

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE  
CURSO DE ENGENHARIA NAVAL

PEDRO QUIRINUS DE RUIJTER

ESTUDO DE ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO DE GAXETAS DE  
PERMUTADORES DE CALOR PROVENIENTES DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Joinville

2022

PEDRO QUIRINUS DE RUIJTER

ESTUDO DE ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO DE GAXETAS DE  
PERMUTADORES DE CALOR PROVENIENTES DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso  
submetido ao curso de Engenharia Naval  
do Centro Tecnológico de Joinville da  
Universidade Federal de Santa Catarina  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia Naval.

Orientador: Dr. Gabriel Benedet Dutra

Joinville

2022

PEDRO QUIRINUS DE RUIJTER

ESTUDO DE ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO DE GAXETAS DE  
PERMUTADORES DE CALOR PROVENIENTES DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em Engenharia Naval, na Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville.

Joinville (SC), 13 de dezembro de 2022.

**Banca Examinadora:**

---

Dr. Gabriel Benedet Dutra  
Orientador/Presidente

---

Dr. Kleber Vieira Paiva  
Membro  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Me. Elias Luiz de Souza  
Membro  
Universidade da Federal de Santa Catarina

---

Me. Mateus Sousa Zanzi  
Membro  
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a toda minha família, principalmente aos meus pais, Milena e Wilhelmus, pois tudo o que realizei e sou é fruto do amor e do conhecimento que me foram passados ao longo de minha vida. Agradeço às minhas irmãs, Anna, Caroll e Laura, por todo apoio, amizade e união cultivados independente da situação. Agradeço também à minha namorada, Samra, pela motivação e carinho durante todo nosso tempo juntos. E a todos meus amigos que participaram de minha trajetória.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Gabriel Benedet Dutra, por ter me guiado, não apenas na execução deste trabalho, mas em tantas outras atividades realizadas sob sua orientação durante o período em que trabalhamos juntos. Agradeço também a todos os colegas de pesquisa que me ajudaram ao longo deste processo, principalmente, Eduardo, Elias e Mateus.

Por fim, gostaria de agradecer a Petrobras S.A., que através do financiamento possibilitou a execução da pesquisa, e aos laboratórios Thermal Fluid Flow Group e de Ensino de Materiais por disponibilizarem suas instalações para execução dos ensaios apresentados neste trabalho.

## RESUMO

Gaxetas elastoméricas são amplamente utilizadas na indústria petroquímica como elementos de vedação. Estes materiais são expostos em diferentes condições de temperatura e meio. Devido a essa variabilidade de operação, há uma imprevisibilidade do tempo de vida útil de gaxetas e da evolução de suas propriedades. Com isso, realizou-se o envelhecimento termo-oxidativo de gaxetas de HNBR e NBR em períodos de até 60 dias a 80, 95, 110, 140 e 170 °C. As propriedades avaliadas de Compression Set (CS), dureza e densidade de ligações cruzadas demonstraram taxas de degradação superiores para os corpos de prova de NBR. Com a análise de perfil de módulo de indentação, evidenciou-se a degradação heterogênea para HNBR (a 170 °C) e para NBR (a 140 e 170 °C), constatando o efeito DLO responsável por alterar a taxa de degradação das propriedades. Por último, a previsão de vida útil para o intervalo de temperaturas analisado, com a utilização dos métodos de TTS e Arrhenius por meio das curvas de evolução de CS sem o efeito DLO, demonstrou que as gaxetas de HNBR apresentam tempo de vida útil superior em relação às de NBR, comprovando maior resistência ao envelhecimento termo-oxidativo para o elastômero hidrogenado.

