



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

Damazio, Denis; Lazzarini Dutra, Rita de Cássia; Faria Diniz, Milton; Da Costa Mattos, Elizabeth
Determinação por FT-IR de Transmissão e Reflexão (UATR) de Etileno e Propileno em EPDM

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 24, núm. 6, 2014, pp. 703-710

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47032912008>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Determinação por FT-IR de Transmissão e Reflexão (UATR) de Etileno e Propileno em EPDM

Denis Damazio
Zanaflex Compostos de Borracha

Rita de Cássia Lazzarini Dutra
Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA

Milton Faria Diniz, Elizabeth da Costa Mattos
Divisão de Química – AQI, Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE

Resumo: Foi desenvolvida uma metodologia para a determinação dos teores de etileno (ET) e propileno (P) em amostras de borracha (elastômero puro, crua e vulcanizada), à base do copolímero de etileno-propileno-dieno monômero (EPDM), por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) de reflexão total atenuada universal (UATR) e de transmissão, sendo as amostras analisadas tal como recebidas ou após pirólise, respectivamente. Embora ambas as técnicas tenham apresentado boa precisão, com a análise UATR sendo mais adequada para o elastômero puro, a realizada por transmissão/pirólise mostrou-se mais adequada à análise de todos os tipos de EPDM (elastômero puro, crua e vulcanizada), podendo ser usada para formulações similares.

Palavras-chave: EPDM, etileno, propileno, FT-IR, UATR, transmissão, pirólise, quantificação.

Determination of Ethylene and Propylene Content in EPDM by Transmission and Reflection FT-IR (UATR) Techniques

Abstract: We developed a methodology for determining the concentration of ethylene and propylene in rubber samples (raw, unvulcanized or vulcanized) based on the copolymer of ethylene, propylene and diene monomer (EPDM) by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), using universal attenuated total reflection (UATR) and transmission techniques. Pristine and pyrolyzed samples were analyzed. Although both techniques have shown good accuracy, UATR is the most suitable for the pure elastomer and the transmission/pyrolysis technique is more suitable for the analysis of all types of EPDM (raw, unvulcanized or vulcanized) and can be used for similar formulations.

Keywords: EPDM, ethylene, propylene, FT-IR, UATR, transmission, pyrolysis, determination.

Introdução

O copolímero de Etileno-Propileno-Dieno Monômero (EPDM), que é usado em diferentes indústrias, entre elas a aeroespacial e a automotiva, apresenta excelentes propriedades de resistência ao calor, envelhecimento, resistência mecânica, resistência ao ozônio e à oxidação e, ainda, permite uma ótima incorporação de cargas e plastificantes, mostrando facilidade em seu processamento^[1-3].

O EPDM é constituído de três monômeros em sua estrutura polimérica, o etileno (ET), propileno (P) e o terceiro pode ser o 5-etilideno 2-norboneno (ENB), o mais usual, dicloropentadieno-DCPD e o 2-vinil norboneno (VNB). Essa variação nos teores garante diversas aplicações dos EPDM, seja para proteções térmicas^[1,2] de motor foguete ou guarnições de janelas, etc.^[4].

Quando o EPDM contém grande quantidade de ET, a formulação aceita um maior teor de cargas de reforço ou enchimento, além de misturar com maior facilidade. Isso é necessário para aplicações que exigem altas propriedades físicas e resistência a intempéries. O propileno altera as propriedades plásticas do polímero

e a quantidade de terceiro monômero é escolhida de acordo com o grau de vulcanização desejado no produto final. Quanto maior o seu teor, maiores deverão ser os módulos elásticos, grau de reticulação e propriedades físicas do produto^[3]. Nota-se, então, que a identificação do polímero-base, incluindo determinações quantitativas de seus principais constituintes^[5], é imperativa para a previsão das propriedades que se deseja alcançar para o artefato idealizado.

Alguns estudos envolvendo caracterização de borrachas têm sido realizados pelo grupo do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), e por outros pesquisadores, usando-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)^[3,5-9]. Sanches et al. ^[9] usaram técnicas de FT-IR de transmissão para a identificação do polímero base, por transmissão/pirólise líquida e/ou gasosa, e dos aditivos que estão em maior teor na formulação elastomérica, em geral, plastificantes. Para o restante dos aditivos orgânicos, devem ser utilizadas técnicas auxiliares como extrações em Soxhlet, com solventes adequados, e calcinação para a investigação dos inorgânicos. Para a

Autor para correspondência: Rita de Cássia Lazzarini Dutra, Divisão de Química – AQI, Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE, Av. Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias, CEP 12228-904, São José dos Campos, SP, Brasil, e-mail: ritarcl@iae.cta.br

análise das cargas, a microscopia eletrônica de varredura pode, também, ser usada para a caracterização de elementos químicos, mediante o uso de condições de análise/detecção adequadas^[10].

Técnicas FT-IR de reflexão, tal como a reflexão total atenuada (ATR) e a universal reflexão total atenuada (UATR) também foram utilizadas, com sucesso, para análise de amostras de EPDM tratadas com plasma^[7,8]. As técnicas podem também ser usadas para a caracterização do polímero base^[2].

