



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS

MATEUS DE SOUSA ZANZI

**PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA DE GAXETAS FABRICADAS EM BORRACHA
DE ACRILONITRILO BUTADIENO (NBR) UTILIZADAS EM TROCADORES DE
CALOR**

Joinville

2022

MATEUS DE SOUSA ZANZI

**PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA DE GAXETAS FABRICADAS EM BORRACHA
DE ACRILONITRILO BUTADIENO (NBR) UTILIZADAS EM TROCADORES DE
CALOR**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciências Mecânicas do Centro
Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia e Ciências Mecânicas.
Orientador: Prof. Dr. Tiago Vieira da Cunha.
Coorientador: Prof. Dr Gabriel Benedet Dutra.

Joinville

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Zanzi, Mateus de Sousa

Previsão do tempo de vida de gaxetas fabricadas em
borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) utilizadas em
trocadores de calor / Mateus de Sousa Zanzi ; orientador,
Tiago Vieira da Cunha, coorientador, Gabriel Benedet
Dutra, 2022.

113 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Elastômeros. 3.
Trocador de calor a placas gaxetadas. 4. Envelhecimento
termo-oxidativo. 5. Previsão do tempo de vida. I. Cunha,
Tiago Vieira da. II. Dutra, Gabriel Benedet. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Mateus de Sousa Zanzi

**Previsão do tempo de vida de gaxetas fabricadas em borracha de acrilonitrilo butadieno
(NBR) utilizadas em trocadores de calor**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Kleber Vieira de Paiva, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Tiago Vieira da Cunha, Dr.
Orientador

Joinville, 2022.

Agradecimentos

A Deus por permitir o desenvolvimento e a conclusão deste trabalho e desta etapa da minha carreira em um período cheio de adversidades.

Aos meus pais e familiares, que mesmo distantes, em nenhuma ocasião deixaram de me apoiar em relação ao desenvolvimento do meu estudo e minha evolução profissional.

A minha namorada, Kamila Borba Silva, pelo companheirismo, compreensão e constante incentivo em todas as etapas dessa jornada.

Aos professores Dr. Kleber Vieira de Paiva e Dr. Jorge Luiz Oliveira Goes, coordenadores do projeto de pesquisa e do grupo T2F (*Thermal Fluid Flow Group*), pela confiança em mim depositada e incentivo contínuo nas atividades de pesquisa. Ao meu orientador Dr. Professor Tiago Vieira da Cunha e coorientador Dr. Gabriel Benedet Dutra, por todo apoio, orientação, acompanhamento e companheirismo nessa jornada.

Aos meus colegas do grupo T2F e também aos demais amigos, pelo companheirismo nessa jornada, momentos de descontração e de trabalho pesado.

As fundações FEESC, CAPES, FAPESC, CNPQ, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) e também a Petrobrás, por todo tipo de apoio proporcionado e incentivo à pesquisa no Brasil.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a idealização deste trabalho.

RESUMO

Gaxetas utilizadas em trocadores de calor do tipo placas gaxetadas na indústria de óleo e gás em geral estão submetidas a condições agressivas, tais como temperatura, atmosfera oxidativa e/ou fluidos de natureza agressiva para materiais poliméricos, que promovem degradação destes. A partir disso, esse estudo tem como objetivo prever o tempo de vida de gaxetas utilizadas em trocadores de calor pelo monitoramento e extrapolação de CS (*Compression set*), dureza, módulo de indentação. O desenvolvimento desse estudo tem como base gaxetas de borracha nitrílica, com geometria da seção transversal complexa e irregular. Para isso, expuseram-se corpos de prova com geometria da gaxeta em escala real ao envelhecimento termo-oxidativo acelerado em ar e sob compressão. A avaliação da evolução das propriedades se deu a partir de segmentos com 70 mm de comprimento de gaxeta, os quais foram submetidos a diferentes temperaturas por até 180 dias. Ao longo do envelhecimento, qualificou-se a evolução das propriedades dureza, CS e perfil de oxidação não uniforme, oriundo dos efeitos de difusão de oxigênio limitada (DLO). Além disso, realizou-se o mesmo tipo de envelhecimento a 170 °C para seções contínuas circulares das gaxetas, nomeadas de bocais. O envelhecimento desses bocais objetivou a obtenção de um critério representativo para falha da gaxeta em operação, determinado pela falta de estanqueidade, assim como o limite de uma propriedade característica que induz a essa falha. Considerando a cinética das reações sob a evolução de CS das amostras, a técnica de superposição de tempo e temperatura (TTS) e o método de Williams-Landel-Ferry (WLF), previu-se que o tempo de vida útil para as gaxetas NBR parte de 720 dias a 79 dias em operação nas condições de 60 °C a 140 °C, respectivamente, com base no tempo necessário para atingir $78,6 \pm 1,6\%$ de CS, que foi determinado como critério de falha característico. A 170 °C observou-se um comportamento fora da tendência estabelecida entre as demais temperaturas avaliadas, o qual foi melhor compreendido com base na evolução da dureza ao longo da seção transversal por meio de análises de módulo de indentação. Por esse motivo, previu-se os tempos de vida para temperaturas inferiores a 140 °C. A partir dessa metodologia e com esses resultados, pode-se obter uma melhor compreensão do comportamento das gaxetas em operação. Ainda nesse contexto, há possibilidade de utilizar essa metodologia como ferramenta de suporte na previsão e planejamento de manutenções em trocadores de calor, o que pode evitar a ocorrência de falhas durante sua operação.

Palavras-chave: NBR. Trocador de calor a placas. Envelhecimento termo-oxidativo. Capacidade de vedação. Previsão de tempo de vida.

ABSTRACT

Gaskets used in gasket plate heat exchangers in the oil and gas industry generally are submitted to aggressive conditions, such as temperature, oxidative atmosphere and/or fluids of an aggressive environment for polymeric materials that promote degradation. Then, this study aims to predict the lifetime of gaskets used in heat exchangers by monitoring and extrapolating CS (Compression Set), hardness and indentation modulus profile. The development of this study is based on nitrile rubber gaskets with complex and irregular cross section area geometry. In this regard, specimens with real scale gasket geometry were exposed to thermo-oxidative aging in air and under compression. The evaluation of properties evolution was done concerning 70 mm in length specimens submitted to different temperatures for up to 180 days. During aging, the properties evolution was qualified by employing hardness, CS (*Compression set*) and non-uniform oxidation profile, resulting from limited oxygen diffusion (DLO). In addition, similar aging tests at 170 °C were realized with round-shaped gaskets, called port gaskets. The port gaskets aging aim to obtain a representative failure criterion for gasket operation, determined by lack of tightness and the limit of a property that induces this failure. Concerning the kinetics of the reactions related to the CS evolution of the samples, time-temperature superposition (TTS) technique and the Willians-Landel-Ferry (WLF) method, the resulting predicted service lifetime for NBR gaskets was 720 and 79 days for conditions ranging from 60 °C to 140 °C, respectively, regarding the time to reach $78.6 \pm 1.6\%$ CS, which was determined as characteristic failure criteria. At 170 °C a non-expected behavior was observed concerning the trend established for the other temperatures, which was better understood employing indentation modulus profile analyses. For this reason, the lifetime was presented for temperatures below 140 °C. This methodology and these results can improve the knowledge about the gaskets behavior under operation. In this context, it is possible to use this methodology as a supporting instrument in the predicting and planning maintenance of heat exchangers, which can avoid failure events during their operation.

Keywords: NBR. Plate heat exchanger. Thermo-oxidative aging. Sealing performance. Lifetime prediction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do funcionamento de um trocador de calor a placas gaxetadas.....	13
Figura 2 - Limitações observadas na indústria de óleo e gás.	14
Figura 3 - Estrutura molecular da borracha nitrílica.....	18
Figura 4 - Mecanismos de oxidação de materiais poliméricos.....	20
Figura 5 - Cadeia de consequências de envelhecimento termo-oxidativo em elastômeros.....	21
Figura 6 - Representação da a) funcionalidade da gaxeta em trocadores de calor e b) conformação da gaxeta na placa.	28
Figura 7 - Sequência proposta das atividades realizadas neste trabalho.	31
Figura 8 - Representação do a) conjunto gaxeta e placa, b) região de extração dos bocais e c) corpo de prova de 70 mm com as principais dimensões.	32
Figura 9 - Mapeamento de altura das gaxetas representado em termos dos a) pontos analisados e b) valores médios de altura.	33
Figura 10 - Arranjo amostral para as amostras de 70 mm no a) Esboço do dispositivo; b) Projeto CAD; c) Dispositivo finalizado.	36
Figura 11 - Pontos de obtenção de propriedades nos a) corpos de prova de 70 mm e b) bocais.	37
Figura 12 - Sistema de medição de dureza via durômetro portátil. a) Haste com durômetro; b) Alinhamento do corpo de prova.	40
Figura 13 - Representação do ensaio de relaxação de forças nos bocais das gaxetas.	42
Figura 14 - Representação das condições de acomodação do bocal no ensaio de relaxação de tensões para o a) bocal livre e o b) bocal acomodado na placa.	44
Figura 15 - Ensaio do perfil do módulo de indentação. a) Dispositivo completo para o ensaio; b) Indentação da amostra; c) Pontos de indentação em cada amostra.	45
Figura 16 - Representação dos ensaios de envelhecimento com bocais.....	47
Figura 17 - Dispositivo projetado para ensaio de vedação. a) Modelo do CAD; b) Produto final.	48
Figura 18 - Representação da bancada de ensaios de vedação.....	49
Figura 19 - Representação do ensaio de pressurização.	50
Figura 20 - Representação do efeito da força de vedação ao longo do tempo.	52
Figura 21 - Representação do intervalo de confiança em relação à função densidade de probabilidade para uma distribuição normal.	54

Figura 22 - Representação dos dados experimentais em relação ao a) alcance do critério de falha e da b) extrapolação de Arrhenius em função das temperaturas avaliadas.	58
Figura 23 - Representação dos a) dados experimentais, b) sobreposição das curvas e c) regressão dos fatores de deslocamento.	59
Figura 24 - Avaliação dos corpos de prova pré-envelhecimento em termos de a) altura; b) dureza.....	61
Figura 25 - Evolução de CS para os corpos de prova com 70 mm.....	62
Figura 26 - Evolução da dureza para os corpos de prova de 70 mm.	65
Figura 27 - Relação para 45 dias de envelhecimento a 170°C entre a) módulo de indentação e dureza e b) CS.	67
Figura 28 - Valores de módulo de indentação, N/mm, para as amostras a) virgem; e para os períodos de b) 7 dias; c) 15 dias; d) 30 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de envelhecimento.	68
Figura 29 - Influência canaleta de acomodação da gaxeta nos ensaios de vedação. a) Bocal; b) Bocal acomodado na placa; (c) Deslocamento devido a pressurização e (d) Região de vazamento.....	71
Figura 30 - Influência da canaleta em termos de pressão suportada.	72
Figura 31 - Cronologia da ocorrência de falhas nos ensaios de envelhecimento-vedação com os bocais.....	73
Figura 32 - Observações de CS referente as falhas da amostra de bocais.....	74
Figura 33 - Observações de dureza referente as falhas ocorridas ao longo dos períodos envelhecimento dos bocais.....	75
Figura 34 - Relação entre CS e dureza para as amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento-vedação à 170 °C.	76
Figura 35 - Amostras dos bocais, com diâmetro de centro a centro de 120 mm, que apresentaram falha por falta de estanqueidade após envelhecimento termo-oxidativo.....	78
Figura 36 - Defeito identificado em elastômeros por falha na homogeneização do material...81	
Figura 37 - Identificação de poros nas amostras de tomografia para a) bocal virgem, b) corpo de prova NBR3, c) tomografia do corpo de prova NBR3 e d) segmento de gaxeta virgem. ...83	
Figura 38 - Análise das condições de contorno em termos de a) influência da placa e b) influência da taxa de deslocamento.	88
Figura 39 - Força relativa de relaxação (F_R) da amostra selecionada em função do tempo....	90
Figura 40 - Valores de CS em função do tempo para todas as temperaturas.	93
Figura 41 - Aplicação da técnica de TTS e fatores de deslocamento resultantes.....	94

Figura 42 - Comparação das extrapolações geradas pelos dados experimentais e pelo modelo teórico (WLF).....95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Experimentos de envelhecimento termo-oxidativo.....	34
Tabela 2 - Níveis de compressão habitualmente utilizados na montagem do modelo de trocador em questão.	41
Tabela 3 - Níveis de pressão e queda de pressão admissível em cada patamar de pressurização.	50
Tabela 4 - Exemplo de variação pontual de CS para um bocal.	80
Tabela 5 - Variação de CS ao longo das amostras de bocal submetidas ao envelhecimento... ..	81
Tabela 6 - Estatística inferencial das amostras dos bocais em conformidade com a variação pontual de CS.	86
Tabela 7 - Iterações para filtragem de dados anômalos via critério de Chauvenet.	87
Tabela 8 - Resultados complementares de relaxação de força sob compressão da amostra selecionada.....	90
Tabela 9 - Comparação dos extremos valores de força observados após o envelhecimento em relação a amostra de referência.	91
Tabela 10 - CS e dureza de falha para a amostra definitiva.	92
Tabela 11 - Previsão do tempo de vida para um range de temperaturas entre 60 °C e 140 °C.	97
Tabela 12 - Equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho.	98
Tabela A1 - Erros de medição dos equipamentos utilizados.....	107
Tabela A2 - Combinação de incertezas dos termos de altura para o CS dos bocais.	107
Tabela A3 - Combinação de incertezas dos termos de altura para o CS dos bocais.	108
Tabela B1 - Análise de variância para os resultados de CS das amostras de 70 mm.....	109
Tabela B2 - Análise de variância para os resultados de dureza das amostras de 70 mm	109
Tabela B3 - Análise de variância para os resultados de módulo de indentação das amostras de 70 mm.....	109
Tabela AA1 - Coeficientes de Student para n-1 graus de liberdade e o valor F de probabilidade.	110
Tabela AA2 - Tabela de fatores teóricos de Chauvenet.	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- NBR - Borracha de acrilonitrilo butadieno (Do inglês: *Nitrile butadiene rubber*)
- EPDM - Borracha de etileno propileno (Do inglês: *Ethylene-propylene-diene rubber*)
- HNBR - Borracha de acrilonitrilo butadieno hidrogenada (Do inglês: *Hydrogenated nitrile butadiene rubber*)
- FKM - Fluorelastômero (Do inglês: *Fluorelastomer*)
- CS - Deformação permanente imposta por compressão (Do inglês: *Compression Set*)
- DLO - Oxidação por limitação da difusão (Do inglês: *Diffusion-Limited Oxidation*)
- TTS - Sobreposição de tempo e temperatura (Do inglês: *Temperature-Time Superposition*)
- WLF - Williams-Landel-Ferry
- GPHE - Trocador de calor a placas gaxetadas (Do inglês: *Gasketed Plate Heat Exchanger*)
- ISO - Organização internacional de normalização (Do inglês: *International Standard Organization*)
- ANSI - Instituto nacional americano de normalização (Do inglês: *American National Standards Institute*)
- FEA - Análise por elementos finitos (Do inglês: *Finite Element Analysis*)
- ppcb - Partes por centena de borracha
- CAD - Desenho assistido por computador (Do inglês: *Computer-Aided Design*)
- CSR - Relaxação de tensões sob compressão (Do inglês: *Compressive Stress Relaxation*)
- PMMA - Poli-metil-metacrilato (Do inglês: *Poly-methyl methacrylate*)
- ANOVA - Análise de variância (Do inglês: *Analysis of variance*)

Alfabeto Latino

- k - Arrhenius
- A - Constante de frequência
- E_a - Energia de ativação
- R - Constante de Boltzmann
- T - Temperatura
- t - Tempo
- C1 - Constantes 1 do material (Equação de WLF)
- C2 - Constante 2 do material (Equação de WLF)
- T_0 - Temperatura de referência
- h_0 - Altura inicial (Equação CS)

h1 - Altura de compressão (Equação CS)
h2 - Altura final (Equação CS)
F - Força
F(2,5) - Força estabilizada após 2,5 h
F_R - Força relativa de relaxação
R_t - Fator de Chauvenet
R_c - Fator Calculado (Critério de Chauvenet)
x_i - i-ésima observação da variável x
 \bar{x} - Média das observações da variável x
t_{crítico} - Mínimo valor dentro do intervalo de confiança
P_c - Propriedade crítica
 \bar{P} - Média das observações da propriedade P
S - Desvio padrão amostral
n - Tamanho amostral
z - Função normal de probabilidade
E_{abs} - Erro amostral absoluto
U_p - Incerteza padrão aleatória
U_b - Incerteza atrelada ao erro sistemático
U_g - Incerteza combinada
U_{eq} - Incerteza padrão equivalente
U_{Ri} - Incerteza relativa referente a i-ésima variável
U_{Req} - Incerteza relativa equivalente
v_i - Número de graus de liberdade associado à i-ésima variável
v_{eq} - Número de graus de liberdade equivalente
t_(gl;95%) - Coeficiente de Student para um intervalo de confiança de 95%
u.a. - Unidade arbitrária
t_{ref} - Tempo associado a curva da temperatura de referência
t_i - Tempo associado a curva da i-ésima temperatura
GL - Graus de liberdade
SQ - Soma dos quadrados
QM - Quadrados médios

Alfabeto Grego

α - Fator de deslocamento (Equação de WLF)

SUMÁRIO

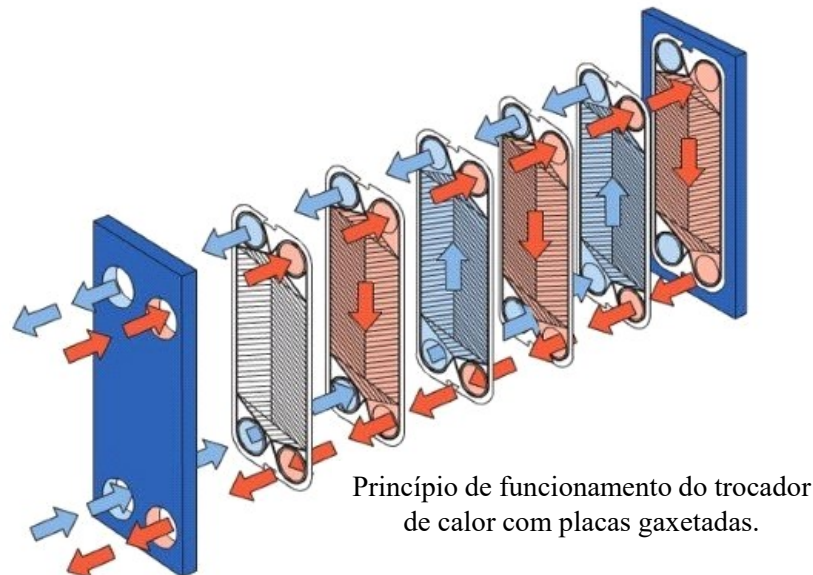
1.	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVO GERAL	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	ELASTÔMEROS	17
2.2	ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO	19
2.3	EFEITO DA OXIDAÇÃO EM ELASTÔMEROS	22
2.4	COMPORTAMENTO VISCO-ELÁSTICO	23
2.5	PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA	24
2.6	CRITÉRIO DE FALHA	27
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	MATERIAIS.....	32
3.1.1	Obtenção dos corpos de prova.....	33
3.2	ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO ACELERADO.....	34
3.3	CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES	37
3.3.1	<i>Compression set</i>	38
3.3.2	Análise de tomografia computadorizada.....	39
3.3.3	Dureza Shore A.....	39
3.3.4	Relaxação de tensões sob compressão (<i>Compressive Stress Relaxation - CSR</i>)	41
3.3.4.1	<i>Definição das condições de contorno</i>	43
3.3.5	Módulo de indentação	44
3.3.6	Vedação.....	46
3.3.6.1	<i>Definição das condições de contorno</i>	51
3.4	TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS	53
3.4.1	Análise de variância (<i>Analysis of Variance - ANOVA</i>)	53
3.4.2	Crítério de Chauvenet	53

3.4.3	Definição da propriedade característica.....	54
3.4.4	Análise de incertezas.....	55
3.5	PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA	57
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VIRGENS.....	61
4.2	ENVELHECIMENTO 70 MM.....	62
4.2.1	<i>Compression Set</i>.....	62
4.2.2	Dureza	64
4.2.3	Módulo de indentação	66
4.3	ENVELHECIMENTO: BOCAL	71
4.3.1	<i>Compression Set - Bocal</i>.....	74
4.3.2	Dureza - Bocal	75
4.3.3	Seleção da amostra representativa	77
4.3.4	Relaxação de tensões sob compressão (<i>Compressive Stress Relaxation - CSR</i>).....	87
4.3.5	Definição do critério de falha.....	92
4.4	PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA	93
4.5	MATERIAIS E INFRAESTRUTURA.....	97
5.	CONCLUSÕES.....	99
	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICE A - Análise de incertezas	107
	APÊNDICE B - Análise de variância (ANOVA)	109
	ANEXO A - Tabelas estatísticas.....	110

1. INTRODUÇÃO

Diversos tipos de trocadores de calor atendem à indústria nos setores que carecem de troca térmica no seu processo. Entre esses, é conhecido o trocador de calor do tipo placas gaxetadas, também referenciado por GPHE (*Gasket Plate Heat Exchanger*). Este tipo de trocador é constituído por uma série de placas, as quais dividem e trocam calor entre os fluidos de um sistema, conforme ilustra a Figura 1. De acordo com os modelos disponíveis comercialmente, esses sistemas operam a temperaturas de até 250 °C e pressões de até 25 bar e geralmente são empregados por serem compactos, eficientes e apresentar relativo baixo custo de manutenção (KAKAÇ; LIU, 2002).

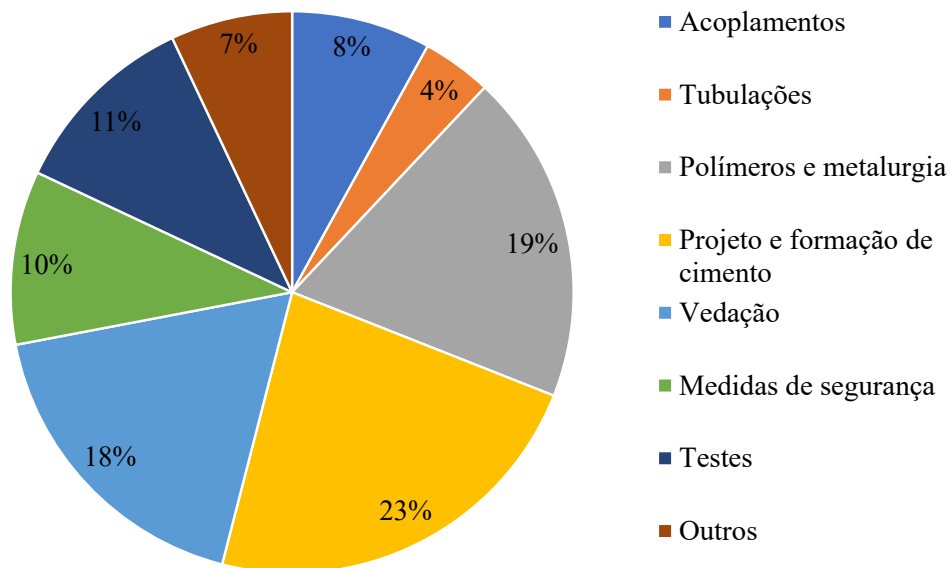
Figura 1 - Representação do funcionamento de um trocador de calor a placas gaxetadas.



Fonte: Adaptado de “How GPHEs work” (Acesso em 01/05/2022).

No ano de 2015, por meio de uma pesquisa na indústria de óleo e gás, constatou-se que dentre os problemas atrelados a esse setor da indústria, 18% estão relacionados a vedação e 19% a polímeros e metalurgia, que podem conter os elastômeros utilizados em vedação, conforme a distribuição que se apresenta na Figura 2 (HPHTWELLS, 2015). Nesse contexto, dentre os mais variados tipos de elementos de vedação, elastômeros têm se destacado por serem considerados de baixo custo, mas com boas propriedades mecânicas e com habilidade de vedação mesmo em superfícies complexas e irregulares (TU; CHENG, 2016).

Figura 2 - Limitações observadas na indústria de óleo e gás.



Fonte: Adaptado de HPHTWELLS (2015)

As gaxetas empregadas nesses sistemas de troca térmica são materiais elastoméricos responsáveis por prevenir o vazamento externo ao sistema e vazamento interno, o qual ocorre entre os ramais dos fluidos. Além da prevenção aos vazamentos, esses elementos de vedação contribuem para o direcionamento do fluido para os ramais de entrada e saída, bem como para as regiões de troca térmica. Assim como outros polímeros, os elastômeros são utilizados em grande maioria das indústrias e no próprio cotidiano por serem considerados materiais de engenharia com uma vasta gama de aplicações, dadas as suas características do seu comportamento mecânico, bem como suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas (MANO, 2000).

Dadas as condições e parâmetros de operação desse tipo de trocador, essas gaxetas geralmente estão expostas a fatores que promovem a deterioração das propriedades desse material elastomérico, tais como oxidação, desgaste e fadiga. A parada de operação em sistemas de troca térmica na indústria de óleo e gás em geral é consideravelmente custosa e com o procedimento de manutenção corretiva bastante dificultado, dadas as condições do ambiente nos locais em que operam esses sistemas.

Uma vez que ocorre a falha por conta de vazamento do fluido de trabalho, imediatamente o processo produtivo deve ser abruptamente interrompido até que se solucione

essa inconsistência. Em algumas ocasiões, é possível utilizar um ou mais trocadores de calor em redundância, a fim de reduzir o tempo de parada do sistema. Porém, ainda assim se torna um procedimento custoso, dado o espaço, a rede de conexões e comutação, assim como o potencial de troca térmica perdido ao “aguardar a falha” de um dos demais sistemas redundantes. Portanto, a seleção adequada de elastômeros utilizados em trocadores de calor e a previsão de tempo de vida desses materiais têm papel fundamental na operação destes equipamentos para que se evite a ocorrência dessas falhas e/ou até danos no sistema, bem como possibilitar a previsão de substituição desses componentes como sendo uma ação preventiva, ao invés de corretiva.

No contexto de prevenção a falhas e estudo do tempo de vida de elastômeros, o envelhecimento termo-oxidativo acelerado (MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003; KÖMMLING *et al.*, 2017; LOU *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2020) é uma técnica aplicada para prever o comportamento a longo prazo através de ensaios em escala laboratorial realizados em um período relativamente curto em relação à vida útil do material. Com isso avaliam-se as propriedades do material durante o envelhecimento e determinam-se os respectivos níveis que limitam seu desempenho e, conseqüentemente, levam a falha do mesmo. Através desses níveis, para diferentes condições de ensaio, é possível realizar a extrapolação para longos períodos.

Nem sempre é possível reproduzir as reais condições de envelhecimento do material. Além disso, grande parte dos estudos atuais realizam análises de previsão do tempo de vida com base em corpos de prova padronizados por normas ou a partir de geometrias regulares, em formato de O-rings, por exemplo. No que diz respeito a gaxetas utilizadas em trocadores de calor para a indústria em geral, praticamente não se encontram estudos relativos à capacidade de vedação, interação com os fluidos de operação ou previsão do tempo de vida. Esses componentes podem divergir de elementos padronizados não somente em termos de composição química, mas principalmente no que se refere aos aspectos geométricos complexos desenvolvidos para esses sistemas de troca térmica.

Dados os desafios atrelados a seleção, comportamento e previsão do tempo de vida de gaxetas utilizadas em trocadores de calor, este trabalho visa obter as propriedades de gaxetas fabricadas em borracha de acrilonitrilo butadieno (*Nitrile Butadiene Rubber* - NBR) a partir de diferentes padrões considerando a geometria em escala real dessas gaxetas. Nesse contexto, para a obtenção das propriedades em diferentes ciclos termo-oxidativos, submeteram-se ao envelhecimento segmentos lineares de gaxetas com 70 mm de comprimento por períodos de até

6 meses. Além disso, submeteram-se também ao envelhecimento e ensaios de vedação corpos de prova circulares e contínuos a fim de definir um critério de falha por meio de uma propriedade que melhor representa a falta de vedação. Ao definir a propriedade e o seu nível limite atrelado a falha por falta de estanqueidade, extrapolou-se o tempo de vida a partir da evolução das propriedades dos corpos de prova de 70 mm para uma faixa de temperaturas de 60 °C a 140 °C.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo determinar o tempo de vida de gaxetas NBR utilizadas em trocadores de calor baseado em correlações entre a capacidade de vedação e as propriedades de CS, dureza e módulo de indentação de corpos de prova elastoméricos avaliados em diferentes ciclos termo-oxidativos de envelhecimento acelerado.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir do objetivo geral proposto, tem-se como objetivos específicos para este trabalho:

- Obter as propriedades de CS, dureza e módulo de indentação oriundas do envelhecimento de corpos de prova de gaxetas fabricadas com os elastômeros NBR para diferentes ciclos termo-oxidativos;
- Estabelecer um critério de falha avaliado a partir de ensaios de vedação e das propriedades de CS e dureza observadas com a falha;
- Determinar o tempo de vida para a gaxeta em diferentes temperaturas baseado no critério de falha característico de ensaios de vedação e nos métodos de Willians-Landel-Ferry (WLF) e na técnica de sobreposição de tempo e temperatura (TTS).

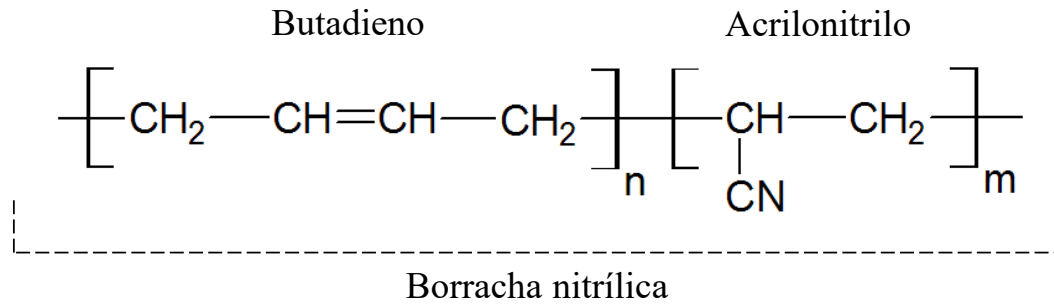
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ELASTÔMEROS

Elastômeros são polímeros de alto desempenho cada vez mais utilizados na indústria e abrangidos em estudos recentes devido as suas características particulares perante outras classes de materiais, as quais são provenientes de suas propriedades mecânicas e químicas. Esta classe dos polímeros apresenta alto potencial de deformação, sendo capaz de retornar rapidamente às suas condições originais. Segundo Dieter (1981), elastômeros e materiais similares a borrachas são característicos por recuperarem deformações superiores a 300% em relação a sua dimensão original. Estas características são provenientes de cadeias flexíveis amarradas umas às outras em sua estrutura molecular com baixa densidade de ligações cruzadas entre elas (CANEVAROLO JR, 2002). Dentre os elastômeros mais utilizados para sistemas de vedação, destacam-se os nitrílicos, como sendo borracha de nitrilo butadieno (NBR) e borracha de nitrilo butadieno hidrogenada (HNBR), assim como borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) e fluorelastômeros (FKM).

Elastômeros nitrílicos, como NBR, são copolímeros de butadieno e acrilonitrilo produzidos por polimerização em emulsão. Portanto, suas propriedades dependem diretamente da proporção de ambos grupos poliméricos na composição do elastômero (CHAUDHRY *et al.*, 2005). As moléculas de butadieno formam o elastômero com determinados espaços para formação de ligações cruzadas, e por isso, são atreladas a flexibilidade das cadeias poliméricas do elastômero. Por outro lado, as moléculas de acrilonitrilo geralmente estão relacionadas com a resistência a óleos e combustíveis. A Figura 3 apresenta a estrutura química principal dessas borrachas.

Figura 3 - Estrutura molecular da borracha nitrílica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além da resistência à óleos e combustíveis, ao se aumentar a quantidade de acrilonitrilo nesse tipo de elastômero, deve-se observar aumento na resistência à tração e abrasão, no entanto, reduzindo o desempenho para *compression set* e em baixas temperaturas (ELHARD; DUGUID; HEINRICHS, 2017). Nesse contexto, devido a insaturação na estrutura de butadieno presente em suas cadeias, elastômeros NBR são relativamente sensíveis ao envelhecimento (QIAN *et al.*, 2018), principalmente ao envelhecimento térmico e termo-oxidativo (CHAUDHRY *et al.*, 2005).

EPDM por sua vez, composto por etileno, propileno e dieno, pode ser utilizado em diversas aplicações dadas suas características e sua estrutura matricial de hidrocarbonetos saturada (ZHAO; LI; GAO, 2007). Por esse motivo, e por ser um polímero não polar, possui uma excelente resistência a elevadas temperaturas, oxigênio, ozônio e irradiação (LI *et al.*, 2020). Porém, em aplicações com graxas e óleos, borrachas EPDM apresentam inchamento elevado, levando a piora de suas propriedades originais (WYPYCH, 2012). A baixas temperaturas este material pode manter suas características e propriedades originais após deformações de ordens superiores a 250%, podendo ser melhorado com inserção de aditivos (LI *et al.*, 2019; WYPYCH 2012). Além disso, esse material consegue manter suas propriedades em relativa ampla faixa de temperaturas e até mesmo em atmosferas oxidativas.

