



**FIERGS SENAI**

# **DOSSIÊ TÉCNICO**

**Materiais de Referência Elastoméricos**

**Anderson Azeredo Souza**

**SENAI-RS**

**Centro Tecnológico de Polímeros  
SENAI CETEPO**

**Dezembro  
2007**

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>DEFINIÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA.....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>USOS E IMPORTÂNCIA METROLOGIA DOS MR.....</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>PRODUÇÃO DE MR PARA A INDÚSTRIA DA BORRACHA .....</b>	<b>7</b>
<b>5.1</b>	<b>Estudos de homogeneidade.....</b>	<b>7</b>
<b>5.2</b>	<b>Estudos de estabilidade .....</b>	<b>8</b>
<b>5.2.1</b>	Estabilidade de curto prazo .....	8
<b>5.2.2</b>	Estabilidade de longo prazo .....	9
<b>5.3</b>	<b>Caracterização dos MR .....</b>	<b>9</b>
<b>5.4</b>	<b>Valores das propriedades e incertezas de medições .....</b>	<b>10</b>
<b>5.5</b>	<b>Avaliação dos resultados do MR para reometria MDR .....</b>	<b>11</b>
<b>6</b>	<b>RASTREABILIDADE DOS MR.....</b>	<b>13</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>14</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>18</b>



## Título

Materiais de referência elastoméricos

## Assunto

Fabricação de elastômeros

## Resumo

O presente dossiê técnico aborda a definição de materiais de referência, os principais usos e sua importância metrológica. É relatado o processo de produção dos MR para a indústria da borracha (elastômeros) segundo o documento ISO Guide 35:2006, descrevendo-se as principais etapas envolvidas como os estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização. Por fim, são descritas as metodologias para definição dos valores das propriedades e estimativa das incertezas de medições dos MR.

## Palavras-chave

Borracha; elastômero; medição; metrologia

## Conteúdo

### 1 INTRODUÇÃO

A metrologia pode ser definida como sendo a ciência da medição e a medição como a linguagem da ciência. Metrologia é uma palavra de origem grega (*metron*: medida; *logos*: ciência), é a ciência das medições que abrange os aspectos teóricos e práticos. Ainda, acrescenta que existem três razões pelas quais devemos nos comunicar em medições: a primeira é que necessitamos de medidas para fabricar coisas; a segunda, precisamos das medidas e medições para realizar o controle sobre o que os outros fabricam e como o fazem, e a terceira razão é que temos a necessidade de nos expressar cientificamente.

A disseminação dos conceitos e da importância da metrologia tem levado a indústria a uma crescente evolução metrológica. Desta forma, os seus laboratórios têm aumentado os esforços na busca por ferramentas cada vez mais capazes de contribuir para a garantia dos resultados de medição, sendo os Materiais de Referência adequadamente inseridos neste contexto. Por definição MR é um material suficientemente homogêneo e estável em relação a uma ou mais propriedades específicas, as quais são adequadas ao uso no processo de medição pretendido. As propriedades podem ser de caráter quantitativo ou qualitativo (por exemplo, identificação de substâncias ou espécies).

A necessidade de redução de custos, de evitar duplicação de análises e garantir e controlar a qualidade das medições, justificam a importância da utilização dos MR. Ainda nos anos 50, quando nenhum material de referência era disponível, a incerteza de medição do nível de colesterol chegava a 20%. A partir do surgimento e uso do primeiro MR de colesterol cristalino, em 1967, evidenciou-se, e ainda é notável, a diminuição dessa incerteza de medição que atualmente é da ordem de 5,5%. Como consequência benéfica deste fato, houve uma

diminuição apreciável dos custos a partir da otimização dos tratamentos, que antes eram prolongados ou inadequados devido ao diagnóstico incorreto ou impreciso.

Os usos dos MR incluem a verificação e calibração do sistema de medição, validação de métodos, estimativa da incerteza de medição, verificação do uso correto de um método e controle de qualidade.

No Brasil ainda não há um órgão que realize a acreditação de produtores de Materiais de Referência, no entanto o INMETRO está concentrando esforços na busca pelo seu reconhecimento para tal.

Na indústria da borracha muitas vezes o acesso aos MR era inviável, principalmente para as pequenas empresas, devido ao alto custo dos materiais importados (como a placa BAM para Resistência à Abrasão- ISO 4649, antiga DIN 53516, e o elastômero butil IRM 241 para Viscosidade Mooney - D 1646, NBR 10718 e ISO 289), ou devido à inexistência de MR para determinados ensaios (como por exemplo, para o caso do ensaio de Reometria MDR - D 5289).

Assim, considerando essas dificuldades e visando dar a oportunidade para que as empresas pudessem utilizar os MR para a garantia da qualidade dos seus processos de medição, através de um projeto em parceria com o Departamento Nacional do SENAI foram estudados, desenvolvidos e produzidos pelo Centro Tecnológico de Polímeros, três MR para utilização nos ensaios de Resistência à Abrasão, Viscosidade Mooney e Reometria MDR.

Uma criteriosa e extensa etapa de estudo e desenvolvimento antecedeu a produção desses MR. Primeiramente vários elastômeros e compostos de borracha foram testados até a escolha dos materiais, cujas características atendessem aos requisitos de qualidade necessários a um MR. Uma vez escolhidos, os MR foram produzidos e avaliados segundo os documentos ISO Guia 34 e ISO Guide 35. Este último é fundamentado em uma metodologia estatística consistente e utiliza uma sistemática para avaliação de materiais que permite uma boa simulação das condições reais, sob as quais os MR normalmente serão utilizados.