Quanto à quantificação de ET e P em EPDM, foi encontrado um estudo de Ojeda et al.^[5], que trata da influência do ET sobre as propriedades físicas de copolímeros de etileno e propileno, porém a utilização da análise quantitativa por IR de transmissão é abordada, sem comentar pontos cruciais, como a espessura utilizada, além de não mostrar dados de erros de metodologia.

Metodologia mais recente^[11] foi desenvolvida em laboratório industrial para a determinação do teor de ET, ENB e VNB em EPDM, mas somente aplicada para borracha EPDM, que não possua plastificante. É citado que em borrachas estendidas, a extração do óleo deve ser feita previamente, pois esse plastificante interfere na correta execução da análise, o que pode demandar um tempo maior de análise.

Foi também encontrada uma norma recente^[12] para a determinação em questão, que utiliza amostras de EPDM com 35-85% em massa de ET, porcentagens estabelecidas por ressonância magnética nuclear de carbono 13 (¹³CNMR) e analisadas por FT-IR de transmissão. As amostras foram preparadas sob a forma de filmes, sem plastificante. Foram estabelecidos quatro métodos. As bandas analíticas (cm⁻¹), de P e ET utilizadas, constituindo banda relativa (P/ET) foram: 1156/722; 1379/722; 1379/1460; 1156/4255 (usando banda na região do infravermelho próximo - NIR para ET, que embora não tenha sido encontrada a atribuição no texto, está na região de banda de combinação). Algumas interferências na determinação de linha base adequada foram citadas, como a presença da banda de aditivos em torno da banda de 1156cm⁻¹ de P, implicando na recomendação do uso das outras bandas.

Pode ser observado, basicamente em alguns desses estudos^[5,11], que o método de obtenção de espectros é o de transmissão, e que dados como: detalhes sobre preparação de amostras, número de repetições e erro de metodologia não são citados. Na norma ASTM D3900^[12], os espectros FT-IR são obtidos também por transmissão, incluindo detalhes da metodologia, mas é possível destacar alguns pontos que podem constituir uma complexidade ou limitação à metodologia desenvolvida: a) se a forma de preparação é filme prensado, não é a mais adequada à amostra vulcanizada; b) há interferência na escolha da linha base devido à presença de aditivos em um dos métodos, implicando em uso de outras bandas; c) uso em um dos métodos de banda não seletiva para etileno, em 1460cm⁻¹, que é atribuída à deformação angular^[13] de grupos CH₂ e CH₃, indicando deste modo, que as melhores bandas analíticas seriam as encontradas em 1379cm⁻¹, para P e 722cm⁻¹ para ET.

Portanto, com base no exposto, e alinhando-se o interesse das empresas que trabalham com elastômeros na identificação de diferentes compostos utilizados em formulações para fins diversos com as facilidades laboratoriais existentes no IAE, nesse trabalho foi avaliada a aplicabilidade de técnicas FT-IR de transmissão e reflexão, de última geração (UATR) para a identificação de bandas analíticas e quantificação de ET e P em EPDM (48,7-72,0%ET), em amostras dos tipos elastômero puro, cru e vulcanizado. Foi avaliado se a metodologia desenvolvida apresenta bons resultados, que possam ser usados para as formulações desconhecidas.

Deve ser ainda destacado, que a metodologia desenvolvida neste trabalho é simples e rápida, para a quantificação de ET e P em EPDM, sendo importante para entender e melhorar a aplicação deste tipo de elastômero em diversas áreas, incluindo aplicações aeroespaciais como proteções térmicas de motores foguetes, contribuindo, de forma significativa, para o aumento do potencial dos laboratórios de controle de qualidade e pesquisa das empresas do ramo das composições elastoméricas, tornando-as mais competitivas nos mercados, nacional e internacional.

Materiais e Métodos

As amostras de EPDM ou EPM (no caso de 0% de dieno), usadas neste trabalho, com teores (%) de ET/P/dieno, foram: Keltan 3200A (48,7/51,3/0); Keltan 2340A (52,6/41,5/5,9); Keltan 21(60,1/33,6/6,3); Royalene 539 (69,0/25,8/5,3); Nordel IP4770R (72,0/ 23,3/4,8), gentilmente, cedidas pela empresa Zanaflex Borrachas. As amostras de EPDM foram escolhidas, com base nos teores de ET, de forma que estivessem dentro de faixa utilizada nos diferentes setores industriais, e não fossem muito próximos, para estimar o erro de metodologia mais adequadamente.

Os corpos de prova analisados após a vulcanização foram feitos, utilizando-se placas de 2mm de altura por 10cm de largura e comprimento, sendo vulcanizados por 30min a uma temperatura de 160°C. A formulação com o Keltan 3200A foi vulcanizada com peróxido devido ao elastômero base não conter o dieno monômero. Para esta formulação, também foram utilizados o mesmo tempo e temperatura dos elastômeros vulcanizados com enxofre.