HNBR é um tipo de elastômero que muito se assemelha do NBR. Da mesma forma, possuem propriedades dependentes das cargas de acrilonitrila na sua composição, porém, com adicional de percentuais de hidrogenação, que também possibilita melhor resistência a degradação e outras propriedades (CHAUDHRY *et al.*, 2005). Quanto maior o percentual de acrilonitrila, maior a resistência a solventes, óleos e combustíveis. Porém, baixos percentuais

providenciam elasticidade e flexibilidade a baixas temperaturas (CHOUDHURY *et al.*, 2010). Por esse motivo, pode ser encontrado em operação a elevadas temperaturas com exposição a derivados de petróleo (ALCOCK; JØRGENSEN, 2015) e também nas indústrias de servo sistemas, devido à sua boa resistência química, mecânica e a degradação térmica (LOU *et al.*, 2017).

Elastômeros FKM geralmente tem custo mais elevado devido a sua resistência a temperaturas elevadas (+230 °C) e boa resistência química (ILSENG; SKALLERUD; CLAUSEN, 2016; PATEL *et al.*, 2019b). Segundo Banik *et al.* (1999), as reações de cisão das cadeias poliméricas tendem a ditar a degradação dessa classe de elastômeros. Apesar desses elastômeros possuírem boa resistência a intempéries e ozônio, isso pode não se aplicar a vapor, água quente e alguns fluidos polares. Além disso, suas propriedades são significativamente influenciadas de acordo com a composição. Como exemplo, as formulações comuns são atacadas por aminas e têm sua capacidade limitada à temperaturas abaixo de -20 °C (WALKER, 2017). Combinando o efeito de temperatura, CO₂ e pressão, Lainé *et al.* (2019) concluíram que os elastômeros FKM analisados apresentaram pior desempenho em relação aos HNBR em termos de comportamento sob compressão com variação dos parâmetros. Por outro lado, em estudos de envelhecimento acelerado, Kömmling *et al.* (2020) previram um tempo de vida de 526 anos para O-rings FKM à 75 °C, superando o tempo de vida para os materiais HNBR e EPDM.

2.2 ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO

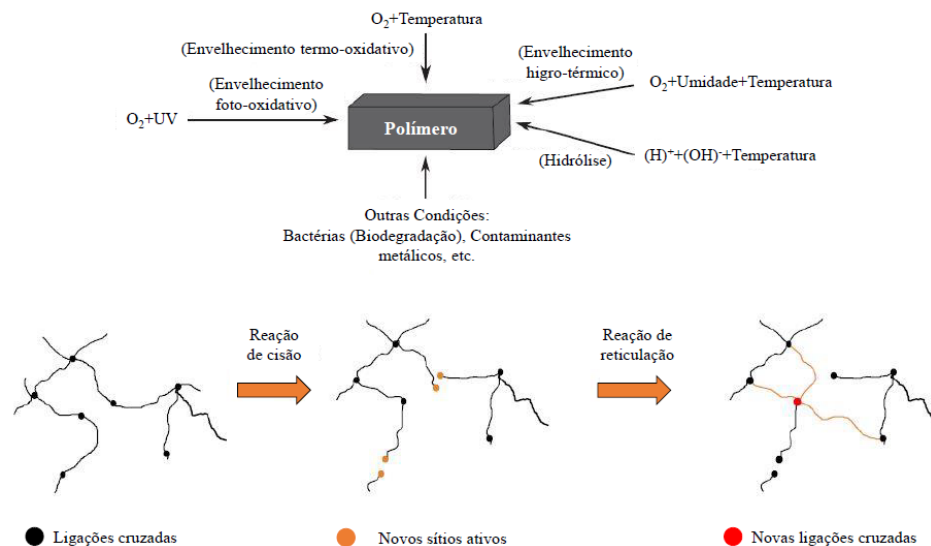
Como a maior parte dos polímeros, os elastômeros também são passíveis de degradação quando em contato com fluidos agressivos como ácidos, bases, solventes orgânicos, e também hidrocarbonetos, ou quando expostos por longos períodos a elevadas temperaturas, radiação ultravioleta, vapor, atmosfera oxidativa (oxigênio) e a cargas dinâmicas, levando a falha do componente (KÖMMLING *et al.*, 2019; PATEL *et al.*, 2019b).

Em situações de serviço nas quais elastômeros são utilizados como elemento de vedação, o vazamento indica essa falha. Assim, quando há predição e prevenção da degradação desses componentes, há economia de tempo e de investimentos em manutenções planejadas (RANIERI, 2020). Deve-se levar essa degradação em consideração, mesmo que sua operação geralmente encontre-se de acordo com as limitações previstas em norma, tais como

limite de variação de suas propriedades, temperatura e pressão de operação (PATEL *et al.*, 2019b).

Uma das típicas aplicações dos elastômeros é na indústria de óleo e gás como elemento de vedação em trocadores de calor a placas. Tendo conhecimento de que estes sofrem degradação elastomérica, os processos de envelhecimento mais investigados, e considerados mais agressivos, são: envelhecimento oxidativo, térmico e termo-oxidativo. A nível molecular a degradação é dominada por basicamente dois processos concorrentes: cisão molecular, que resulta em cadeias mais curtas e mais extremidades livres, e reticulação proveniente de ligações cruzadas, que fornece uma estrutura em rede mais compacta (GARBARCZYK *et al.*, 2002). A Figura 4 ilustra esses dois mecanismos.

Figura 4 - Mecanismos de oxidação de materiais poliméricos.



Fonte: Adaptado de Mohammadi *et al.* (2020).

O envelhecimento térmico de elastômeros é abordado em diversas frentes de estudo com base na evolução das reações químicas em suas cadeias poliméricas. Nesse contexto, diferentes tipos de monômeros, de agentes de cura e aditivos envolvidos na obtenção dos produtos finais, assim como o tipo de envelhecimento, influenciarão na obtenção dos resultados (BOUAZIZ *et al.*, 2019). Além da temperatura, outros efeitos tendem a influenciar o processo oxidativo, tais como contaminações, fadiga térmica, presença de fluidos nocivos e geometrias irregulares. A Figura 5 mostra um esquema da linha do tempo de um elastômero em serviço exposto a elevadas temperaturas em meio com oxigênio.

Figura 5 - Cadeia de consequências de envelhecimento termo-oxidativo em elastômeros.



Fonte: Adaptado de (HERZIG, 2020).

Essas mudanças nas redes moleculares podem afetar drasticamente suas propriedades. Por esse motivo, o conhecimento do comportamento de elastômeros sob essas condições é de extrema importância, principalmente em indústrias de óleo e gás e lixo radioativo, que exigem operação contínua e sem falhas (HERZIG, 2020).

A primeira etapa do processo de degradação dos elastômeros pode ser caracterizada inicialmente pela perda de aditivos, que ditam algumas características específicas para cada material, tais como efeito antioxidante, estabilidade térmica e propriedades mecânicas (JANKOVIĆ *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2017). A partir disso, considerando o acesso do oxigênio na matriz polimérica, iniciam-se reações químicas e irreversíveis, como a formação de ligações cruzadas, cisão das cadeias e oxidação (ANDREWS; TOBOLSKY; HANSON, 1946). A formação de ligações cruzadas interliga as cadeias da matriz polimérica, aumenta a rigidez e fragilidade, diminuindo a mobilidade dessas cadeias. Por outro lado, as reações de cisão formam terminações nas extremidades das cadeias, que reduzem a densidade de ligações cruzadas e resultam no amolecimento e perda das propriedades elásticas (KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016b).

Segundo Kömmling *et al.* (2019), Ranieri (2020) e Li *et al.* (2020), muitas propriedades podem ser monitoradas para caracterização do envelhecimento do material, mas um dos melhores indicadores para o desempenho de vedação é a propriedade de *compression set* (CS). O CS conjectura a resiliência restante do material com base na deformação permanente do corpo de prova analisado. Porém, é necessário monitorar um conjunto de propriedades em paralelo para se determinar o real estado de degradação, relacionando-as umas com as outras.

Eventualmente, a alteração e o monitoramento dessas propriedades podem ocorrer em períodos relativamente longos. Para contornar essa situação, o envelhecimento artificial acelerado ou em escala laboratorial é uma técnica utilizada por pesquisadores, sendo capaz de

simular algumas condições similares às de operação de modo a obter a ocorrência de falhas, mecanismos ou taxas de mudança dessas propriedades em ensaios de curta duração (KÖMMLING *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2020). É comum, por exemplo, realizar esses ensaios em atmosfera oxidativa (geralmente em contato com ar), dada a alta influência desse fator nas reações de degradação em comparação com demais meios e temperaturas (LOU *et al.*, 2018a).

2.3 EFEITO DA OXIDAÇÃO EM ELASTÔMEROS

Dentre as diversas propriedades dos elastômeros, algumas de obtenção relativamente simples são capazes de trazer informações muito importantes para o desempenho do material em determinada aplicação, como a deformação volumétrica permanente, dureza, e variação de massa. O aumento das ligações cruzadas na rede estrutural, e/ou o domínio dessas reações sobre as reações de cisão das cadeias, podem ser observados por meio do aumento da dureza dos elastômeros (ZHANG *et al.*, 2019; SALEHI *et al.*, 2019; LOU *et al.*, 2018a; KÖMMLING *et al.*, 2019; ZAGHDOUDI *et al.*, 2019). Alguns materiais, no entanto, apresentam essas reações de reticulação em diferentes velocidades ao longo de sua geometria, podendo consumir oxigênio mais rapidamente nas superfícies em contato com atmosfera oxidativa e formar uma camada externa de baixa permeabilidade, o que limita o acesso de oxigênio ao interior do material. A esse efeito se dá o nome de oxidação por difusão limitada (Diffusion-limited oxidation - DLO) (HERZIG *et al.*, 2017). Com a combinação de predominância de formações de ligações cruzadas e baixa permeabilidade, esse fenômeno tende a ser ainda mais intensificado (ERMAN; MARK; ROLAND, 2013; KÖMMLING *et al.*, 2019). Assim, é comum se observar que para alguns elastômeros existe uma degradação heterogênea do material ao longo do tempo.

Por operarem sob compressão, os elementos de vedação elastoméricos, durante sua degradação, geram uma deformação permanente parcial devido à formação dessas novas ligações cruzadas no estado de tensão em operação, além de gerar tensão entre as cadeias devido ao novo estado de tensão. Essas, quando rompidas devido a uma deformação, podem relaxar e se distanciarem umas das outras, bem como formar novas ligações (KÖMMLING *et al.*, 2020). Essa deformação permanente pode ser equacionada com base nas alturas inicial, sob compressão e final do corpo de prova, por meio do que se chama de

compression set (ISO 815-1, 2019). A partir disso, se define o quanto o material foi incapaz de recuperar dado um nível de compressão imposto durante o envelhecimento. Isto se deve à formação de novas ligações cruzadas para que o material alcance o equilíbrio no estado de tensão com a geometria sob compressão (ANDREWS; TOBOLSKY; HANSON, 1946).

2.4 COMPORTAMENTO VISCO-ELÁSTICO

Elastômeros em geral possuem comportamento mecânico particular à temperatura ambiente, dada sua estrutura molecular aliada a quantidade de ligações cruzadas geradas no processo de cura do material, o que permite que ele não sofra fluência nessas condições, se tornando um sólido viscoelástico. No entanto, as propriedades viscoelásticas são fortemente dependentes do tempo, temperatura, pressão, presença de solventes e aditivos (ERMAN; MARK; ROLAND, 2013). Segundo Dieter (1981), para um comportamento viscoelástico linear, a razão entre tensão e deformação não depende da magnitude, mas sim do tempo. Por esse motivo, modelos matemáticos representam um comportamento viscoelástico como uma combinação de um sistema composto de mola e amortecedor.

Alguns fenômenos característicos de elastômeros e dependentes de cargas termomecânicas e de aditivos são abordados em estudos com elastômeros, como efeito Mullins (BOUAZIZ *et al.*, 2019). Esse fenômeno se trata de um fenômeno de amolecimento do material em se tratando de ciclos de carga a um mesmo nível de deformação. Os aditivos de reforços podem ser responsáveis pelo efeito de suavização de tensões (amolecimento) após a aplicação de um nível de deformação do material, uma vez que uma tensão aplicada ao material pode gerar reorganização dos aditivos ou até mesmo ruptura dos aditivos da superfície (PLAGGE; KLÜPPEL, 2019). Este efeito geralmente acontece em borrachas durante a sua primeira deformação acompanhado da indução de tensões residuais e anisotropia (DIANI; FAYOLLE; GILORMINI, 2009). Além disso, o escorregamento das cadeias poliméricas também possui influência sobre esse efeito de amolecimento. De acordo com a literatura, durante os primeiros 10 ciclos de aplicação de uma determinada deformação, o elastômero apresentará valores decrescentes de tensão em função da deformação, até que encontre o equilíbrio.

A interação entre elasticidade e viscosidade presente em materiais elastoméricos apresenta uma relação entre tensão e deformação extremamente dependente do tempo devido a reorganização das cadeias moleculares e/ou aditivos de reforço. Ao se aplicar uma determinada deformação nesses materiais, o que se observa é a relaxação (queda) de tensões ao longo do tempo. Por outro lado, quando se aplica tensão sobre o material, é possível avaliar a fluência do mesmo por meio da deformação monitorada ao longo do tempo (CUI; CHAO; VAN ZEE, 2012).

Com isso, é possível dizer que considerando o monitoramento de um desses comportamentos, relaxação de tensões ou fluência, se possibilita refletir, mesmo que indiretamente, a capacidade da força de vedação de um elastômero (KÖMMLING *et al.*, 2017). Uma vez que esse elemento é submetido a um envelhecimento sob compressão, a rigidez do material tende a aumentar com o aumento ou domínio das reações de reticulação. Porém, a tensão induzida por conta da compressão tende a reduzir continuamente com o tempo, devido à formação de novas ligações sob o estado de tensão comprimido (PENG *et al.*, 2019). Por esse motivo, a relaxação de tensões é uma das propriedades físicas mais importantes para a determinação da capacidade de vedação e tempo de vida em serviço das borrachas utilizadas em vedação (WANG *et al.*, 2015).

2.5 PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA

A previsão do tempo de vida desses elastômeros, no entanto, é tratada a partir da obtenção e monitoramento de propriedades físicas e químicas, bem como observação do limite de cada propriedade, que determina a falha do material para cada aplicação, e a associação desse limite com a velocidade em que as reações de oxidação ocorrem para atingir determinado critério de falha (MOHAMMADI *et al.*, 2020). Ao obter essa taxa de variação para uma propriedade específica para diferentes temperaturas, é possível realizar uma interpolação linear capaz de prever essa propriedade em temperaturas inferiores e longos períodos de tempo (SRINIVAS, 2017).

É possível realizar essa extrapolação para longos períodos através de diferentes temperaturas de duas formas. A primeira delas é a extrapolação via método de Arrhenius, cujo equacionamento se apresenta na Equação (1).

$$k = A * e^{\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} \quad (1)$$

onde k é a constante de velocidade no tempo $1/t$, A é a constante pré exponencial, que representa uma medida da probabilidade de reação, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases, e T é a temperatura em Kelvin. Logo, esse método baseia-se na tendência de uma determinada propriedade atingir um determinado valor em diferentes temperaturas. A regressão que dita essa tendência deve ser linear, ou seja, o mecanismo de envelhecimento não deve ser dependente da temperatura (CELINA; GILLEN; CLOUGH, 1998), e é função da energia de ativação de Arrhenius, que implica na velocidade da degradação do material sob as condições avaliadas. No entanto, essa técnica extrai somente um único valor da propriedade selecionada por curva, como sendo o valor determinado para a propriedade selecionada (GILLEN; CELINA; BERNSTEIN, 2003). Nesse sentido, é necessário estabelecer um nível de propriedade limite para que seja aceito, o que se define como critério de falha nesse trabalho.

A segunda forma de previsão, baseada na superposição tempo-temperatura (TTS) e na teoria de Williams-Landel-Ferry (WILLIAMS; LANDEL; FERRY, 1955), disposta através da Equação (2) (QIU *et al.*, 2020), baseia-se na variação de uma propriedade em diferentes temperaturas em função do mesmo intervalo de tempo. Nesse método, seleciona-se uma temperatura de referência (geralmente a menor) e deslocam-se as demais, através da multiplicação do tempo por uma constante, até a formação de uma curva mestre sobreposta entre elas (DIETER, 1981).

$$\log(\alpha) = \frac{-C_1 * (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2)$$

onde α é o fator de deslocamento (produto entre uma constante e o tempo de referência) que sobrepõe as curvas, C_1 e C_2 são constantes dependentes do material, T_0 e T são as temperaturas avaliadas, onde T_0 é a temperatura de referência e T é a temperatura referente à curva deslocada. O logaritmo do fator de deslocamento, relacionado graficamente com o inverso da temperatura, forma um diagrama típico de Arrhenius. Assim como no método de Arrhenius, a temperatura não deve influenciar o mecanismo de degradação avaliado. Caso contrário, o comportamento

nesse diagrama passa a ser não linear, representando outros mecanismos indesejáveis para a análise.

Desta forma, combinando as duas técnicas, extraem-se as vantagens do comportamento de determinada propriedade (todos os valores obtidos) para um intervalo de tempo sob diferentes temperaturas (TTS) e a da extrapolação para longos períodos através dessas temperaturas (Arrhenius) (KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016a). Para ambas as técnicas, as extrapolações devem ser realizadas de modo que a temperatura desejada para a previsão do tempo de vida do material não ultrapasse uma variação maior que 30-40 °C além do intervalo de temperaturas analisado, de acordo com a norma ISO 11346 (KÖMMLING *et al.*, 2017).

Woo e Park (2011) apresentam a previsão do tempo de vida para elastômeros NBR e EPDM para diferentes níveis de *compression set* com variação de temperatura entre 70 °C e 100 °C considerando corpos de prova de acordo com o padrão sugerido pela respectiva norma (“ISO 815-1”, 2019). Para isso, utilizaram a metodologia de Arrhenius para a extrapolação. Como conclusões, os autores apresentam diversos tempos de vida para os materiais considerando diferentes níveis de degradação com base na propriedade avaliada. Além disso, mostraram que a evolução das propriedades para os elastômeros NBR é mais acentuada do que para os elastômeros EPDM.

Através dos dados experimentais e considerando o modelo de Arrhenius, Qian *et al.* (2016) previram o tempo de vida para elastômeros NBR. Para isso, utilizaram-se corpos de prova de 2 mm de espessura com geometria de corpos de prova normatizados para ensaios de tração. Como resultado, os autores realizaram a previsão do tempo de vida para amostras com ou sem compressão imersas em óleo, onde para a amostra comprimida, o tempo de vida a 25 °C foi de 814 dias considerando a propriedade de *compression set*.

Gillen, Celina e Bernstein (2003) avaliaram o envelhecimento de O-rings de material butílico para aplicação em vedação. A partir dos resultados, os autores utilizaram a técnica de TTS para realizar a previsão do tempo de vida por meio da extrapolação do fator de deslocamento das curvas. Como propriedades para a extrapolação adotaram o consumo de oxigênio e a queda da força normalizada. Com base nisso, observaram que o elastômero A apresentou um comportamento linear para ambas as propriedades, enquanto o elastômero B apresentou divergência entre elas. Entretanto, os resultados considerando o consumo de

oxigênio para ambos materiais foram condizentes com as aferições realizadas na aplicação em campo.

Qiu *et al.* (2020) investigaram diferentes materiais de gaxetas utilizadas como elemento de vedação em células de energia. Por meio das técnicas de caracterização, extrapolaram a pressão de contato como sendo a propriedade representativa para a capacidade de vedação do elastômero. Considerando que as propriedades da borracha de silicone apresentaram-se mais estáveis com a variação dos parâmetros avaliados, previram o tempo de vida através da técnica de TTS e com o uso da Equação de WLF. Nesse contexto, os autores previram uma tensão de contato de 0,7 MPa para a temperatura de 20 °C após $5,25 \times 10^8$ segundos, enquanto para 60 °C o tempo previsto foi de $5,25 \times 10^7$ segundos, aproximadamente.

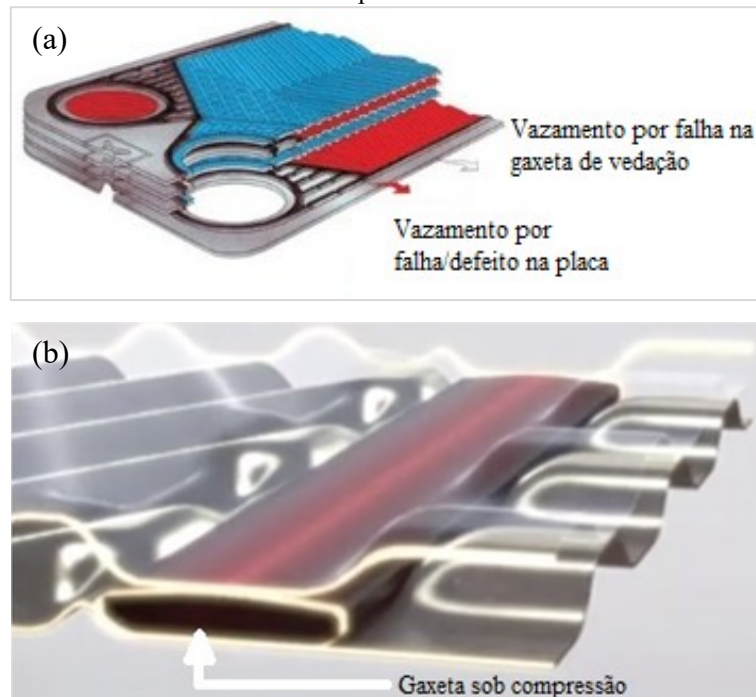
Embora na literatura se encontre estudos para alguns materiais elastoméricos com relação a previsão do tempo de vida, pouco se encontra de a respeito gaxetas utilizadas em trocadores de calor. Souza *et al.* (2021) avaliaram o envelhecimento e propuseram mecanismos de reações de oxidação de gaxetas NBR e EPDM utilizadas em trocador de calor.

2.6 CRITÉRIO DE FALHA

Trocadores de calor, ou permutadores de calor, formam um grupo de dispositivos que transferem energia térmica entre fluidos pelo gradiente térmico presente entre eles, geralmente sem que haja mistura, nos quais os tubulares, placas e aletados englobam os principais grupos de acordo com a sua geometria de construção (TABARES; PERDOMO-HURTADO; ARAGÓN, 2019).

Trocadores de calor do tipo placa são constituídos de placas finas e geralmente, corrugadas, os quais permitem a troca térmica com alta eficiência, sendo considerados compactos (SHAH; SEKULIĆ, 2003). Uma de suas classes são trocadores gaxetados, GPHE, os quais, conforme se ilustra na Figura 6, possuem gaxetas elastoméricas entre as placas que providenciam a vedação sob determinados níveis de compressão (TABARES; PERDOMO-HURTADO; ARAGÓN, 2019). Essas gaxetas são projetadas e alocadas para suportar e manter as pressões do sistema e direcionar os fluidos para os canais de troca térmica através dos dutos principais (JAMIL *et al.*, 2020).

Figura 6 - Representação da a) funcionalidade da gaxeta em trocadores de calor e b) conformação da gaxeta na placa.



Fonte: Adaptado de Gasketed plate-and-frame heat exchangers (2021).

A falha dessas gaxetas evidentemente está diretamente relacionada com falta de estanqueidade. A determinação do que leva a falta dessa capacidade de vedação se obtém através das propriedades do material, e um conjunto delas caracteriza um critério de falha. Com o monitoramento dessas propriedades é possível extrapolar e prever o tempo de vida útil. Uma das técnicas conhecidas para a realização dessa previsão é obtida através de ensaios em diferentes temperaturas (Seção 2.5). Baseado nisso, Gillen, Bernstein e Wilson (2005) apresentam uma relação aproximadamente linear entre a chamada “força de vedação normalizada” com o CS em equilíbrio (com a recuperação viscoelástica praticamente completa). Além disso, nesse estudo concluiu-se que, para as condições ensaiadas, o vazamento não foi significativo até que a força de vedação ultrapassasse o limite inferior de 1 N/cm para O-rings com 28,4 mm de diâmetro interno e 2,62 mm de diâmetro de corda. Como resultado da estimativa do tempo de vida, previram-se por meio da análise da força de vedação cerca de 200 anos (considerando operação a 23 °C). Este resultado foi condizente com análise prévia realizada por meio de consumo de oxigênio (GILLEN; CELINA; BERNSTEIN, 2003).

Os efeitos dos fatores e parâmetros de operação, aos quais o elastômero está exposto, podem reduzir significativamente o seu tempo de vida útil em serviço.

Segundo Cui, Chao e Van Zee (2012), o elemento de vedação pode perder sua capacidade de vedação quando a tensão sob compressão, gerada por forças externas nesse elemento, é inferior a certos valores, como uma fração da pressão interna, por exemplo. Ainda nesse contexto, Li *et al.* (2020) conclui que sob altas temperaturas e compressão, os aditivos (negros de fumo) se soltam da cadeia molecular do EPDM, resultando no rompimento e descontinuidades nas redes desses aditivos e, conseqüentemente, falhas na matriz EPDM, sendo que isso pode se tornar pontos de falha do desempenho da resiliência mecânica e de vedação.

Ao mesmo tempo que os ensaios de envelhecimento respeitam parâmetros de normas específicas, os mesmos podem não reproduzir fielmente o resultado esperado em comparação com a aplicação (ULRICH BLOBNER; BERNHARD RICHTER, 2015). Contudo, ensaios devem reproduzir ao máximo as condições observadas nas aplicações desejadas dos elastômeros de vedação a fim de prever de maneira representativa o tempo de vida útil desse elemento.

Os estudos que envolvem a parte experimental geralmente reproduzem com maior fidelidade o comportamento do elastômero sob aplicação. Por outro lado, por necessitarem de equipamentos, ferramentas e análises sofisticadas, essas análises carecem de um maior investimento. Como métodos alternativos, trabalhos recentes averiguaram a vedação de componentes por meio de análises de elementos finitos (*Finit Elements Analysis* - FEA) para elastômeros NBR (DONG *et al.*, 2020; PATEL *et al.*, 2019a). No entanto, também é possível observar na literatura alguns autores que relacionam ensaios e propriedades de borrachas nitrílicas para determinar um critério de falha que seja representativo a aplicação do elastômero como elemento de vedação (AHMED *et al.*, 2019; GILLEN; BERNSTEIN; WILSON, 2005).

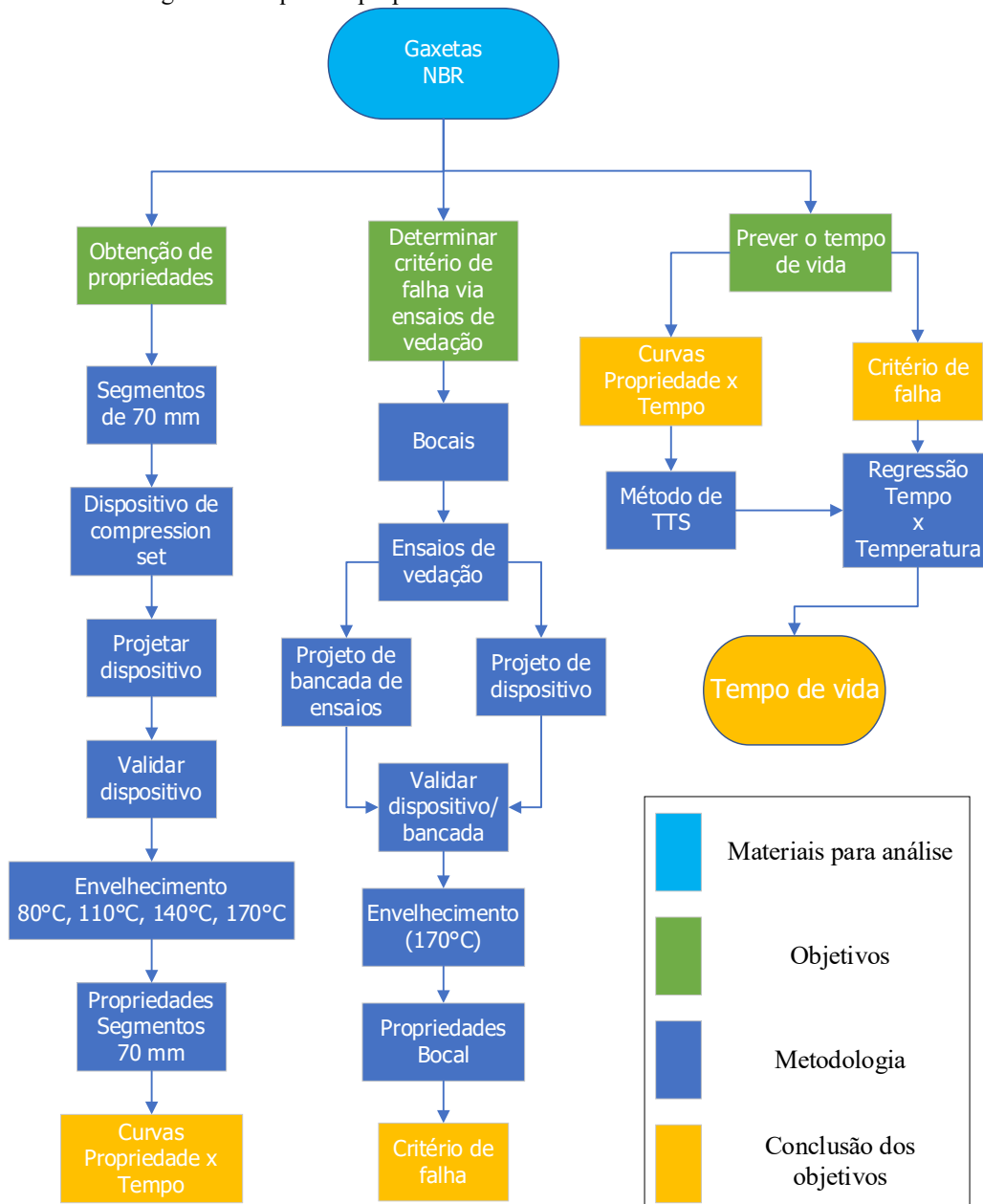
No estudo realizado por Gillen, Bernstein e Wilson (2005) foram utilizadas medições de permeabilidade gás através de O-rings de borracha butílica envelhecidos como critério de falha para estanqueidade. Esses gases foram detectados por meio de ensaios de envelhecimento térmico sob compressão e vedação simultaneamente, onde a avaliação da estanqueidade se deu pela técnica de cromatografia gasosa. Como principal resultado, os autores encontraram uma boa relação entre *compression set* e a força de vedação monitorada, assim como a relação entre a força de vedação e as medições de vazamento. A partir disso, foi determinado como critério de falha a força de vedação de 1 N/cm, determinado em função do comprimento de anéis com 28,4 mm de diâmetro interno e 2,62 mm de diâmetro de corda.

Ahmed *et al.* (2019) avaliaram O-rings utilizados como elementos de vedação em linhas de cimentação de poços de petróleo. Esses componentes, fabricados com os materiais NBR e EPDM, foram avaliados sob diferentes parâmetros de pressão, torque, ciclos, sob degradação mecânica e química (CO₂). Constatou-se então que sob degradação de CO₂, os elastômeros de EPDM sofreram maior influência em relação a vedação. Por outro lado, a vedação foi consideravelmente comprometida para ambos os materiais quando se considerou um defeito mecânico intencional, o qual pode representar um erro na instalação ou manutenção do componente. Na análise de vedação com testes cíclicos de pressão, o comportamento para o material EPDM foi melhor em comparação com NBR.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo se encontram descritos os procedimentos, métodos, técnicas e ferramentas utilizadas para a previsão do tempo de vida útil de gaxetas elastoméricas NBR. Com base nos materiais, métodos, técnicas e protocolos de ensaios e análises propostos, buscou-se o objetivo do trabalho através da sequência de etapas, apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Sequência proposta das atividades realizadas neste trabalho.