**Palavras-chave:** NBR. HNBR. Envelhecimento termo-oxidativo. Previsão de tempo de vida. DLO.

## ABSTRACT

Elastomeric gaskets are widely used in the petrochemical industry as sealing elements. Those materials are exposed to different conditions of temperature and environment. Due to this variability of operation, there is an unpredictability of the useful lifetime of gaskets and the evolution of their properties. With this, the thermo-oxidative aging of gaskets of HNBR and NBR was conducted in periods up to 60 days at 80, 95, 110, 140 and 170 °C. The evaluated properties of Compression Set (CS), hardness and cross-link density demonstrated superior degradation rates for the NBR specimens. With the analysis of the indentation modulus profile, heterogeneous degradation was evidenced for HNBR (at 170 °C) and for NBR (at 140 and 170 °C), verifying the DLO effect responsible for changing the degradation rate of the properties. Finally, the service lifetime prediction for the analyzed temperature range, using the TTS and Arrhenius methods through the CS evolution curves without the DLO effect, demonstrated that the HNBR gaskets have superior service lifetime to those of NBR, proving the superior resistance to thermos-oxidative ageing for the hydrogenated elastomer.

**Keywords:** NBR. HNBR. Thermo-oxidative ageing. Lifetime prediction. DLO.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos de trocadores de calor a placas gaxetadas. ....	16
Figura 2 - Estrutura típica de um GPHE. ....	16
Figura 3 – Diferentes estruturas moleculares presente em polímeros. ....	17
Figura 4 - Estrutura polimérica de NBR. ....	18
Figura 5– Gaxeta comercial fabricada em NBR. ....	21
Figura 6– Descrição da geometria das amostras de HNBR e NBR em milímetros. ...	22
Figura 7 – Esquematisação do dispositivo de Compression Set: a) antes e b) depois do posicionamento da placa superior. ....	23
Figura 8 – Durômetro e haste de calibração. ....	24
Figura 9 – Componentes para o ensaio de perfil de módulo de indentação. ....	26
Figura 10 – Gráficos de CS para a) HNBR e b) NBR. ....	29
Figura 11 – Gráficos de CS para a) 80 °C, 95 °C, b) 110 °C e 140 °C. ....	29
Figura 12 – Gráficos de dureza para a) HNBR e b) NBR. ....	31
Figura 13 – Gráficos de dureza para a) 80 °C, 95 °C, b) 110 °C e 140 °C. ....	31
Figura 14 – Gráficos de densidade de ligações cruzadas para a) HNBR e b) NBR. ...	33
Figura 15 - Gráficos de comparação entre densidade de ligações cruzadas (DLC) e de dureza para a) HNBR e b) NBR. ....	34
Figura 16 – Perfis de módulo de indentação de a) HNBR e b) NBR. ....	36
Figura 17 – Curvas mestres do método TTS para a) HNBR e b) NBR. ....	37
Figura 18 – Curvas de Arrhenius com base no fator de deslocamento para a) HNBR e b) NBR. ....	38
Figura 19 – Curvas de Arrhenius com base no tempo de vida para a) HNBR e b) NBR. ....	38



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros do envelhecimento termo-oxidativo. ....	22
Tabela 2 – Fator de deslocamento $\alpha$ para as condições analisadas. ....	38
Tabela 3 – Tempo de vida útil previsto para HNBR e NBR. ....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EPDM – Etileno-propileno-dieno  
NBR – Acrilonitrila-butadieno  
DLO – Oxidação por difusão limitada  
CS – Compression Set  
HNBR - Acrilonitrila-butadieno hidrogenado  
LEMat – Laboratório de Ensino de Materiais  
T2F – Thermal Fluid Flow Group  
CTJ – Centro Tecnológico de Joinville  
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina  
GPHE – Permutador de calor a placas gaxetadas  
TTS - Time-Temperature-Shift  
 $h_0$  – Altura inicial  
 $h_1$  – Altura comprimida  
 $h_2$  - Altura recuperada após envelhecimento  
 $v_e$  - Densidade de ligações cruzadas  
 $V_1$  - Volume molecular do solvente  
 $V_r$  - Fração volumétrica de elastômero após imersão  
 $\mu$  - Parâmetro de interação polímero-solvente  
 $m_1$  - Massa seca da amostra  
 $m_2$  - Massa de solvente absorvida após imersão  
 $\rho$  - Densidade seca da amostra  
 $\rho_1$  - Densidade do solvente  
 $\alpha$  - Fator de deslocamento  
 $t$  – Tempo de referência  
 $E_a$  - Energia de ativação  
 $k$  - Constante da equação de Arrhenius  
 $A$  - Fator pré-exponencial  
 $R$  - Constante universal dos gases  
 $\ln$  – Logarítmico natural  
DLC – Densidade de Ligações Cruzadas