As borrachas foram analisadas por UATR e por transmissão (cinco alíquotas de cada amostra). As amostras analisadas por UATR foram cortadas ao meio, de modo que somente a parte interna do material ficasse em contato com o cristal, visando à análise específica do interior da amostra, sem interferência das espécies de superfície. As amostras cortadas (em torno de 5mm) foram colocadas em contato com a superfície do cristal de seleneto de zinco (ZnSe) com diamante, e foi aplicado um torque de 100 N com o braço articulado. A segunda técnica utilizada foi a de transmissão, preparando-se a amostra por pirólise, sem controle de temperatura, ou seja, em bico de Bunsen. Aproximadamente 0,3 g de cada amostra foi cortada e adicionada em tubos de pirólise, sendo aquecida, procurando-se colocar esse tubo sempre na mesma altura da chama, para a obtenção dos pirolisados líquidos das amostras. Com o auxílio de espátulas, as amostras foram colocadas no acessório

UATR, em contato com a superfície do cristal de ZnSe com diamante, sem a aplicação de torque para a análise diretamente no acessório. As amostras de borracha e seus pirrolisados foram analisadas, com o uso do espectrômetro FT-IR PerkinElmer, modelo Spectrum One (resolução 4 cm⁻¹, ganho 1, 4000 a 400 cm⁻¹, 20 varreduras), com e sem o uso do acessório UATR.

Equações usadas na metodologia, para o cálculo dos desvios^[14]

É conhecido que dados obtidos por meio de medidas espectroscópicas quantitativas devem ser conduzidos dentro de condições instrumentais idênticas. Flutuações de natureza diversa, como por exemplo, flutuações na temperatura, alterações na voltagem, dimensões geométricas etc., produzem variações nos resultados experimentais. É também conhecido que para a correta interpretação dos dados é necessário existir exatidão e precisão. O grau de precisão é determinado por meio de métodos matemáticos e estatísticos. Para uma melhor avaliação dos resultados, o número de medidas deve ser suficientemente grande (uma média de 20 valores ou mais). Isso demanda um tempo muito longo para a coleta de dados e nem sempre esse tempo é disponível. Porém, por meio da avaliação do desvio padrão do dado experimental, é possível obter uma ideia de precisão da medida^[14]. Para um pequeno número de valores experimentais, a literatura^[14], indica o emprego de um valor mediano ($\hat{\sigma}$) em vez de média aritmética. Por meio desse valor, é possível calcular o desvio médio padrão ($\hat{\sigma}_{\mu}$).

Sendo assim, para cada amostra, foram analisadas cinco (5) alíquotas e determinada a mediana dos valores das respectivas absorvâncias, prática usual em textos de espectroscopia no infravermelho^[14], conforme citado e adotada em diversas publicações do grupo, incluindo as recentes, aplicados a diferentes materiais e determinações, mostrando que é útil e adequada, para diversos estudos^[15,16]. O desvio médio padrão ($\hat{\sigma}_{\mu}$), da mediana foi calculado, segundo a Equação 1:

$$\hat{\sigma}_{\mu} = \frac{\hat{\sigma}}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Onde $\hat{\sigma}$ é o desvio padrão e n , o número de medidas. $\hat{\sigma}$ é dado pela Equação 2:

$$\hat{\sigma} = K_R \cdot R \quad (2)$$

K_R é o coeficiente para cálculo do desvio padrão de uma faixa de valores (para 5 experimentos $K_R = 0,430$) e R , a diferença entre o maior e menor valor de absorvância ($X_n - X_1$). O erro relativo para cada amostra analisada foi determinado por meio da Equação 3:

$$\text{erro relativo (\%)} = \left(\frac{\hat{\sigma}_{\mu}}{\mu} \right) \times 100 \quad (3)$$

Resultados e Discussão

Caracterização por FT-IR das principais bandas de ET, P e Dieno monômero em EPDM (elastômero puro)

Na análise por FT-IR, as principais bandas características de EPDM, atribuídas^[13] aos seus principais grupos funcionais são em (cm⁻¹): 993 e 910 (C=C vinil), 966 (C=C trans), 887 (vinilideno - RR'CH₂), 1377 (CH₃) e 722 do (CH₂). Estas bandas ficam muito evidentes, quando é utilizada a técnica de transmissão/pirólise, e não são observadas quando a amostra é analisada utilizando-se somente a técnica de reflexão/UATR (Figura 1), pois na primeira técnica, o material é preparado segundo uma degradação térmica (pirólise), e com o UATR, a amostra é analisada tal como recebida, o que constitui um tempo menor de análise.