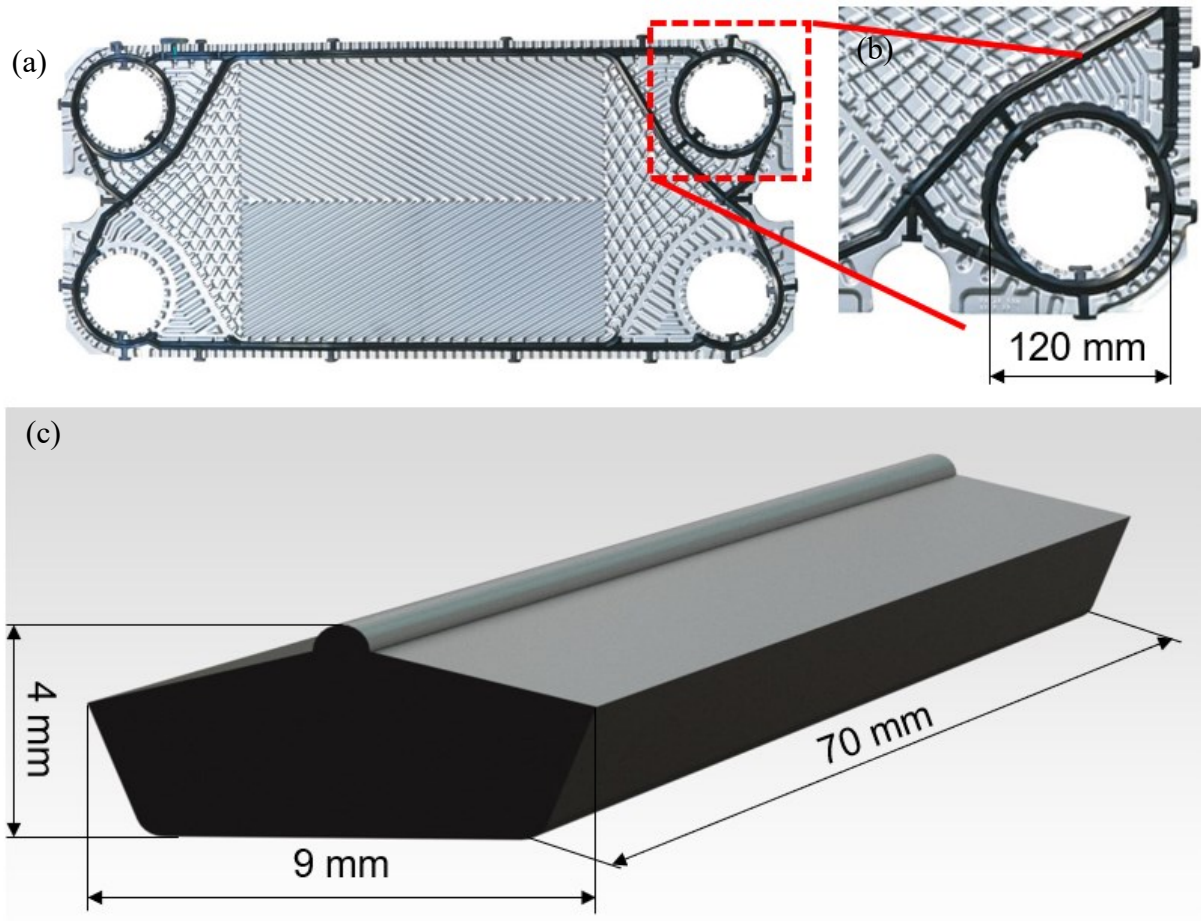


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 MATERIAIS

As gaxetas utilizadas nestas análises são provenientes de trocadores de calor do tipo placa com gaxetas. A geometria de gaxeta possui altura inicial nominal de 4,00 mm. Uma representação do conjunto gaxeta e placa, referentes ao modelo de trocador de calor em questão, se apresenta na Figura 8, bem como os corpos de prova utilizados nesse estudo. Dentre os materiais disponíveis para utilização nesse trocador, utilizou-se o elastômero NBR, por ser um material intermediário em termos de resistência a óleo e ao envelhecimento termo-oxidativo.

Figura 8 - Representação do a) conjunto gaxeta e placa, b) região de extração dos bocais e c) corpo de prova de 70 mm com as principais dimensões.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com as informações técnicas provenientes do fabricante das gaxetas, a borracha de NBR utilizada tem em sua composição 33% em peso de acrilonitrilo, 3,0 ppcb

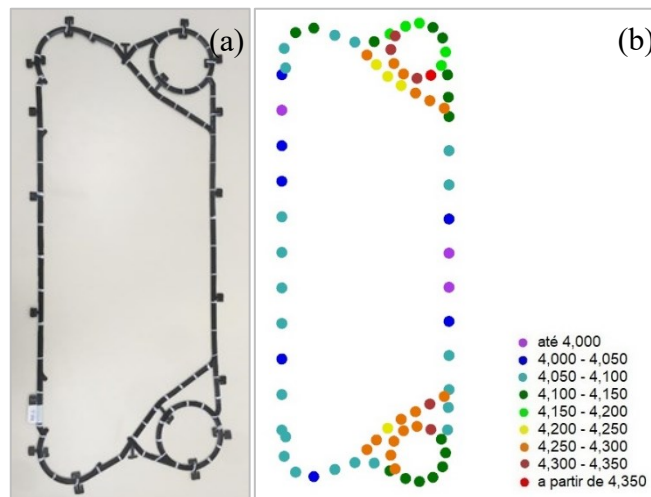
(Partes por Centena de Borracha) de óxido de zinco, 1,5 ppcb de enxofre, 1,0 ppcb ácido esteárico, 40 ppcb de negros de fumo e 0,7 ppcb de acelerador.

3.1.1 Obtenção dos corpos de prova

No que se diz respeito a obtenção dos corpos de prova, estes foram extraídos das próprias gaxetas por cortes com lâminas (estilete), cujo dimensionamento foi proporcionado por um paquímetro digital Mitutoyo CD-6, com 0,02 mm de exatidão. Esses cortes, no entanto, podem induzir variações de até 0,05 mm em torno do valor esperado para os corpos de prova de comprimento determinado devido à combinação de rigidez e/ou deformação da borracha.

A determinação das regiões de obtenção dos corpos de prova se deu com base na aferição das alturas obtidas ao longo de toda extensão de gaxetas. As medições foram realizadas com auxílio de um micrômetro digital Mitutoyo MDC-25SX, onde a altura é entendida como sendo a distância entre a base e o topo da gaxeta, de acordo com a Figura 8c. A Figura 9 apresenta a média das alturas de um total de 5 gaxetas fabricadas com material NBR, onde analisaram-se 39 pontos em cada gaxeta.

Figura 9 - Mapeamento de altura das gaxetas representado em termos dos a) pontos analisados e b) valores médios de altura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através desse monitoramento, observaram-se algumas variações em comum ao longo da amostra avaliada. Essas variações determinam níveis de altura característicos nas regiões de

troca térmica e distribuição (com alturas próximas 4,0 mm até 4,1 mm), regiões dos bocais externas em relação ao trocador de calor (alturas entre 4,1 mm e 4,2 mm), e regiões dos bocais internas em relação ao trocador de calor e as diagonais não suportadas (com alturas maiores ou iguais que 4,2 mm).

Com base nessa análise, os corpos de prova com 70 mm de comprimento foram extraídos da região de troca térmica, as quais apresentam altura aproximadamente uniforme ao longo da região e consistem em regiões retilíneas de gaxeta. Além disso, evitou-se possíveis influências de descontinuidades do material nas ramificações, como a diagonal principal e os próprios clips de fixação.

3.2 ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO ACELERADO

Baseado em experimentos de envelhecimento termo-oxidativo encontrados na literatura e em alguns limites de temperatura de operação para os materiais avaliados das gaxetas, a Tabela 1 apresenta os principais parâmetros de envelhecimento e condições de contorno empregados nos ensaios de envelhecimento termo-oxidativo acelerado. As amostras para a realização dos ensaios se dividiram em dois grupos, sendo estes segmentos com 70 mm e os bocais das gaxetas. Ao longo deste capítulo serão detalhadas as informações a respeito das condições e metodologia dos ensaios.

Tabela 1 - Experimentos de envelhecimento termo-oxidativo.

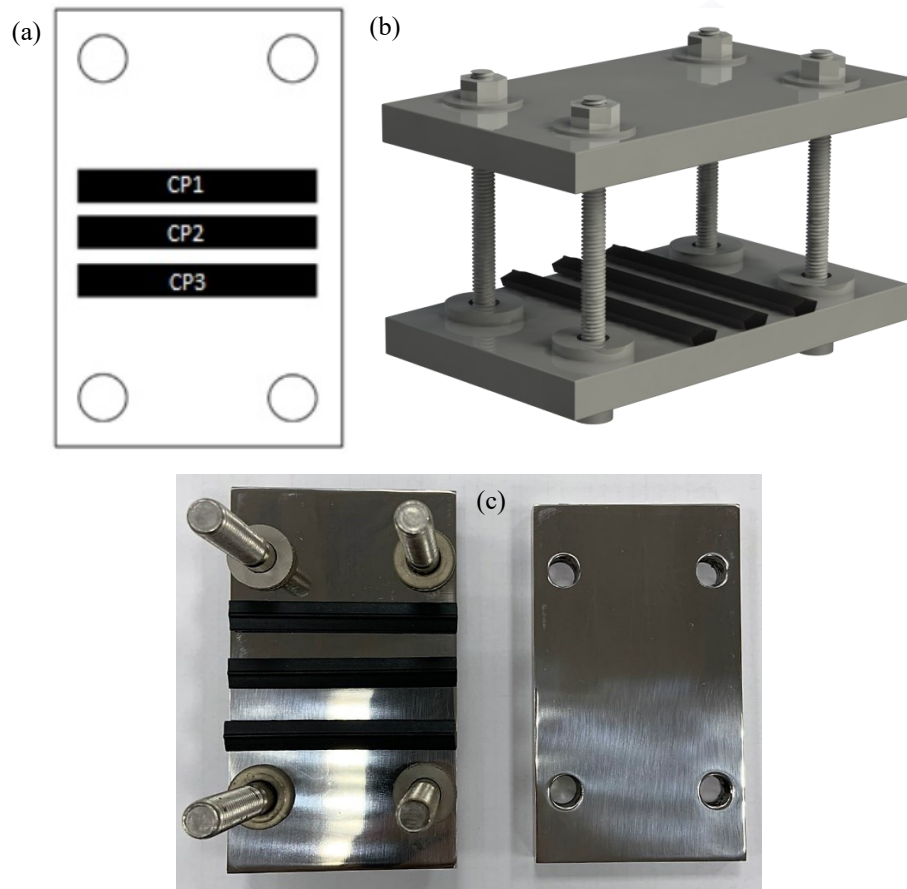
Parâmetros	Seção da gaxeta (70 mm)	Bocais
Materiais	NBR	NBR
Períodos (dias)	3, 7, 15, 30, 45, 60, 90, 180	3, 7, 15, +15 ... até a falha!
Temperaturas	80 °C, 110 °C, 140 °C e 170 °C	170 °C
Condição de contorno	25% de compressão ("ISO 815-1", 2019); Obter a evolução das	≈ 35% de compressão posicionado na canaleta da placa Determinar a propriedade que
Objetivo	propriedades para diferentes ciclos termo-oxidativos	melhor representa um critério de falha em vedação

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os ensaios se realizaram em estufas com circulação de ar e controle de temperatura, o que caracteriza o envelhecimento em atmosfera oxidativa (ar). A partir dessas condições, o tempo de vida para essas gaxetas foram determinados a partir das propriedades resultantes do envelhecimento dos corpos de prova 70 mm, conforme “ISO 11346” (2014). No entanto, deve-se determinar uma propriedade, bem como um nível dessa mesma propriedade, que caracterize a falha do elastômero em vedação. Por esse motivo, e por questões de ensaios em escala laboratorial controlada, bem como a possibilidade de avaliar a capacidade de vedação do modelo de gaxeta e material em questão, submetem-se os bocais das gaxetas ao envelhecimento sob temperatura de 170 °C com monitoramento da capacidade de vedação nos períodos determinados.

Os ensaios com corpos de prova de 70 mm se conduziram em dispositivos em aço inoxidável AISI 304 com 10 mm de espessura. Desta forma, o ensaio garante total alinhamento e paralelismo entre as placas de compressão, conforme recomendação normativas da ISO 815 (2019). Para tanto, a confecção das placas se deu através de processos de usinagem, retífica e polimento, o que possibilitou maior precisão nos níveis de compressão e eliminação de possíveis influências da rugosidade da placa e irregularidades na superfície do dispositivo. O tamanho definido para esse grupo amostral foi de 3 corpos de prova por condição, os quais se alocaram de forma que o fluxo de oxigênio fosse permitido, conforme se apresenta na Figura 10, totalizando 84 corpos de prova divididos em 28 amostras. Esse número de amostras leva em consideração todos os períodos e temperaturas de envelhecimento avaliados. O controle do nível de compressão se deu através do aperto de parafusos e porca e com o auxílio de arruelas, que atuaram como espaçadores. O nível de compressão, portanto, foi monitorado através do espaçamento entre as placas de compressão com um paquímetro digital.

Figura 10 - Arranjo amostral para as amostras de 70 mm no a) Esboço do dispositivo; b) Projeto CAD; c) Dispositivo finalizado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para evitar adesão dos corpos de prova nas placas do dispositivo, aplicou-se um filme de óleo lubrificante à base de silicone sobre a superfície de ambas as placas em contato com a amostra. Com base em um dos procedimentos sugeridos pela norma utilizada como referência (ISO 815, 2019), ao término do período de envelhecimento se removeu o dispositivo da estufa ainda sob os 25% de compressão. A partir disso, aguardou-se o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente e então se realizou a remoção da compressão sobre a amostra. Subsequentemente, após um período de 24 h em temperatura ambiente dedicadas à recuperação viscoelástica da amostra, parcela física do envelhecimento termo-oxidativo, obtiveram-se as propriedades pós envelhecimento de cada corpo de prova.

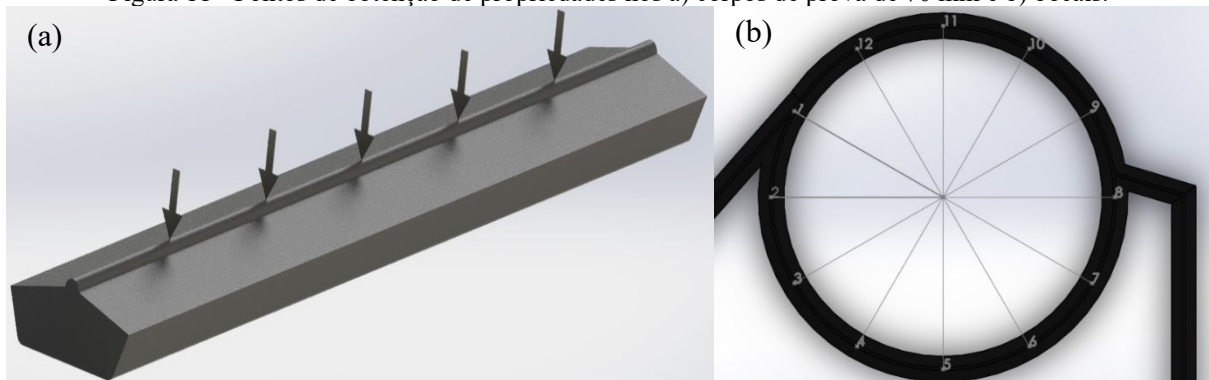
Em se tratando do envelhecimento dos bocais, este se realizou em um dispositivo projetado, o qual será melhor descrito na seção 3.3.6. Esse projeto considerou a alocação dos dispositivos na estufa, assim como a realização dos ensaios de vedação. No entanto, a obtenção

das propriedades se deu após a ocorrência de falha por vedação. Nesse contexto, da mesma forma que em envelhecimento dos corpos de prova de 70 mm, a obtenção das propriedades se deu 24 h após a remoção da compressão, conforme orientações para recuperação das propriedades viscoelásticas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES

Devido ao dimensionamento dos corpos de prova, as regiões de maior contato com oxigênio sofreram maior influência das reações de oxidação, como também se discute em outros estudos (KÖMMLING *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2021). Por esse motivo, a obtenção de propriedades resultantes do envelhecimento, tais como CS e dureza, se deu em regiões relativamente distantes das extremidades, de modo especial com os corpos de prova de 70 mm, conforme Figura 11. Além disso, considerou-se a parte inferior da gaxeta (Figura 11a) como sendo a referência para alinhamento e o topo a região de obtenção da propriedade. No que se diz respeito à análise de módulo de indentação, os detalhes de obtenção do corpo de prova para análise serão detalhados no tópico 3.3.5.

Figura 11 - Pontos de obtenção de propriedades nos a) corpos de prova de 70 mm e b) bocais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em se tratando da obtenção dessas propriedades, com auxílio de um paquímetro digital Mitutoyo CD-6 estabeleceram-se cinco pontos equidistantes para determinação estatística dos valores de altura e dureza para os corpos de prova de 70 mm. Em relação aos bocais, considerando o mesmo equipamento, designaram-se doze pontos para a determinação dos

valores de altura e seis para dureza, sendo esses também equidistantes ao longo da circunferência, cuja referência adotada se apresenta na Figura 11b.

3.3.1 *Compression set*

O monitoramento das alturas dos corpos de prova, compreendida como sendo a distância entre a base e o topo das gaxetas, foi realizado por meio de um micrômetro digital, Mitutoyo MDC-25SX, com exatidão de 0,002 mm para medições de até 7,000 mm a temperatura ambiente, onde sua aplicação abrange aferições de até 25,000 mm.

Com base na aferição e relação entre as alturas, obtidas antes e após o período de envelhecimento, é possível quantificar através de uma propriedade o quanto os corpos de prova deixaram de recuperar, em termos de altura, em relação a uma deformação imposta. A essa propriedade se dá o nome de *compression set* (CS), a qual é calculada a partir da Equação (3).

$$CS (\%) = 100 * \frac{(h_0 - h_2)}{(h_0 - h_1)} \quad (3)$$

onde h_0 é a altura inicial, h_1 a altura do corpo de prova sob compressão e h_2 a altura final, obtida após as 24 h de recuperação viscoelástica à temperatura ambiente. O valor em percentual dessa propriedade geralmente varia entre 0% e 100%. Assim sendo, um valor de 0% de CS significa uma total recuperação em altura, enquanto um valor de 100% de CS mostra que não houve recuperação parcial em altura do corpo de prova mediante a deformação imposta durante o período de envelhecimento. Valores excedentes aos 100% de CS podem representar excesso de ligações cruzadas na matriz polimérica ou até início de degradação do material.

Para os corpos de prova de 70 mm, obtiveram-se 5 valores de altura antes e após o envelhecimento, que conseqüentemente resultam em 5 valores de CS. Já para os bocais, considerando os 12 valores de altura pré e pós-envelhecimento, retornam-se 12 valores de CS para cada corpo de prova. A partir da média desses valores respectivos a cada condição, obteve-se o valor final da propriedade associado a um desvio padrão da mesma.

Em se tratando dos bocais na condição virgem (pré-envelhecimento), a partir dos valores pontuais de altura observa-se uma variação ao longo do seu comprimento, conforme apresentado na Figura 9b. No entanto, a variação máxima observada ao longo de um corpo de

prova na amostra avaliada é de 9,9 % em relação à altura nominal da gaxeta, 4,00 mm. A partir disso, corpos de prova que apresentarem variação superior a 10% serão descartados a fim de mitigar possíveis defeitos.

3.3.2 Análise de tomografia computadorizada

Além da variação geométrica encontrada nas amostras, realizaram-se análises de tomografia computadorizada com intuito de filtrar possíveis defeitos volumétricos internos no material. As inspeções de tomografia computadorizada foram realizadas por um tomógrafo de modelo NSI X50 240kV com ajuste de microfoco a uma tensão de 70 kV.

A análise de tomografia é realizada combinando diversas varreduras feitas por meio da emissão de raios-X sobre o material analisado com software computadorizado para a geração dos resultados. Para essa análise foram submetidas amostras do bocal na condição virgem e envelhecida, assim como segmentos de gaxetas virgens. O resultado dessa análise informa a quantidade e volume de poros encontrados por diferença de densidade no interior do material, filtrados em análise visual por meio de diferentes níveis de transparência. Ainda nesse contexto, é possível encontrar descontinuidade no interior do material através da análise visual dos resultados.

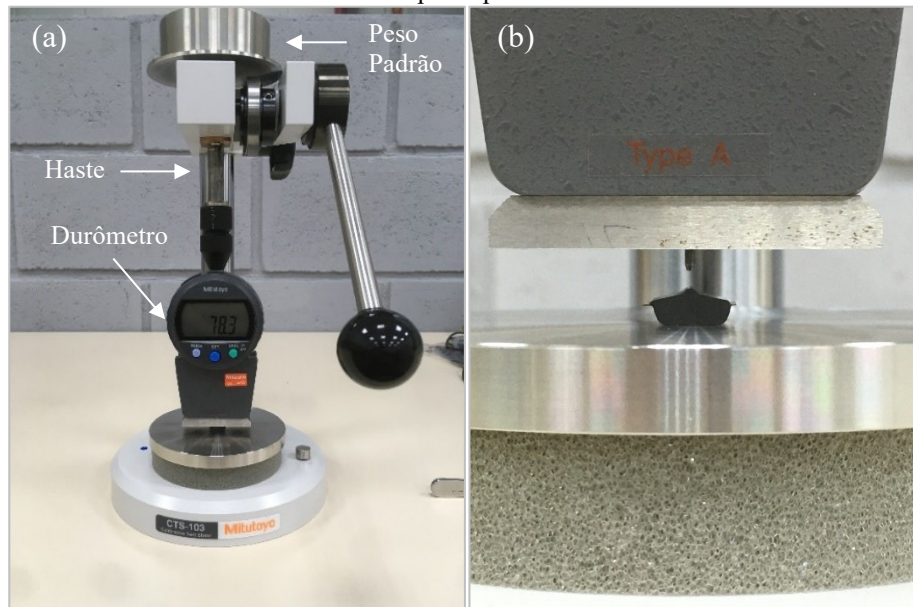
Uma vez que outras análises levam em consideração regiões específicas ou pequenos segmentos de gaxeta, essa técnica pode abranger o comprimento total de gaxetas por meio da acomodação (conformação) das mesmas no porta amostra do equipamento em questão. Para a aplicação de trocadores de calor, isso pode ser interpretado como uma vantagem na análise do material, uma vez que no mercado encontram-se diversas geometrias de trocadores de calor, chegando a dimensões que superam três metros.

3.3.3 Dureza Shore A

A obtenção de dureza das amostras se realizou com a utilização de um durômetro portátil digital Mitutoyo HH 336, do tipo Shore com indentador do tipo A, conforme prediz a norma (ISO 7619-1, 2010). Este instrumento é capaz de medir com uma exatidão de 0,5 Shore A um range de durezas entre 5-100 Shore A. O sistema para aferição de dureza é apresentado na Figura 12. A torre de deslocamento que se acopla ao durômetro possibilita que o indentador

do equipamento penetre exclusivamente na orientação vertical sobre o corpo de prova e permite a ação exclusiva da força padrão de 1 kg sob o mesmo, conforme menciona a norma. Além disso, o valor da dureza deve ser registrado 3 segundos após a aplicação da carga padrão através do indentador.

Figura 12 - Sistema de medição de dureza via durômetro portátil. a) Haste com durômetro; b) Alinhamento do corpo de prova.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale salientar que a norma recomenda a utilização de corpos de prova coplanares e com largura mínima de 12 mm em relação a qualquer extremidade para determinar os valores de dureza. Entretanto, os corpos de prova propostos para as medições devem ser provenientes das próprias gaxetas, sob a justificativa de mensurar a propriedade diretamente do material utilizado (Figura 12b). O referencial adotado para a obtenção da dureza é o mesmo proposto para a aferição das alturas, sendo a base do corpo de prova a referência para alinhamento do mesmo e o topo como referência para obtenção da propriedade.

De acordo com o dimensionamento dos corpos de prova, os valores de dureza a serem apresentados e discutidos são resultados de uma média e desvio de cinco valores de dureza para os corpos de prova de 70 mm, excluindo as extremidades, e seis para os bocais, conforme apresentado anteriormente.

3.3.4 Relaxação de tensões sob compressão (*Compressive Stress Relaxation - CSR*)

O processo de montagem de um trocador de calor geralmente se realiza em etapas, devido a alguns fatores. Dentre estes, pode-se citar a força (ou torque) necessária para atingir o nível de compressão de operação do mesmo. Deste modo, como sugestão do fornecedor, busca-se utilizar os níveis de compressão baseados nos níveis de aperto, conforme se apresenta na Tabela 2.

Tabela 2 - Níveis de compressão habitualmente utilizados na montagem do modelo de trocador em questão.

Aperto	Altura	Compressão¹
1,30A	3,38 mm	15,5 %
1,20A	3,12 mm	22,0 %
1,10A	2,86 mm	28,5 %
1,05A	2,73 mm	31,7 %
1,00A	2,60 mm	35,0 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

Através de uma máquina de ensaios universal Instron EMIC 23-30, equipada com uma célula de carga de 30 kN, obtiveram-se informações referentes à reação da gaxeta, em termos de força, mediante a aplicação dos níveis de compressão apresentados. Ensaio de relaxação geralmente são interpretados em termos de tensão ao longo do tempo. No entanto, devido a geometria de seção transversal complexa da gaxeta, assim como a variação desta com a deformação gerada, a determinação de uma área efetiva para os cálculos de tensão não foi considerada neste trabalho. Os procedimentos dos ensaios, bem como a aquisição de dados, podem ser controlados via computador através do software comercial Bluehill®.

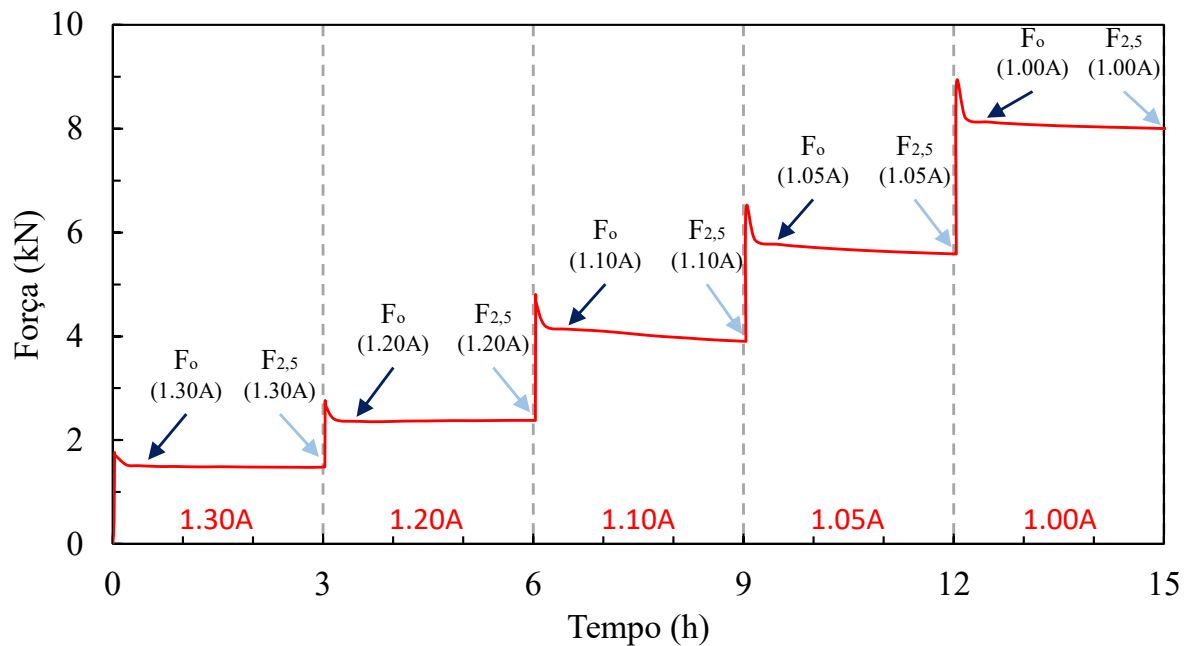
Os bocais foram utilizados como corpos de prova nesse ensaio, cujo intuito foi monitorar a força que reflete a falha do bocal pós-envelhecimento. Ou seja, a partir do momento que a gaxeta apresentar uma determinada queda de força devido ao envelhecimento, a mesma terá sua capacidade de vedação comprometida mediante as condições de operação. Ademais, é

¹ Nível de compressão baseado na altura nominal da gaxeta (4,00 mm).

possível obter uma relação entre as demais propriedades monitoradas após a ocorrência das falhas.

Com base nos parâmetros da norma ISO 3384 (2005), a realização deste ensaio se deu com aplicação de deformação sobre o corpo de prova até o patamar de compressão desejado com monitoramento da força por meio de uma célula de carga. Este procedimento foi realizado por meio de programação no software da máquina de ensaios, a qual controla o deslocamento e taxa programados para o ensaio. Em seguida, se fixou o deslocamento no respectivo patamar de compressão e a partir disso se monitorou a resposta do corpo de prova em termos de força ao longo do tempo, por meio da célula de carga acoplada na máquina de ensaios. Embora a análise de maior interesse esteja relacionada ao maior nível de compressão (1,00A), referente a uma altura da gaxeta de 2,6 mm e equivalente ao nível tradicional de compressão das gaxetas em operação deste modelo de trocador de calor, esse procedimento foi aplicado a todos os patamares de compressão (Tabela 2), conforme exemplificado na Figura 13.

Figura 13 - Representação do ensaio de relaxação de forças nos bocais das gaxetas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O período de relaxação utilizado para cada patamar foi de 3 horas, uma vez que em testes preliminares a força observada se apresentou relativamente estável em todos os níveis de compressão para esse intervalo de tempo entre patamares de compressão. A força de referência

(F_0) se obteve 30 minutos após atingir o nível de compressão determinado. Portanto, a força final de cada patamar, aqui nomeada de força estabilizada ($F_{2,5}$), se observou após 2,5 h de relaxação da força em relação à força de referência observada. Desta forma, o ensaio completo englobando todos os patamares totaliza 15 horas. Além disso, é possível analisar a instantânea da força ao longo do tempo, através da Equação (4).

$$F_R(t) = 100 * \left(\frac{F(t)}{F_0} \right) \quad (4)$$

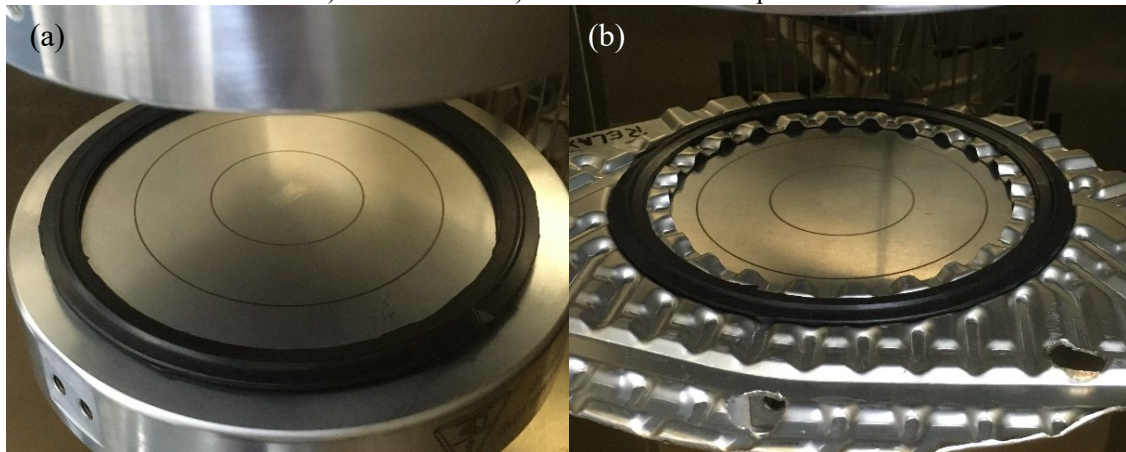
onde, $F(t)$ e F_0 são as forças instantânea e de referência respectivamente, e $F_R(t)$ é a força relativa à referência em uma escala de 0% a 100%, a qual representa a relaxação da força. Conforme a condição de operação da gaxeta, selecionou-se o patamar 1,00A, entre 12 e 15 h de ensaio, como sendo a condição representativa para avaliação dos resultados. Devido ao longo período sugerido para esse ensaio, se realizou o controle de temperatura a 30°C por uma câmara térmica Instron A3119-609, acoplada à máquina universal de ensaios. Desta forma, pretende-se eliminar efeitos da variação da temperatura no elastômero, dada a sensibilidade térmica desse tipo de material.

Embora o número de patamares selecionados para o ensaio siga o padrão utilizado para o modelo de trocador de calor em questão, espera-se que não haja divergências no número de patamares utilizados para esse ensaio, uma vez que a força observada é dependente do nível de compressão imposto sobre o corpo de prova. No que diz respeito ao tempo de relaxação utilizado em cada patamar, este foi selecionado com base na taxa de variação com o tempo. Desta forma, cada patamar de relaxação foi mantido até que a força observada apresentasse variação igual ou menor que 1%/h, cujo valor se determinou por meio da derivada da Equação (4) em relação ao tempo.

3.3.4.1 Definição das condições de contorno

Com o intuito de comparar o comportamento do bocal com e sem a presença da placa referente ao modelo de trocador de calor em questão, realizaram-se ensaios para essas duas condições avaliando níveis de força e de queda de força, conforme se apresenta na Figura 14.

Figura 14 - Representação das condições de acomodação do bocal no ensaio de relaxação de tensões para o a) bocal livre e o b) bocal acomodado na placa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para isso, removeu-se a seção da placa que acomoda o bocal. Além disso, removeram-se as ramificações do bocal para que se monitorasse apenas a força exercida pela região circular da seção da gaxeta. Afim de evitar efeitos de atrito entre o elastômero e a placa/prato de compressão, aplicou-se um filme de óleo nas superfícies desses componentes metálicos. A realização do ensaio se deu à uma taxa de deslocamento equivalente a 1,0 mm/min para todos os patamares de compressão. O nível 1,00A equivale ao nível de operação do trocador de calor e, portanto, é o nível de maior interesse nessas análises. Portanto, os resultados dessa caracterização serão abordados apenas para este patamar de compressão.