Existem outras metodologias disponíveis para a produção de MR a serem utilizados em ensaios de borracha, como a norma D 4678 que aborda a sistemática para preparação, testes, aceitação, documentação e uso de MR de uma forma geral, ou como a ISO 4649 que traz metodologia específica para a produção do MR para o ensaio de Resistência à Abrasão. No entanto, há uma tendência mundial de adoção da série de normas ISO em muitas áreas do conhecimento e conseqüentemente, a opção pela ISO Guide 35 tornou-se fundamental para a obtenção de materiais com qualidade adequada e que atendessem aos requisitos exigidos pelos padrões internacionais.

Assim, a ISO Guide 35 descreve a metodologia estatística para produção de MR utilizando-se os estudos de homogeneidade, estabilidade e caracterização para a definição dos valores de propriedade e incertezas de medições e a ISO Guia 34 trabalha os requisitos técnicos e gerenciais da produção de MR (FIG. 1).

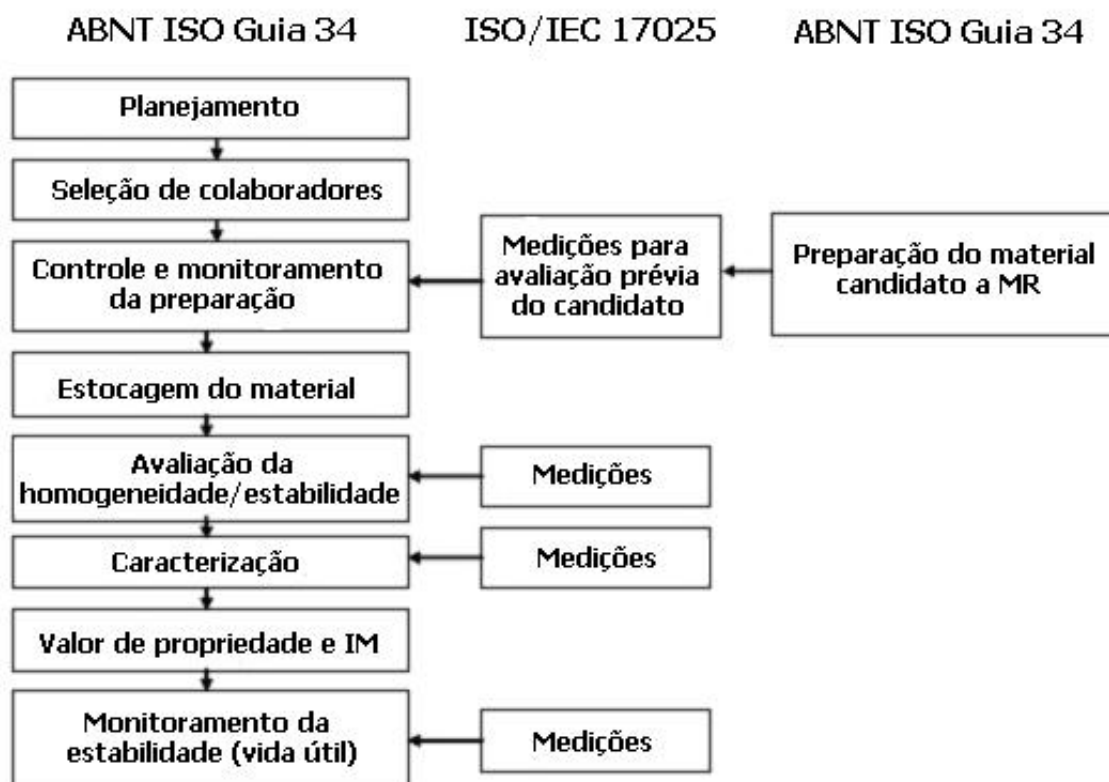


Figura 1 - Visão geral do processo de produção dos materiais de referência.  
Fonte: Linsinger, 2007.

A ABNT ISO Guia 34 descreve os requisitos técnicos e gerenciais para os produtores de MR e a ISO Guide 35 trabalha a metodologia estatística para a produção dos MR. A ISO/IEC 17025 descreve os requisitos gerais e técnicos para os laboratórios de calibração e ensaios. A definição do valor de propriedade pode ser determinada por um único laboratório (referência) ou através de um estudo colaborativo (através de laboratórios participantes ou colaboradores). Figura adaptada da referência 16.

Para a abordagem do presente dossiê foram utilizados os dados obtidos nas etapas de produção do MR para reometria MDR pelo CETEPO, visando um melhor entendimento da metodologia através da exemplificação. As propriedades avaliadas no material foram: tempo de segurança ( $t_{s1}$ ), tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ), torque mínimo (ML) e torque máximo (MH). As FIG. 2 e 3 apresentam o MR para o ensaio de reometria MDR e os detalhes do equipamento de medição (reômetro MDR), respectivamente.



Figura 2 - Material de referência para o ensaio de reometria MDR. No detalhe, a esquerda, o certificado de análise e a direita o corpo-de-prova obtido do MR laminado, a base de borracha silicone.  
Fonte: SENAI – Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Para a integridade dos MR, é de fundamental importância a manutenção da identificação do material durante todo o uso e vida útil do mesmo, preferencialmente através da etiqueta original do produtor. O certificado de análise do MR é uma fonte de informações bastante rica que descreve os detalhes da produção do material, um resumo da análise estatística, informações sobre condições de uso e armazenamento adequado do mesmo.

De acordo com a necessidade de cada aplicação, seja para calibração do equipamento, controle de qualidade, validação de um método etc, o usuário poderá definir os seus parâmetros de limites de aceitação, baseado na incerteza do material para um nível de 95% e/ou 99,8% de confiança (2 ou 3 desvios padrão, respectivamente).



Figura 3 - Equipamento reômetro MDR. No detalhe, o corpo-de-prova do MR sendo inserido no equipamento para avaliação.

Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

## 2 OBJETIVO

Disponibilizar ao leitor o conhecimento do conceito de materiais de referência, usos, importância metrológica e o processo de produção dos mesmos segundo orientações do documento ISO Guide 35.

## 3 DEFINIÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA

Segundo o Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia - VIM, padrão é um termo geral que define uma medida materializada, um instrumento de medição, um sistema de medição ou um material de referência, sendo destinado a definir, realizar, conservar ou reproduzir uma unidade ou um ou mais valores de uma grandeza para servir como referência. Dessa forma, o conceito de padrão engloba os materiais de referência (MR) e, em acordo com a ISO Guide 35, as novas definições descrevem os MR como um termo genérico, definindo-o como um material suficientemente homogêneo e estável em relação a uma ou mais propriedades específicas, as quais são adequadas ao uso no processo de medição pretendido. Essas propriedades podem ser de caráter tanto quantitativo quanto qualitativo (por exemplo, na identificação de substâncias ou espécies químicas).

Quando um material de referência é caracterizado por um procedimento metrologicamente válido, é acompanhado por um certificado que descreve um ou mais valores de propriedades definidos com suas incertezas de medições, e ainda possui rastreabilidade metrológica, ele é classificado como um material de referência certificado – MRC.

Outras definições segundo a ISO Guide 35:

- Valor de propriedade: valor atribuído para quantificar determinada propriedade física,

- química ou biológica de um MR;
- Caracterização: procedimento utilizado para determinar o valor de propriedade de determinado MR, como parte do processo de certificação;
- Vida útil: intervalo de tempo durante o qual o MR pode ser usado;
- Rastreabilidade: propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado às referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas;
- Calibração: conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, a relação entre os valores indicados por um instrumento de medição, ou sistema de medição, ou valores representados por uma medida materializada, ou um material de referência, e os valores correspondentes das grandezas estabelecidos por padrões;
- Incerteza de medição: parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentadamente atribuídos a um mensurando;
- Validação: comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específicos pretendidos foram atendidos.

#### **4 USOS E IMPORTÂNCIA METROLOGIA DOS MR**

A crescente evolução metrológica das indústrias resulta na necessidade de maior exatidão e confiabilidade nos resultados das medições. Isso, aliado a maior precisão dos equipamentos, tem aumentado a demanda por novos materiais de referência de maior qualidade, ou seja, alguns materiais que anteriormente eram aceitos, podem vir a não atender mais as necessidades do mercado, cada vez mais rigoroso metrologicamente. As vantagens dos MR para o processo de medição são indiscutíveis, pois os mesmos constituem uma valiosa ferramenta para a garantia da qualidade das medições. Segundo as orientações do INMETRO para seleção e uso dos MR, os usos dos MR incluem:

- Validação de métodos e incerteza de medição – os materiais de referência podem ser utilizados para estimar possíveis tendências no processo de medição, ou seja, a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro, dentro dos limites da incerteza dos valores certificados dos MR e da incerteza do método sob validação. Através de medições replicadas do MR, de forma a abranger todas as variáveis aceitáveis do método em validação, podem ser estimadas as incertezas de medições associadas a alguma tendência;
- Verificação do uso correto de um método – os MR podem ser utilizados para treinamento, verificação de métodos pouco usados e na resolução de problemas gerados por resultados inesperados;
- Calibração – outra aplicação dos MR é o seu uso na calibração dos equipamentos que antecede a etapa de medição de um método;
- Controle de qualidade e garantia da qualidade dos resultados de ensaio – os MR neste caso são utilizados no controle de qualidade interno, sendo essencial que a homogeneidade e a estabilidade dos mesmos sejam adequadas. Os MR podem ser utilizados também para estabelecer o quanto convergem ou não as medições efetuadas em diferentes laboratórios, como em um programa de proficiência. Neste caso, os MR devem ser estáveis pelo menos durante o período de realização dos ensaios.

#### **5 PRODUÇÃO DE MR PARA A INDÚSTRIA DA BORRACHA**

##### **5.1 Estudos de homogeneidade**

O estudo da homogeneidade tem como objetivo a verificação da existência, ou não, de variações significativas entre os resultados obtidos pela amostragem representativa do lote de MR.



A homogeneidade é o primeiro requisito a ser avaliado em um candidato a material de referência, pois é ela que irá garantir que uma subamostra qualquer é estatisticamente igual às demais em um lote produzido.

A amostragem é um fator muito importante na avaliação da homogeneidade, pois ela deve ser realizada de tal forma que garanta uma boa representatividade da população utilizada (lote de MR). Após a amostragem dos MR produzidos pelo CETEPO, foram realizados os ensaios em duplicata sob condições de repetitividade (ou seja, utilizando o mesmo equipamento, mesmo operador e realizando os ensaios no menor intervalo de tempo possível). A ordem para execução dos ensaios foi definida randomicamente, visando à eliminação de possíveis tendências relacionadas com a variabilidade normal dos ensaios. Os resultados dos ensaios foram avaliados através da Análise de Variância (ANOVA).

A ISO Guide 35 prevê a análise de variância para um ou dois fatores (ANOVA 1 via ou ANOVA 2 vias). A escolha da análise depende da característica de cada MR, pois, por exemplo, quando o material é composto de diferentes sublotes, e é necessária a avaliação do mesmo com relação a diferentes posições de amostragem, é utilizada a ANOVA 2 vias, sendo que um fator é o número de sublotes e o outro fator são as diferentes posições dentro de cada um.