Por outro lado, a técnica transmissão/pirólise pode permitir a tentativa de determinação do dieno, com o uso de bandas na região de 900-1000 cm⁻¹, para ser comparada com o método ASTM^[17], que somente analisa a amostra de EPDM (elastômero puro) e utiliza banda na região de 1600-1700 cm⁻¹, que não é seletiva, pois é de grupos C=C em geral^[13]. Nesse atual estudo, entretanto, como foram

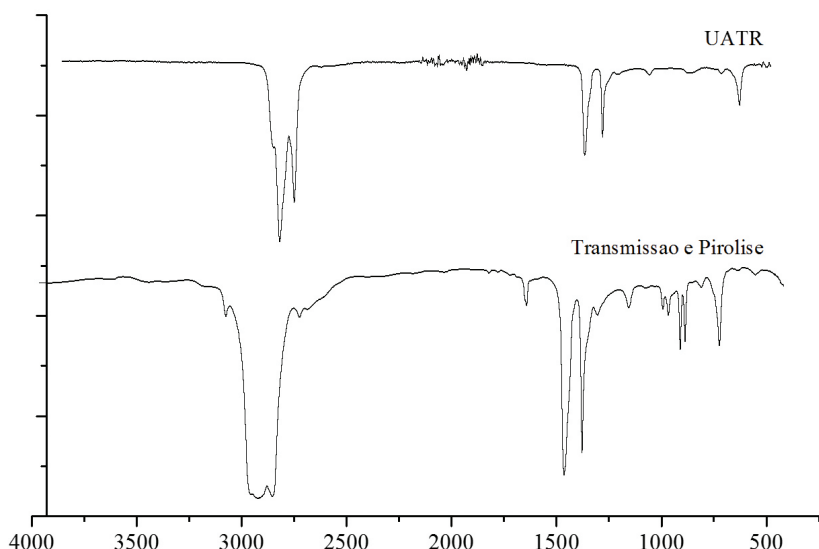


Figura 1. Comparação das técnicas de UATR e transmissão/pirolise na análise de EPDM (elastômero puro).

utilizadas amostra com pequena variação (1,5) de teores de dieno, pois o foco era a determinação de ET e P, portanto as bandas entre 900-1000cm⁻¹ não foram analisadas. Para tal fim é necessária uma maior diferença entre os teores de dieno, visando melhor precisão da metodologia.

Técnica de reflexão/UATR para a análise de EPDM (elastômero puro) /Escolha das bandas analíticas

A Figura 2 inclui os espectros FT-IR de reflexão/UATR de algumas amostras de EPDM (elastômero puro) estudadas. A linha base para a banda de 722cm⁻¹ (CH₂) foi traçada, de 780 a 680cm⁻¹ e de 1400 a 1200cm⁻¹ para a banda de 1377cm⁻¹ (CH₃). É possível observar que as intensidades das bandas estão relacionadas ao aumento do teor de CH₂ e redução do teor de CH₃ do EPDM, como esperado pela lei de Lambert-Beer^[13], o que sugere ser possível determinar

o teor de ET e P em EPDM. Para a análise quantitativa, os valores das absorções em 722 e 1377cm⁻¹, foram relacionados aos respectivos teores de ET e P.

A Figura 3 mostra a curva analítica UATR (A₇₂₂) vs. teor de % ET das amostras de EPDM (elastômero puro). Da curva analítica (Equação 4), a seguinte correlação (R=0,991) é proposta:

$$Y = 0,003x - 0,138 \quad (4)$$

Onde Y = valor mediano de A₇₂₂ e X, o teor nominal de % Etileno em EPDM (elastômero puro). Para melhor entendimento dos dados seguintes, registra-se que o valor de Y sempre representará o valor mediano da banda analítica ou relativa, para as diferentes metodologias, em função da concentração do que se deseja determinar. O erro relativo encontrado na metodologia UATR, para a determinação

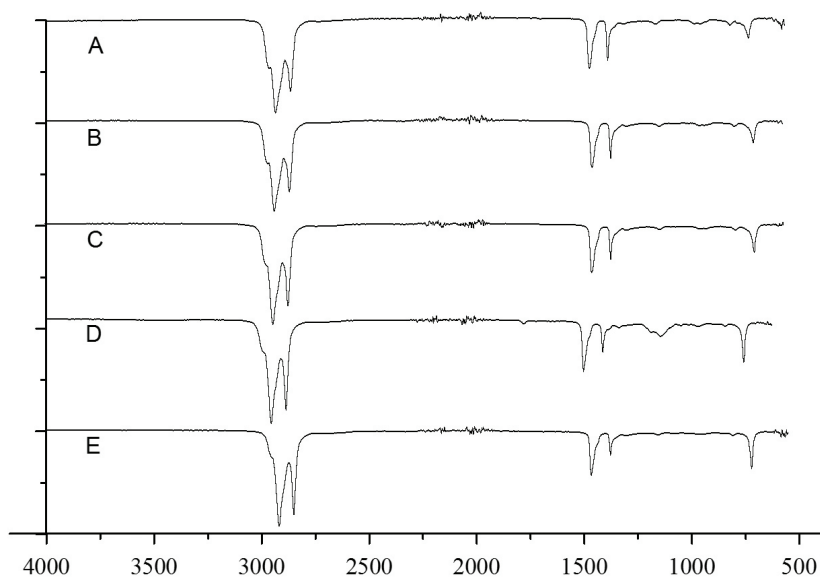


Figura 2. Espectros FT-IR (técnica de reflexão/UATR) de algumas amostras de EPDM (elastômero puro) estudadas (% ET): A) 48,7; B) 52,6; C) 60,1; D) 69,0; E) 72,0%.