3.3.5 Módulo de indentação

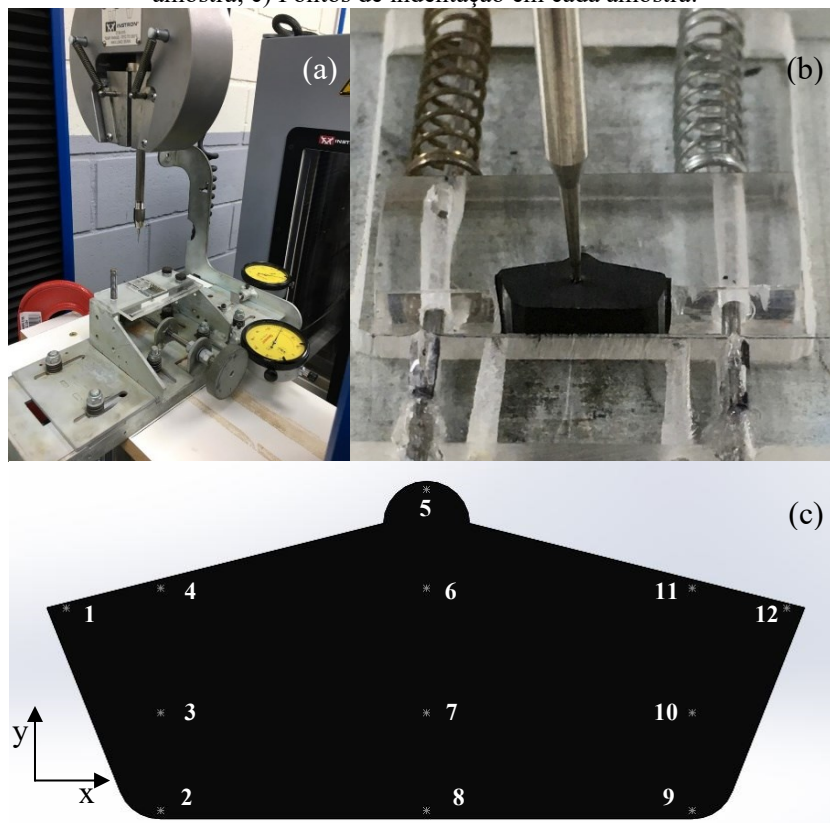
A fim de avaliar a oxidação não uniforme e identificar a formação de oxidação limitada por difusão (DLO), adaptou-se um aparato para monitoramento do perfil do módulo de indentação ao longo da seção transversal dos corpos de prova. Esta técnica permite monitorar indiretamente a dureza na seção transversal do material, indicando a ocorrência ou não de heterogeneidade durante o processo oxidativo (CELINA *et al.*, 1998; SOUZA *et al.*, 2021).

A Figura 15 representa a adaptação e realização do ensaio, que conta com um indentador com diâmetro de 0,6 mm (Figura 15b) que transmite a reação do corpo de prova para a célula de carga da máquina universal de ensaios. O dispositivo adaptado foi acoplado a uma máquina universal de ensaios Instron 23-30, conforme se apresenta na Figura 15a. Isso

permitiu a movimentação do corpo de prova, onde se posicionou o indentador em diferentes posições ao longo da seção transversal da gaxeta, com movimentos nas direções x (largura) e y (altura) controlados por relógios comparadores com precisão de 0,01 mm.

Dados os corpos de prova de 70 mm, a seção transversal ensaiada foi extraída exatamente ao meio (35 mm das extremidades) do corpo de prova, a fim de evitar influência da oxidação das regiões das extremidades, diretamente expostas ao meio termo-oxidativo. Além disso, os corpos de prova utilizados para esse ensaio foram seccionados com espessura de 5 mm, a fim de evitar efeitos de extremidades livres e de interferência com a base do aparato adaptado. Para cada amostra, dedicou-se um dos corpos de prova submetidos ao envelhecimento ao ensaio de módulo de indentação, o qual se realizou após as demais caracterizações não destrutivas. A partir disso, ensaiaram-se as duas faces centrais desse corpo de prova em cada condição. Assim sendo, o resultado apresentado é a média das duas aferições.

Figura 15 - Ensaio do perfil do módulo de indentação. a) Dispositivo completo para o ensaio; b) Indentação da amostra; c) Pontos de indentação em cada amostra.



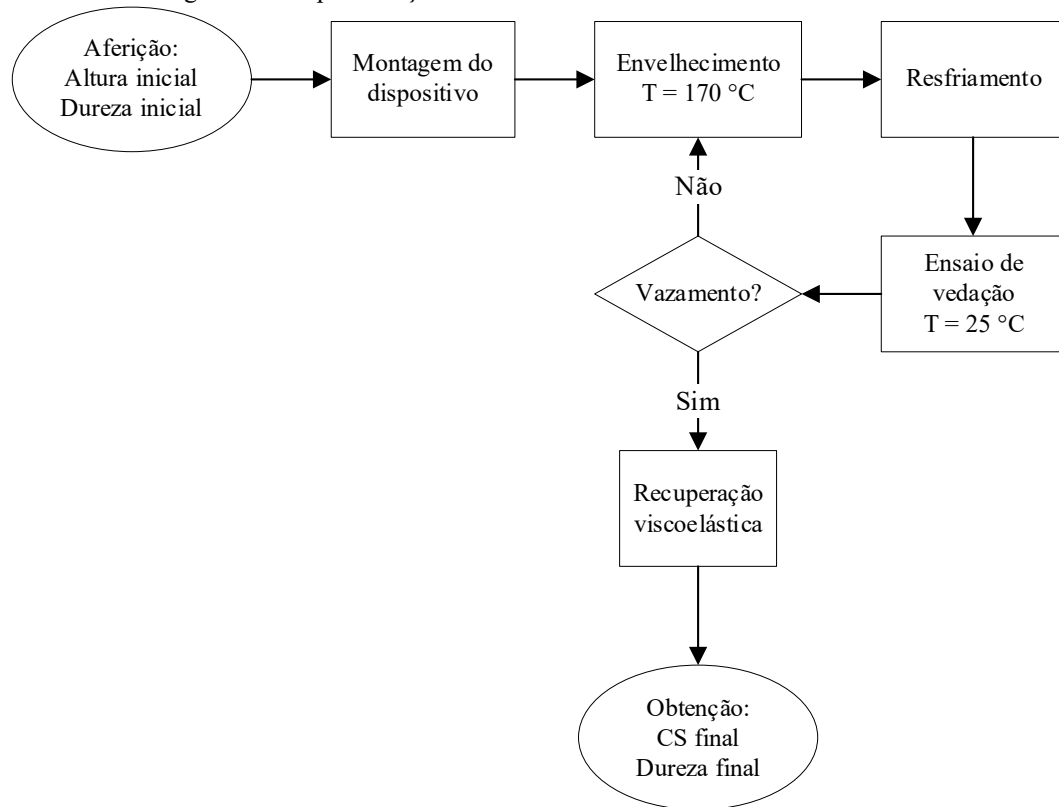
Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante o ensaio, o indentador se movimenta na direção vertical até o corpo de prova com uma taxa de 5 mm/min, até alcançar força máxima de 5 N nos pontos indicados na Figura 15c. A partir disso, obtém-se como resultado a relação entre os valores de força e deslocamento para o intervalo de força entre 3 N e 5 N, que conjectura em uma relação aproximadamente linear, resultando no valor de módulo da indentação, expresso em N/mm. Esses ensaios não seguem uma norma padronizada, sendo baseados nas análises realizadas por Celina *et al.* (1998), Kömmling *et al.* (2019) e Kömmling, Jaunich e Wolff, (2016a).

3.3.6 Vedação

Os ensaios de vedação realizados nesse trabalho têm como objetivo determinar um critério de falha baseado nos efeitos do envelhecimento termo-oxidativo imposto. Nesse contexto, o envelhecimento dos bocais se deu de forma cíclica, conciliando ensaios de envelhecimento termo-oxidativo acelerado e ensaios periódicos de vedação, a fim de monitorar a capacidade de vedação dos mesmos. O fluxograma apresentado na Figura 16 mostra como se deu a parte cíclica e o direcionamento final dos bocais envelhecidos.

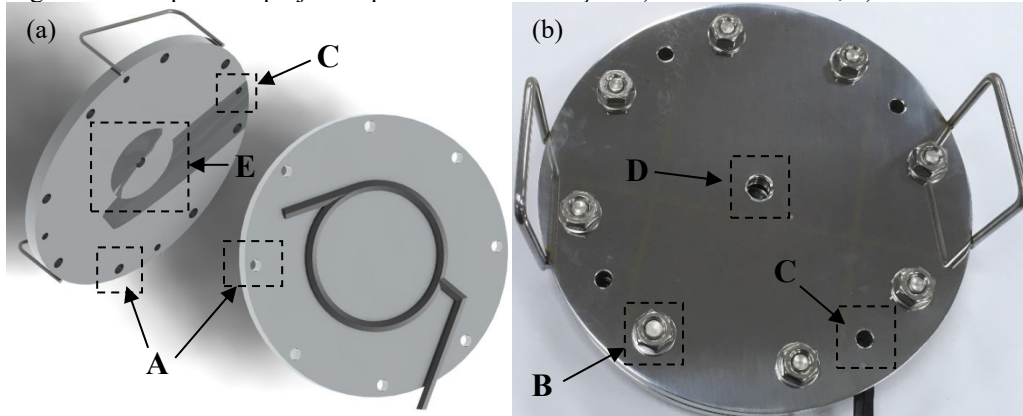
Figura 16 - Representação dos ensaios de envelhecimento com bocais.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para que fosse possível a realização dos ensaios de vedação dos bocais e também do envelhecimento termo-oxidativo, realizou-se o projeto de um dispositivo que suportasse ambas finalidades. Nesse sentido, o dispositivo projetado consiste em um par de placas circulares, fabricadas em aço inoxidável AISI 304. Estas possuem diâmetro externo de 230 mm e espessura de 12,7 mm, conforme ilustra a Figura 17, garantindo a acomodação do bocal e a capacidade de comprimi-lo de modo uniforme.

Figura 17 - Dispositivo projetado para ensaio de vedação. a) Modelo do CAD; b) Produto final.

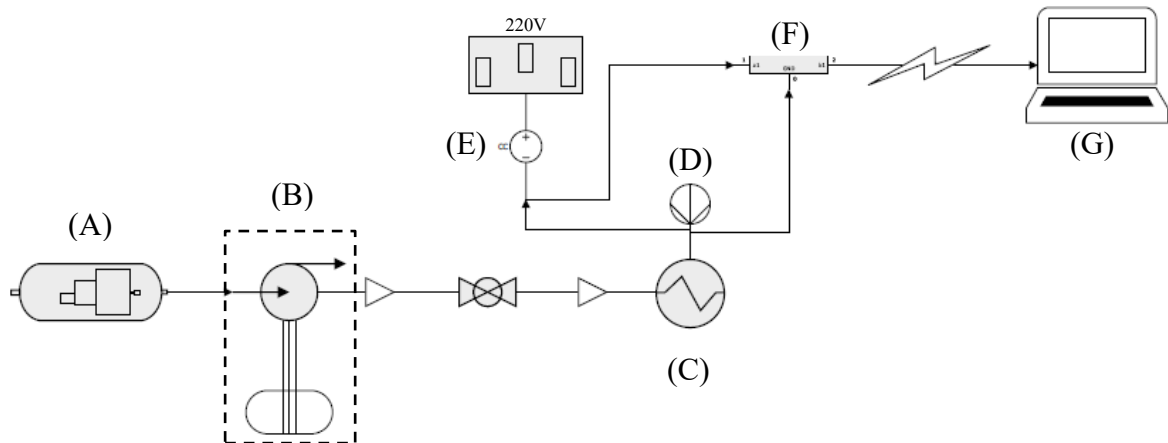


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o projeto do dispositivo, usinaram-se oito furos (A) igualmente espaçados ao longo de uma circunferência concêntrica à placa com raio igual a 90 mm. Nestes, são introduzidos parafusos (B), os quais permitem o controle do nível de compressão mediante o seu respectivo aperto. Ao longo da mesma circunferência, introduziram-se quatro pontos de acesso para relógios comparadores (C) a fim de monitorar o nível de compressão. Na placa superior, realizou-se um furo centralizado (D) para acesso do fluido de ensaio e pressurização. Além disso, projetou-se um chanfro interno (E) (Figura 17a) adjacente ao acesso do fluido de ensaio, com diâmetro projetado de 60 mm e profundidade de 3 mm, com intuito de facilitar a extração de ar durante a preparação do ensaio.

A composição da bancada de ensaios de vedação é ilustrada na Figura 18. Como elementos presentes se representa uma rede de ar pressurizada por compressor (A), que alimenta o sistema hidropneumático de pressurização Flutrol Test Pac 33 (B), e então realiza-se a pressurização do dispositivo de vedação (C). Através de um transdutor de pressão Ômega modelo 750GI (D), ligado por uma fonte de tensão de 12V (E), conectado ao módulo de transmissão de dados National Instruments cDAQ-9178 Compact (F), pôde-se monitorar e realizar o ajuste da pressão durante o ensaio por meio de um computador (G), onde também se armazenaram os dados do ensaio.

Figura 18 - Representação da bancada de ensaios de vedação.



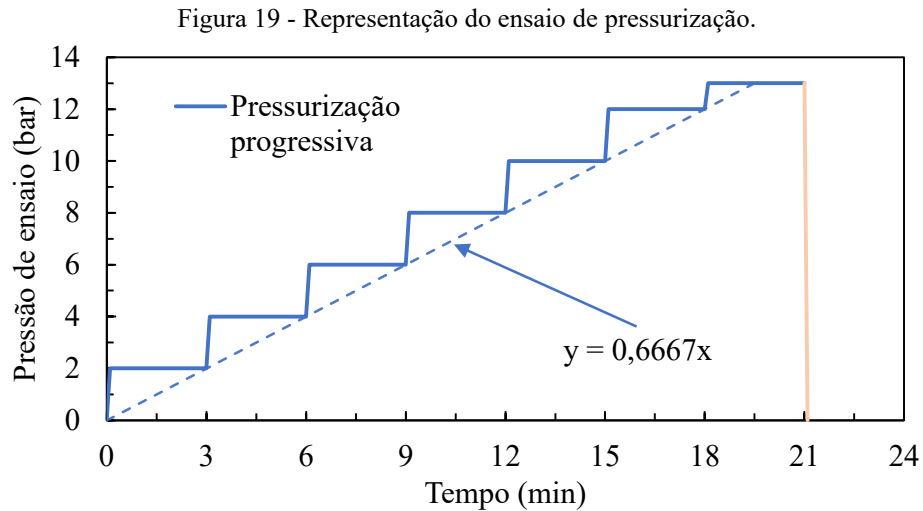
Fonte: Elaborado pelo autor.

A preparação para a realização dos ensaios constitui-se através das seguintes etapas:

- I. Montagem do dispositivo para o nível de compressão equivalente a condição de operação do trocador de calor;
- II. Tempo para obtenção do equilíbrio térmico com a temperatura ambiente (pós-envelhecimento);
- III. Preenchimento do dispositivo com água a temperatura ambiente com remoção do máximo possível de ar presente no interior do sistema;
- IV. Acoplamento da conexão com o sistema de pressurização e com o transdutor de pressão;
- V. Ligação da alimentação do transdutor de pressão e conexão com o módulo de aquisição e transferência de dados;
- VI. Remoção do ar presente na rede de pressurização e conexões a baixas pressões (menor que 1 bar);
- VII. Início da leitura de dados via LabView;
- VIII. Início do ensaio;

O fluido definido para esses ensaios, água, teve sua pressão controlada durante o ensaio por meio de válvulas e do transdutor de pressão, que envia sinais de corrente em tempo real para o software, o qual converte para valores de pressão de acordo com a especificação do sensor. A pressurização se deu de forma gradual, onde aplicaram-se patamares com dois bar a

cada três minutos, no intervalo de zero a doze bar, seguido por um patamar de um bar por mais três minutos, conforme a Figura 19. Desta forma, a pressurização gradual gerou uma taxa geral aproximada de 0,66 Bar/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme mencionado, durante o intervalo de três minutos em cada patamar, observou-se a estabilidade da pressão aplicada. Com base nisso, determinaram-se os limites para queda de pressão em cada patamar, o que se apresenta na

Tabela 3.

Tabela 3 - Níveis de pressão e queda de pressão admissível em cada patamar de pressurização.

Nível	Pressão de teste [bar]	Queda de pressão admissível [bar]
Nível 1	2	0,2
Nível 2	4	0,4
Nível 3	6	0,6
Nível 4	8	0,8
Nível 5	10	1,0
Nível 6	12	1,2
Nível 7	13	1,3

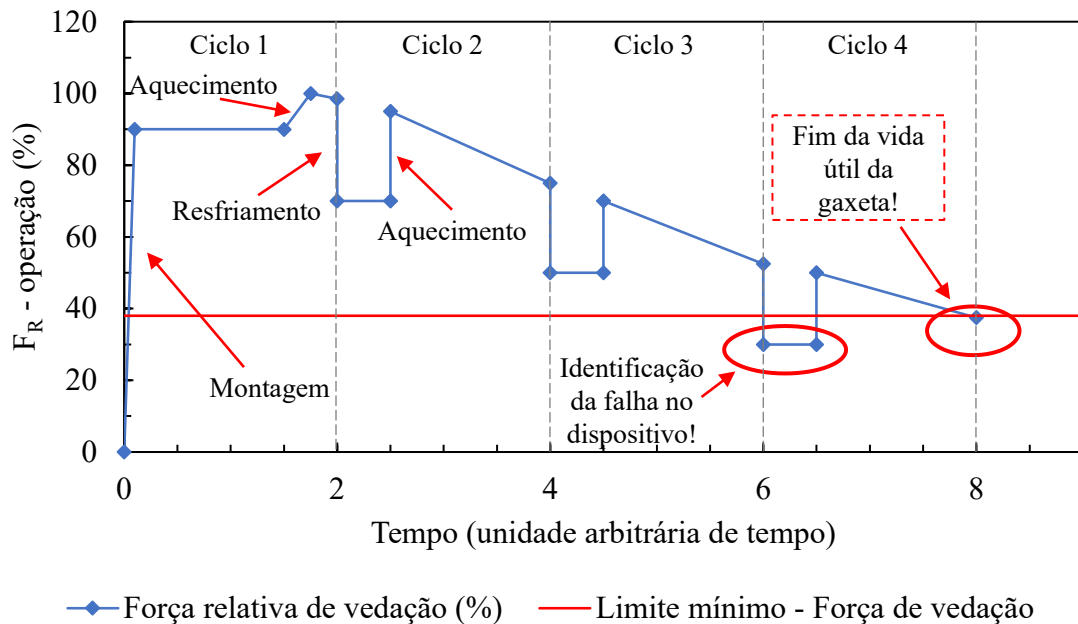
Fonte: Elaborado pelo autor.

Caso durante o intervalo de três minutos se observasse uma queda na pressão superior a 10% em relação ao início do mesmo, se assume falha por falta de estanqueidade. Caso a queda de pressão limite não fosse alcançada, dava-se continuidade ao procedimento de envelhecimento, como apresentado na Figura 16.

3.3.6.1 Definição das condições de contorno

Embora a realização dos ensaios de envelhecimento dos bocais ocorreu em temperaturas elevadas, a realização dos ensaios de vedação em cada período determinado se realizou a temperatura ambiente. Algumas proposições influenciaram na tomada dessa decisão. Dentre estas, cita-se a facilidade e baixo risco no manuseio do dispositivo, uma vez que a 170 °C o manuseio do dispositivo envolveria um risco elevado. Outro motivo seria relacionado à temperatura da gaxeta, visto que não haveria como controlá-la durante o ensaio e, portanto, se encontraria em regime transiente de troca térmica com o ambiente e o fluido de ensaio, que foi ensaiado a temperatura ambiente. Além disso, sabe-se que materiais elastoméricos apresentam elevados coeficientes de dilatação térmica e dilatam em temperatura elevada, o que conseqüentemente promove uma maior força de contato, e, portanto, de vedação, à temperatura de 170 °C. A Figura 20 ilustra a condição arbitrária do nível de força exercido pela gaxeta, e conseqüentemente do trocador de calor, considerando os ciclos de envelhecimento apresentados na Figura 16.

Figura 20 - Representação do efeito da força de vedação ao longo do tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o comportamento geral da força durante o ciclo de vida figurado do bocal da gaxeta, de maneira análoga a um trocador de calor, pode-se observar um pico de força inicial proporcionado pela montagem do dispositivo, seguido por um aumento de força proporcionado pela elevação da temperatura da gaxeta à 170 °C sob o nível de compressão referente a condição de operação do trocador de calor. Com o passar do tempo, o elastômero sofre modificações em suas propriedades mecânicas por conta do envelhecimento, que consequentemente reduz a força de vedação com o tempo.

Após determinados períodos, representados pelo final de cada ciclo, removeu-se o dispositivo da estufa para verificação da sua estanqueidade. Caso não houvesse falha, o mesmo retornava ao envelhecimento. Em analogia com o trocador de calor, isso pode representar, por exemplo, um processo de limpeza sem que haja a abertura do mesmo, através de agentes de limpeza específicos. No entanto, após boa parte do ciclo de vida da gaxeta, após o resfriamento a força exercida pela gaxeta não é capaz de suportar a pressão exercida durante o ensaio de vedação, caracterizando a falha. Em um trocador de calor, a força de vedação insuficiente pode não ser observado em pressurizações “a frio”. No entanto, após o retorno a operação pode ocorrer a falha. Nesse contexto, ao se avaliar a estanqueidade do bocal a temperatura ambiente, adentra-se em uma condição de maior segurança para o resultado.

Conforme mencionado, a gaxeta de um trocador de calor opera dentro de uma canaleta de acomodação confeccionada nas próprias placas. A partir disso, por meio de ensaios preliminares, avaliou-se a influência dessa acomodação durante o ensaio de vedação. Para isso, realizaram-se ensaios comparativos entre as condições com e sem a canaleta, ambas com um tampo superior fabricado em polimetilmetacrilato (PMMA) com 20 mm de espessura, com intuito de observar o comportamento da gaxeta durante o ensaio.

3.4 TRATAMENTO E ANÁLISE DE DADOS

3.4.1 Análise de variância (*Analysis of Variance - ANOVA*)

A análise de variância foi realizada com intuito de obter a influência dos fatores de envelhecimento (temperatura, tempo e a interação entre estes) na evolução das propriedades para os diferentes ciclos termo-oxidativos. Para tanto, analisaram-se os resultados através da ferramenta estatística Minitab, considerando um intervalo de confiança de 95%, ou seja, nível de significância de 5%.

3.4.2 Critério de Chauvenet

Com intuito de eliminar observações anômalas, utilizou-se o critério de Chauvenet. Esse critério leva em consideração o desvio simples de cada corpo de prova em relação à média e um fator padronizado (R_t), que representa um fator teórico de quantas unidades de desvio padrão são admissíveis para o desvio simples, conforme Equação (5) (TAYLOR, 1997).

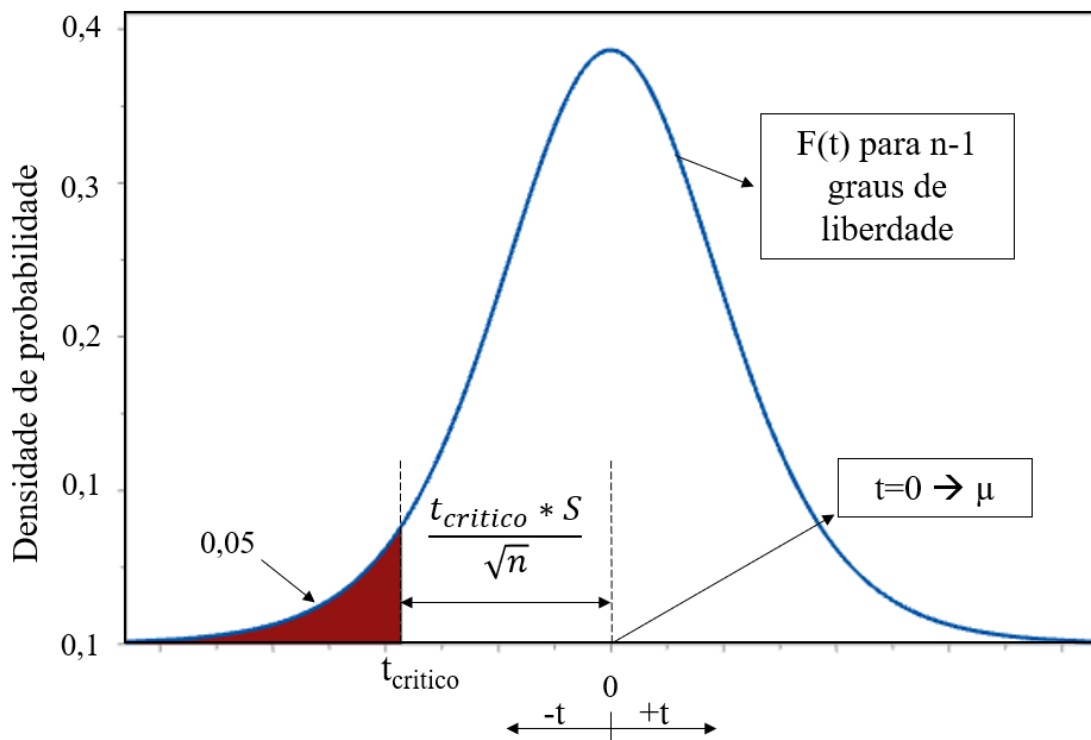
$$R_c = \frac{|x_i - \bar{x}|}{S} \quad (5)$$

onde R_c é o fator de Chauvenet calculado, x_i é a observação da propriedade avaliada, \bar{x} é a média amostral da propriedade avaliada e S é o desvio padrão amostral. De acordo com os valores padronizados, apresentados na Tabela AA2, é possível avaliar se a observação é anômala.

3.4.3 Definição da propriedade característica

Em consideração aos dados resultantes do envelhecimento, espera-se uma distribuição normal dos dados. Nesse contexto, verificou-se a normalidade da distribuição de dados fazendo uso do teste de Anderson-Darling, o qual se realizou com auxílio da ferramenta estatística Minitab. Considerando uma distribuição de Student atrelada ao número de graus de liberdade da amostra representativa e 95% como sendo o intervalo de confiança, definiu-se a propriedade representativa considerando $t_{\text{crítico}}$, conforme ilustra a Figura 21.

Figura 21 - Representação do intervalo de confiança em relação à função densidade de probabilidade para uma distribuição normal.



Fonte: Elaborado pelo autor.

onde $t_{\text{crítico}}$ depende do número de graus de liberdade e do intervalo de confiança considerados na amostra. Assumindo uma condição conservadora, a propriedade representativa de falha do sistema é definida como sendo o limite inferior em uma distribuição unilateral de Student. Contudo, com os dados inferenciais da amostra representativa, pode-se determinar a propriedade crítica pela Equação (6).

$$P_c = \bar{P} - \frac{t_{crítico} * S}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

onde P_c e \bar{P} representam o nível crítico e a média amostral da propriedade avaliada, respectivamente, $t_{crítico}$ é o valor do coeficiente de Student apresentado na Tabela AA1, adaptada de Montgomery (2013), S é o desvio padrão da amostra e n é o tamanho da amostra.

Em se tratando de uma distribuição normal dos dados, é possível realizar a verificação do tamanho amostral com base na estatística inferencial da amostra, cujo cálculo é apresentado através da Equação (7).

$$n = \left(\frac{z * S}{E_{abs}} \right)^2 \quad (7)$$

onde S é o desvio padrão da amostra, E_{abs} é o erro absoluto, e z é o valor da função densidade de probabilidade baseado em uma distribuição normal. O valor da função densidade de probabilidade (z) equivalente ao limite inferior de um intervalo de confiança de 95%, é igual a 1,96 (MONTGOMERY, 2013).

3.4.4 Análise de incertezas

Este tópico descreve a análise de propagação de erros através das incertezas e se desenvolveu com embasamento nas referências de Gonçalves Jr. e Sousa (GONÇALVES JUNIOR; SOUSA, 2008) e Holman (HOLMAN, 2012).

As medidas podem ser classificadas como diretas ou indiretas, sendo elas resultado de um equipamento de medição ou de uma Equação, por exemplo. Contudo, essas medições podem apresentar incertezas devido a fatores associados a repetibilidade do ensaio, chamadas de incerteza aleatória (U_p). Esse tipo de incerteza pode ser estimado pela Equação (8).

$$U_p = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

onde S é o desvio padrão das medições realizadas e n é o tamanho amostral. No entanto, além do erro associado à aleatoriedade das medições, deve associar-se também o erro proveniente do instrumento de medição. Este erro é nomeado de erro sistemático (U_b) e é dado pelo fornecedor do instrumento. Contudo, pode-se conciliar os dois erros através do módulo dos dois erros, resultando na incerteza combinada (U_g), a qual se apresenta na Equação (9).

$$U_g = \sqrt{U_p^2 + U_b^2} \quad (9)$$

Em se tratando de medições indiretas, como por exemplo o cálculo de CS, deve-se levar em consideração a propagação das incertezas das variáveis que compõem o equacionamento para o resultado final. Portanto, considerando uma função $F(x)$ com n variáveis “ x_i ” independentes, cada qual com sua incerteza padrão combinada, determina-se a incerteza equivalente (U_{eq}) com base na sensibilidade e na incerteza combinada relativa a cada variável independente, conforme se apresenta na Equação (10).

$$U_{eq}^2 = \sum_{n=1}^i \left(\frac{\partial F}{\partial x_n} * U_g(x_n) \right)^2 \quad (10)$$

onde $\frac{\partial F}{\partial x_n}$ é a derivada parcial de cada variável dependente e representa a sensibilidade atrelada à cada variável e $U_g(x_n)$ é a incerteza combinada de cada variável, obtida pela Equação (9). Considerando que as componentes de cada termo da Equação $F(x)$ não são correlacionadas, é possível obter a incerteza padrão relativa (U_{R_i}) de cada variável através da Equação (11). A partir dos valores de U_{R_i} , determina-se a incerteza padrão relativa equivalente por meio da Equação (12).

$$U_{R_i} = \frac{U_g(x_i)}{\bar{x}_i} \quad (11)$$

$$U_{Req}^2 = \sum_{n=1}^i U_{R_i}^2 \quad (12)$$

onde $U_g(x_i)$ é a incerteza combinada referente a cada termo da Equação em questão, \bar{x}_i corresponde à média referente a cada termo independente desta Equação, U_{Req} é a incerteza padrão relativa equivalente e U_{Ri} é a incerteza padrão relativa referente a cada variável. Ao obter a incerteza padrão relativa equivalente, pode-se obter o número de graus de liberdade equivalente (v_{eq}) envolvido na estimativa de incertezas pela Equação (13).

$$\frac{U_{Req}^4}{v_{eq}} = \sum_{n=1}^i \frac{U_{Ri}^4}{v_i} \quad (13)$$

onde v_{eq} e v_i são os graus de liberdade equivalente e de cada variável, respectivamente. Ao estimar o número de graus de liberdade equivalente da função em questão, é possível calcular a incerteza expandida, conforme se apresenta na Equação (14).

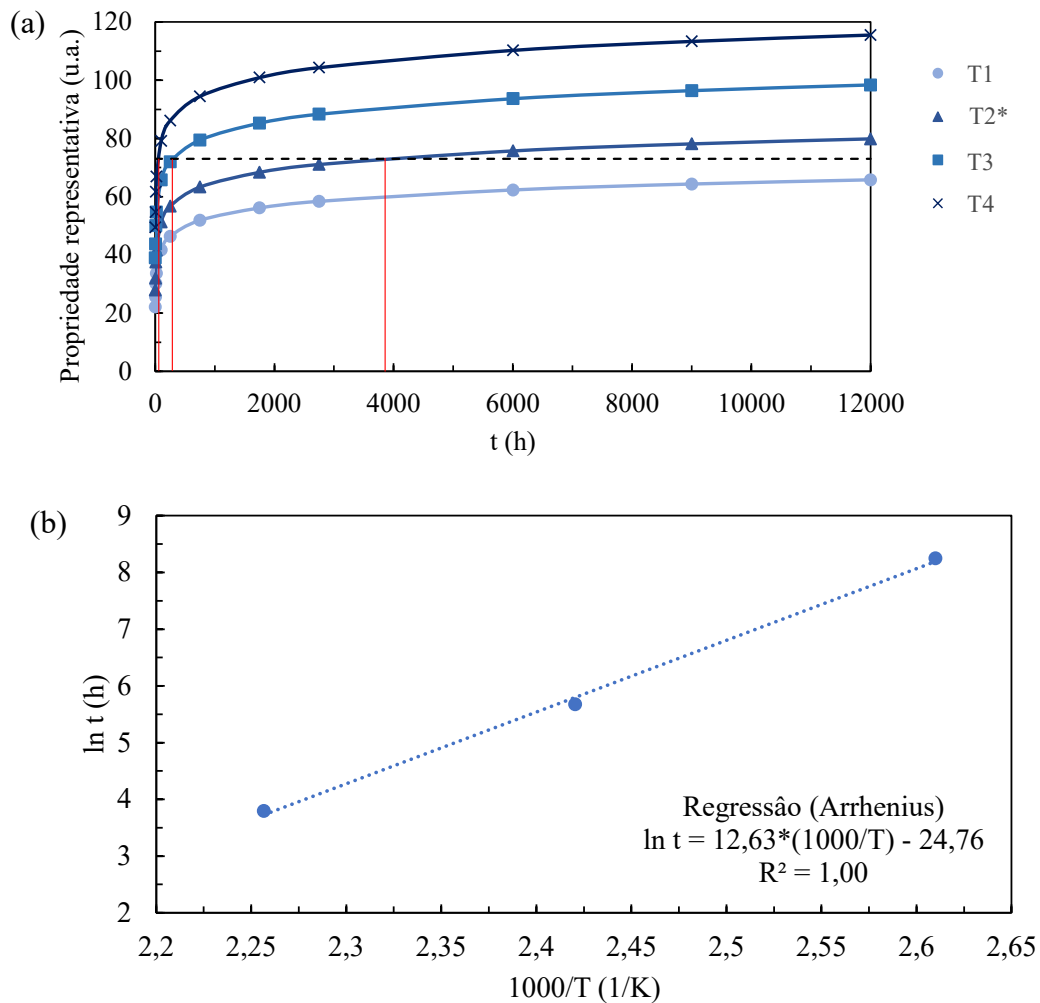
$$U_{exp} = U_{eq} * t_{(gl_{eq};95\%)} \quad (14)$$

onde $t_{(gl_{eq};95\%)}$ é o coeficiente de Student (Tabela AA1) considerando os graus de liberdade da amostra e o intervalo de confiança considerado, neste trabalho adotado como 95%. O resultado, no entanto, deve satisfazer a relação $\sum_{n=1}^i U_{gi} > U_{exp}$, ou seja, a incerteza resultante não deve ser maior que o somatório das incertezas das variáveis independentes.

