La normalización se hace dividiendo entre la luz difusa reflejada por dos patrones de calibración que definen el 0 (negro) y el 1 (blanco). La reflectancia lumínica se denota usualmente por  $R_Y$ , en donde la letra Y se refiere al nombre comúnmente dado a la función de sensibilidad espectral. La intensidad de la luz reflejada se mide en un espectrofotómetro con esfera integradora capaz de coleccionar la luz reflejada en todas direcciones.

Una de las normas, la más usada por la industria de las pinturas para determinar el poder cubriente de pinturas por reflectometría, es la norma ASTM D-2805 [1]. Este método está basado en las ecuaciones que describen el comportamiento de la luz en medios turbios derivadas de la teoría Kubelka-Munk [2,3] (KM). Su ventaja primordial es que utiliza una sola medición de RC a un sólo espesor y el valor del espesor para el cual la RC es de 0.98 se obtiene utilizando las ecuaciones de KM. Por otro lado, el valor del espesor se obtiene a partir del peso de la película seca, la cual fue previamente desprendida del vidrio sobre el que fue aplicada.

La teoría de Kubelka-Munk está basada en el balance del flujo de luz difusa a través de una película de caras paralelas. Esta teoría simplifica el

problema de transporte de luz considerando sólo dos flujos de luz difusa, uno, al que denominaremos I, que se dirige hacia el interior de la película, y otro, al que denominaremos J, que se dirige en sentido opuesto, debido, precisamente, al fenómeno de esparcimiento múltiple. Las ecuaciones diferenciales que rigen este balance de flujo se pueden escribir como:

$$\begin{aligned}\frac{dI}{dx} &= -(K + S)I + SJ \\ \frac{dJ}{dx} &= (K + S)J - SI,\end{aligned}\quad (1)$$

en donde los coeficientes S y K son dos parámetros fenomenológicos que representan el poder intrínseco de dispersión y la capacidad de absorción del pigmento y x es la distancia medida en la dirección perpendicular a las caras de la película. Estas ecuaciones se resuelven imponiendo condiciones de contorno en la interfaz resina-aire y en la interfaz resina-sustrato. En la norma ASTM D-2805 se trata de resolver el problema inverso, es decir, se pretende determinar los coeficientes S y K a partir de dos mediciones de reflectancia lumínica a un espesor x, una sobre sustrato negro ( $R_N$ ) y otra sobre sustrato blanco ( $R_B$ ). Este proceso de inversión no es inmediato y se puede resumir con las siguientes ecuaciones:

$$S = \frac{1}{Xb} \coth^{-1} \frac{U}{b}, \quad (2)$$

en donde,

$$U = \frac{1}{R_N} - a; \quad (3)$$

$$a = \frac{1}{2} \left( R_B + \frac{R_N + r_S - R_B}{r_S R_N} \right) \quad (4)$$

$$R_\infty = a - \sqrt{a^2 - 1} \quad (5)$$

y

$$b = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \quad (6)$$

Aquí  $r_S$  representa la reflectancia en el sustrato y el parámetro K está dado por

$$\frac{K}{S} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) - 1 \quad (7)$$

Como se ve, el proceso para determinar S y K a partir de las mediciones de x, requiere de la solución numérica de las ecuaciones arriba mencionadas y que en la norma ASTM D-2805 se resuelve de manera gráfica. Uno de los problemas en este proceso de inversión es que los valores de S y K así determinados, deberían ser independientes del espesor de la película. Sin embargo, este procedimiento matemático no nos asegura que la determinación de estos parámetros, a partir de mediciones de reflectancia a otro espesor, conlleve a los mismos resultados. De no ser así, esto nos indicaría una inconsistencia del modelo, es decir, que nuestro sistema físico no está bien representado por el modelo de Kubelka-Munk. En general, estas pruebas de consistencia no se realizan de manera sistemática.

El presente trabajo se desprende de un estudio de la norma anteriormente citada. Como ya se mencionó, se observó que dicho procedimiento presentaba inconsistencias debidas al modelo en el cual se basa. Esto provocaba errores que perjudicaban el control de calidad de los lotes de producción.

El procedimiento que proponemos no utiliza ningún modelo teórico y se basa simplemente en la aplicación de la definición de poder cubriente. Es decir, se mide la RC a diferentes espesores, se ajusta una curva de interpolación y se determina directamente el espesor para el cual la RC es de 0.98. Este procedimiento permite la evaluación de recubrimientos base agua con alto contenido de  $TiO_2$  de una forma rápida, ya que las medidas de espesor de película seca se realizan con un medidor electromagnético de espesor de película (Coating thickness gage, model 6000-f2, Gardner) muy versátil. Este aparato produce un campo magnético variable y mide el cambio en las corrientes inducidas en dos bobinas de control cuando éstas se colocan sobre un sustrato magnetizable (una placa de hierro). Medido este cambio sobre el sustrato limpio, el cambio adicional producido por la presencia de la película polimérica se calibra utilizando hojas de plástico de distintos espesores suministradas por los proveedores.