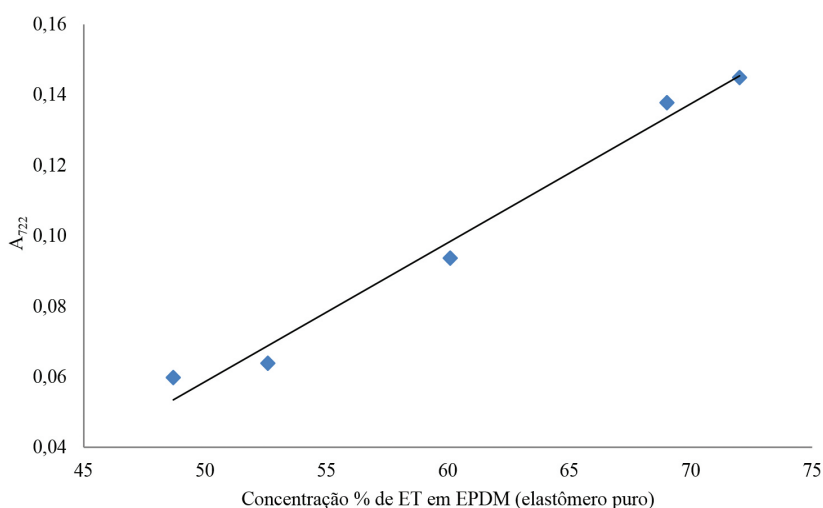


Figura 3. Valores da absorvância A₇₂₂ vs. valores de % ET em EPDM (elastômero puro), utilizando-se a técnica de reflexão/UATR.

de etileno em EPDM (elastômero puro), foi de 1,17%, estando dentro dos limites de precisão do espectrômetro FT-IR^[14], $\leq 2\%$.

A Figura 4 mostra a curva analítica UATR (A_{1377}) vs. teor de % P na EPDM (elastômero puro). Da curva analítica (Equação 5), a seguinte correlação ($R=0,993$) é proposta:

$$Y = 0,002x - 0,031 \quad (5)$$

O erro relativo encontrado na metodologia UATR, para a determinação de P em EPDM (elastômero puro), foi de 0,85% estando, também, dentro dos limites de precisão do espectrômetro FT-IR^[14], $\leq 2\%$.

Teste da curva de calibração para a técnica de UATR

A fim de se verificar a eficácia da metodologia desenvolvida, foi analisada uma amostra, com concentração de ET/P/ENB (50/45,1/4,9). Com as Equações 4 e 5 calculou-se os valores de % ET e P, sendo Y a mediana da absorvância (A_{722} ou A_{1377}) obtida na análise, e X é o valor em (%) de ET ou P na EPDM (elastômero puro).

A porcentagem (%) de dieno foi calculada por diferença, para totalizar 100%. Os valores encontrados foram (51,4/45,2/3,4). A melhor precisão foi encontrada na determinação de P, que mostrou um menor erro relativo na metodologia proposta.

Técnica de Transmissão/Pirólise para a análise de EPDM (elastômero puro)

Na análise realizada por transmissão/pirólise, em bico de Bunsen, o valor de absorvância relativa A_{722}/A_{1377} usada para correção de espessura^[13], devido às condições de análise, em função das concentrações de ET e P, separadamente. A Figura 5 mostra a curva analítica (transmissão/pirólise) da absorvância relativa $A_{722/1377}$ vs. concentração de etileno em EPDM (elastômero puro). Da curva analítica (Equação 6), a seguinte correlação ($R=0,987$) é proposta:

$$y = 0,023x - 0,960 \quad (6)$$

A Figura 6 mostra a curva analítica (transmissão/pirólise) da absorvância relativa A_{1377}/A_{722} vs concentração

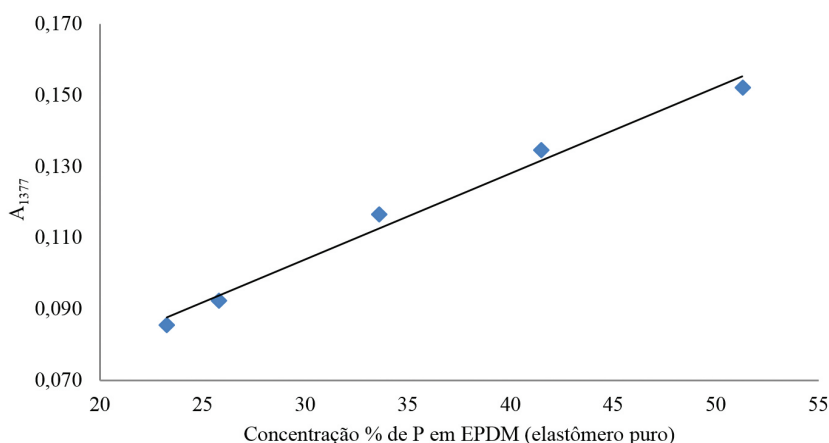


Figura 4. Valores da absorvância A_{1377} vs. valores de % P em EPDM (elastômero puro), utilizando-se a técnica de Reflexão/UATR.