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1. OBJETIVOS .....	13
1.1.1. <b>Objetivo Geral</b> .....	<b>14</b>
1.1.2. <b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>14</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>15</b>
2.1. PERMUTADORES DE CALOR A PLACAS GAXETADAS .....	15
2.2. ELASTÔMEROS .....	17
2.3. ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO DE ELASTÔMEROS .....	18
2.4. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL .....	19
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>21</b>
3.1. MATERIAIS .....	21
3.2. ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO .....	22
3.3. COMPRESSION SET (CS) .....	23
3.4. DUREZA SHORE A .....	24
3.5. DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS .....	25
3.6. PERFIL DE MÓDULO DE INDENTAÇÃO .....	26
3.7. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL .....	27
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>29</b>
4.1. COMPRESSION SET (CS) .....	29
4.2. DUREZA SHORE A .....	31
4.3. DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS .....	33
4.4. PERFIL DE MÓDULO DE INDENTAÇÃO .....	35
4.5. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL .....	37
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	<b>41</b>
5.1. TRABALHOS FUTUROS .....	42
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>43</b>
<b>APÊNDICE A – TEMPO DE EXTRAÇÃO EM ACETONA</b> .....	<b>46</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os sistemas termo-hidráulicos da indústria petroquímica são amplamente utilizados e, com isso, justificam-se pesquisas e trabalhos sistemáticos para prevenção e predição do tempo de vida útil. Logo, a busca por redução de custos de operação, de forma a evitar falhas relacionadas à imprevisibilidade do funcionamento, são essenciais.

Permutadores de calor a placas gaxetadas representam a configuração mais utilizada, atualmente, em sistemas termo-hidráulicos da indústria petroquímica. São constituídos por diversas placas de pouca espessura, normalmente aços de alta liga ou ligas especiais, responsáveis pela troca de calor e também de gaxetas elastoméricas, as quais atuam diretamente na estanqueidade do sistema (RAFFERTY et. al., 1998).

Esses sistemas apresentam diversas condições de serviço, variando entre temperaturas de 20 °C a 140 °C, tipos de meio (ar, soluções aquosas ou óleo) e pressões de operação que podem resultar em uma degradação acelerada da gaxeta, levando a falhas de vedação. A literatura apresenta diversos estudos de envelhecimentos acelerados em elastômeros e suas respectivas degradações de propriedades. Aqui, destacam-se dois trabalhos recentes voltados para a análise de gaxetas. Li et al. (2020) estudaram diversas propriedades de gaxetas poliméricas de etileno-propileno-dieno (EPDM) envelhecidas em períodos de até 30 dias sob diferentes níveis de compressão em temperaturas de 50 °C a 150 °C. Com isso, concluiu que o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento contribuem para maior taxa de degradação termo-oxidativa do material.

Kujundzic (2019) realizou experimentos em gaxetas de acrilonitrila-butadieno (NBR) e EPDM envelhecidas por 42 dias em temperaturas entre 90 °C e 140 °C para o primeiro material e entre 120 °C e 160 °C, respectivamente. Kujundzic (2019) constatou que EPDM apresenta maior resistência ao envelhecimento termo-oxidativo do que NBR, que por sua vez apresentou, a partir de 120 °C, regiões externas altamente oxidadas devido ao efeito de oxidação por difusão limitada (DLO). Ambos trabalhos confirmam que os elastômeros são sensíveis a modificações químicas estruturais que interferem no seu comportamento viscoelástico e possivelmente na funcionalidade em serviço. Além disso, observa-se que pequenas variações na

composição do material ou processamento, podem resultar em comportamentos diferentes de cada gaxeta