Para la validación de nuestro estudio se realizaron varias observaciones. Primero por una misma

persona, posteriormente por varias personas y finalmente por diferentes laboratorios; con la finalidad de constatar la reproducibilidad del nuevo procedimiento y compararlo con el ya existente.

Durante el desarrollo de este trabajo se realizó una búsqueda de normas de poder cubriente [4-8] con el fin de identificar la existencia de otros procedimientos.

## ANTECEDENTES

Este método fue diseñado pensando en pinturas de tipo vinil-acrílico para uso arquitectónico con una *concentración volumétrica de pigmento* (PVC) de aproximadamente 30% y un contenido de  $\text{TiO}_2$  mayor a 10% en peso (en seco). Aunque no se descarta la posibilidad de que pueda ser empleado en otro tipo de recubrimientos.

Este método, a diferencia del ASTM D-2805, es totalmente fenomenológico y depende únicamente del ajuste a los datos de RC contra espesor, que se obtienen en el laboratorio. La curva así ajustada servirá como patrón para cada tipo de pintura y sustituye a las ecuaciones de KM, con la ventaja de que para valores de RC muy cercanos a 0.98, el espesor de la película se mide directamente con gran exactitud. Por otro lado, para reducir la dispersión estadística de los datos de espesor, éstos se tomaron en una zona reducida de la película, y se relacionaron con las mediciones de RC tomadas en la misma zona.

Creemos que el método que aquí se propone puede facilitar la evaluación del poder cubriente de recubrimientos con un menor grado de error que la norma ASTM.

## RECOLECCIÓN DE DATOS

Se llevaron a cabo más de 10 000 mediciones de espesor de película y más de 2 000 de relación de contraste de tres lotes de pintura. La forma en que se recabaron los datos es la siguiente:

Se tomaron medidas de espesor y de relación de contraste de 108 aplicaciones de pintura en tarjetas de la marca Leneta. Estas tarjetas son de uso rutinario en la industria de pinturas y las de la marca Leneta son de cartón con un terminado plastificado para evitar la absorción de la pintura. Las dimensiones del modelo 3B son de 194 x 289 mm. y un espesor de 0.30 mm. y tienen dos franjas blancas a los lados y una negra al centro. Para realizar las medidas se contó con el apoyo de distintos técnicos, con el fin de verificar que las mediciones (de

acuerdo al método que proponemos) no dependieran en forma significativa de la persona que realizaba dicha medición. Todas las tarjetas Leneta fueron previamente foliadas a fin de distinguir entre dos tarjetas con el mismo rasado de pintura procedente del mismo lote y con aplicaciones hechas por el mismo técnico. Por cada lote de pintura se hicieron rasados a 102, 203, 305, 406, 508, 609  $\mu\text{m}$  (4, 8, 12, 16, 20 y 24 mils) en húmedo.

Se utilizó una plantilla con cuatro agujeros circulares que se colocó sobre cada una de las tarjetas. Dos agujeros de la plantilla se encontraban sobre la zona blanca de la tarjeta y dos sobre la negra. El diámetro de estos agujeros circulares era apenas unos milímetros mayor que el diámetro de la zona que es iluminada por el espectrofotómetro cuando se medía la RC. El propósito de la plantilla era delimitar las zonas sobre las que se harían las mediciones. Esto permite reducir la dispersión en los datos recabados debido a irregularidades en el relieve de la tarjeta, así como en la aplicación de la pintura.

Antes de aplicar la pintura se hicieron 24 medidas de espesor por cada zona correspondiente a cada uno de estos agujeros. Posteriormente se colocó la tarjeta en una máquina de aplicación (Automatic film applicator, Ref. 1133, Sheen) asegurando que la succión fuera alta y que se mantuviera toda la tarjeta adherida uniformemente. Luego se colocó el rasador en la parte superior de la tarjeta con la finalidad de aplicar la pintura sobre la mayor área posible. El rasado se realizó a una velocidad de 10 cm/s. Luego se tomó la tarjeta y se colocó de forma horizontal en un horno de secado con recirculación de aire a 60°C durante una hora y media. Una vez que la tarjeta se extrajo del horno, y haciendo uso de un espectrofotómetro (Spectrophotometer cm-3700d, Minolta), se realizaron 7 medidas de reflectancia sobre cada una de las 4 zonas antes mencionadas (en realidad cada una de las medidas que se mencionan es un promedio de tres lecturas). Después se volvieron a tomar medidas de espesor con el medidor electromagnético.