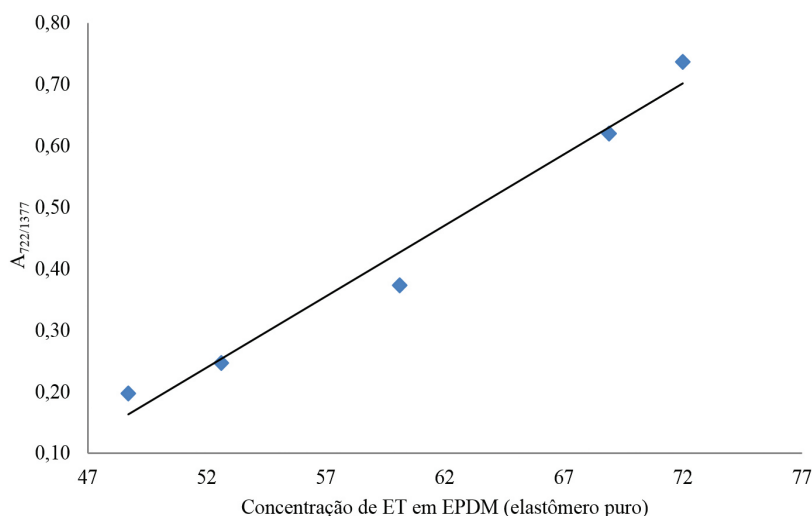


Figura 5. Valores da absorvância relativa $A_{722/1377}$ vs. concentração de ET em EPDM (elastômero puro), utilizando-se a técnica de transmissão/pirólise.

de propileno. Da curva analítica (Equação 7), a seguinte correlação ($R=0,996$) é proposta:

$$y = 0,1369x - 1,853 \quad (7)$$

O erro relativo encontrado na metodologia, transmissão/ pirólise, foi de 2,86%, que pode ser considerado como indicativo de boa precisão, devido às condições de análise, em bico de Bunsen.

Teste da curva de calibração da técnica Transmissão/ Pirólise

Para avaliar a precisão da técnica de Transmissão/ Pirólise, foi analisada uma amostra com concentração de ET de 50%, e 45,1% de P, conforme metodologia de cálculo já apresentada para a técnica de UATR, sendo encontrado um valor de 49,56 para ET, entretanto para P, o valor encontrado foi de 53%, provavelmente devido ao maior erro da metodologia de transmissão em relação

ao do UATR. A elaboração de uma curva de absorvância relativa contra concentração relativa poderia melhorar a precisão, entretanto teria que ser construída uma curva de determinação de dieno, conforme já citado.

Técnica de reflexão/UATR para a análise de EPDM (crua e vulcanizada)

A técnica UATR foi aplicada as amostras EPDM (crua e vulcanizada), entretanto não respondeu, apresentando ruídos e bandas negativas, provavelmente devido à presença de aditivos. Deste modo, a análise para EPDM, crua e vulcanizada, foi realizada apenas por transmissão/ pirólise.

Técnica de Transmissão/Pirólise para a análise de EPDM (crua e vulcanizada)

As Figuras 7 e 8 ilustram as curvas analíticas para a técnica pirólise/transmissão da absorvância relativa A_{722}/A_{1377} vs. concentração e ET e A_{1377}/A_{722} vs. concentração de P,

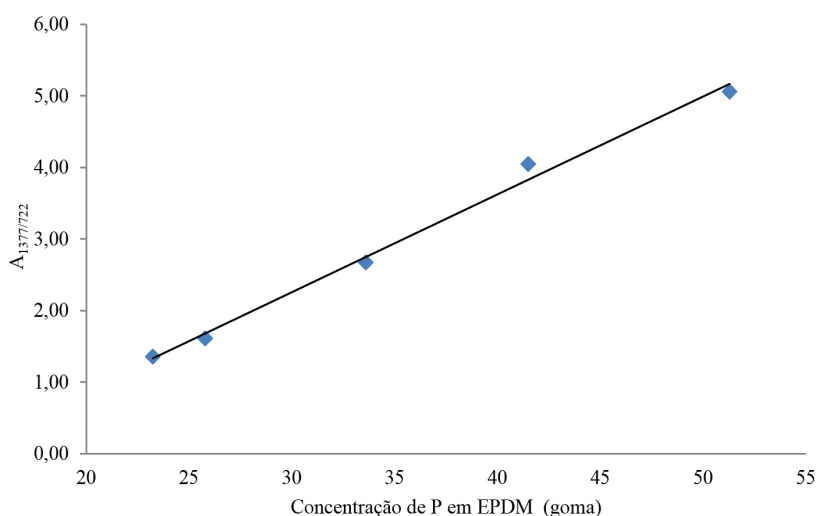


Figura 6. Valores da absorvância relativa $A_{1377/722}$ vs. concentração P em EPDM (elastômero puro), utilizando-se a técnica de transmissão/ pirólise.