3.5 PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA

A metodologia de previsão do tempo de vida pelo método de Arrhenius é dada através das curvas experimentais. Dado determinado nível de uma propriedade, o qual conjectura falha do componente (ou limite de segurança para falha), utiliza-se a regressão do tempo em função dos dados experimentais coletados em diferentes temperaturas. A Figura 22 exemplifica as etapas para a obtenção da previsão através desse método com base em quatro temperaturas fictícias, sendo que $T1 < T2 < T3 < T4$.

Figura 22 - Representação dos dados experimentais em relação ao a) alcance do critério de falha e da b) extrapolação de Arrhenius em função das temperaturas avaliadas.



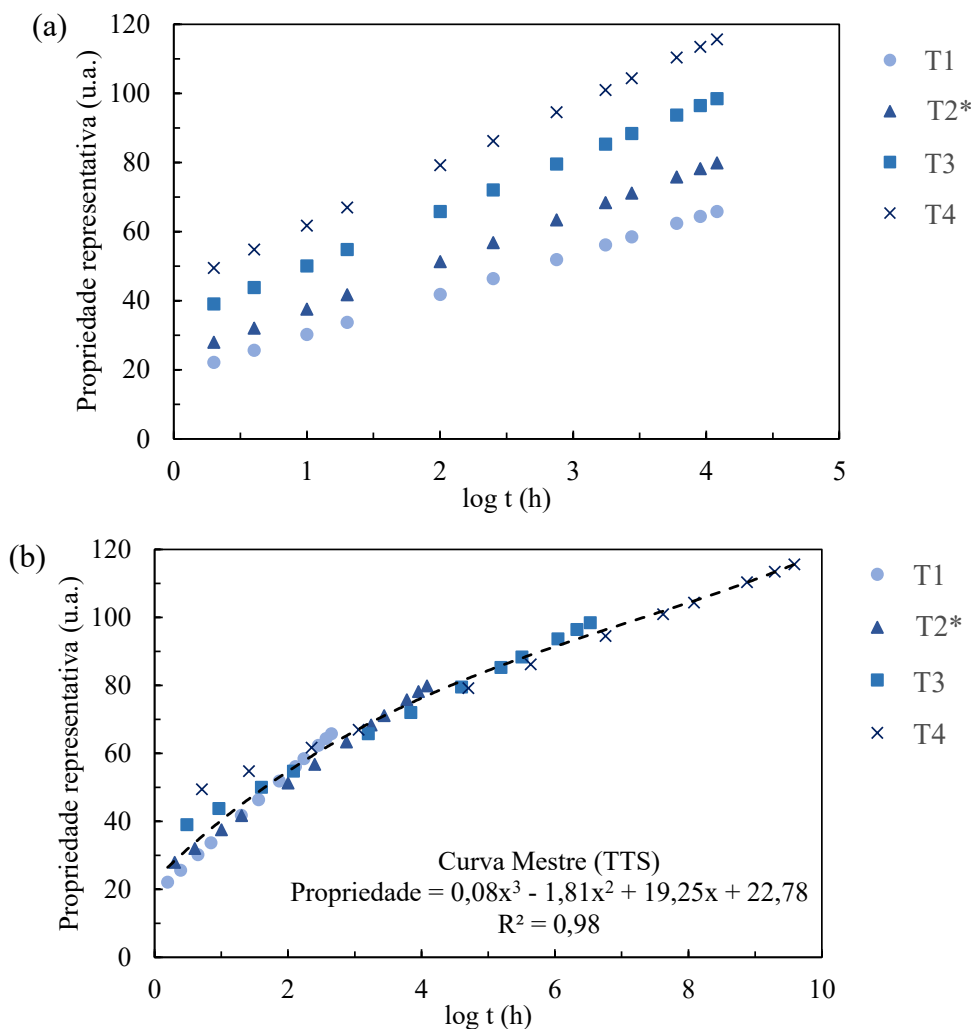
Fonte: Elaborado pelo autor.

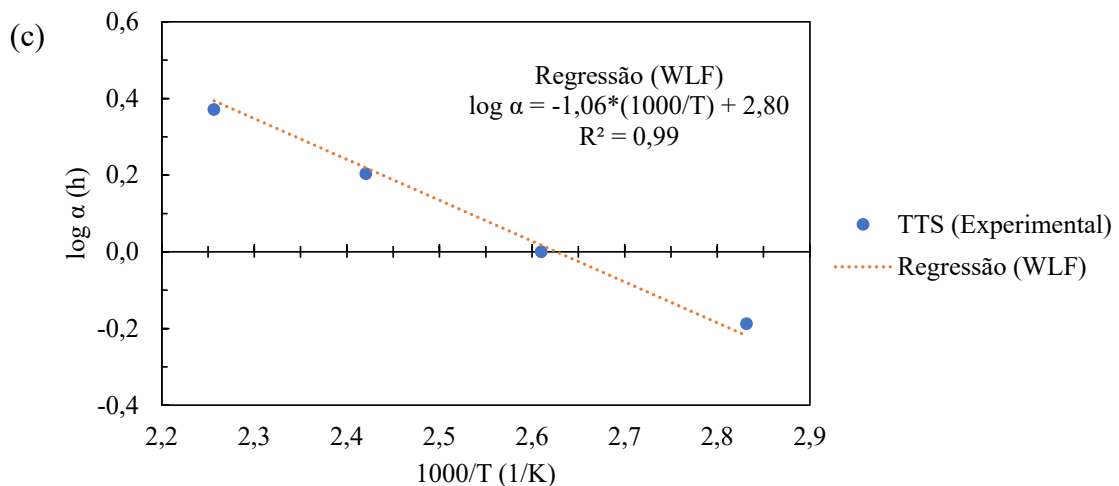
A partir da determinação dos intervalos de tempo para que se alcance o critério de falha nas diferentes temperaturas avaliadas (Figura 22a), é possível estabelecer a Equação para a regressão que contém os pontos experimentais em função da propriedade e tempo, conforme a Figura 22b. Com base nisso, determina-se a energia de ativação (E_a) por meio do coeficiente angular da regressão, e o fator de frequência (A), equivalente ao coeficiente pré-exponencial, os quais podem estar associados a evolução dessa propriedade ou à cinética de determinada reação, cujos termos se apresentam na Equação (1). Substituindo as temperaturas nessa equação, encontra-se o tempo previsto ($\ln t$). Como desvantagem a ser salientada nesse método,

os dados para cada temperatura precisam atingir o critério de falha para compor a regressão. Caso contrário, não é possível determinar o tempo de referência para essa temperatura.

Na metodologia WLF utiliza-se a sobreposição das curvas experimentais obtidas em diferentes temperaturas para realizar a extrapolação. Logo, diferente do modelo de Arrhenius, a extrapolação para essa metodologia pode ser elaborada a partir de todo o conjunto de dados experimentais obtidos, mesmo que estes não atinjam o critério de falha. Considerando os mesmos dados experimentais do exemplo anterior (Figura 22), a Figura 23 exemplifica a extrapolação por meio do método WLF.

Figura 23 - Representação dos a) dados experimentais, b) sobreposição das curvas e c) regressão dos fatores de deslocamento.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a realização da sobreposição de tempo e temperatura (TTS), deve-se selecionar uma temperatura de referência, sendo que, esta sim, deverá atingir o critério definido como característico de falha. Como exemplo neste caso, a temperatura T2 foi selecionada como referência, supondo uma condição em que essa seria a mínima temperatura a atingir o critério de falha. O deslocamento das curvas é dado através de fatores de deslocamento (α) para o tempo baseando-se na curva da temperatura de referência. Quando deslocados e sobrepostos, o conjunto de dados experimentais formam uma curva mestre (Figura 23b).

Uma vez conhecidos os fatores de deslocamento, realiza-se a extrapolação destes por meio da determinação (regressão WLF - temperaturas auxiliares) ou utilização (informações técnicas do material) dos coeficientes do material, C_1 e C_2 , a partir da Equação (2). Com base nisso, é possível determinar o tempo previsto com base nos fatores de deslocamento para qualquer temperatura dentro ou próxima da faixa de temperaturas ensaiadas para a previsão do tempo de vida considerando uma propriedade crítica selecionada (Figura 23c). Com base nos fatores de deslocamento obtidos, pode-se convertê-lo para o tempo previsto através de simples manipulações matemáticas, de acordo com a relação apresentada na Equação (15).

$$t_{ref} = \alpha * t_i \quad (15)$$

onde t_i é o tempo previsto relativo à temperatura que se deseja extrapolar e t_{ref} é o tempo respectivo a temperatura de referência.

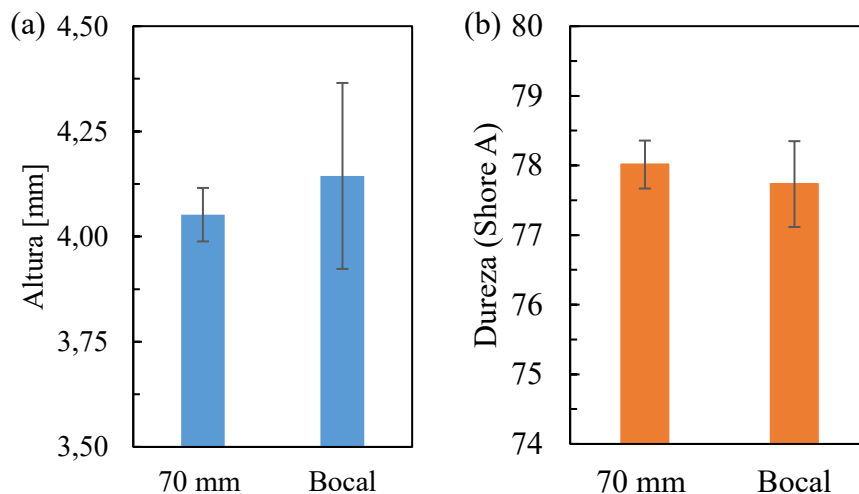
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos em todos os experimentos e análises desenvolvidos neste trabalho.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VIRGENS

De acordo com os materiais e métodos apresentados, a Figura 24 apresenta a média de altura e dureza de ambos os grupos de corpos de prova na condição de pré-envelhecimento.

Figura 24 - Avaliação dos corpos de prova pré-envelhecimento em termos de a) altura; b) dureza.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o resultado, pode-se considerar que há equivalência entre os valores encontrados para os dois grupos de corpos de prova, considerando a sobreposição dos intervalos de desvio padrão, embora os valores médios apresentem uma pequena dispersão, principalmente em termos de altura. Em teste de hipótese realizado por meio de análise de variância, os valores-P encontrados para altura e dureza são iguais a 0,401 e 0,520, respectivamente. Diante desse resultado, confirma-se a equivalência entre ambas as propriedades para os dois grupos de corpos de prova, uma vez que a hipótese nula de igualdade das médias não se rejeitou.

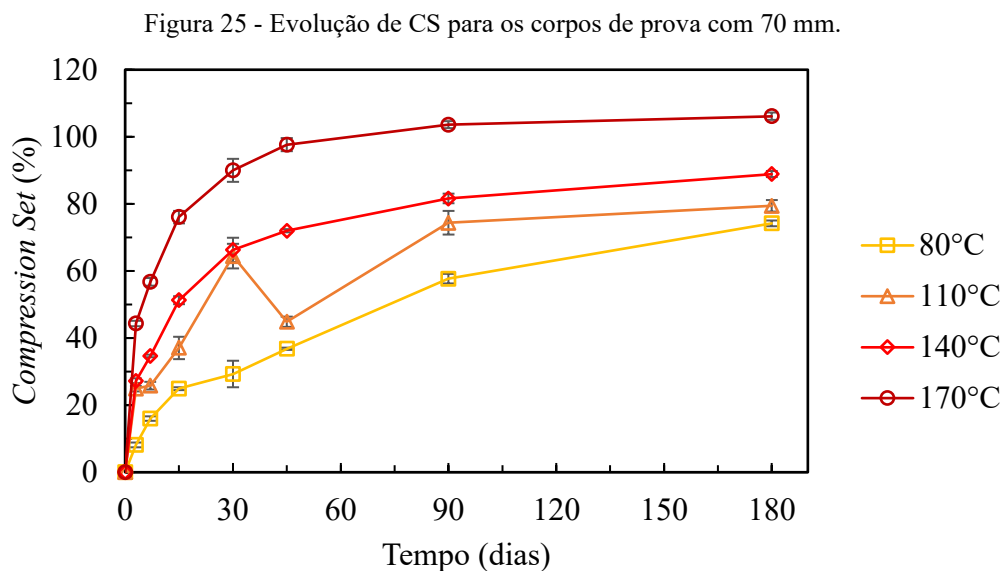
Semelhante ao observado na análise apresentada no subcapítulo 3.1.1, observou-se a mesma tendência na variação das propriedades ao longo dos bocais. A variação observada para altura também é observada nos valores de dureza. No entanto, o comportamento observado para dureza é oposto ao comportamento da altura. Ou seja, a região do bocal caracterizada pelos pontos de 1 a 8 na Figura 11 (entre as ramificações do bocal), a qual é interna em relação ao trocador de calor, apresentou maiores valores de altura e menores valor de dureza, enquanto na região externa ao trocador se observou menores valores de altura e maiores valores de dureza.

4.2 ENVELHECIMENTO 70 MM

Considerando o envelhecimento acelerado, este tópico discorrerá a obtenção das propriedades dos corpos de prova de 70 mm para os diferentes ciclos termo-oxidativos.

4.2.1 *Compression Set*

A Figura 25 mostra a evolução de CS em função do período de envelhecimento, para as temperaturas avaliadas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo geral nota-se que a propriedade de CS aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento e temperatura, conforme esperado (HAN *et al.*, 2020; MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003; SOUZA *et al.*, 2021). Esse comportamento é resultado da formação de novas ligações cruzadas (*crosslinking*) e/ou do rompimento das cadeias poliméricas (*chain scission*). Uma vez que o corpo de prova se encontra sob compressão, as cadeias moleculares intrinsecamente são aproximadas umas das outras, o que gera um estado de tensão e promove uma maior atração entre as cadeias poliméricas. Considerando essa proximidade, combinado ao efeito da temperatura e da atmosfera oxidativa (ar), que promove reações de oxidação formando novas ligações cruzadas, se gera um novo estado neutro de tensão (quando sob compressão) por reticulação ou cisão das cadeias (HERZIG *et al.*, 2017).

Quando há o rompimento das cadeias poliméricas, também se observa um aumento no valor de deformação permanente, uma vez que a estrutura que garante a estrutura original do corpo de prova é destruída, causando rearranjo e movimentação das cadeias para uma condição de menor energia (novo estado de tensão). Desta forma, sob efeito dessas reações oxidativas, a tendência é que o corpo de prova se mantenha em uma condição próxima ao estado de tensão sob compressão, o qual se neutraliza com a evolução do processo de oxidação (HERZIG, 2020).

O efeito do aumento de CS observado é amplificado com o aumento da temperatura. De acordo com a lei da cinética de reações, quanto maior a energia térmica imposta ao sistema, mais rapidamente ocorrerá a reação química (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 2007). A influência dos parâmetros de envelhecimento pode ser quantificada através da análise de variância, que se apresenta na Tabela B1.

A uma temperatura de 80 °C, a evolução da propriedade é relativamente intensa no período inicial, compreendido entre os primeiros 15 dias de envelhecimento, seguido por uma mudança na taxa de evolução, a qual cresce com menor intensidade até 180 dias. Isso pode estar atrelado a influência da temperatura na migração e volatilização dos aditivos, o que favorece a alteração no período inicial das propriedades que se observa em todas as temperaturas avaliadas (LOU *et al.*, 2018b). Em se tratando da temperatura de 170 °C, observa-se uma taxa no período inicial muito mais agressiva, elevando a propriedade a um nível de aproximadamente 78% aos 15 dias de envelhecimento. Aos 60 dias de envelhecimento sob uma temperatura de 170 °C, a amostra atingiu o limite máximo da propriedade de 100%, seguido por estabilização da propriedade até o período máximo de 180 dias. Na máxima temperatura, alguns valores excedem o limite de 100% de CS. Fisicamente, este fenômeno representa o

“encolhimento” do corpo de prova devido ao excesso de formação de ligações cruzadas na matriz polimérica causados pelo efeito combinado de temperatura e compressão (LOU *et al.*, 2019), observado em qualquer dimensão mensurável.

A amostra envelhecida a 110 °C apresentou comportamento não esperado em algumas etapas do envelhecimento. Entre os períodos de 7 e 15 dias nota-se uma variação na taxa de evolução de CS. Além disso, aos 30 dias de envelhecimento, observa-se um valor de CS relativamente elevado, o qual se equivale ao valor obtido para a amostra envelhecida a 140 °C (aproximadamente 66%) pelo mesmo período. Na sequência, para o período de 45 dias, nota-se queda do valor da propriedade de aproximadamente 22 pontos percentuais. Aos 90 dias de envelhecimento, percebe-se aumento no nível da propriedade até o patamar de 74%, tornando-se crescente a uma taxa lenta até atingir 79% aos 180 dias de envelhecimento.

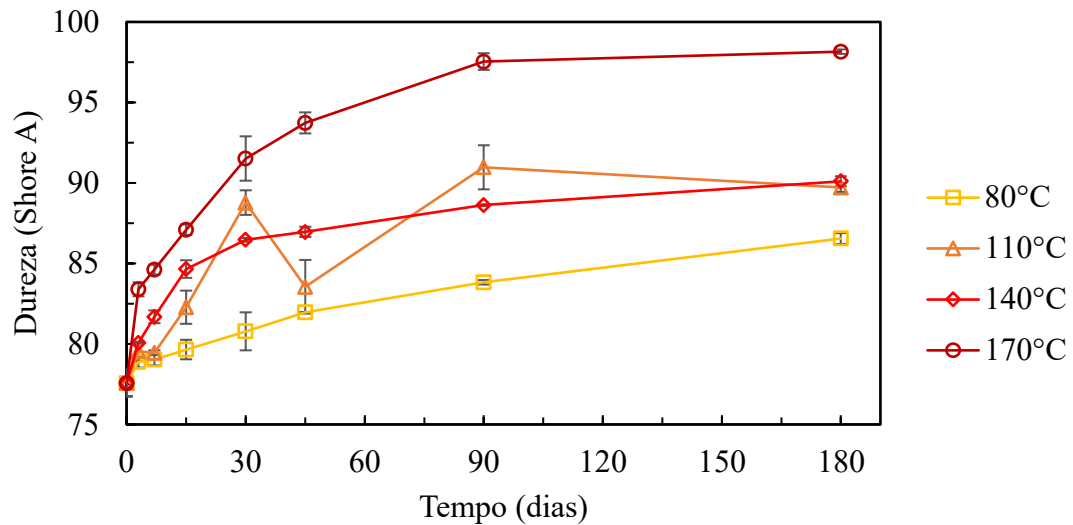
O efeito elucidado para a temperatura de 110 °C pode estar diretamente relacionado com penetração de oxigênio do material e conseqüentemente, com as reações de oxidação e a velocidade em que as mesmas ocorrem. Neste caso, sugere-se que esse nível de temperatura pode resultar em taxas de difusão e de reações de oxidação relativamente próximas, contribuindo para a formação de novas ligações cruzadas e/ou cisão das cadeias, o que promove o aumento da deformação permanente. Baseado nesse conceito, a velocidade de oxidação e difusão do oxigênio são equivalentes, o que proporciona que ambas reações aconteçam simultaneamente. No entanto, deve-se avaliar demais propriedades e resultados a fim de formular um conceito que justifique esse comportamento.

Ao término do envelhecimento, foram atingidos os limites de 74,2%, 79,4%, 88,9% e 106,1% para as temperaturas de 80 °C, 110 °C, 140 °C e 170 °C. De acordo com a tendência geral observada, para longos períodos o aumento da temperatura é inversamente proporcional a taxa de evolução da propriedade, ao contrário do que se observa nos períodos iniciais do envelhecimento.

4.2.2 Dureza

Os resultados para a evolução da dureza ao longo dos períodos de envelhecimento são apresentados na Figura 26 para as temperaturas avaliadas.

Figura 26 - Evolução da dureza para os corpos de prova de 70 mm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em concordância com os resultados de CS, os resultados de dureza também seguem a tendência de aumento com o passar do período de envelhecimento avaliado. Além disso, também de acordo com a lei da cinética de reações químicas (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 2007), com o aumento da temperatura ocorre também o aumento da taxa inicial de variação da propriedade. As influências dos parâmetros de envelhecimento foram quantificadas através da análise de variância, apresentada na Tabela B2. De acordo com o esperado, ambos os fatores apresentam influência significativa, inclusive a interação entre eles, resultando em valores-P menor do que o nível de significância.

O aumento de dureza a 80 °C apresenta uma relação praticamente linear com o aumento do período de envelhecimento. No entanto, na medida em que se aumenta a temperatura, a variação inicial se torna mais acentuada. Aos 180 dias de envelhecimento termo-oxidativo sob compressão, a amostra submetida aos 80 °C de temperatura atingiram, em média, uma dureza equivalente a 86,56 Shore A, enquanto a 170 °C, foram necessários apenas 15 dias para atingir níveis superiores de dureza, 87,10 Shore A em média.

A amostra submetida ao envelhecimento de 110 °C também apresenta resultados fora da tendência em relação aos demais, em se tratando da avaliação de dureza. Entre os períodos de 15 e 30 dias de envelhecimento, o comportamento da dureza da amostra de 110 °C ultrapassa o valor médio da propriedade observada a uma temperatura de 140 °C, o que vai contra

princípios de reações químicas, relatados no tópico 4.2.1. Aos 45 dias de envelhecimento se observa queda, enquanto entre 45 e 90 dias de envelhecimento, o valor médio de dureza volta a aumentar, tendendo a uma estabilização até 180 dias, onde atinge o patamar de 89,7 Shore A.

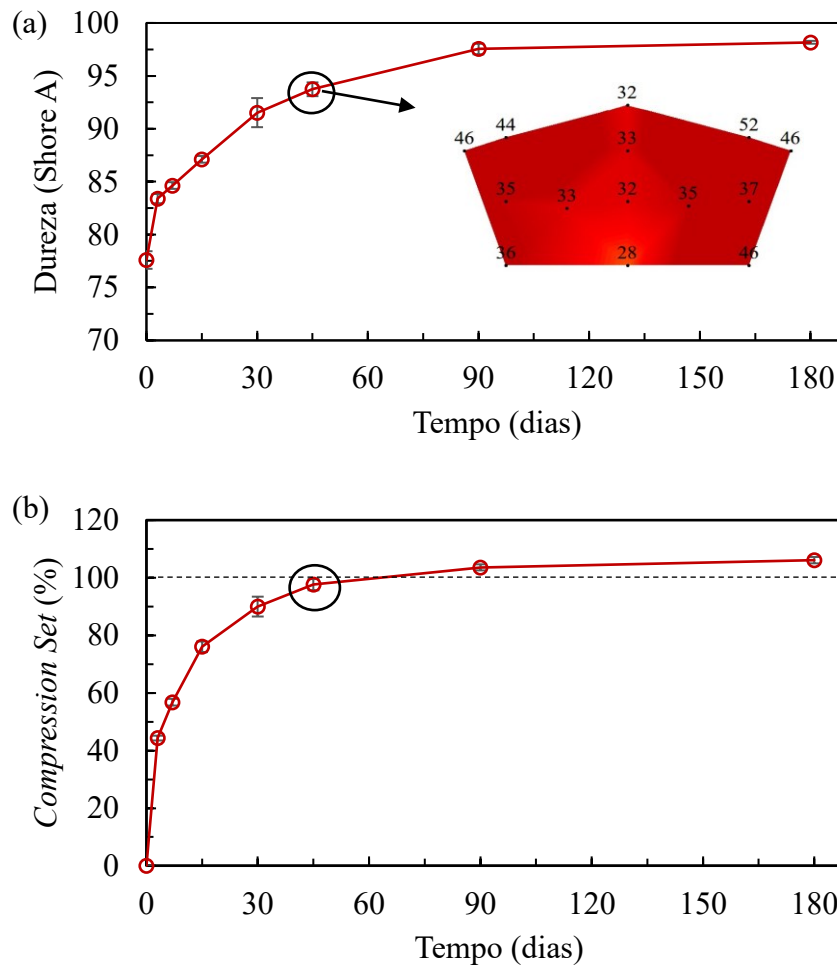
Os efeitos das reações de oxidação, reticulação e cisão, são opostos em termos de dureza. A predominância de reações de reticulação, ou formação de ligações cruzadas, restringe o movimento das cadeias poliméricas, o que resulta em aumento da dureza. Já o efeito da cisão das cadeias promove reacomodação das cadeias e, conseqüentemente, alívio do estado de tensão, reduzindo a rigidez, e, portanto, os valores de dureza do material (KÖMMLING *et al.*, 2017; SALEHI *et al.*, 2019). No entanto, a disputa entre as reações de oxidação pode ter influências opostas em termos de dureza, uma vez que a formação excessiva de ligações cruzadas pode levar também a cisão de algumas cadeias (HAN *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2019).

Somado ao fato da interação entre reações de reticulação e cisão das cadeias, a ocorrência de outros fenômenos é passível durante o envelhecimento a depender das condições impostas às amostras. No entanto, fazendo atribuição de outras técnicas de caracterização, pode-se compreender e justificar estes fenômenos, assim como o tópico seguinte, que aborda a oxidação não uniforme na amostra.

4.2.3 Módulo de indentação

Neste tópico será abordado o efeito de diferentes taxas de difusão e reação mediante aos ciclos termo-oxidativos impostos durante o envelhecimento acelerado das amostras de 70 mm. Nesse contexto, considerando que a dureza dos corpos de prova se obteve no topo dos mesmos, e, portanto, na região central, se explorou uma relação entre as propriedades de dureza, CS e módulo de indentação. A partir dessa relação, é possível estabelecer um limite para o módulo de indentação baseado nas demais propriedades relacionadas. A Figura 27 apresentada essa associação entre as propriedades para o período de 45 dias de envelhecimento, a uma temperatura de 170 °C.

Figura 27 - Relação para 45 dias de envelhecimento a 170°C entre a) módulo de indentação e dureza e b) CS.



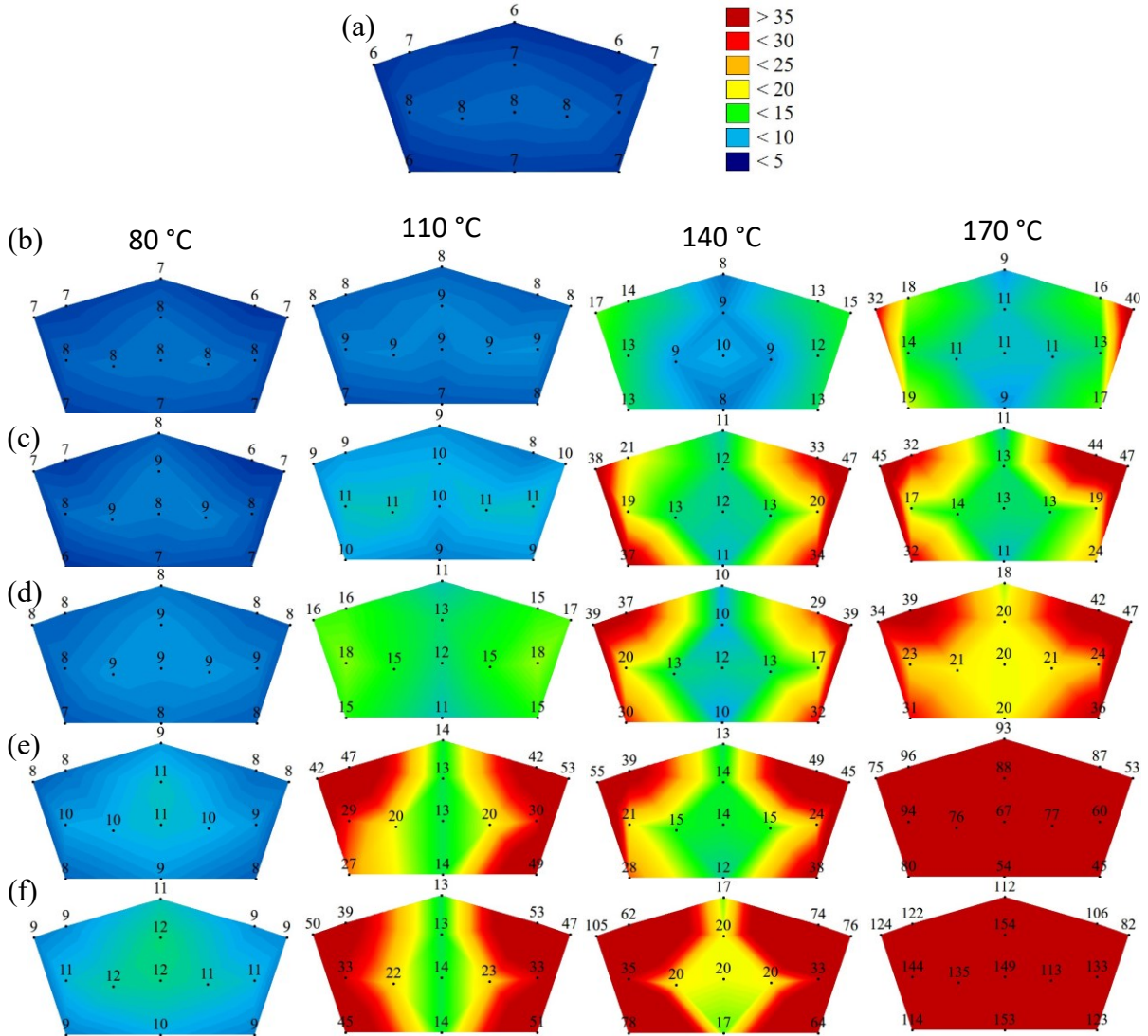
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da relação estabelecida entre as propriedades avaliadas, observou-se que o valor de módulo na região central do corpo de prova, onde são aferidas as propriedades de dureza e altura, igual a 35 N/mm é equivalente a aproximadamente 95 Shore A e 100% para dureza e CS, respectivamente. Logo, de acordo com as discussões anteriores, entende-se que nessa condição a gaxeta não é capaz de exercer suas funcionalidades, uma vez que a deformação imposta tornou-se permanente, caracterizando a completa perda do comportamento viscoelástico do material.

Os resultados de módulo de indentação indicam o perfil de oxidação ao longo da seção transversal dos corpos de prova. Esses resultados são expressos com base em uma escala de cores em função do valor do módulo de indentação, conforme são apresentados na Figura 28. A escala de valores dos resultados tem como valor mínimo 5 N/mm e como valor máximo

35 N/mm. Os limites mínimo e máximo se estabeleceram com base nos mínimos valores resultantes observados e na relação estabelecida entre as propriedades e o valor do módulo de indentação, respectivamente.

Figura 28 - Valores de módulo de indentação, N/mm, para as amostras a) virgem; e para os períodos de b) 7 dias; c) 15 dias; d) 30 dias; e) 90 dias; e f) 180 dias de envelhecimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados de módulo de indentação elucidam o aumento da dureza ao longo da seção transversal dos corpos de prova por meio da rigidez mensurada. No entanto, esta rigidez tende a variar de acordo com os efeitos provocados pelas reações de oxidação, conforme

discutido no tópico 4.2.1. Logo, pode-se compreender o efeito do tempo e da temperatura sob o aumento da rigidez na seção transversal das amostras com base na cinética das reações.

Considerando a variável tempo, percebe-se que quanto mais longo o período de envelhecimento, maior tende a ser o valor resultante do módulo de indentação, principalmente nas regiões em contato direto com oxigênio. O efeito da temperatura segue a mesma tendência que o tempo. Quanto maior a temperatura, maior o valor de módulo observado em um mesmo período de envelhecimento. No entanto, a influência desses parâmetros não necessariamente segue uma mesma proporção. Por outro lado, os valores máximos de módulo de indentação, a variação térmica apresenta maior influência em termos de módulo em comparação com a variação temporal. Isto pode ser observado por meio de análise de variância a partir da média dos valores de módulo de indentação ao longo da seção transversal para cada análise, conforme se apresenta na Tabela B3.