## **5.2 Estudos de estabilidade**

O estudo da estabilidade objetiva a verificação da manutenção, ou não, dos valores das propriedades no decorrer do tempo de armazenamento ou durante o transporte do MR. Existem dois métodos apresentados na ISO Guide 35 para a avaliação da estabilidade, o planejamento clássico e o isocrônico. Para a estabilidade de longo prazo (associada às condições de armazenamento) torna-se necessário o uso do planejamento clássico, uma vez que os testes são realizados no decorrer do tempo. No entanto, para a avaliação da estabilidade de curto prazo (relativa às condições de transporte) podem ser utilizados o planejamento clássico ou o isocrônico. Lamberty, Schimmel e Pauwels (1998) comparando estes planejamentos, observaram que através do planejamento isocrônico se obtém uma melhor qualidade nos resultados, uma vez que os ensaios são realizados sob condições de repetitividade (isso devido aos mesmos serem realizados em um curto intervalo de tempo).

### **5.2.1 Estabilidade de curto prazo**

Como mencionado, a estabilidade de curto prazo visa simular as condições de transporte do MR. Para isso, a avaliação do MR para o ensaio de reometria MDR foi conduzida através dos ensaios de amostras expostas em condições extremas de temperatura, em refrigerador e estufa.

A avaliação da estabilidade de curto prazo foi realizada utilizando-se o planejamento isocrônico, sendo o MR exposto em diferentes temperaturas e períodos, durante um tempo total de 2 meses. As temperaturas foram escolhidas de acordo com as condições que se estima serem alcançadas durante o transporte. A exposição em temperatura mais elevada foi realizada em uma estufa e em temperatura mais baixa em um refrigerador, ambos monitorados pelo software supervisor ELIPSE SCADA. Após o período total de exposição, os ensaios foram realizados sob condições de repetitividade. Os resultados obtidos foram tratados através da análise de resíduos via ANOVA (regressão linear), avaliando-se o comportamento de cada propriedade em função do período de exposição, sendo comparados os resultados com o resultado obtido na temperatura de referência (Tref). O QUADRO 1 apresenta o planejamento isocrônico utilizado na avaliação da estabilidade de curto prazo.

Quadro 1 - Planejamento isocrônico utilizado para avaliação da estabilidade de curto prazo do MR para uso no ensaio de reometria MDR.

Temperatura, °C/Tempo, semanas	0	1	2	3	4	5	6	7	8	Ensaio
T <sub>1</sub> = 40										X
										X
										X
										X
										X
										X
										X
T <sub>ref</sub> = 10										X

Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

T<sub>1</sub> refere-se à temperatura extrema de exposição e T<sub>ref</sub> à temperatura de armazenamento do MR. As colunas numeradas indicam o tempo em semanas, sendo as células em amarelo e vermelho referentes ao período de exposição das amostras. Condições de exposição: foram utilizadas duas temperaturas, T<sub>ref</sub> = 10 °C e T<sub>1</sub> = 40 °C, sendo as amostras condicionadas em refrigerador e estufa, respectivamente. Ao final da exposição todas as amostras foram ensaiadas em um curto intervalo de tempo

### 5.2.2 Estabilidade de longo prazo

A estabilidade de longo prazo, como já mencionado, caracteriza a vida útil do material na estante do cliente. Na avaliação do MR para reometria, a estabilidade de longo prazo foi realizada utilizando-se o planejamento clássico. Os ensaios foram executados em triplicata, mensalmente e durante o tempo total de nove meses. Para avaliação dos resultados foi utilizada a análise de resíduos via ANOVA.

Van der Veen et al (2001) discutem que, para obtenção do comportamento do MR com o tempo, um estudo com medições em 0, 2, 4 e 6 meses tem o mesmo grau de informações que um estudo com medições em 0, 8, 16, e 24 meses, confirmando assim a adequação da sistemática adotada no trabalho desenvolvido.

A ISO Guide 35 descreve a importância do monitoramento da estabilidade dos MR ao longo do tempo, visando a detecção de possíveis alterações na(s) propriedade(s) que impactem na vida útil do mesmo. Esse monitoramento deve ser realizado pelo menos durante o período relativo ao prazo de validade previamente estabelecido para o material.

### 5.3 Caracterização dos MR

A caracterização tem por objetivo determinar o(s) valor(es) da(s) propriedade(s) do MR. Esse(s) valor(es) pode(m) ser determinado(s) através da análise do material em um único laboratório, utilizando um ou mais métodos ou através de um estudo colaborativo (comparação interlaboratorial, por exemplo) utilizando-se também um ou mais métodos. Obviamente, a qualidade do valor da grandeza do MR a ser medida depende da capacidade metrológica do laboratório de referência.

No caso de um estudo colaborativo, o valor da grandeza estará sujeito à qualidade de todos os laboratórios participantes. A ISO Guide 35 não fixa um número ideal de laboratórios, mas menciona que para uma comparação interlaboratorial, em tese, apenas dois laboratórios são

necessários, no entanto, este dimensionamento dependerá do nível metrológico que cada um possui.

A ordem de grandeza da incerteza de medição também depende do número e qualidade dos laboratórios envolvidos. Quando o MR é caracterizado por um único laboratório (referência), usualmente é esperada uma menor incerteza de medição quando comparada à incerteza obtida pela caracterização através de um programa de comparação interlaboratorial. Neste caso, o conceito de rastreabilidade metrológica da medição torna-se ainda mais importante.

O MR para reometria MDR produzido pelo CETEPO foi caracterizado através dos resultados obtidos pelo laboratório do CETEPO.

O estudo de caracterização foi conduzido utilizando-se três técnicos, em três dias diferentes (com um intervalo de 2 dias entre uma e outra batelada de ensaios). Em cada dia os três técnicos realizaram os seus ensaios em triplicata. Os resultados obtidos nos ensaios foram avaliados através da ANOVA.