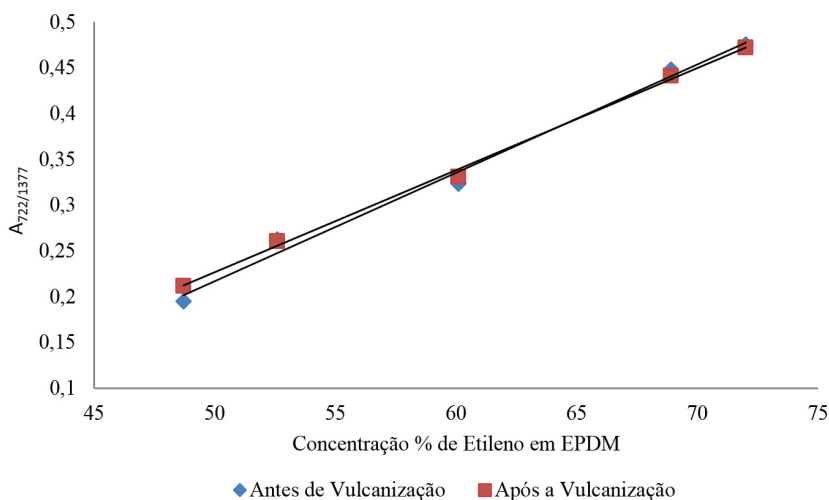


Figura 7. Valores da absorvância relativa $A_{722/1377}$ vs. concentração de ET em EPDM, antes e após a vulcanização, utilizando a técnica de transmissão/pirólise.

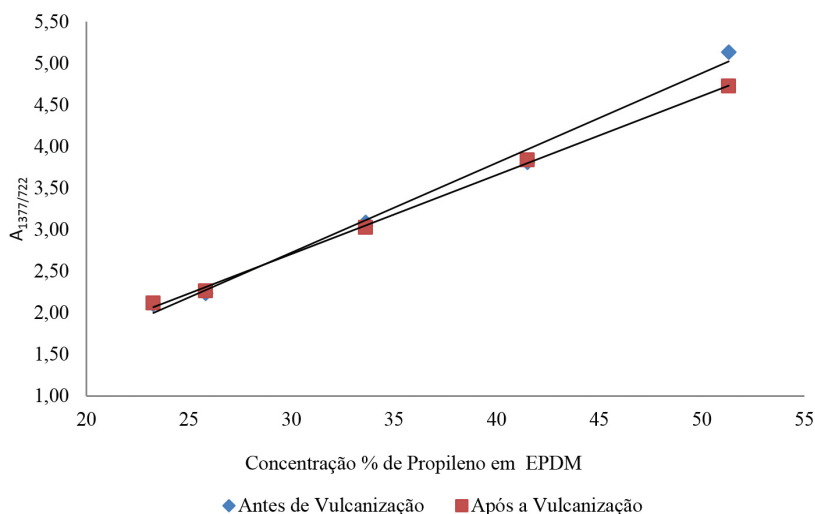


Figura 8. Valores da absorvância relativa $A_{1377/722}$ vs. concentração de P em EPDM, antes e após a vulcanização, utilizando a técnica de transmissão/pirólise.

para o EPDM antes da vulcanização e após a vulcanização. O erro encontrado para a metodologia utilizada no EPDM, antes da vulcanização foi de 1,08%, e após, 1,67%, estando dentro dos limites de precisão do equipamento^[14]. A correlação para o ET antes da vulcanização foi de ($R=0,996$) e após é ($R=0,999$) conforme Equações 8 e 9. Para o P o coeficiente de correlação foi de ($R=0,996$) antes da vulcanização e de ($R=0,999$) após a vulcanização conforme Equações 10 e 11.

$$y = 0,0119x - 0,3762 \quad (8)$$

$$y = 0,0112x - 0,3315 \quad (9)$$

$$y = 0,1078x - 0,5098 \quad (10)$$

$$y = 0,0949x - 0,1356 \quad (11)$$

Analisando-se os dados obtidos, entende-se que, embora as determinações existentes na literatura sejam precisas e possam ser consideradas como métodos alternativos, de acordo com as condições encontradas, ou seja, para amostras sem plastificantes, ou na forma de elastômero puro e crua, as metodologias desenvolvidas nesse estudo apresentam algumas vantagens, pois são úteis, no caso da transmissão/pirólise, especialmente para a determinação de ET, para todos os tipos de EPDM (elastômero puro, crua e vulcanizada). Além disso, inclui a avaliação por meio de técnica de última geração (UATR) e mais rápida, não exigindo preparação de amostra, sendo válida para o tipo elastômero puro, além de considerar, em ambos métodos, a avaliação de bandas de CH_2 e CH_3 , que não se sobrepõem e não sofrem interferência de absorções de aditivos, em regiões próximas.

Conclusão

É possível estabelecer curvas analíticas por meio das duas metodologias utilizadas (UATR e transmissão/pirólise), EPDM (elastômero puro) e pela análise por transmissão/

pirólise da borracha, antes e após a vulcanização, utilizando somente duas bandas (cm^{-1}), 722 (ET) e 1377 (P).