Outros dois estudos que analisaram gaxetas comerciais de NBR, estudaram a influência da dimensão do corpo de prova exposto ao envelhecimento termo-oxidativo (DE SOUZA et al., 2022) e a definição do tempo de vida útil através do critério de falha em ensaios de vedação (ZANZI et al., 2022). O primeiro estudo de fato concluiu que há influência no comprimento do corpo de prova, para os dois casos analisados de 10 mm e 70 mm, na degradação química e, conseqüentemente, na evolução das propriedades mecânicas e no tempo de vida previsto. Já o estudo de Zanzi et al. (2022), além de analisar diferentes propriedades do material ao longo do envelhecimento termo-oxidativo, conseguiu correlacionar a falha de vedação de gaxetas com um valor de 79% de Compression Set (CS), que compreende a deformação permanente do elastômero. Dessa forma, com o critério de falha definido, foi possível estimar o tempo de vida útil.

Com base nos estudos observados na literatura e as aplicações de gaxetas em serviço, este trabalho apresenta o monitoramento das propriedades termo-oxidativas das gaxetas de NBR e de acrilonitrila-butadieno hidrogenado (HNBR) em função das condições de envelhecimento termo-oxidativo a 80 °C, 95 °C, 110 °C, 140 °C e 170 °C por até 60 dias. A pesquisa se dará com os cortes das gaxetas em corpos de prova para caracterizações iniciais e posicionamento nas estufas para o envelhecimento termo-oxidativo. Após a retirada serão feitas as medições finais para a confecção das curvas de evolução das propriedades de CS, dureza e densidade de ligações cruzadas análise das propriedades por meio do perfil de módulo de indentação e da previsão do tempo de vida útil. O experimento se dará no Laboratório de Ensino de Materiais (LEMat) em parceria com o Laboratório Thermal Fluid Flow Group (T2F), do Centro Tecnológico de Joinville (CTJ), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

## 1.1. OBJETIVOS

Para contribuir para resolução da problemática da imprevisibilidade de comportamento de permutadores de calor a placas gaxetadas, propõe-se neste trabalho os seguintes objetivos.

### **1.1.1. Objetivo Geral**

Avaliar a resistência ao envelhecimento termo-oxidativo de gaxetas de HNBR e NBR aplicadas em permutadores de calor.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- Identificar as diferenças do comportamento termo-oxidativo através dos valores de CS, dureza, módulo de indentação e densidade de ligações cruzadas de gaxetas de HNBR e NBR de mesmo modelo de trocador de calor;
- Prever o tempo de vida útil para cada condição com base em um determinado critério de falha;
- Classificar os materiais em relação a previsão do tempo de vida útil.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

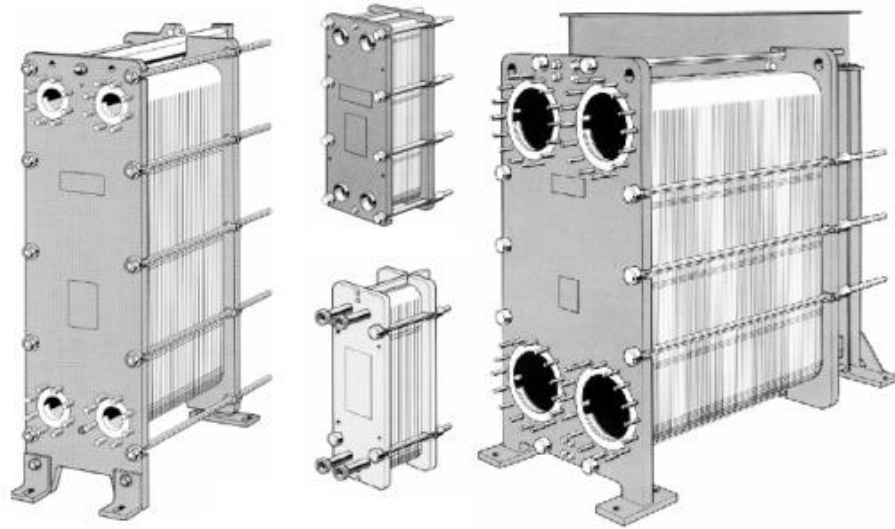
Esta seção consiste em abordar e revisar conceitos que serão estudados ao longo deste trabalho. Em suma, serão apresentados os fundamentos de permutadores de calor, as propriedades dos materiais elastoméricos e como tais propriedades reagem ao decorrer do tempo e da temperatura.