#### 5.4 Valores das propriedades e incertezas de medições

Os valores das propriedades são definidos como a média dos resultados da caracterização, tenha ela sido conduzida por um único laboratório ou por um programa de comparação interlaboratorial. As incertezas de medição expandidas dos valores das propriedades são obtidas pela contribuição das incertezas dos estudos de homogeneidade, estabilidade de curto prazo, estabilidade de longo prazo e caracterização.

As incertezas de medição de cada estudo são estimadas conforme descrito abaixo.

A incerteza de medição da homogeneidade ( $U_{bb}$ ) é determinada utilizando a EQUAÇÃO 2:

$$S_A^2 = \frac{MS_{entre} - MS_{dentro}}{n} \quad (1)$$

$$U_{bb} = \sqrt{S_A^2} \quad (2)$$

A incerteza de medição da estabilidade de curto prazo ( $U_{sts}$ ) é determinada utilizando a EQUAÇÃO 4:

$$s = \sqrt{MS_{residual}} \quad (3)$$

$$U_{sts} = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (4)$$

A incerteza de medição da estabilidade de longo prazo ( $U_{lts}$ ) é estimada através da EQUAÇÃO 6, sendo  $t$  o tempo estimado para a estabilidade do MR.

$$S(b1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} \quad (5)$$

$$U_{lts} = S(b1).t \quad (6)$$

## 5.5 Avaliação dos resultados do MR para reometria MDR

No estudo da homogeneidade, o MR para o ensaio de reometria MDR produzido foi considerado homogêneo, pois não apresentou variações significativas no teste de ANOVA.

Observou-se uma maior contribuição da incerteza de medição da estabilidade de longo prazo ( $U_{lts}$ ) na incerteza expandida de cada propriedade avaliada (TAB. 1 e 2), sendo que esta incerteza torna-se tanto maior quanto maior o valor estimado para o prazo de validade (estabilidade) do MR. Este comportamento pode ser visualizado através da figura 5, que apresenta o aumento da incerteza de medição estimada em relação ao tempo para a propriedade torque máximo (MH).

Tabela 1 - Resultados das incertezas de medição da homogeneidade, estabilidade de curto e longo prazos, caracterização e a incerteza expandida do MR para Reometria MDR.

Propriedade	$U_{bb}$	$U_{Char}$	$U_{sts}$	$U_{lts}$	$U_{MR}$
ts1, min	0,0049	0,0017	0,0025	0,0049	0,02
t90, min	0,0141	0,0214	0,0096	0,0345	0,09
ML, lbf.in	0,0071	0,0061	0,0034	0,0089	0,03
MH, lbf.in	0,0384	0,0972	0,0276	0,2568	0,56

Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Os valores das incertezas expandidas para cada propriedade do MR estão apresentados com o número de casas decimais usuais para o método.  $U_{MR}$  é a incerteza de medição da respectiva propriedade do MR

Tabela 2 - Valores de propriedades do MR estudado para uso no ensaio de reometria MDR.

Ensaio	Propriedade	Valor da propriedade	$U_{MR}$
Reometria MDR	ts1, min	0,34	0,02
Reometria MDR	t90, min	1,08	0,09
Reometria MDR	ML, lbf.in	0,39	0,03
Reometria MDR	MH, lbf.in	11,07	0,56

Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

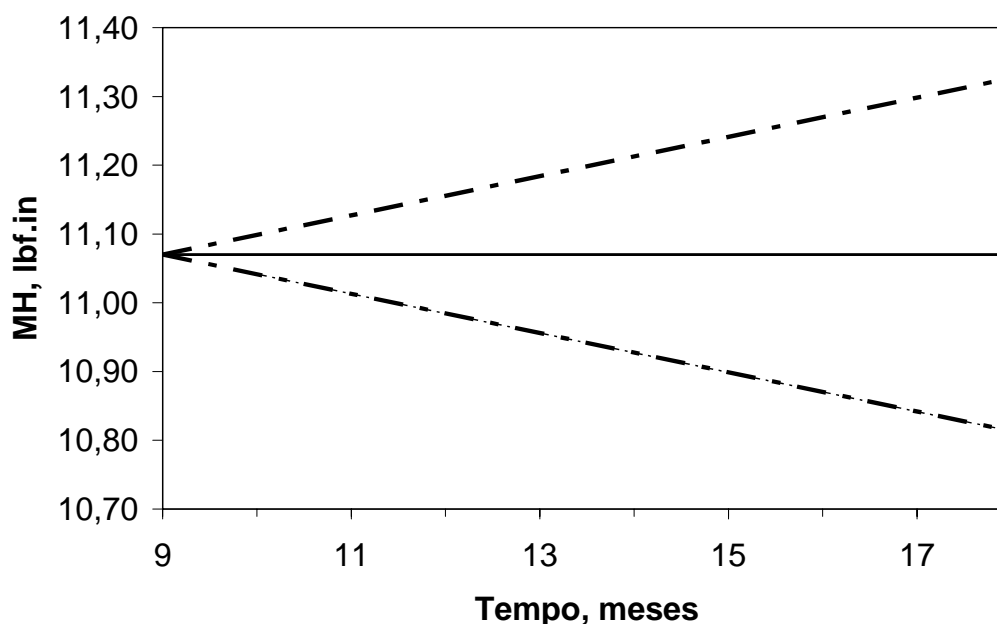


Figura 4 - Aumento da incerteza de medição da estabilidade de longo prazo ( $U_{lt}$ ), da propriedade MH, estimada em função do tempo.

Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Foi realizado previamente um estudo com duração de 9 meses, sendo a incerteza estimada pela extrapolação até 18 meses. As linhas tracejadas representam as incertezas de longo prazo, traçadas a partir do valor da propriedade (11,07 lbf.in) representado pela linha contínua.