## ANÁLISIS DE DATOS

Todos los datos fueron capturados en una PC y se procesaron con ayuda de dos paquetes de software (Microsoft Excel 97 y Mathematica 4.0).

### Curvas centrales

El espesor promedio de la capa de pintura, que había sido aplicada sobre cada tarjeta, fue obtenido de un tratamiento estadístico de los datos de

espesor, medidos antes y después de aplicar la pintura. Asimismo se hizo el promedio de las siete medidas de RC de cada zona. De esta manera, por cada zona se obtuvieron dos datos promediados: el de espesor de la película de pintura y el de la reflectancia (sobre negro o sobre blanco, según el caso). Con estos dos datos se generó un punto de una gráfica de reflectancia (sobre negro o sobre blanco) contra espesor. Esto significa que por cada tarjeta se obtuvieron dos puntos de la gráfica de reflectancia sobre negro ( $R_N$ ) y dos para la de reflectancia sobre blanco. Y tomando en cuenta que en total se midieron 108 tarjetas, entonces se tiene que para cada gráfica se generaron 216 puntos. Una tercera gráfica, la de RC contra espesor, se generó con los cocientes de los valores promedio de reflectancia sobre negro y de reflectancia sobre blanco correspondientes a las áreas de una misma tarjeta, con lo cual también se obtuvieron 216 puntos. Luego, por el método de mínimos cuadrados se ajustaron los coeficientes  $a_i$  de la siguiente expresión

$$\sum_{i=0}^n a_i X^{-i}, \quad (8)$$

en donde  $X$  es el espesor de la película. Se seleccionó esta expresión debido a que todas las curvas de reflectancia contra espesor, así como las de RC (independientemente del tipo de pintura que se utilice) siempre mostraban un comportamiento asintótico para espesores grandes.

Después de hacer varios ajustes, utilizando distintos valores de  $n$  (ver ecuación 1), se determinó fijar  $n = 2$ , ya que se observó que para  $n \geq 2$  el valor de la asíntota ( $a_0$ ) sólo variaba en menos del 1%.

### Curvas de tolerancia

Por cada uno de los puntos, sobre los que se ajustaron las curvas centrales de las reflectancias y de la relación de contraste, se generaron otros dos. La forma en que se obtuvieron fue considerando la desviación estándar asociada a la dispersión de los datos ( $s_x, s_y$ ). Así, para un punto tenemos un par de coordenadas  $(x, y)$  y los dos nuevos puntos generados quedarán determinados por las siguientes expresiones  $(x - s_x, y + s_y)$  y  $(x + s_x, y - s_y)$ . Estas coordenadas representan los puntos extremos de la zona rectangular generada por las barras de dispersión asociadas a

cada punto. Ajustando la expresión (8) para cada uno de los dos grupos de puntos que hemos generado se obtienen dos curvas (superior e inferior) casi paralelas a la curva central antes obtenida. De igual forma que para la curva central, para las curvas inferior y superior se fijó  $n = 2$ .

## RESULTADOS

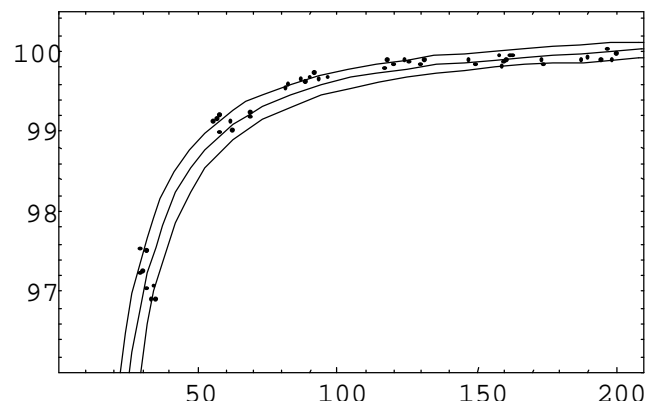
A continuación mostramos un par de curvas típicas obtenidas de un lote de pintura. En la Fig. 1 se muestran datos de RC contra espesor así como las curvas de ajuste central y las de tolerancia. La RC se obtiene utilizando la expresión analítica dada por la ecuación 1. Este ajuste se muestra a continuación:

$$RC = 100.302 - 53.176 X^{-1} - 1433.270 X^{-2}, \quad (9)$$

con un coeficiente de correlación de 0.999971 y una incertidumbre de ajuste de 1.0686.