Considerando a temperatura de 80 °C, observa-se pouca mudança na rigidez do material em comparação com a amostra virgem, inclusive no período mais longo do envelhecimento, onde notam-se níveis máximos de 12 N/mm. Ademais, não se observa gradientes nos valores de módulo consideráveis ao longo da seção transversal. Em análise aos resultados de amostras envelhecidas à 110° C, observa-se um aumento relativamente uniforme nos primeiros 30 dias de envelhecimento em relação à amostra virgem, com níveis máximos de 18 N/mm. No entanto, a partir desse período observa-se que os valores de módulo na superfície divergem da região central, o que caracteriza o envelhecimento não uniforme ao longo da seção transversal do corpo de prova. Além disso, observa-se que esse fenômeno se intensifica e passa a aumentar a espessura dessa camada de oxidação até o período mais longo de envelhecimento.

Nas temperaturas de 140 °C e 170 °C o efeito da oxidação não uniforme é ainda mais evidente e se inicia nos primeiros períodos de envelhecimento, conforme mostra a Figura 28b. Com o passar do tempo, observa-se que a variação da rigidez nas regiões próximas a superfície de ambas as amostras é muito maior em comparação com as regiões interiores. No entanto, após 15 e 30 dias para as temperaturas 170 °C e 140 °C, respectivamente, o processo de difusão passa a ficar evidenciado com base no aumento da rigidez no interior do material em relação a amostra virgem, sendo que a 170 °C, se observa maior velocidade no aumento da espessura da camada oxidada, e, conseqüentemente, da propagação rigidez.

Assim como o aumento da rigidez ao longo da seção transversal das amostras, através dessa análise também é possível ter noção da permeabilidade de oxigênio nas mesmas. Além

disso, é possível observar na maioria dos resultados que as placas de compressão têm efeito significativo na inibição do contato do oxigênio com o material e, conseqüentemente, na promoção de reações de oxidação (KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016a; SOUZA *et al.*, 2021). Durante o envelhecimento, o oxigênio fica disponível no meio em alta concentração. Em regiões adjacentes a superfície dos corpos de prova, ocorrem processos de transferência de massa de oxigênio: adsorção nas superfícies em contato com o ar, absorção do gás nessas superfícies expostas, e difusão, onde o gás se difunde da superfície para o interior dos corpos de prova (HERZIG *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2021).

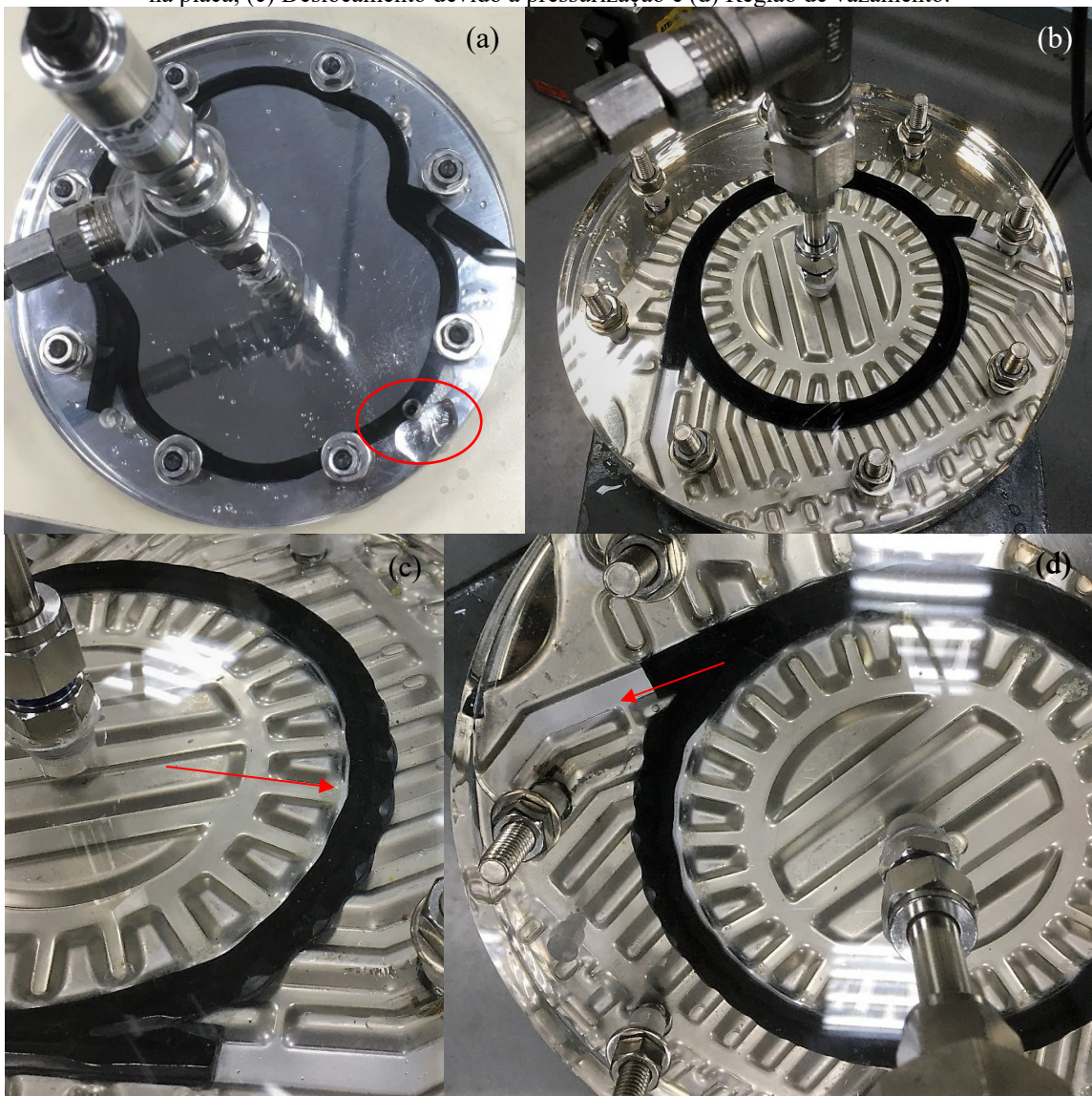
Em alguns casos com temperatura elevada, alta concentração de oxigênio no meio, espessura da amostra e propriedades específicas do material, a velocidade das reações de oxidação na superfície do material é maior do que o processo de difusão do oxigênio (CELINA, 2013; KÖMMLING *et al.*, 2019). Devido a disputa entre esses mecanismos, o processo de difusão pode ser mitigado por conta do alto consumo de oxigênio dessas reações, principalmente nas regiões próximas a superfície, onde há maior concentração de oxigênio devido ao processo de adsorção e absorção. Contudo, as reações de oxidação, bem como o consumo de oxigênio, passam a ocorrer em diferentes taxas ao longo da seção transversal do corpo de prova, cujo fenômeno é nomeado como efeito DLO (*Diffusion-Limited Oxidation*) (HERZIG *et al.*, 2017), ou efeito da limitação da difusão por oxidação.

O valor limite adotado para o resultado de módulo de indentação, de 35 N/mm, só foi alcançado na região central das amostras envelhecidas a 170 °C, o qual é superado aos 90 dias de envelhecimento. O período em que se observa início de oxidação não uniforme nas temperaturas acima de 80 °C é inversamente proporcional à temperatura de envelhecimento. Além disso, observa-se que quanto maior a temperatura de envelhecimento, mais denso e intenso é o início da formação dessa camada de oxidação superficial. Porém, a depender das temperaturas e taxas dos mecanismos envolvidos, essa barreira do oxigênio gerada pela própria oxidação do material pode ser eficiente apenas por um intervalo de tempo, em termos de postergação da oxidação do material por completo. A longo prazo a tendência é que a oxidação se estenda para todo volume de material exposto.

4.3 ENVELHECIMENTO: BOCAL

Conforme comentado no capítulo anterior, realizaram-se ensaios preliminares para a determinação da placa nos ensaios de vedação que foram realizados durante o envelhecimento dos bocais. Nesse contexto, a Figura 29 apresenta o comportamento da gaxeta considerando o dispositivo com e sem a placa, sendo que a condição com a placa utiliza do mesmo tipo de placa usada no envelhecimento dos bocais (sem orifício).

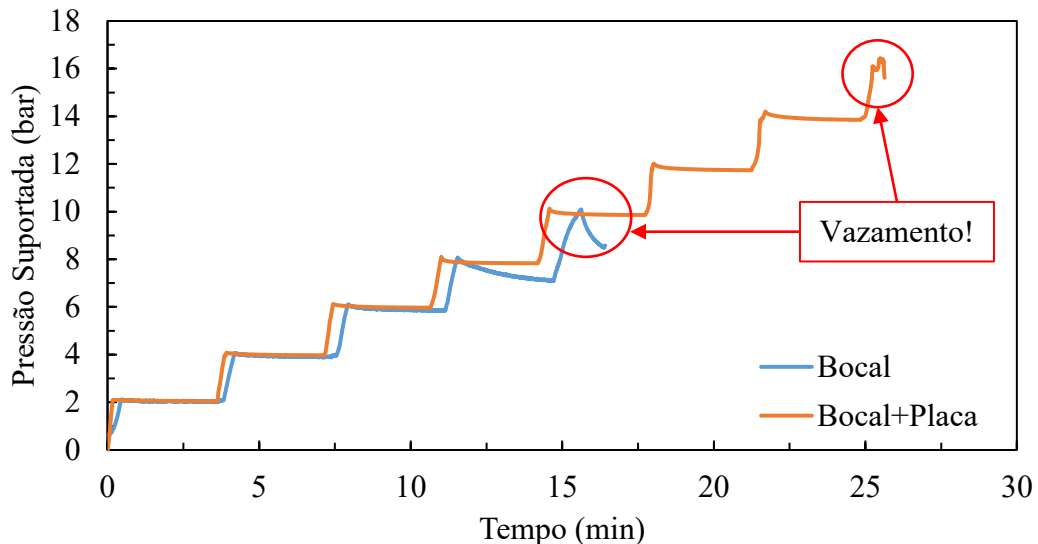
Figura 29 - Influência canaleta de acomodação da gaxeta nos ensaios de vedação. a) Bocal; b) Bocal acomodado na placa; (c) Deslocamento devido a pressurização e (d) Região de vazamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados, o corpo de prova sem a placa suportou pressão em torno de 7 bar, enquanto o corpo de prova acoplado na placa apresentou vazamento aos 14 bar, conforme se compara na Figura 30. Além disso, se observa a influência notória que a placa possui, uma vez que a ausência desta permite que a gaxeta se deforme radialmente com a aplicação de pressões relativamente baixas, provocando inclusive o vazamento pelo ofício de controle de altura, conforme indicado na Figura 29a. Mesmo considerando a presença da placa, observou-se que a gaxeta mantém a tendência de se deformar radialmente. Porém, a acomodação da canaleta contém essa deformação, conforme se apresenta na Figura 29c, e permite atingir maiores níveis de pressão. Ademais, a Figura 29d mostra que se observou tendência de vazamento na ramificação do bocal.

Figura 30 - Influência da canaleta em termos de pressão suportada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a comparação, a placa possui influência fundamental também na manutenção da pressão aplicada. Tanto para as condições com tempo superior fabricado em PMMA, quanto para os ensaios com tempo em inox, o conjunto com a placa suportou maiores pressões. Vale salientar que a pressão imposta pode ser capaz de causar uma deformação maior no tampo de material polimérico e conseqüentemente suportar menores pressões em comparação com o conjunto de inox, uma vez que o módulo referente ao PMMA de elasticidade em comparação com aço inoxidável é inferior em torno de duas ordens de grandeza.

Apesar de proporcionar a visualização do comportamento da gaxeta durante o ensaio, o tampo fabricado em PMMA não suportaria cargas mecânicas para a compressão da gaxeta combinado com a temperatura de 170 °C. Contudo, o bocal acomodado na canaleta da placa foi definido como condição de contorno para a realização do envelhecimento dos bocais.

De acordo com a metodologia dos ensaios de envelhecimento e vedação, apresentada na Figura 16, submetem-se os bocais ao envelhecimento termo-oxidativo por intervalos de tempo determinados. Conforme o resultado dos ensaios de vedação, caracterizavam-se as falhas, as quais foram sumarizadas para toda a amostra, conforme a Figura 31.

Figura 31 - Cronologia da ocorrência de falhas nos ensaios de envelhecimento-vedação com os bocais.

Amostras	Período de envelhecimento (dias)									
	3	7	15	30	45	60	75	90	105	120
NBR10	Falha!									
NBR16	Falha!									
NBR1	13 Bar	Falha!								
NBR2	13 Bar	Falha!								
NBR6	13 Bar	13 Bar	Falha!							
NBR8	13 Bar	13 Bar	Falha!							
NBR4	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!						
NBR5	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!						
NBR7	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!						
NBR12	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!					
NBR17	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!					
NBR3	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!				
NBR13	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!			
NBR14	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!			
NBR15	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!	
NBR11	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	13 Bar	Falha!

Fonte: Elaborado pelo autor.

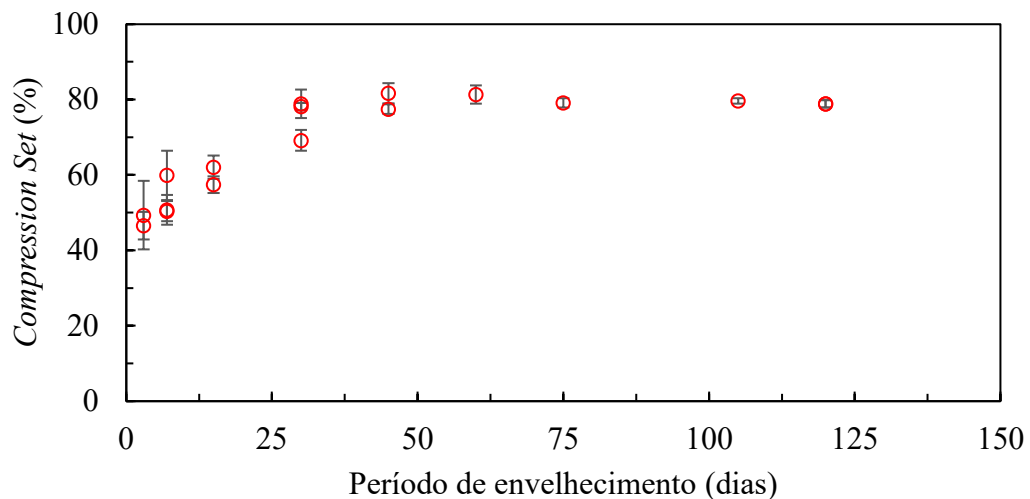
Em uma primeira análise, observa-se que a ocorrência de falhas aparentemente não ocorre de forma sistemática em relação ao tempo, inclusive com a falha de amostras ainda no período inicial de envelhecimento. Isso pode estar atrelado ao fato da existência de possíveis defeitos volumétricos internos ou até mesmo a presença de impurezas no interior do material, os quais podem ser evidenciados com o envelhecimento sob compressão e temperatura. Logo,

espera-se que as propriedades resultantes tenham o mesmo comportamento assistemático da ocorrência de falhas, visto que as propriedades mensuradas são altamente dependentes dos ciclos termo-oxidativos. No entanto, é necessário analisar os aspectos envolvidos durante o envelhecimento através das caracterizações, os quais serão discutidos nesse subcapítulo.

4.3.1 *Compression Set - Bocal*

A Figura 32 apresenta os valores de CS para a ocorrência com o período de envelhecimento.

Figura 32 - Observações de CS referente as falhas da amostra de bocais.



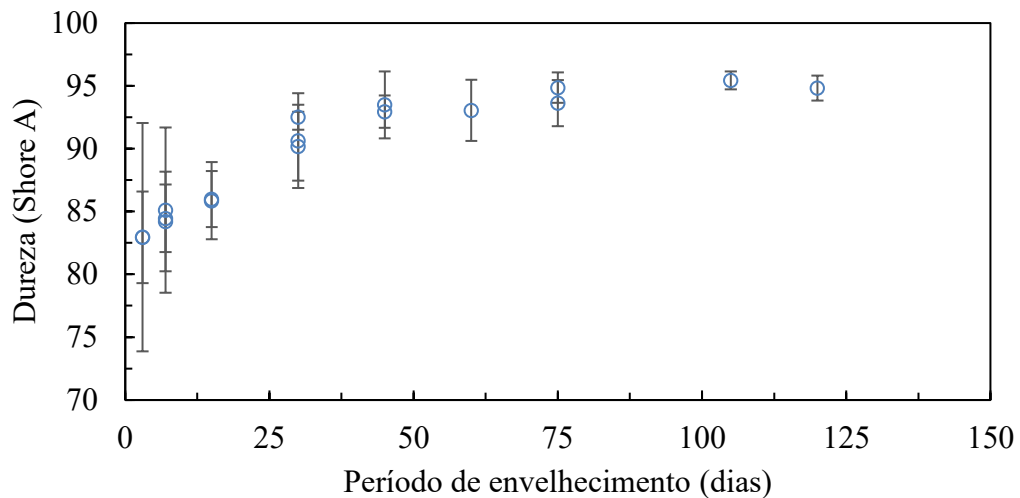
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o aumento dos períodos de envelhecimento em relação as ocorrências das falhas, observa-se também a aumento na propriedade de CS, conforme observado para as amostras de 70 mm. Em períodos que ultrapassaram 15 dias de envelhecimento observa-se uma estabilização em termos da propriedade relacionada a deformação permanente em torno de 80% aproximadamente. Embora os períodos de envelhecimento não sejam relevantes para esta análise, um grande desvio é observado em termos desse parâmetro, o que influencia diretamente na caracterização de CS e dureza, conforme mencionado. Isso se reflete na redução do desvio padrão atrelado a cada corpo de prova na medida em que se avalia períodos de envelhecimento mais longos.

4.3.2 Dureza - Bocal

O resultado para as observações de dureza após falha de cada corpo de prova é apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Observações de dureza referente as falhas ocorridas ao longo dos períodos envelhecimento dos bocais



Fonte: Elaborado pelo autor.

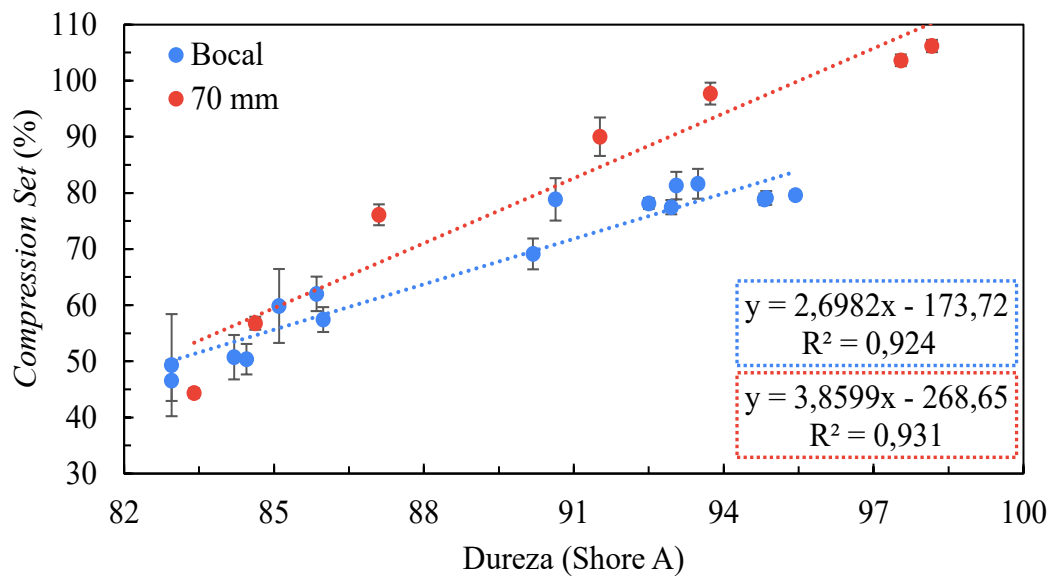
Conforme esperado, assim como no aumento do CS com o tempo, observa-se também o aumento da dureza. No entanto, em comparação com os resultados para CS do bocal, também se observa valores de dureza relativamente estáveis nos períodos mais longos de envelhecimento, com níveis em média de 94 Shore A aproximadamente. Além disso, também se observa um desvio padrão nos valores de dureza ao longo de cada corpo de prova inversamente proporcional ao período de envelhecimento.

A elevada variação de dureza ao longo do comprimento dos bocais que apresentaram falha dentre os primeiros 15 dias de envelhecimento, bem como de CS, está diretamente relacionada à degradação do comportamento viscoelástico do material, principalmente pela excessiva formação de ligações cruzadas. No entanto, entende-se que fatores não esperados contribuíram para que isso fosse evidenciado nos corpos de prova que falharam precocemente em relação aos demais. Em relação aos corpos de prova que suportaram períodos mais longos

de envelhecimento, pode-se atrelar a capacidade de vedação mais duradoura com o próprio efeito DLO, evidenciado nas amostras com 70 mm de comprimento envelhecidas a 170 °C.

Embora se tenha observado comportamento assistemático de alguns resultados em termos de período de envelhecimento, analisou-se a relação entre CS e dureza, que é apresentada na Figura 34.

Figura 34 - Relação entre CS e dureza para as amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento-vedação à 170 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com esse resultado, percebe-se que há uma boa relação entre dureza e CS para ambos grupos amostrais. Durante o envelhecimento termo-oxidativo de elastômeros de base nitrílica, as reações de reticulação, ou formação de ligações cruzadas, tendem a ser dominantes perante as de cisão das cadeias durante a maior parte do tempo (ZAGHDOUDI *et al.*, 2019). No entanto, alguns fatores possivelmente contribuíram para que houvessem relações divergentes entre ambos os grupos de amostras.

Em comparação com os corpos de prova de 70 mm, os bocais possuem outras características diferentes. Dentre elas, apontam-se o comprimento e o fato de ser um corpo de prova contínuo. Desta forma, a difusão de oxigênio se dá apenas na direção transversal do corpo de prova (em relação ao comprimento), visto que o bocal é contínuo enquanto os corpos de prova de 70 mm de comprimento são segmentados, cujas extremidades são expostas ao meio

do envelhecimento. Nesse contexto, pode-se atrelar o fato de maiores níveis de CS para um mesmo valor de dureza para as amostras de 70 mm em relação aos bocais nos maiores períodos de envelhecimento. Além disso, as canaletas de acomodação das gaxetas onde os bocais foram inseridos e submetidos ao envelhecimento preservam os corpos de prova em relação ao acesso do oxigênio no corpo de prova, e conseqüentemente, às reações de oxidação (SOUZA *et al.*, 2021).

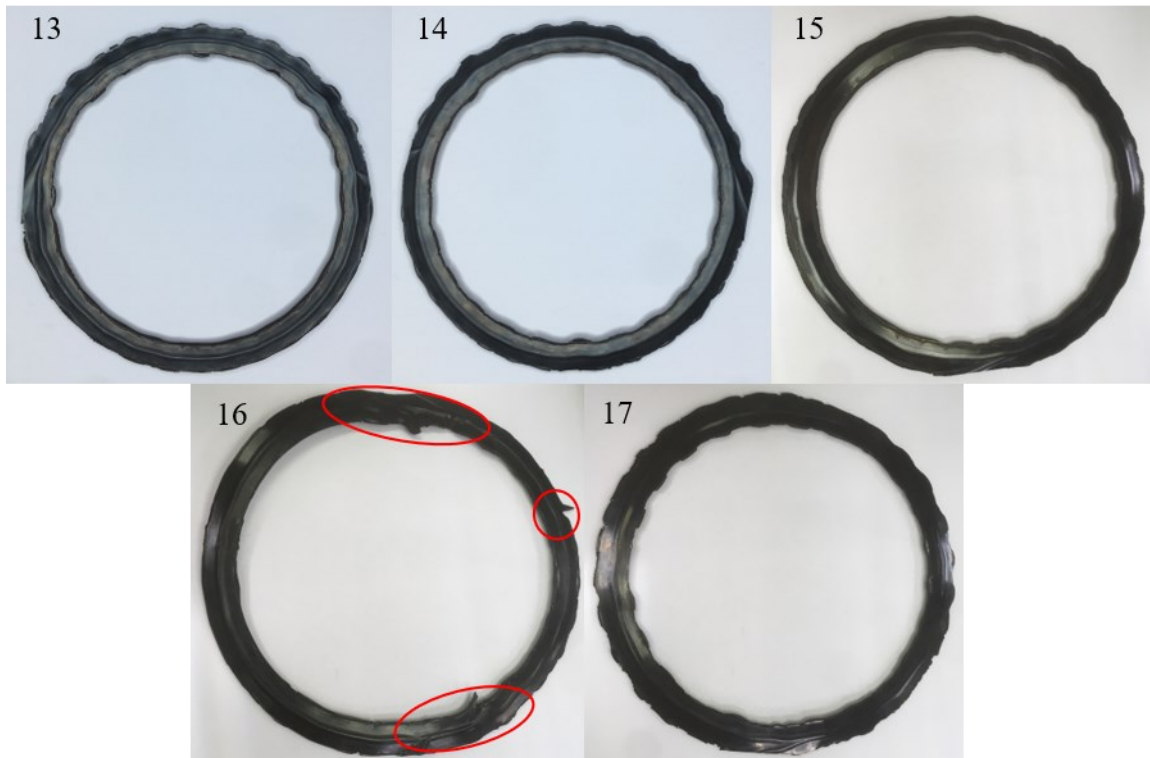
4.3.3 Seleção da amostra representativa

Embora haja uma boa relação entre as propriedades monitoradas para os bocais, executou-se uma seleção amostral por meio de análise de falhas por inspeção visual e com base na análise pontual de CS ao longo dos corpos de prova. A realização dessas análises objetivaram filtrar a amostra de possíveis defeitos provenientes do processo de fabricação, tais como variação geométrica, existência de bolhas e defeitos internos devido à possíveis falhas no processo de vulcanização (RICHTER; BLOBNER; RICHTER, 2017).

A Figura 35 apresenta uma vista superior dos bocais após a ocorrência das falhas. As imagens dos bocais se apresentam sem as ramificações pelo fato de serem registradas após as caracterizações, as quais foram facilitadas com a remoção das ramificações. No entanto, durante o envelhecimento, essas ramificações estavam presentes a fim de tornar os ensaios mais representativos.

Figura 35 - Amostras dos bocais, com diâmetro de centro a centro de 120 mm, que apresentaram falha por falta de estanqueidade após envelhecimento termo-oxidativo.





Fonte: Elaborado pelo autor.

É importante salientar que antes dos ensaios realizou-se análise visual dos bocais e não se identificou defeito. A partir dessas imagens, observam-se aspectos do envelhecimento, como as marcas das corrugações da placa ao longo dos bocais. Além disso, nota-se que alguns corpos de prova apresentam alguns defeitos (destacados nas imagens), em sua maioria, em regiões adjacentes às ramificações. Acredita-se que esses defeitos sejam provenientes de processos de fabricação e foram evidenciados pelo envelhecimento à elevada temperatura e compressão.

De acordo com a análise dos resultados, esses defeitos podem se manifestar através da altura final, e conseqüentemente no CS, em determinadas regiões características, por exemplo, nas ramificações dos bocais. Baseado nisso, a Tabela 4 apresenta um exemplo de variação de CS maior que 10% ao longo de um bocal.

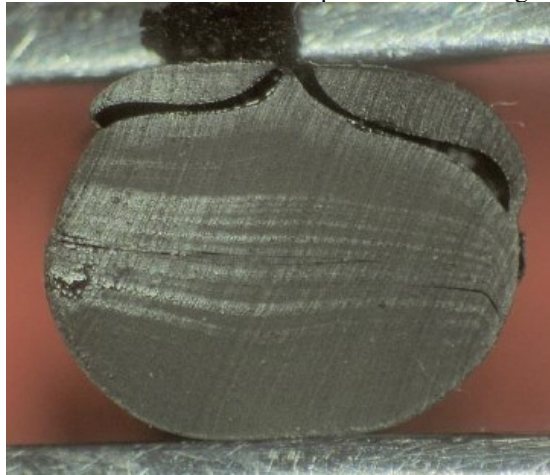
Tabela 4 - Exemplo de variação pontual de CS para um bocal.

Referência	Altura inicial (mm)	Altura final (mm)	CS pontual (%)	Varição_Pontual (%)
1	4,071	3,186	60	0%
2	4,237	2,944	79	32%
3	4,260	3,226	62	4%
4	4,254	3,348	55	-9%
5	4,230	3,292	58	-4%
6	4,271	3,362	54	-9%
7	4,267	3,357	55	-9%
8	4,132	3,211	60	0%
9	4,089	3,209	59	-1%
10	4,083	3,186	60	1%
11	4,060	3,188	60	0%
12	4,037	3,229	56	-6%
Média (%)	4,166	3,230	60	
Desvio Padrão (%)	0,094	0,113	6,510	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme destacado, a variação pontual de CS ao longo do bocal pode ultrapassar o limite estabelecido e, desta forma, indicar algum comportamento indesejado. Conforme Richter, Blonder e Richter (2017), elastômeros podem apresentar alguns tipos de defeitos, conforme ilustra a Figura 36 para um defeito proveniente do processo de fabricação.

Figura 36 - Defeito identificado em elastômeros por falha na homogeneização do material.



Fonte: Adaptado de Richter, Blonder e Richter (2017).

Segundo Han *et al.* (2020), uma vez que o CS está diretamente relacionado aos processos oxidativos do material, é possível eliminar efeitos indesejáveis durante o envelhecimento do material, os quais terão influência na determinação do critério de falha e na própria capacidade de vedação dos corpos de prova. Com base nisso, a Tabela 5 apresenta os valores de variação pontual de CS para os corpos de prova avaliados ao longo dos 12 pontos em que se monitoraram as alturas.

Tabela 5 - Variação de CS ao longo das amostras de bocal submetidas ao envelhecimento.

Referência	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12	N13	N14	N15	N16	N17
1	2	0	1	0	4	2	5	2	8	3	1	5	1	1	0	17	0
2	7	32	2	0	3	8	1	2	2	1	0	1	1	3	0	3	1
3	9	4	1	3	6	7	3	2	4	13	0	1	2	1	1	0	1
4	7	9	2	0	1	4	6	3	6	18	1	3	3	0	1	2	0
5	9	4	0	1	4	7	7	3	2	10	2	4	2	1	1	1	2
6	8	9	2	0	8	2	2	1	2	3	1	4	2	2	0	0	2
7	6	9	5	0	8	8	1	1	1	38	2	2	0	1	0	4	1
8	8	0	5	1	4	3	1	2	9	33	0	1	3	1	2	18	4
9	11	1	0	0	1	2	6	3	4	13	0	1	3	0	1	4	0
10	4	1	4	0	2	1	0	9	4	10	1	1	4	0	0	2	0
11	8	0	5	1	3	0	1	3	6	10	2	3	2	2	1	4	2
12	5	6	0	2	3	2	1	2	4	15	1	6	0	2	1	4	1

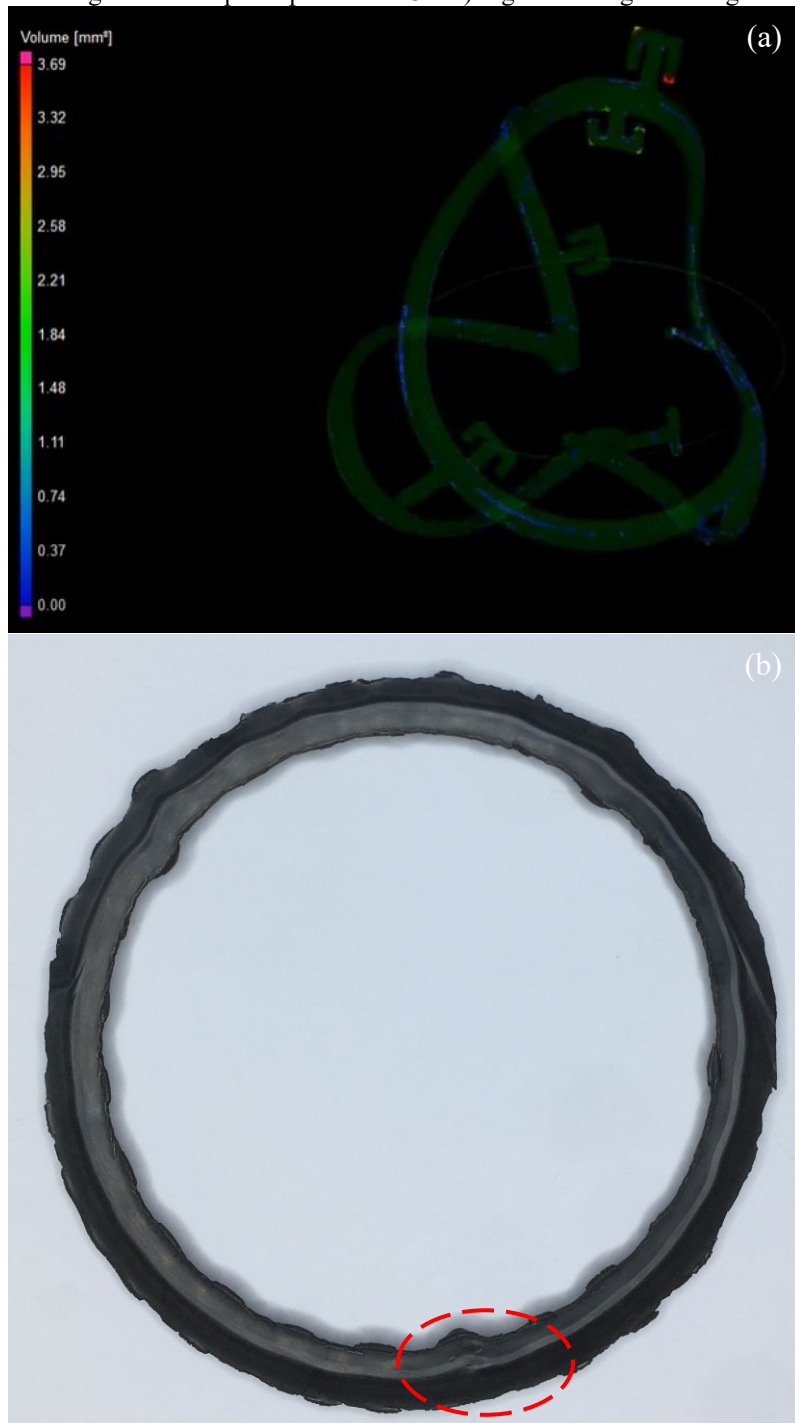
Fonte: Elaborado pelo autor.