Os erros relativos encontrados nas metodologias utilizadas (UATR e transmissão/pirólise) para as amostras de EPDM (elastômero puro) foram (1,17 e 2,86%) para o ET e para o P (0,85 e 2,86%), respectivamente, e estão, basicamente, dentro do limite de detecção do equipamento, $\leq 2\%$, demonstrando que as metodologias são precisas. O valor 2,87%, dentro das condições de análise, pode ser considerado como preciso. Amostras de referência validaram as metodologias desenvolvidas para a EPDM (elastômero puro), mostrando boa precisão.

Os erros relativos encontrados na metodologia utilizada (transmissão/pirólise) para as amostras de EPDM (crua e vulcanizada) (1,47 e 1,67%) estão também dentro do limite de detecção do equipamento, demonstrando que a metodologia é precisa.

A análise UATR não respondeu para as amostras de EPDM crua e vulcanizada, apresentando ruídos, provavelmente, pela presença de aditivos, entretanto mostrou boa precisão para a determinação de ET e P na amostra EPDM (elastômero puro).

Dentre as metodologias desenvolvidas, com base nas facilidades e dificuldades encontradas e erros relativos, para as amostras de EPDM (elastômero puro, crua e vulcanizada), a técnica transmissão/pirólise é a mais indicada para a determinação de ET e P, entretanto, a análise UATR é mais precisa para a EPDM (elastômero puro), usando um tempo menor de análise.

Referências Bibliográficas

1. Dutra, J. C. N.; Sobrinho, A. S. S.; Homero, H.; Moraes, J. H.; Massi, M. & Mello, S. A. C. - "Estudo e caracterização de uma faixa de aplicação segura da borracha vulcanizada EPDM previamente tratada com plasma de O_2/Ar e N_2/Ar ", in: Anais do IV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Recife – PE, ago (2006).

2. Ohm, R. F. - “*The Vanderbilt Rubber Handbook*”, 13. ed., Vanderbilt Company Inc., Norwalk, p.123-128 (1990).
3. Rose, M. D. - “*EPDM Keltan características estruturais e aplicações*”, in: Anais do Congresso Brasileiro de Borracha, p.3, São Paulo - SP, Out (2011).
4. Gardner, I. J. & Ver Strate, G. - Rubber Chem. Technol., **46**, p.1019 (1973). <http://dx.doi.org/10.5254/1.3547402>.
5. Ojeda, T.; Liberman, S.; Amorin, R. & Samios, D. - Quim. Nova, **19**, p.242 (1996).
6. Sanches, N. B.; Diniz, M. F.; Reis, T. B.; Cassu, S. N. & Dutra, R. C. L. - Polímeros., **16**, p.211 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000300010>.
7. Santos, R. P.; Oliveira Junior, M. S.; Mattos, E. C.; Diniz, M. F. & Dutra, R. C. L. - Polímeros, **22**, p.440 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000065>.
8. Santos, R. P.; Oliveira Junior, M. S.; Mattos, E. C.; Diniz, M. F. & Dutra, R. C. L. - J. Aerosp. Technol. Manag., **5**, p.65 (2013). <http://dx.doi.org/10.5028/jatm.v5i1.162>.
9. Sanches, N.; Diniz, M.; Alves, L. C.; Dutra, J. C. N.; Cassu, S. N.; Azevedo, M. F. P. & Dutra, R. C. L. - Polímeros., **18**, p.249 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000300011>.
10. Dedavid, B. A.; Gomes, C. I. & Machado, G. - “*Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*”, EDIPUCRS, Porto Alegre (2007).
11. Lanxess.Rubber. “*Catalogo técnico: determinação do conteúdo de eteno, ENB e VNB no EP(D)M*”, Lanxess (2012).
12. American Society for Testing and Materials – ASTM - “*D3900 – 05a: determination of ethylene units in Ethylene-Propylene Copolymers (EPM) and in Ethylene-Propylene-Diene Terpolymers (EPDM) by infrared spectrometry*”, West Conshohocken (2010). (Book of Standards, 09.01).
13. Smith, A. L. - “*Applied infrared spectroscopy*”, John Wiley & Sons, New York (1979).
14. Hórak, M. & Vitek, A. - “*Interpretation and processing of vibrational spectra*”, John Wiley & Sons, New York (1978).
15. Rodrigues, V. C.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F. & Mattos, E. C. - Polímeros, **24**, p.367 (2014). <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.027>.
16. Oliveira, J. I. S.; Pires, D. C.; Diniz, M. F.; Siqueira, J. L.; Mattos, E. C.; Rezende, L. C.; Iha, K. & Dutra, R. C. L. - Propellants Explos. Pyrotech., **39**, p.538 (2014). <http://dx.doi.org/10.1002/prop.201300147>.
17. American Society for Testing and Materials – ASTM - “*D6047: raw determination of 5-Ethylidenenorbornene (ENB) or Dicyclopentadiene (DCPD) in Ethylene-Propylene-Diene (EPDM) terpolymers*”, West Conshohocken, (2009). (Book of Standards, 09.01).

Enviado: Ago. 30, 2013
Reenviado: Mar. 25, 2014
Aceito: Maio 16, 2014