Assim, o valor a ser estimado para o tempo de estabilidade ( $t$ ), do MR, torna-se crucial na definição da faixa estabelecida para o(s) valor(es) da(s) propriedade(s) e incerteza(s) de medição ( $x_{MR} \pm U_{MR}$ ). Para o estudo foi estimado um tempo de estabilidade ( $t$ ) do MR para o ensaio de reometria MDR de 18 meses. O material, no entanto, continua sendo monitorado para a avaliação da estabilidade do mesmo no decorrer do tempo. De acordo com os resultados obtidos durante o monitoramento (análise histórica a partir de um maior número de medidas obtidas com o tempo), as incertezas de medição da estabilidade de longo prazo estimadas podem ser reduzidas, e assim, o prazo de validade do material poderá ser estendido mantendo-se o mesmo nível de incerteza estimada anteriormente.

O QUADRO 2 apresenta um modelo de tabela com o(s) valor(es) de propriedade(s) e incertezas de medições de um MR qualquer. O usuário do MR poderá utilizar tanto a incerteza de medição associada a um nível de 95% ou 99,8% de confiança de acordo com a aplicação para a qual o material se destina. Por exemplo, se o objetivo é somente o controle de qualidade, ou seja, a verificação da adequação do equipamento, pode-se considerar o valor de propriedade acompanhado da incerteza de medição dada para um nível de 99,8% de confiança e, portanto, limites de tolerância maiores.

Quadro 2 - Exemplo de apresentação do(s) valor(es) de propriedade(s) de um MR qualquer em um certificado de análise. As incertezas de medições são dadas para níveis de 95 e 99,8% de confiança.

		Condição de ensaio			
		Propriedade 1	Propriedade 2	Propriedade 3	Propriedade 4
Valores das propriedades <sup>(1)</sup>		Valor	Valor	Valor	Valor
Incertezas de medição <sup>(2)</sup>	95%	Valor	Valor	Valor	Valor
	99,8%	Valor	Valor	Valor	Valor

(1) Ver item 2 do Relatório de Análise em anexo

(2) Determinadas segundo ISO Guide 35

Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

## 6 RASTREABILIDADE DOS MR

Como já mencionado, o conceito de rastreabilidade está intimamente ligado a propriedade que um resultado de medição possui de ser referenciado a padrões apropriados, sejam eles nacionais ou internacionais. Assim, a rastreabilidade é garantida através da calibração, ou seja, de uma cadeia contínua de calibrações.

De forma a hierarquizar a rastreabilidade, os padrões podem ser distribuídos e classificados segundo a (FIG. 5).



Figura 5 - Pirâmide hierárquica. O topo da pirâmide representa os padrões com a mais alta qualidade metrológica. A seta indicativa da rastreabilidade significa que cada classe de padrão deve ser calibrada e relacionada à classe imediatamente superior.

Fonte: CNI, 2001.

Segundo o INMETRO, os materiais de referência são ferramentas importantes para transferir a exatidão de medições entre laboratórios, e sempre que viável, seus valores de propriedades deveriam ser rastreáveis ao sistema internacional (SI). No entanto, o termo rastreabilidade é relativamente novo no campo de medições em química, e conseqüentemente, poucos materiais de referência são atualmente rastreáveis ao SI de forma explícita.

No processo de certificação de MR, algumas vezes uma série de procedimentos são combinados para chegar-se no(s) valor(es) da(s) propriedade(s) e incertezas de medições. Dessa forma, é comum a ausência de rastreabilidade estabelecida formalmente e assim o

produtor do MR deverá julgar a rastreabilidade implícita, baseando-se em dados de relatórios e literatura técnica, por exemplo.

## Conclusões e Recomendações

É indiscutível a importância dos materiais de referência como ferramentas para a garantia da qualidade dos resultados das medições. No entanto, torna-se necessária uma análise crítica durante o processo de seleção de um MR ou MRC para determinado processo de medição, de forma a utilizar um material adequado às necessidades de cada aplicação. O sucesso no uso de um material de referência depende da sua homogeneidade e estabilidade, de seu valor de propriedade, das incertezas de medições, do correto manuseio e armazenamento do mesmo etc. Normalmente, o método adotado durante o ensaio de um MR deve ser o mesmo daquele sob o qual o material foi avaliado quando na sua produção. Resultados obtidos por métodos diferentes não podem ser comparados e os valores das propriedades e suas incertezas de medições descritos nos certificados de análises, nestes casos são inutilizados.

No momento da opção por um MR ou MRC deve-se escolher aquele oriundo de um organismo/instituição reconhecido e com competência demonstrada para a produção do mesmo. Esses materiais serão cada vez mais primordiais no desenvolvimento de métodos e equipamentos de análise com maior exatidão e conseqüentemente na evolução metrológica das indústrias.

A importância deste novo serviço para o mercado/empresas é devido ao:

- Acesso a materiais de referência elastoméricos certificados, produzidos no Brasil e a preços mais acessíveis;
- Atendimento a requisitos de normas e especificações técnicas favorecendo a comercialização e exportação;
- Promoção da melhoria da confiabilidade metrológica das indústrias e empresas prestadoras de serviços tecnológicos;
- Melhoria da exatidão e repetitividade dos métodos de medição adotados pelas empresas, refletindo na qualidade dos produtos e na satisfação dos consumidores;
- Substituição de padrões internos, reduzindo os custos relativos à produção e riscos de utilização de um material não adequando.

## Anexos

### Anexo 1 - Comitê ISO REMCO

O comitê internacional ISO REMCO (*Committee on Reference Materials*) lidera os assuntos relacionados aos materiais de referência.