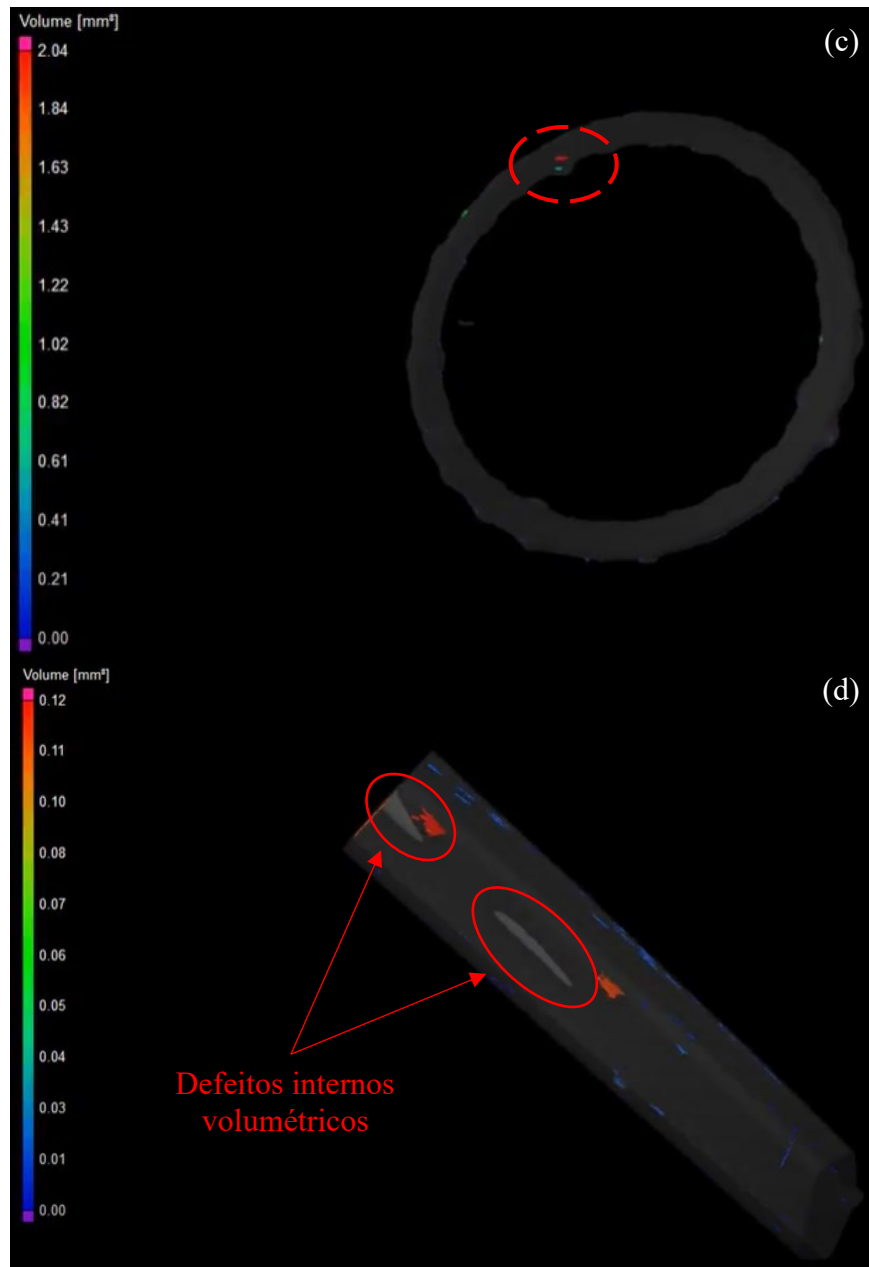
Considerando esses resultados e o limite de variação estipulado, é válido salientar que a variação apresentada nos demais corpos de prova são toleráveis, uma vez que o corpo de prova apresenta variação em altura inicialmente ao longo do seu comprimento, a qual está diretamente relacionada com o CS - Equação (3). No entanto, a respeito dessa variação inicial da altura, não se observou valores acima do limite estipulado.

Os valores de variação de CS grifados são aqueles que ultrapassaram o valor de 10% em termos de variação máxima em relação à média. Nos corpos de prova em que se encontraram variações pontuais superiores ao limite estabelecido, também se identificaram defeitos volumétricos, visíveis nas imagens apresentadas na Figura 35 nas proximidades das ramificações. Sendo assim, pela variação geométrica resultante do envelhecimento termo-oxidativo apresentada, bem como os defeitos volumétricos visuais, optou-se pelo descarte dos corpos de prova: NBR1, NBR2, NBR10 e NBR16, a fim de eliminar efeitos atípicos na previsão do tempo de vida das gaxetas.

Baseando-se na ocorrência de falhas em bocais de gaxetas em períodos de envelhecimento relativamente curtos, analisaram-se algumas amostras de mesmo modelo e material relatados nesse trabalho por meio de tomografia computadorizada a fim de identificar possíveis defeitos e poros no interior do material. As condições avaliadas são referentes a um bocal virgem, um bocal envelhecido por 60 dias (corpo de prova NBR3) e um segmento de gaxeta virgem com um pequeno defeito aparente, as quais são apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Identificação de poros nas amostras de tomografia para a) bocal virgem, b) corpo de prova NBR3, c) tomografia do corpo de prova NBR3 e d) segmento de gaxeta virgem.





Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido as dimensões do bocal e as limitações volumétricas do equipamento, o bocal virgem (Figura 37a) foi conformado por razões dimensionais do porta-amostra do equipamento. Os resultados consideram uma transparência de todo o material de 90% para que se identifiquem os poros por meio da escala de cores sem transparência. A Figura 37a representa a condição virgem do bocal destacada com a coloração verde uniforme com transparência. Com base nisso, é possível verificar que as amostras virgens têm tendência a apresentarem poros ao

longo do seu corpo principal e ramificações, onde os maiores são encontrados nas extremidades complexas (clips para fixação da gaxeta na placa) ou nas regiões de ramificações que as conectam ao corpo principal da gaxeta (Figura 37a).

Ao longo do corpo principal do bocal virgem, identificaram-se vários poros da ordem de até $1,40 \text{ mm}^3$ de volume. Os poros encontrados nos clips de fixação chegam a ter um volume de até $3,69 \text{ mm}^3$. Por outro lado, no corpo de prova NBR3 após o envelhecimento (Figura 37c), envelhecido sob as condições discorridas no capítulo anterior, a quantidade e volume dos poros identificados reduz consideravelmente. Em comparação com a Figura 37b, é possível identificar o maior poro detectado via análise, o qual está associado com um defeito visível a olho nu. Por meio da análise, identificaram-se apenas algumas unidades de poros, onde um deles apresentou volume de $2,04 \text{ mm}^3$ e os demais apresentaram volumes inferiores a $1,00 \text{ mm}^3$. Isso pode estar atrelado ao tipo de envelhecimento empregado nesse estudo e pelo fato de estar sob compressão, o que gera proximidade entre as cadeias e a formação excessiva de ligações cruzadas, o que preenche os vazios observados em maior quantidade na condição virgem do material, assim como aqueles oriundos da migração e volatilização dos aditivos (LIU *et al.*, 2016).

Em análise a um segmento de gaxeta (Figura 37d) com defeito superficial aparente na seção em que se realizou um corte, observam-se os poros também identificados no bocal virgem, porém, com volumes de até $0,12 \text{ mm}^3$. No entanto, as regiões indicadas por círculos nas imagens representam descontinuidades no material, as quais possuem volume muito maior que os poros identificados e, por esse motivo, não são consideradas pelo software de análise. Contudo, através dessa análise, é possível identificar esse tipo de defeito, o que pode ser motivo de falhas precoces como as observadas na Figura 35 para os corpos de prova NBR1, NBR2, NBR10 e NBR 16.

Da mesma forma que a análise anterior, utilizou-se a propriedade de CS para realizar a concretização da amostra. Logo, após a realização da pré-seleção amostral com o descarte dos corpos de prova NBR1, NBR2, NBR10 e NBR16, computaram-se os dados estatísticos inferenciais para a nova amostra baseados em CS e dureza, os quais são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Estatística inferencial das amostras dos bocais em conformidade com a variação pontual de CS.

Amostra	CS (%)	S (%)	Dureza (Shore A)	S (Shore A)
NBR3	81,31	2,43	93,05	1,18
NBR4	78,13	0,99	92,50	0,23
NBR5	78,85	3,78	90,63	1,36
NBR6	62,03	3,08	85,85	1,43
NBR7	69,16	2,74	90,18	1,01
NBR8	57,43	2,23	85,98	1,25
NBR9	50,38	2,69	84,45	0,97
NBR11	78,86	1,01	94,82	0,48
NBR12	81,64	2,66	93,48	0,53
NBR13	80,44	1,83	93,62	0,78
NBR14	79,11	1,21	94,85	0,49
NBR15	79,63	0,72	95,43	0,40
NBR17	77,47	0,36	92,95	1,29

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando os 13 corpos de prova avaliados, o resultado em média para a propriedade de CS observado foi de 73,30%, com um desvio padrão de 10,26%. Levando em conta o tamanho amostral, o desvio padrão observado foi consideravelmente elevado, uma vez que representa 10% do intervalo total de possíveis valores de CS, de acordo com a variação da propriedade com o nível de compressão imposto ao corpo de prova, de 0% a 100%. O resultado relativamente alto para essa métrica se deve inicialmente a variação da propriedade de CS de 50,38% a 81,64%, o que se observou nos corpos de prova NBR9 e NBR12, respectivamente.

Além do desvio padrão amostral, notou-se também variação no desvio padrão individual de cada corpo de prova que leva em consideração o desvio padrão entre as 12 observações de CS ao longo de cada bocal. Embasando-se nisso, optou-se por avaliar a possibilidade de ocorrência de valores anômalos, ou seja, que se diferenciam drasticamente dos demais como pontos fora da curva (*outliers*).

No que diz respeito a desconsideração de pontos ou corpos de prova que descaracterizam de forma representativa a amostra como um todo, o critério de Chauvenet

avalia, com base no desvio padrão, quantas vezes o valor do desvio simples, atrelado a média de cada corpo de prova, se distância do desvio padrão. Para fins de comparação, o critério carrega consigo valores padronizados admissíveis para esse valor, apresentado na Tabela AA2. A aplicação desse critério sob os dados de CS da amostra segue uma ordem de iteração, conforme se é representado na Tabela 7, a fim de obter uma amostra sem evidências de comportamentos anômalos.

Tabela 7 - Iterações para filtragem de dados anômalos via critério de Chauvenet.

Iteração	n	Rt	$\bar{\mu}$	σ	CP	Rc
1	13	2,07	73,42	10,34	NBR9	2,229
2	12	2,04	75,34	8,02	NBR8	2,234
3	11	2,00	76,97	5,98	NBR6	2,498
4	10	1,96	78,46	3,53	NBR7	2,638
5	9	1,91	79,49	1,40	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

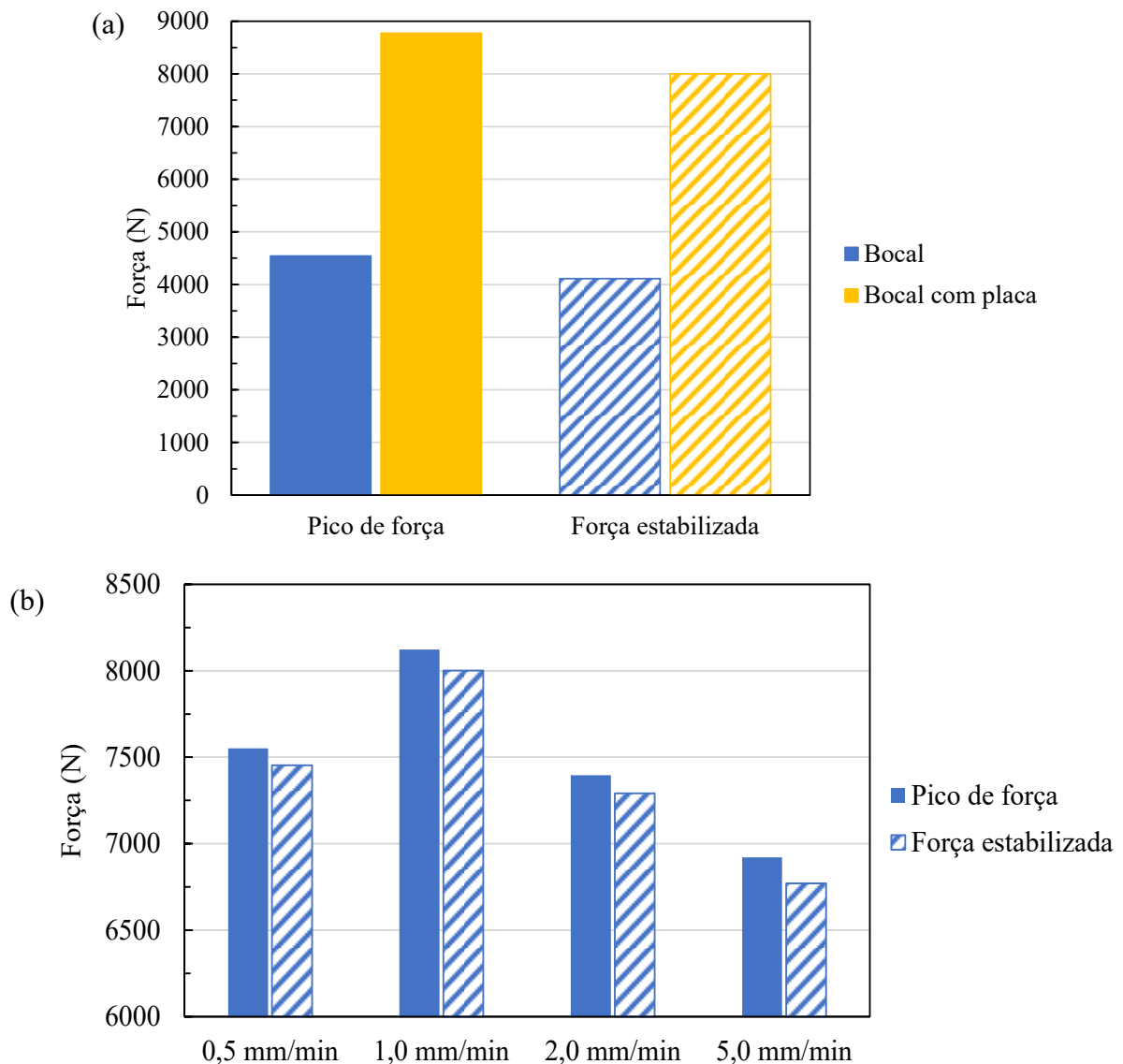
Os resultados obtidos através dos cálculos considerando a amostra com 13 corpos de prova apontaram que o corpo de prova NBR9 apresenta um valor de Rc equivalente a 2,229, sendo que o valor tabelado de Rt para $n = 13$ corresponde a 2,07, o que é passível de descarte para este corpo de prova. Ao atingir a 5ª iteração, não se observou extrapolação em relação do limite teórico de Chauvenet (Rt).

De acordo com a Equação (7) é possível verificar se o tamanho amostral definido é estatisticamente suficiente para caracterizar a propriedade para a amostra. Contudo, substituindo os dados inferenciais da amostra nessa equação, obteve-se um valor mínimo para o tamanho de amostra de 4 corpos de prova. Com base nisso, considerando um novo tamanho amostral com 9 corpos de prova, caracterizou-se como suficiente o tamanho amostral experimentado nesse estudo.

4.3.4 Relaxação de tensões sob compressão (*Compressive Stress Relaxation - CSR*)

A Figura 38 apresenta a comparação dos resultados para a análise da presença da placa e a influência de diferentes taxas na relaxação de tensões dos bocais no nível de aperto 1,00A.

Figura 38 - Análise das condições de contorno em termos de a) influência da placa e b) influência da taxa de deslocamento.



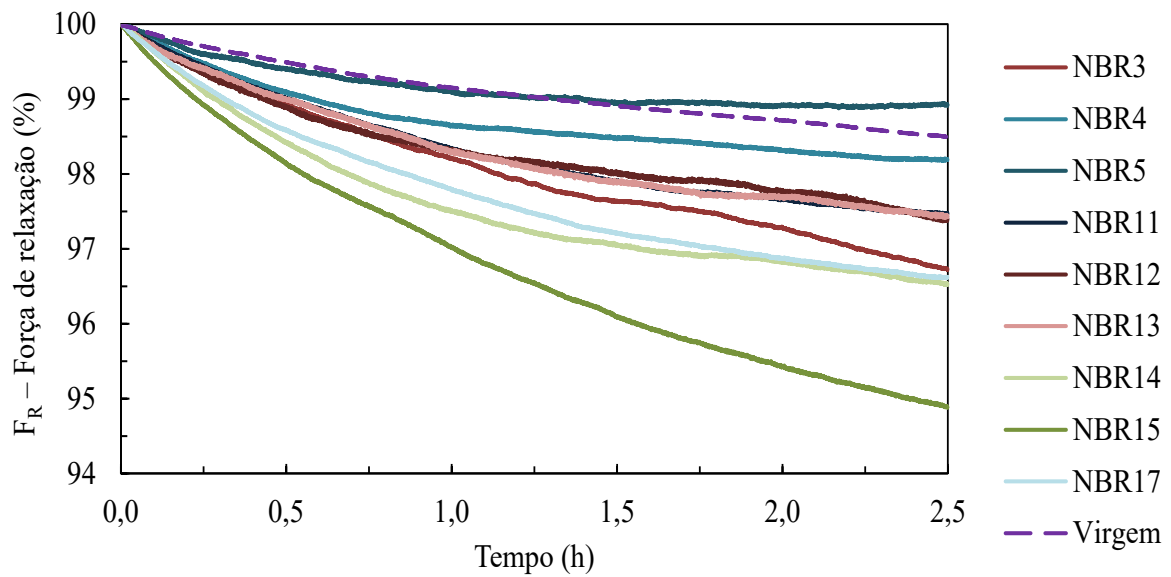
Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Figura 38a, observa-se grande influência da placa no nível de força solicitado para atingir o patamar de compressão. Isso está atrelado a maior restrição de deformação transversal do corpo de prova, ou seja, na direção radial. É válido salientar que pode haver uma parcela de absorção de energia por conta da placa. Porém, considerando a maior rigidez do inox em relação a borracha, a maior parte da diferença entre condições se deve a restrição da deformação transversal imposta pela placa. Além disso, pela diferença dos

patamares de força de pico e força estabilizada, percebe-se que a força estabilizada é aproximadamente proporcional ao pico de força para as duas condições, o que confirma a pouca influência da placa na queda da força ao longo do tempo.

Considerando quatro diferentes taxas de deslocamento durante o ensaio de relaxação, observa-se que em termos de força, a taxa de 1,0 mm/min apresentou maiores níveis para força de pico e estabilizada. Além disso, a queda de força, observada entre os valores de força de pico e força estabilizada após 2,5 h, foi intermediária entre as demais taxas ensaiadas. A maior e a menor queda da força se observaram nas taxas de 5,0 e 0,5 mm/min, respectivamente. Isso pode estar diretamente relacionado à movimentação das cadeias do elastômero, as quais podem exigir menor tempo de acomodação para taxas mais lentas e vice versa, dado o tempo de acomodação das cadeias durante a compressão do corpo de prova (QIU *et al.*, 2020).

Considerando a influência da placa e a avaliação de diferentes taxas, definiu-se como sendo condições de contorno para os ensaios de relaxação de tensões a taxa de deslocamento de 1 mm/min com a gaxeta acomodada na canaleta da placa respectiva ao modelo de trocador de calor. Com base nisso, os ensaios de relaxação foram realizados para a amostra selecionada, conforme se apresenta nos tópicos anteriores. A Figura 39 apresenta os principais resultados desses ensaios, referentes ao patamar de operação (1,00A). Esses resultados são apresentados na ordem crescente de CS, cuja propriedade foi adotada como critério de falha. A Tabela 8 apresenta os valores de força de pico ou de referência (F_0), a força estabilizada ($F_{2,5}$) e a relaxação da força (F_R) em relação a força de referência das amostras analisadas.

Figura 39 - Força relativa de relaxação (F_R) da amostra selecionada em função do tempo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 - Resultados complementares de relaxação de força sob compressão da amostra selecionada.

Amostra	CS (%)	Dureza (Shore A)	F_0 (N)	$F_{2,5}$ (N)	F_R (%)
NBR _{Virgem}	-	77,73	8771,22	8639,37	98,5
NBR17	77,47	92,95	1545,51	1325,43	96,6
NBR4	78,13	92,50	1387,65	1238,58	98,2
NBR5	78,85	90,63	1219,55	1105,40	98,9
NBR11	78,86	94,82	1389,95	1226,05	97,4
NBR14	79,11	94,85	1086,38	945,74	96,5
NBR15	79,63	95,43	1317,57	1100,88	94,8
NBR13	80,44	94,82	740,80	648,13	97,4
NBR3	81,31	93,05	1995,48	1777,01	96,7
NBR12	81,64	93,48	708,24	624,45	97,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em geral, de acordo com os resultados observa-se que na medida em que os valores de CS aumentam, menores são os níveis máximos de força observados. Uma vez que o *compression set* representa um nível de deformação permanente, quanto maior o valor dessa propriedade, menor será o nível de compressão no ensaio pós falha.

Assim como o nível de força observado está diretamente relacionado com CS, também se espera que o nível de dureza esteja atrelado ao nível da força de relaxação (F_R) em relação a força de referência (F_0). Este resultado também se observou em estudo recente discutido por SOUZA *et al.* (2021) em termos de envelhecimento com e sem a placa de acomodação da gaxeta, assim como gaxetas envelhecidas sem compressão. Neste estudo os autores concluíram que quanto maior o nível de oxidação do material, maior seria a queda e estabilização da queda da força observada, dada a restrição imposta pelas ligações cruzadas geradas durante o envelhecimento, as quais dificultam o equilíbrio dado um novo estado de tensão (sob determinado nível de compressão).

Em relação a resposta geral dos corpos de prova, observa-se que a gaxeta virgem apresenta um comportamento mais estabilizado em se tratando do desvio observado ao longo da sua tendência. Por outro lado, as gaxetas submetidas ao envelhecimento esboçam comportamento menos estável em torno da tendência. Isso pode estar atrelado aos parâmetros de densidade de ligações cruzadas e terminações livres de cadeias poliméricas, uma vez que esses fatores influenciam na mobilidade e escorregamento entre as cadeias poliméricas. A Tabela 9 apresenta a comparação entre valores de força observados, assim como a relação com a condição virgem.

Tabela 9 - Comparação dos extremos valores de força observados após o envelhecimento em relação a amostra de referência.

	$F_{2,5}$ (N)	Redução de força (%)
Virgem	8639,37	-
Máxima	1777,01	79
Mínima	624,45	93

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em consideração aos valores de força estabilizada ($F_{2,5}$), observados antes e após o envelhecimento para o material e geometria de gaxeta em questão, é possível dizer que a gaxeta apresentou redução de ao menos 79 a 93 pontos percentuais de sua resistência a compressão ao atingir a falha por falta de vedação. Nesse contexto, a tensão de contato gerada entre a gaxeta e a placa do trocador de calor passa a ser insuficiente para suportar as pressões máximas de teste, equivalente a 13 bar de acordo com o fabricante do trocador de calor.

4.3.5 Definição do critério de falha

Levando em consideração a amostra representativa para esse estudo, a Tabela 10 apresenta os dados estatísticos referentes às propriedades resultantes da amostra sem a presença de possíveis defeitos volumétricos e dados anômalos inconsistentes com comportamento esperado. Os resultados de cada corpo de prova apresentam-se em termos de média e desvio padrão. Com base nisso, calcularam-se as incertezas expandidas para ambas as propriedades, as quais se apresentam juntamente ao critério de falha resultante.

Tabela 10 - CS e dureza de falha para a amostra definitiva.

Amostra	Período de envelhecimento (dias)	CS (%)	Dureza (Shore A)
NBR4	30	78,13±0,99	92,50±0,23
NBR5	30	78,85±3,78	90,64±1,36
NBR12	45	81,64±2,66	93,48±0,53
NBR17	45	77,47±1,29	92,95±0,36
NBR3	60	81,31±2,43	93,05±1,18
NBR14	75	79,11±1,21	94,85±0,49
NBR15	105	79,62±0,72	95,44±0,40
NBR11	120	78,86±1,01	94,82±0,48
NBR13	120	80,43±1,82	93,62±0,78
Propriedade		CS (%)	Dureza (Shore A)
Critério de falha		78,6±1,6	92,7±1,3

Fonte: Elaborado pelo autor.

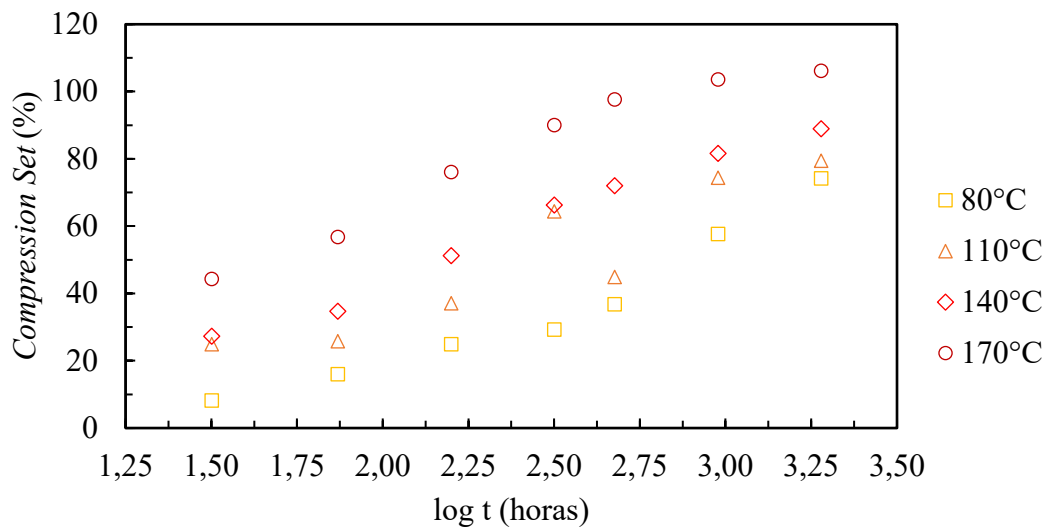
De acordo com a análise estatística da amostra resultante, definiram-se os níveis que representam valores característicos das propriedades para a falha do bocal após o envelhecimento termo-oxidativo. Contudo, os níveis de CS e Dureza que representam a falha do bocal são 78,6±1,6% e 92,7±1,3 Shore A, respectivamente, considerando um nível de significância de 5%. Com base nisso, é possível realizar uma estimativa da previsão do tempo de vida de gaxetas NBR com base no envelhecimento termo-oxidativo. Por ser uma das propriedades que melhor caracterizam o material sob vedação, definiu-se então o valor de

78,6±1,6% de CS como critério de falha considerando um tamanho amostral de 9 corpos de prova.

4.4 PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA

Considerando a propriedade representativa para a falha dos bocais, realizou-se a previsão do tempo de vida através da técnica de TTS e com o método de WLF. Por meio dessa técnica é possível realizar a previsão para todas as temperaturas ensaiadas com a sobreposição das curvas experimentais, enquanto para o método de Arrhenius considera apenas as temperaturas que atingirem o critério de falha estabelecido. Para isso, utilizou-se como base os dados de envelhecimento das amostras de corpos de prova com 70 mm de comprimento. Nesse contexto, a Figura 40 apresenta os dados de CS compilados em escala logarítmica para as temperaturas ensaiadas.

Figura 40 - Valores de CS em função do tempo para todas as temperaturas.



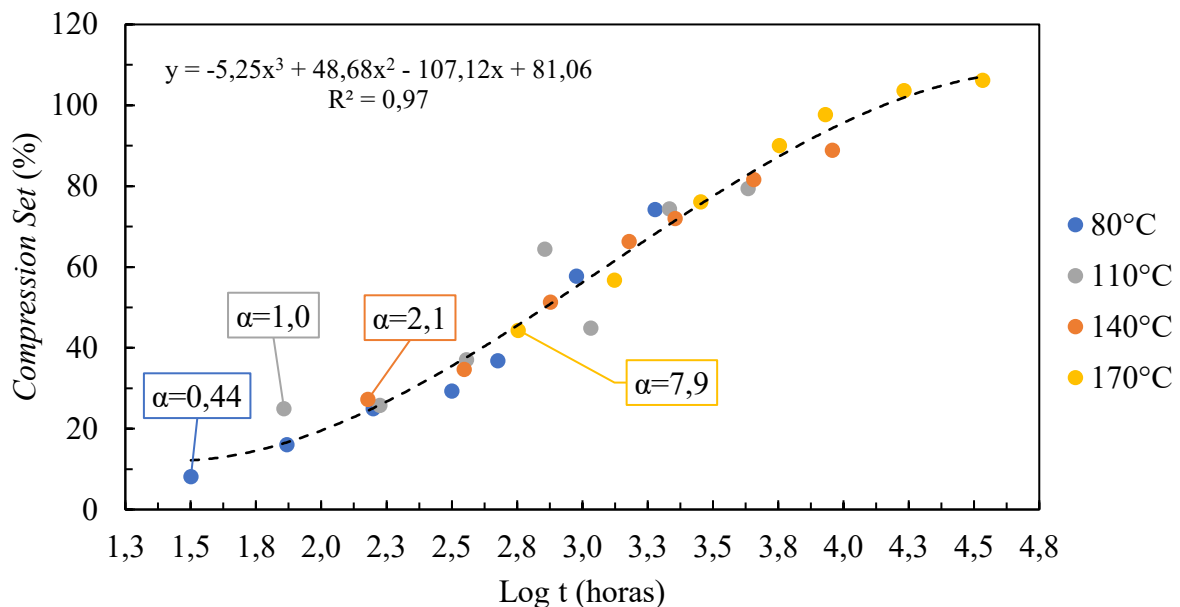
Fonte: Elaborado pelo autor.

Dados os valores expressos em função do tempo em escala logarítmica, é possível realizar a sobreposição das curvas através do deslocamento no eixo do tempo. O primeiro passo para a implementação desta técnica é selecionar uma temperatura de referência. Contudo, a temperatura selecionada deve atingir nível do critério de falha para que, desta forma, se obtenha

um período de tempo como referência para as demais temperaturas. Em análise aos dados de CS, a temperatura de 110 °C foi a menor temperatura a atingir o critério de falha de $78,6\% \pm 1,6\%$. Por esse motivo, adotou-se como temperatura de referência para aplicação da técnica.

Considerando a temperatura de referência, por meio de iterações com a variação os fatores de deslocamento com auxílio da ferramenta Microsoft Excel, definiu-se a melhor sobreposição para as quatro isotermas, considerando o coeficiente de determinação igual a 0,97. A melhor sobreposição entre as curvas gera uma curva mestre, que rege a evolução da propriedade em função do tempo para as temperaturas avaliadas, conforme se apresenta na Figura 41.

Figura 41 - Aplicação da técnica de TTS e fatores de deslocamento resultantes.

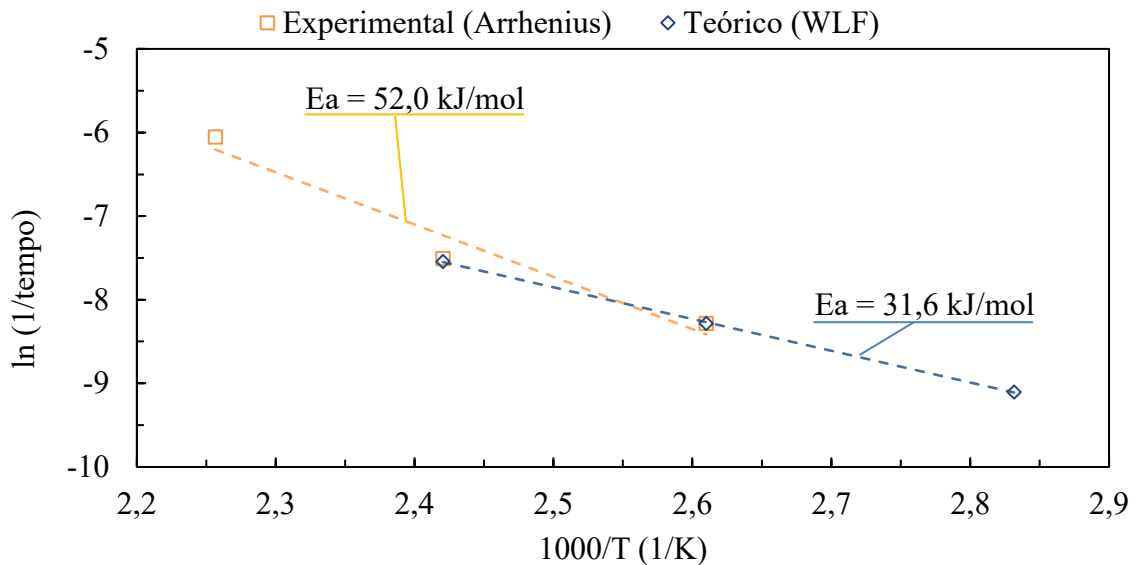


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o deslocamento das curvas, a melhor sobreposição entre elas gerou fatores de deslocamento (α) de 0,44, 2,1 e 7,9 para as isotermas referentes as temperaturas de 80 °C, 140 °C e 170 °C, respectivamente. Uma vez que se obtém os fatores de deslocamento para a melhor sobreposição das curvas e levando em consideração duas temperaturas auxiliares, é possível determinar os valores C_1 e C_2 da equação de WLF que se referem a propriedades do material na faixa de temperatura avaliada.