De la ecuación (9) se despeja simplemente el espesor para el cual la RC es igual a 0.98, se toma el inverso y se expresa en  $m^2/L$ . Por ejemplo, para el caso de la Fig. 1 el poder cubriente  $H_{0.98}$  es igual a  $25.60 m^2/L$  con una tolerancia de  $\pm 2.26 m^2/L$ .

**Gráfica de RC (%) contra espesor ( $\mu m$ )**



**Figura 1. Gráfica de la RC (%) contra el espesor de la película de pintura ( $\mu m$ )**

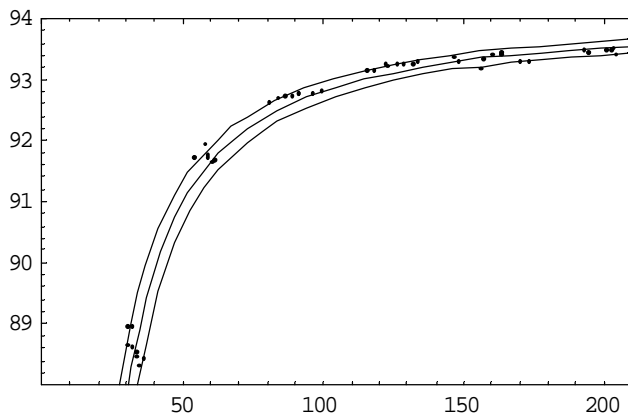
En la Fig. 2 mostramos la  $R_N$  como función del espesor para el mismo lote de pintura. El ajuste es el siguiente:

$$R_N = 94.111 - 102.73X^{-1} - 2653.270X^{-2}, \quad (10)$$

con un coeficiente de correlación de 0.999888 y una incertidumbre de ajuste de 1.8047.

El valor asintótico ( $R_\infty$ ) de  $R_N$  para valores grandes de espesor está dado por el coeficiente  $a_0$ , que en este caso es 94.11% (0.9411). Queremos hacer notar que las inconsistencias del modelo de KM utilizado en la norma ASTM D-2805, a la que nos referimos anteriormente, aparecían precisamente en la determinación de  $R_\infty$ . En algunos casos el valor de  $R_\infty$  calculado con el modelo de KM resultaba complejo. Por otro lado, el valor de  $R_\infty$  está asociado a los procesos de absorción en el sistema, por lo que en pinturas blancas es posible utilizarlo como un índice que evalúe el grado de blancura.

**Gráfica  $R_N$  (%) contra espesor ( $\mu\text{m}$ )**



**Figura 2. Gráfica de la  $R_N$  (%) contra el espesor de la película de pintura ( $\mu\text{m}$ )**

## CONCLUSIONES

Los resultados presentados muestran claramente que es posible determinar directamente el poder cubriente de pinturas blancas sin necesidad de recurrir a la utilización de modelos teóricos sobre el esparcimiento de la luz en medios turbios. En otras palabras, el procedimiento aquí descrito representa la caracterización directa del comportamiento óptico de las películas. Se ha mostrado, además, que es posible determinar con exactitud el valor de  $R_\infty$ , el cual puede ser utilizado como un índice confiable de blancura. Por otro lado, el procedimiento propuesto es suficientemente rápido y preciso.

En conclusión, el procedimiento propuesto puede reducir notablemente los tiempos de evaluación de poder cubriente y la blancura.

## REFERENCIAS

- [1] "Standard Test Method for Hiding Power of paints by Reflectometry" Annual Book of ASTM Standards, Vol 6.01, 1992, p. 381.
- [2] Kubelka P. and Munk F. "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche", Z. Techn. Phys. Vol. 12, 1931, p. 593.
- [3] Kubelka P. "New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I" J. Opt. Soc. Am. Vol. 38, 1948, p. 448.
- [4] "Determination of contrast ratio (opacity) of light coloured paints at a fixed spreading rate (using black and white charts)" ISO 3905, Iso Standards Handbook. Vol. 24, 1985, p.499.
- [5] Determination of contrast ratio (opacity) of light coloured paints at a fixed spreading rate (using polyester film)" ISO 3906, Iso Standards Handbook. Vol. 24, 1985, p.502.
- [6] Determination of hiding power – Part 1: Kubelka-Munk method for white and light coloured paints" ISO 6504, Iso Standards Handbook. Vol. 24, 1985, p.563.
- [7] "Hiding Power of Air Drying Nonchromatic Paint", German Standards Institute (DIN), DIN 53162.
- [8] "Relative Scattering Power of White ( $\text{TiO}_2$ ) Pigments", German Standards Institute (DIN), DIN 53164.