O comitê REMCO foi fundado em 1975, sendo seu alvo o incentivo para a produção e harmonização internacional dos materiais de referência certificados. Basicamente suas ações são resumidas por:

- Estabelecer: definições, categorias, níveis e classificação de materiais de referência a serem utilizados pela ISO;
- Determinar: a estrutura de formulários relacionados aos materiais de referência;
- Formular: critérios para a escolha de fontes a serem mencionadas nos documentos da ISO (incluindo os aspectos legais);
- Preparar: guias para os comitês técnicos da ISO;
- Propor: tanto quanto necessário, a ação a ser feita para escolher os materiais de referência requeridos para os trabalhos da ISO;

- Tratar: dos problemas, dentro da competência do comitê principalmente nas relações com outras organizações internacionais.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Disponível em:  
<<http://isotc.iso.org/isotcportal/index.html>>. Acesso em: 30 ago. 2007.

## **Anexo 2 - Materiais de referência produzidos pelo SENAI - CETEPO**

- Borracha Vulcanizada para Determinação da Resistência à Abrasão de Elastômeros Vulcanizados (DIN 53516 – nova DIN ISO 53516, ASTM D 5963 e ISO 4649). Propriedade analisada: resistência à Abrasão em mg.

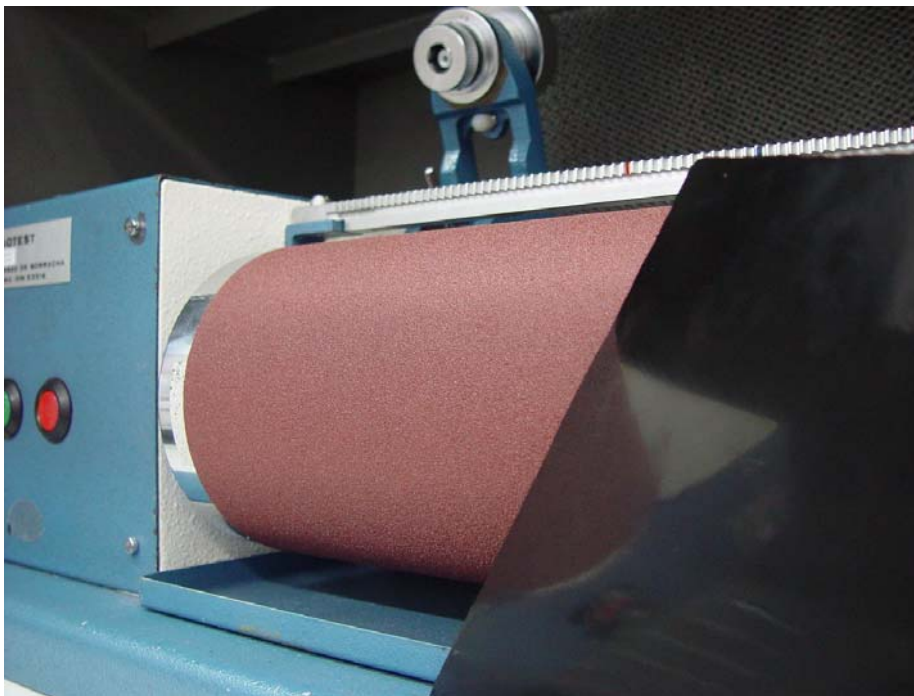


Figura 1 - Borracha vulcanizada para determinação da resistência à abrasão de elastômeros vulcanizados.

Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

- Elastômero para Determinação da Viscosidade Mooney (ASTM D 1646). Propriedades analisadas: ML 1+4 (100°C), ML 1+8 (100°C), ML 1+4 (125°C) e ML 1+8 (125°C)



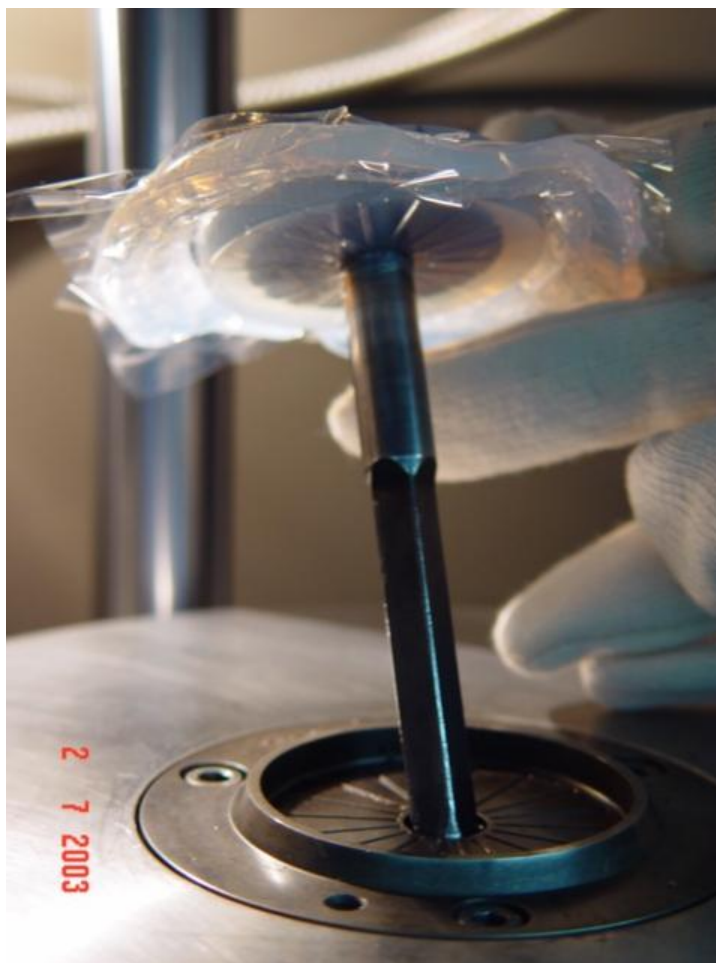


Figura 2 - Elastômero para Determinação da Viscosidade Mooney.  
Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.