Ao se empregar 110 °C como temperatura de referência, e adotando as temperaturas adjacentes, 80 °C e 140 °C, como temperaturas auxiliares, obtiveram-se os valores de -6,693 e 593,2 para C_1 e C_2 , respectivamente. Com base na regressão gerada, é possível realizar uma comparação do comportamento obtido com dados experimentais. A Figura 42 apresenta essa comparação em um típico diagrama de Arrhenius, que relaciona o tempo ($\ln 1/t$) em função das temperaturas avaliadas.

Figura 42 - Comparação das extrapolações geradas pelos dados experimentais e pelo modelo teórico (WLF).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Levando em consideração os resultados teórico e experimental, observou-se dois comportamentos distintos, observados através das energias de ativação encontradas para a curva experimental e teórica, equivalentes a 52 e 31,6 kJ/mol respectivamente.

De acordo com o estudo de Qian *et al.* (2018), a energia de ativação encontrada para elastômeros NBR envelhecidos em ar foi igual a 74,8 kJ/mol para análise de deformação de ruptura e 63,7 kJ/mol considerando CS. No estudo de Gillen, Celina e Bernstein (2003), dois elastômeros butílicos foram avaliados, “Butyl A” e “Butyl B”, obtidos de diferentes fornecedores. O material A apresentou energia de ativação de 80 kJ/mol para toda a faixa de temperatura avaliada (110 °C a 23 °C). Já o material B apresentou energia de ativação igual a 105 kJ/mol entre 110 °C e 80 °C e 75 kJ/mol entre 80 °C e 23 °C, o que pode caracterizar uma cinética de reação para cada faixa de temperatura avaliada. No entanto,

segundo Kömmling *et al.* (2020), a energia de ativação apenas representa a propagação entre as temperaturas e, por esse motivo, não deve ser considerado como fator mais importante para a previsão do tempo de vida.

Conforme discutido, o critério de falha não é alcançado na temperatura de 80 °C. Portanto, não é possível obter a curva de Arrhenius até o ponto 2,83 para 1000/T, equivalente à 80 °C. Por esse motivo, a metodologia de Arrhenius se restringe em algumas aplicações, uma vez que os pontos que compõem o método são obtidos experimentalmente.

Em se tratando do modelo teórico apresentado, consideraram-se as temperaturas de 80 °C a 140 °C, as quais se enquadram em uma regressão aproximadamente linear. Comparando as duas regressões, percebe-se que o ponto experimental referente a temperatura de 170 °C não segue a tendência do modelo teórico. Além disso, em comparação com os pontos experimentais, é possível perceber uma mudança na inclinação da regressão por conta desse ponto. Logo, pode-se atribuir a soma desses dois fatores como sendo um comportamento não esperado, também conhecido por “*non-Arrhenius behavior*” (CELINA; GILLEN; ASSINK, 2005; GILLEN; CELINA; BERNSTEIN, 2003). Este comportamento pode ser identificado pela tendência inconsistente de um ponto em relação à extrapolação dos demais.

Conforme discutido nos resultados anteriores, desde o início do envelhecimento termo-oxidativo, a uma temperatura de 170 °C, observa-se um rápido aumento em termos de CS e dureza. No entanto, mesmo no início percebe-se o envelhecimento não uniforme ao longo da seção transversal pelos resultados de módulo de indentação. Além disso, a faixa de temperatura avaliada é relativamente ampla, o que pode envolver mais de uma taxa ou efeitos de oxidação em determinadas temperaturas, tais como movimentação e volatilização de aditivos e efeito DLO, por exemplo. Com base nisso, desconsiderou-se a temperatura de 170 °C na previsão do tempo de vida para esse modelo e material de gaxeta. Além disso, de acordo com a norma ISO 11346 (2014), a previsão do tempo de vida via extrapolação de temperatura não deve ultrapassar os limites de temperatura avaliados em 30-40 °C. Nesse contexto, a Tabela 11 apresenta a previsão dos tempos de vida para temperaturas entre 60 °C e 140 °C, obtidos por meio da conversão dos fatores de deslocamento, apresentada na Equação (15).

Tabela 11 - Previsão do tempo de vida para um range de temperaturas entre 60 °C e 140 °C.

Temperatura [°C]	Previsão do tempo de vida [dias]
60	720
70	517
80	378
90	281
100	212
110	163
120	126
130	100
140	79

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com o tempo de vida em serviço prevista para as gaxetas NBR, observa-se a grande influência da temperatura. Para temperatura de 60 °C obteve-se um tempo de vida de aproximadamente 720 dias de operação, enquanto para 140 °C a previsão reduziu drasticamente para 79 dias de operação. Em comparação aos dados experimentais, a previsão pelo método de WLF apresentou erro relativo absoluto para as temperaturas de 80 °C e 140 °C de 1,4% e 4,4%, respectivamente. Ademais, incerteza expandida atrelada ao critério de falha apresentou uma influência de $\pm 13,5\%$ no resultado da previsão do tempo de vida.

A partir do resultado da previsão do tempo de vida, se possibilita realizar uma melhor seleção de condições de operação do trocador de calor com base no envelhecimento da gaxeta, bem como um melhor planejamento de manutenções preditivas. Desta forma, evita-se danos ao sistema no qual o trocador de calor se engloba por falta de vedação, além de custos operacionais e manutenção corretiva em possíveis paradas abruptas da produção.

4.5 MATERIAIS E INFRAESTRUTURA

A Tabela 12 aponta a lista dos principais itens utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como os recursos provedores desses.

Tabela 12 - Equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Item	Finalidade	Fonte
Máquina universal de ensaios	Ensaio de Relaxação de tensões e módulo de indentação	Projeto Petrobrás (121/19)
Bancada de testes (Flutrol)	Ensaio de vedação	Projeto Petrobrás (121/19)
Transdutor de pressão	Ensaio de vedação	Projeto Petrobrás (121/19)
Dispositivos em inox	Ensaio de CS (x16) e Vedação (x5)	Projeto Petrobrás (121/19)
Aparato para deslocamento em x e y	Ensaio de módulo de indentação	Laboratório de Tecnologias da Soldagem
Paquímetro	Comprimento dos corpos de prova Nível de compressão dos dispositivos	Projeto Petrobrás (121/19)
Durômetro Shore + Torre para medição de dureza	Ensaio de dureza	Projeto Petrobrás (121/19)
Micrômetro	Altura dos corpos de prova	Projeto Petrobrás (121/19)
Estufas (x4)	Envelhecimento termo-oxidativo acelerado	Projeto Petrobrás (121/19)
Matéria prima (gaxetas)	Material para ensaios	Projeto Petrobrás (121/19)
Consumíveis e EPI's	Material para ensaios e proteção	Laboratório de Ensino de Materiais
Análises	Tomografia	Projeto Petrobrás (121/19)

5. CONCLUSÕES

Este estudo propõe uma metodologia para determinar o tempo de vida em serviço de gaxetas usadas em trocador de calor baseado em parâmetros de operação aplicados a envelhecimentos termo-oxidativos sob amostras com a geometria real da gaxeta.

As análises de CS, dureza e módulo de indentação foram realizadas para os corpos de prova de 70 mm de comprimento. Com base nisso, obtiveram-se as influências, independentes considerando a interação, dos fatores tempo e temperatura associados ao envelhecimento termo-oxidativo. Em análise ao fator F e considerando a CS e dureza, a temperatura apresentou maior influência, enquanto para o módulo de indentação, que representa a oxidação não uniforme ao longo da seção transversal do corpo de prova, a maior influência foi da interação entre ambos os fatores. Além disso, com as curvas de CS realizou-se a transposição de tempo e temperatura e obtiveram-se os fatores de deslocamento para geração da curva mestra.

Na seleção da amostra representativa identificaram-se defeitos nos corpos de prova em que ocorreu vazamento em períodos relativamente curtos de envelhecimento. Com base nisso realizaram-se análises por tomografia e identificaram-se defeitos de pequenos (poros) e grandes (descontinuidades) em amostras virgens. Dada a seleção amostral, os ensaios de envelhecimento-vedação para os bocais foram realizados e computados de análises estatísticas, os quais geraram um critério de falha de $78,6 \pm 1,6\%$ para CS, equivalente a $92,7 \pm 1,3$ Shore A para dureza. Nesse contexto, por meio de ensaios de relaxação de tensões, observou-se que os bocais apresentaram redução significativa de pelo menos 79% de resistência a compressão em relação a condição virgem do bocal.

Considerando o critério de falha determinado com base no CS, obteve-se a extrapolação dos tempos de vida considerando a temperatura de 110 °C como referência. Nesta etapa, ao compilar os resultados de tempo em um diagrama típico de Arrhenius, observou-se um comportamento divergente para a temperatura de 170 °C, em relação a tendência obtida entre as temperaturas de 80 °C e 140 °C. Logo, a previsão do tempo de vida foi obtida entre 60 °C e 140 °C, com base em recomendações normativas, uma vez que acima de 140 °C pode haver mais eventos não esperados, como o observado a 170 °C.

Na faixa de temperatura selecionada para a previsão do tempo de vida obteve-se uma energia de ativação relacionada a cinética da reação de 32,3 kJ/mol. Para a temperatura de 60 °C foram previstos 720 dias de operação até a falha da gaxeta, enquanto para a temperatura de

140 °C essa previsão reduz drasticamente para 79 dias, com um erro máximo absoluto em relação aos dados experimentais de 5%. Espera-se que a metodologia utilizada para a previsão do tempo de vida das gaxetas NBR contribuam para o controle de planejamento utilizado nas linhas de trocadores de calor gaxetados, possibilitando assim, a redução de custos e perdas em operação.

Essa dissertação foi publicada em forma de artigo na revista *Journal of Applied Polymer Science* (ZANZI *et al.*, 2022). Baseado nos estudos em desenvolvimento e como sugestões para trabalhos futuros, recomendam-se os seguintes tópicos:

- Verificar a influência de outros fluidos no envelhecimento e na previsão do tempo de vida do material;
- Avaliar diferentes quantidades de bocais nos ensaios de envelhecimento e vedação em relação a determinação do critério de falha e a previsão do tempo de vida;
- Determinar a interface entre o bocal utilizado no dispositivo de vedação e as gaxetas utilizadas no trocador de calor;
- Averiguar a influência da temperatura do fluido de vedação nos ensaios de vedação.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S. et al. Experimental investigation of elastomers in downhole seal elements: Implications for safety. **Polymer Testing**, v. 76, p. 350–364, jul. 2019.
- ALCOCK, B.; JØRGENSEN, J. K. The mechanical properties of a model hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) following simulated sweet oil exposure at elevated temperature and pressure. **Polymer Testing**, v. 46, p. 50–58, set. 2015.
- ANDREWS, R. D.; TOBOLSKY, A. V.; HANSON, E. E. The Theory of Permanent Set at Elevated Temperatures in Natural and Synthetic Rubber Vulcanizates. **Journal of Applied Physics**, v. 17, n. 5, p. 352–361, 1 maio 1946.
- BANIK, I. et al. Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber. **Polymer Degradation and Stability**, p. 9, 1999.
- BOUAZIZ, R. et al. Characterization and modeling of filled rubber submitted to thermal aging. **International Journal of Solids and Structures**, v. 169, p. 122–140, set. 2019.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros -Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CELINA, M. et al. Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, n. 2–3, p. 493–504, jan. 1998.
- CELINA, M. C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2419–2429, dez. 2013.
- CELINA, M.; GILLEN, K.; CLOUGH, R. Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of crosslinked polyolefins. 1998.
- CELINA, M.; GILLEN, K. T.; ASSINK, R. A. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 395–404, dez. 2005.
- CHAUDHRY, R. A. et al. Influence of molecular parameters and processing conditions on degradation of hydrogenated nitrile butadiene rubbers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 4, p. 1432–1441, 2005.
- CHOUDHURY, A. et al. Influence of molecular parameters on thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile rubber and its nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 50, n. 7, p. 1389–1399, 2010.
- CUI, T.; CHAO, Y. J.; VAN ZEE, J. W. Stress relaxation behavior of EPDM seals in polymer electrolyte membrane fuel cell environment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 18, p. 13478–13483, set. 2012.

DIANI, J.; FAYOLLE, B.; GILORMINI, P. A review on the Mullins effect. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 3, p. 601–612, mar. 2009.

DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. 2. ed. Rio de Janeiro (RJ): Guanabara dois, 1981.

DONG, L. et al. Study on high temperature sealing behavior of packer rubber tube based on thermal aging experiments. **Engineering Failure Analysis**, v. 108, p. 104321, jan. 2020.

ELHARD, J. D.; DUGUID, A.; HEINRICHS, M. Research on Safety Technology Verification for Materials and Corrosions in the US Outer Continental Shelf (OCS), High Pressure High Temperature (HPHT) Material Evaluation. p. 549, 2017.

ERMAN, B.; MARK, J. E.; ROLAND, C. M. (EDS.). **The science and technology of rubber**. Fourth edition ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier Academic Press, 2013.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2009.

GARBARCZYK, M. et al. Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging. **Polymer**, v. 43, n. 11, p. 3169–3172, maio 2002.

Gasketed plate-and-frame heat exchangers. Disponível em: <<https://www.alfalaval.com/products/heat-transfer/plate-heat-exchangers/gasketed-plate-and-frame-heat-exchangers/>>. Acesso em: 29 jul. 2021.

GILLEN, K. T.; BERNSTEIN, R.; WILSON, M. H. Predicting and confirming the lifetime of o-rings. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 2, p. 257–270, fev. 2005.

GILLEN, K. T.; CELINA, M.; BERNSTEIN, R. Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress–relaxation and oxygen consumption techniques. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 1, p. 25–35, jan. 2003.

GONÇALVES JUNIOR, A. A.; SOUSA, A. R. DE. **Fundamentos de metrologia científica e industrial**. Barueri (SP): Manole, 2008.

HAN, R. et al. Effects of crosslinking densities on mechanical properties of nitrile rubber composites in thermal oxidative aging environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 36, p. 49076, 20 set. 2020.

HERZIG, A. et al. A modelling approach for the heterogeneous oxidation of elastomers. 2017.

HERZIG, A. K. **Thermo-oxidative ageing of elastomers - A contribution to the experimental investigation and modelling**. Thesis—München: Universität der Bundeswehr München, 2020.

HOLMAN, J. P. **Experimental methods for engineers**. 8th ed ed. Boston: McGraw-Hill/Connect Learn Succeed, 2012.

How GPHEs work. Disponível em: <<https://www.alfalaval.com/microsites/gphe/tools/how-gphes-work/>>. Acesso em: 1 maio. 2022.

HPHTWELLS. **High Pressure High Temperature, High Costs, High Stakes?** Oil & Gas Journal, , 2015. Disponível em: <www.hphtwells.com>

ILSENG, A.; SKALLERUD, B. H.; CLAUSEN, A. H. Tension behaviour of HNBR and FKM elastomers for a wide range of temperatures. **Polymer Testing**, v. 49, p. 128–136, fev. 2016.

ISO 815-1 - Rubber, vulcanized or thermoplastic: Determination of compression set - Part 1: At ambient or elevated temperatures. . Switzerland: ISO - International Organization for Standardization, nov. 2019.

ISO 3384 - Rubber, vulcanized or thermoplastic: Determination of stress relaxation in compression at ambient and elevated temperatures. . Switzerland: ISO - International Organization for Standardization, 15 set. 2005.

ISO 7619-1 - Rubber, vulcanized or thermoplastic: Determination of indentation hardness — Part 1: Durometer method (Shore hardness). . Switzerland: ISO - International Organization for Standardization, 1 out. 2010.

ISO 11346 - Rubber, vulcanized or thermoplastic: Estimation of life-time and maximum temperature of use. . [s.l.] ISO - International Organization for Standardization, dez. 2014.

JAMIL, M. A. et al. Thermal-hydraulic characteristics of gasketed plate heat exchangers as a preheater for thermal desalination systems. **Energy Conversion and Management**, v. 205, p. 112425, fev. 2020.

JANKOVIĆ, B. et al. The comparative kinetic analysis of non-isothermal degradation process of acrylonitrile–butadiene/ethylene–propylene–diene rubber blends reinforced with carbon black/silica fillers. Part II. **Thermochimica Acta**, v. 543, p. 304–312, set. 2012.

KAKAÇ; LIU, H. **Heat Exchangers Selection, Rating, and Thermal Design.** 2. ed. Florida: CRC Press, 2002.

KÖMMLING, A. et al. Influence of Ageing on Sealability of Elastomeric O-Rings. **Macromolecular Symposia**, v. 373, n. 1, p. 1600157, jun. 2017.

KÖMMLING, A. et al. Analysis of O-Ring Seal Failure under Static Conditions and Determination of End-of-Lifetime Criterion. **Polymers**, v. 11, n. 8, p. 1251, 29 jul. 2019.

KÖMMLING, A. et al. Insights for lifetime predictions of O-ring seals from five-year long-term aging tests. **Polymer Degradation and Stability**, v. 179, p. 109278, set. 2020.

KÖMMLING, A.; JAUNICH, M.; WOLFF, D. Effects of heterogeneous aging in compressed HNBR and EPDM O-ring seals. **Polymer Degradation and Stability**, v. 126, p. 39–46, abr. 2016a.

KÖMMLING, A.; JAUNICH, M.; WOLFF, D. Revealing effects of chain scission during ageing of EPDM rubber using relaxation and recovery experiment. **Polymer Testing**, v. 56, p. 261–268, dez. 2016b.

KUNZ, G. **Técnica de Descarte (Critério Chauvenet)**. Disponível em: <<https://guiok.github.io/chauvenet.html>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

LAINÉ, E. et al. Effects of sorption and desorption of CO₂ on the thermomechanical experimental behavior of HNBR and FKM O-rings - Influence of nanofiller-reinforced rubber. **Polymer Testing**, v. 75, p. 298–311, maio 2019.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2007. v. 1

LI, C. et al. Construction of sacrificial bonds and hybrid networks in EPDM rubber towards mechanical performance enhancement. **Applied Surface Science**, v. 484, p. 616–627, ago. 2019.

LI, C. et al. Compressive stress-thermo oxidative ageing behaviour and mechanism of EPDM rubber gaskets for sealing resilience assessment. **Polymer Testing**, v. 84, p. 106366, abr. 2020.

LIU, J. et al. Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment. **Polymer Testing**, v. 54, p. 59–66, set. 2016.

LIU, X. et al. Thermal aging of hydrogenated nitrile rubber – loss of additives and its influence on elasticity maintenance. **Polimery**, v. 62, n. 7/8, p. 588–598, jul. 2017.

LOU, W. et al. Degradation of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) O-rings exposed to simulated servo system conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 144, p. 464–472, out. 2017.

LOU, W. et al. Effects of medium phases on the thermal degradation of hydrogenated nitrile rubber O-rings under compression: Research Article. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 7, p. 45864, 15 fev. 2018a.

LOU, W. et al. Influence of hydraulic oil on degradation behavior of nitrile rubber O-rings at elevated temperature. **Engineering Failure Analysis**, v. 92, p. 1–11, out. 2018b.

LOU, W. et al. Stress–thermal oxidative aging behavior of hydrogenated nitrile rubber seals. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 7, p. 47014, 15 fev. 2019.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 2000.

MOHAMMADI, H. et al. Understanding decay functions and their contribution in modeling of thermal-induced aging of cross-linked polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 175, p. 109108, maio 2020.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. Eighth edition ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2013.

MORRELL, P. R.; PATEL, M.; SKINNER, A. R. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 651–656, set. 2003.

PATEL, H. et al. Performance evaluation and parametric study of elastomer seal in conventional hanger assembly. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 175, p. 246–254, abr. 2019a.

PATEL, H. et al. Review of elastomer seal assemblies in oil & gas wells: Performance evaluation, failure mechanisms, and gaps in industry standards. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 179, p. 1046–1062, ago. 2019b.

PENG, Q. et al. Effect of stress relaxation on accelerated physical aging of hydrogenated nitrile butadiene rubber using time-temperature-strain superposition principle. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 2, n. 2, p. 61–68, abr. 2019.

PLAGGE, J.; KLÜPPEL, M. Mullins effect revisited: Relaxation, recovery and high-strain damage. **Materials Today Communications**, v. 20, p. 100588, set. 2019.

QIAN, Y. et al. Lifetime Prediction and Aging Behaviors of Nitrile Butadiene Rubber under Operating Environment of Transformer. v. 13, n. 2, p. 918–927, 2018.

QIAN, Y.-H. et al. **Lifetime prediction of nitrile rubber under compression stress in transformer oil**. Proceedings of the 2016 5th International Conference on Measurement, Instrumentation and Automation (ICMIA 2016). **Anais...** Em: 2016 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MEASUREMENT, INSTRUMENTATION AND AUTOMATION (ICMIA 2016). Shenzhen, China: Atlantis Press, 2016. Disponível em: <<http://www.atlantispress.com/php/paper-details.php?id=25864281>>. Acesso em: 20 out. 2021

QIU, D. et al. Material behavior of rubber sealing for proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 8, p. 5465–5473, fev. 2020.

RANIERI, N. Elastomers in extreme environments applications. Em: **High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 15–41.

RICHTER, B.; BLOBNER, U.; RICHTER, T. **Risse durch Herstellungsprobleme: Ein gravierender Fehler, der oft zum Dichtungsausfall führt**. Großbottwar: O-ring Prüflabor Richter, out. 2017. Disponível em: <www.o-ring-prueflabor.de>. Acesso em: 3 set. 2020.

SALEHI, S. et al. Performance verification of elastomer materials in corrosive gas and liquid conditions. **Performance verification of elastomer materials in corrosive gas and liquid conditions**, n. 75, p. 48–63, 29 jan. 2019.

SHAH, R. K.; SEKULIĆ, D. P. **Fundamentals of heat exchanger design**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2003.

SOUZA, E. L. et al. Evaluation of the aging of elastomeric acrylonitrile-butadiene rubber and ethylene-propylene-diene monomer gaskets used to seal plates heat exchanger. **Polymer Engineering & Science**, p. pen.25813, 25 set. 2021.

SRINIVAS, K. SERVICE LIFE PREDICTION OF POLYMER RUBBER COMPONENTS USING ACCELERATED AGING AND ARRHENIUS EQUATION. 27 nov. 2017.

TABARES, J.; PERDOMO-HURTADO, L.; ARAGÓN, J. L. Study of Gasketed-Plate Heat Exchanger performance based on energy efficiency indexes. **Applied Thermal Engineering**, v. 159, p. 113902, ago. 2019.

TAYLOR, J. R. **An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements**. 2nd ed ed. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.

TU, B.; CHENG, H. L. **Alternative Methodology for Elastomeric Seal RGD and Aging Testing Validates Long-Term Subsea Seal Performance and Integrity**. . Em: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE. OnePetro, 2 maio 2016. Disponível em: <<https://onepetro.org/OTCONF/proceedings/16OTC/2-16OTC/D021S023R007/84596>>. Acesso em: 17 set. 2021

ULRICH BLOBNER; BERNHARD RICHTER. **Testing of Compression Set (CS-Test): Basics of Testing Techniques and recommendations for Practical Application**. Großbottwar: O-ring Prüflabor Richter, 2015. Disponível em: <www.o-ring-prueflabor.de>. Acesso em: 3 set. 2020.

WALKER, J. **Elastomer Engineering Guide**. James Walker Sealing Products and Services Ltd, , 2017. Disponível em: <www.jameswalker.biz>

WANG, X. et al. Prediction of the stress relaxation property of diene rubber composites by artificial neural network approaches. **RSC Advances**, v. 5, n. 81, p. 66168–66177, 2015.

WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 14, p. 3701–3707, jul. 1955.

WOO, C. S.; PARK, H. S. Useful lifetime prediction of rubber component. **Engineering Failure Analysis**, v. 18, n. 7, p. 1645–1651, out. 2011.

WYPYCH, G. **Handbook of polymers**. Toronto: ChemTec Pub, 2012.

ZAGHDOUDI et al. Scission, Cross-Linking, and Physical Relaxation during Thermal Degradation of Elastomers. **Polymers**, v. 11, n. 8, p. 1280, 31 jul. 2019.

ZANZI, M. S. et al. Service lifetime prediction of nitrile butadiene rubber gaskets used in plate heat exchangers. p. 10, 2022.

ZHANG, W. et al. The Effect of Accelerated Aging on the Properties of Nitrile Butadiene Rubber (NBR) O-Rings. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 47, n. 2, p. 20170265, 1 mar. 2019.

ZHAO, Q.; LI, X.; GAO, J. Aging of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 10, p. 1841–1846, out. 2007.

APÊNDICE A - Análise de incertezas

Medidas experimentais estão sujeitas a alguns tipos de erros que podem ser classificados em erros grosseiros, sistemáticos e aleatórios. Sendo desconsiderada a hipótese de erros grosseiros nas aferições realizadas neste trabalho, os quais representam erros atrelados a falta de habilidade ou cuidado com o equipamento de medição, pode-se estimar os demais erros (HOLMAN, 2012).

O erro sistemático (U_b) representa o erro atrelado ao sistema de medição e, geralmente, é informado pelo fornecedor ou fabricante do produto. Nesse contexto, a Tabela A1 apresenta os erros sistemáticos dos equipamentos utilizados nesse trabalho.

Tabela A1 - Erros de medição dos equipamentos utilizados.

Instrumento de medição	Erro
Paquímetro	0,02 mm
Micrômetro	0,002 mm
Durômetro	0,5 Shore A

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir disso, pode-se combinar o erro sistemático com o erro aleatório, cujo erro está atrelado a repetibilidade das medições, de acordo com o que se apresenta na seção 3.4.4. Em relação a propriedade CS dos bocais, da qual se derivou o nível representativo para o critério de falha, obtiveram-se as incertezas combinadas para os termos envolvidos na Equação, cujos resultados são apresentados na Tabela A2.

Tabela A2 - Combinação de incertezas dos termos de altura para o CS dos bocais.

Termos (x_i)	Incerteza aleatória (U_{p_i})	Incerteza combinada (U_{g_i})
h_0	0,01	0,011
h_1	0,007	0,021
h_2	0,007	0,008

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nisso, propaga-se a incerteza considerando a fim de obter a incerteza equivalente (U_{eq}). Para isso, determinou-se a expansão para cada termo da Equação, h_0 , h_1 e h_2 , os quais se apresentam nas equações I, II e III para h_0 , h_1 e h_2 , respectivamente.

$$\left(\frac{\partial(CS)}{\partial h_0} * U_g(h_0)\right)^2 = \left(\frac{h_2 - h_1}{(h_1 - h_0)^2} * 0,011\right)^2 = 1,90 * 10^{-6} \quad (I)$$

$$\left(\frac{\partial(CS)}{\partial h_1} * U_g(h_1)\right)^2 = \left(\frac{h_0 - h_2}{(h_0 - h_1)^2} * 0,008\right)^2 = 1,11 * 10^{-4} \quad (II)$$

$$\left(\frac{\partial(CS)}{\partial h_2} * U_g(h_2)\right)^2 = \left(\frac{1}{(h_1 - h_0)} * 0,021\right)^2 = 2,38 * 10^{-5} \quad (III)$$

onde h_0 , h_1 e h_2 representam as médias das observações referentes aos respectivos termos. A partir dessa expansão, obteve-se a incerteza equivalente (U_{eq}) equivalente a 0,0117. Ainda, pode-se definir as incertezas padrão de cada termo da Equação e equivalente por meio da Equação (11) e Equação (12), respectivamente. Com base nisso, considerando a Equação (13), definiu-se o número de graus de liberdade para o cálculo de CS referente aos bocais, conforme se apresenta na Tabela A3.

Tabela A3 - Combinação de incertezas dos termos de altura para o CS dos bocais.

Termos	U_{Ri}	v_i	U_{Req}	V_{eq}
h_0	$2,55 * 10^{-3}$	8		
h_1	$8,11 * 10^{-3}$	8	$8,90 * 10^{-3}$	11,4
h_2	$2,65 * 10^{-3}$	8		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no número de graus de liberdade equivalente é possível estimar a incerteza padrão expandida por meio da (14). Assumindo uma condição conservadora, onde o número de graus de liberdade considerado é igual a 11 (assumindo uma condição conservadora), a incerteza expandida (U_{exp}) calculada é equivalente a 1,6%.

APÊNDICE B - Análise de variância (ANOVA)

Neste tópico encontram-se os resultados para análise de variância para as propriedades de CS (Tabela B1), dureza (Tabela B2) e módulo de indentação (Tabela B3) das amostras de 70 mm.

Tabela B1 - Análise de variância para os resultados de CS das amostras de 70 mm.

Fonte	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-P
T	3	24347,7	8115,91	62,87	9,8E-10
t	6	36792,9	6132,14	47,50	4,5E-10
T*t	18	2323,6	129,09	43,71	2,8E-16
Erro	56	165,4	2,95		
Total	83	63629,5			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B2 - Análise de variância para os resultados de dureza das amostras de 70 mm

Fonte	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-P
T	3	942,42	314,141	28,07	5,3E-07
t	6	1322,83	220,472	19,70	5,2E-07
T*t	18	201,42	11,190	13,45	2,8E-14
Erro	56	46,58	0,832		
Total	83	2513,26			

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B3 - Análise de variância para os resultados de módulo de indentação das amostras de 70 mm.

Fonte	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-P
T	3	12015,9	4005,31	6,1	6,36E-03
t	5	10147,2	2029,43	3,09	4,10E-02
T*t	15	9853,7	656,92	259,7	2,10E-13
Erro	24	60,7	2,53		
Total	47	32077,5			

Fonte: Elaborado pelo autor.

ANEXO A - Tabelas estatísticas

A Tabela AA1 apresenta os coeficientes t-Student, os quais relacionam o número de graus de liberdade com a função de probabilidade P para $t \geq T$.

Tabela AA1 - Coeficientes de Student para n-1 graus de liberdade e o valor F de probabilidade.

v=n-1	F = P(t≥T)							
	0,6	0,7	0,8	0,9	0,925	0,95	0,975	0,99
1	0,325	0,727	1,376	3,078	4,165	6,314	12,71	31,82
2	0,289	0,617	1,061	1,886	2,282	2,92	4,303	6,965
3	0,277	0,584	0,978	1,638	1,924	2,353	3,182	4,541
4	0,271	0,569	0,941	1,533	1,778	2,132	2,776	3,747
5	0,267	0,559	0,92	1,476	1,699	2,015	2,571	3,365
6	0,265	0,553	0,906	1,44	1,65	1,943	2,447	3,143
7	0,263	0,549	0,896	1,415	1,617	1,895	2,365	2,998
8	0,262	0,546	0,889	1,397	1,592	1,86	2,306	2,896
9	0,261	0,543	0,883	1,383	1,574	1,833	2,262	2,821
10	0,26	0,542	0,879	1,372	1,559	1,812	2,228	2,764
11	0,26	0,54	0,876	1,363	1,548	1,796	2,201	2,718
12	0,259	0,539	0,873	1,356	1,538	1,782	2,179	2,681
13	0,259	0,538	0,87	1,35	1,53	1,771	2,16	2,65
14	0,258	0,537	0,868	1,345	1,523	1,761	2,145	2,624
15	0,258	0,536	0,866	1,341	1,517	1,753	2,131	2,602
16	0,258	0,535	0,865	1,337	1,512	1,746	2,12	2,583
17	0,257	0,534	0,863	1,333	1,508	1,74	2,11	2,567
18	0,257	0,534	0,862	1,33	1,504	1,734	2,101	2,552
19	0,257	0,533	0,861	1,328	1,5	1,729	2,093	2,539
20	0,257	0,533	0,86	1,325	1,497	1,725	2,086	2,528

Fonte: MONTGOMERY (2013).

Os fatores de Chauvenet são apresentados na Tabela AA2 e mensuram o quão distante a observação está da média em relação ao desvio padrão da amostra, onde para um tamanho amostral (n) existe um fator teórico de Chauvenet (R_t).

Tabela AA2 - Tabela de fatores teóricos de Chauvenet.

n	R_t	n	R_t	n	R_t
2	1,15	10	1,96	18	2,20
3	1,38	11	2,00	19	2,22
4	1,53	12	2,04	20	2,24
5	1,64	13	2,07	21	2,26
6	1,73	14	2,10	22	2,28
7	1,80	15	2,13	23	2,30
8	1,86	16	2,15	24	2,31
9	1,91	17	2,18	25	2,33

Fonte: Adaptado de KUNZ (2020).

Uma vez que o valor de R_c ultrapassa o valor tabelado (R_t), a observação pode ser considerada como uma observação anômala. Portanto, quando $R_t > R_c$, os dados são considerados válidos.