Figura 2 - Elastômero para Determinação da Viscosidade Mooney.  
Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

- Composto Elastomérico não Vulcanizado para Determinação das Características Reométricas (ASTM D 5289). Propriedades analisadas:  $t_{s1}$ ,  $t_{90}$ , ML e MH



Figura 3 - Composto elastomérico não vulcanizado para determinação das características reométricas.  
Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

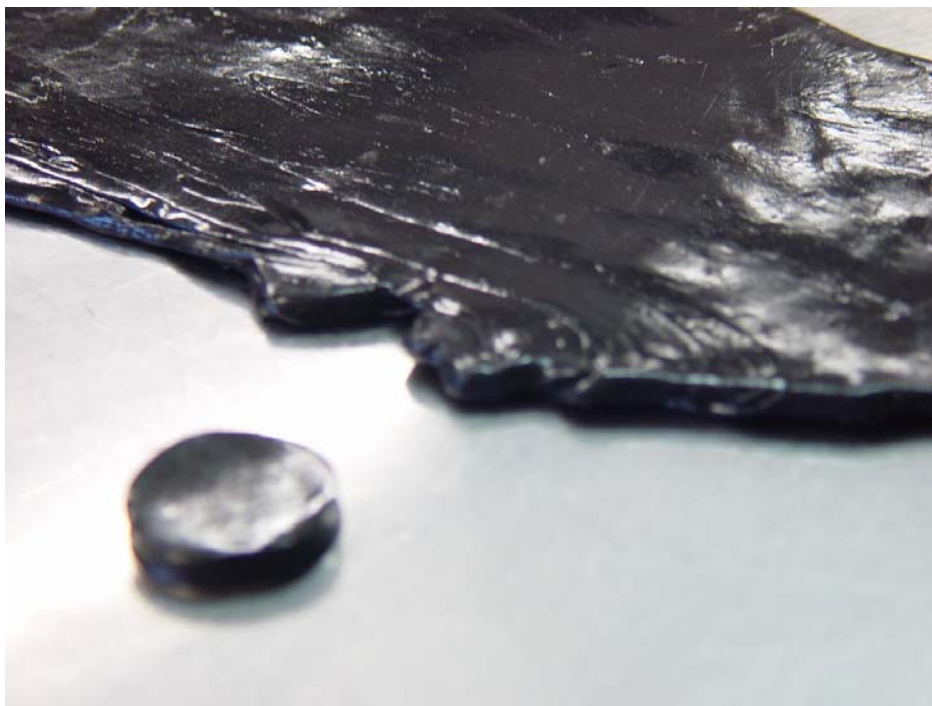


Figura 4 - Composto elastomérico não vulcanizado para determinação das características reométricas.  
Fonte: SENAI - Centro Tecnológico de Polímeros, 2007.

Certificação dos materiais de referência produzidos pelo SENAI CETEPO:

Todos os Materiais de Referência são fornecidos com um certificado contendo as seguintes informações básicas, conforme preconizado no documento ABNT ISO GUIA 31:

- O valor da propriedade, seu significado e a incerteza associada;
- O prazo de validade do material;
- Condições recomendadas para armazenamento do material;
- Instruções de utilização e finalidade de uso;
- Outras informações adicionais pertinentes.

## Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1646**: Standard test methods for rubber - viscosity, stress relaxation and pre-vulcanization characteristics (Mooney viscosimeter). 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5289**: Standard test method for rubber property-vulcanization using rotorless cure meters. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Guia 31**: Materiais de referência - Conteúdo de certificados e rótulos. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Guia 34**: Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10718**: Borracha – Determinação da viscosidade e características de vulcanização (viscosímetro Mooney). Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Metrologia**: conhecendo e aplicando na sua empresa. Brasília, 2001.

EMONS, H. et al. New definitions on reference materials. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 10, p. 576-578, 2006.

INMETRO. Orientações para a Seleção e Uso de Materiais de Referência - DOQ-CGCRE-016. Rio de Janeiro, 2005.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/vim.pdf>>. Acesso em: 30 ago.2007.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 289-1**: Rubber, unvulcanized - Determinations using a shearing-disc viscometer - Determination of Mooney viscosity. 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4649**: Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device. 2002.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO Guide 35**: Reference materials – General and statistical principles for certification. 2006.

LAMBERTY, A.; SCHIMMEL, H.; PAUWELS, J. The study of the stability of reference materials by isochronous measurements. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, p. 359-361, 1998.

LINSINGER, T. P. J et al. Estimating the uncertainty of stability for matrix CRMs. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, p. 183-188, 2001.

LINSINGER, T. P. J. Accreditation of reference material producers: the example of IRMM's reference materials unit. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 12, p. 167-174, 2007.

LINSINGER, T. P. J. et al. Planning and combining of isochronous stability studies of CRMs. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 9, p. 464-472, 2004.

SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. DEPARTAMENTO NACIONAL. **O futuro da indústria: a importância da metrologia para o desenvolvimento industrial**. SENAI. Brasília, 2005.

VAN DER VEEN, A. M. H. et al. Uncertainty calculations in the certification of reference materials 3. Stability study. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 6, p. 257-263, 2001.

#### **Nome do técnico responsável**

Anderson Azeredo Souza – Técnico de laboratório

#### **Nome da Instituição do SBRT responsável**

SENAI-RS / Centro Tecnológico de Polímeros

#### **Data de finalização**

12 dez. 2007