### 2.1. PERMUTADORES DE CALOR A PLACAS GAXETADAS

Trocadores ou permutadores de calor são dispositivos de transferência de calor que realizam a permuta de energia térmica de dois ou mais meios. Esses sistemas são amplamente utilizados em diversas operações relacionadas a matriz energética, como a indústria petroquímica. Além dessa abrangência de tipos de operação, há diversos modelos de trocadores de calor (ABOU ELMAATY; KABEEL; MAHGOUB, 2017). Logo, o desenvolvimento de sistemas cada vez mais eficientes é uma necessidade de vários ramos da indústria em geral.

O permutador de calor a placas gaxetadas, ou Gasketed Plate Heat Exchanger (GPHE) (Figura 1), é a configuração mais utilizada por ser eficiente, econômica e por apresentar facilidade de manutenção. Essas características são resultado da geometria das placas e pela própria quantidade de placas, que podem ser agrupadas em único conjunto, contribuindo para maior superfície de troca de calor (RAFFERTY et. al., 1998).

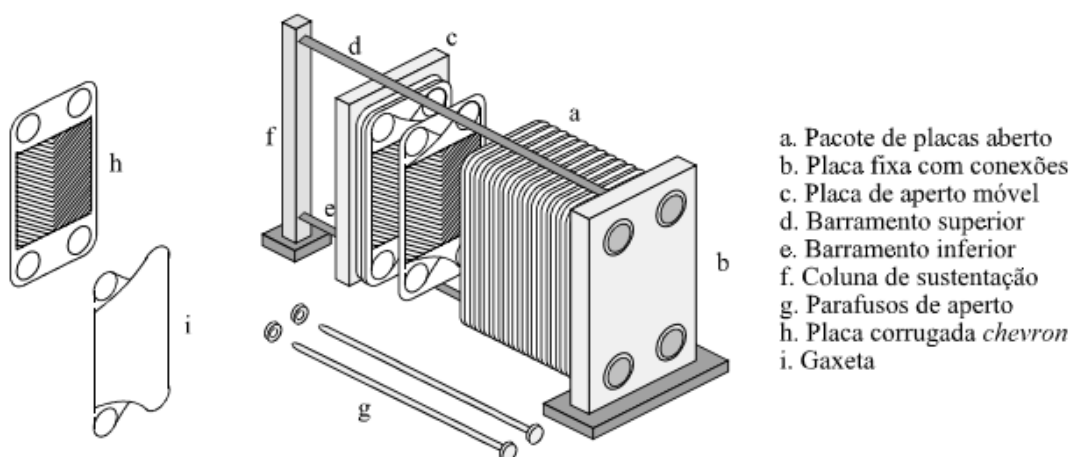
Figura 1 - Modelos de trocadores de calor a placas gaxetadas.



Fonte: Gut (2003).

Os componentes desses sistemas estão apresentados na Figura 2, sendo os principais, as placas abertas por onde ocorrem as trocas térmicas, as gaxetas elastoméricas responsáveis pela estanqueidade do sistema e as duas estruturas, uma fixa e outra móvel, responsáveis por comprimirem o sistema através do uso de parafusos para que ocorra a vedação (ABOU ELMAATY; KABEEL; MAHGOUB, 2017).

Figura 2 - Estrutura típica de um GPHE.



Fonte: Gut (2003).

As gaxetas, item i da Figura 2, estão expostas a condições a condições de envelhecimento físico e químico durante toda sua vida de útil de operação e, como

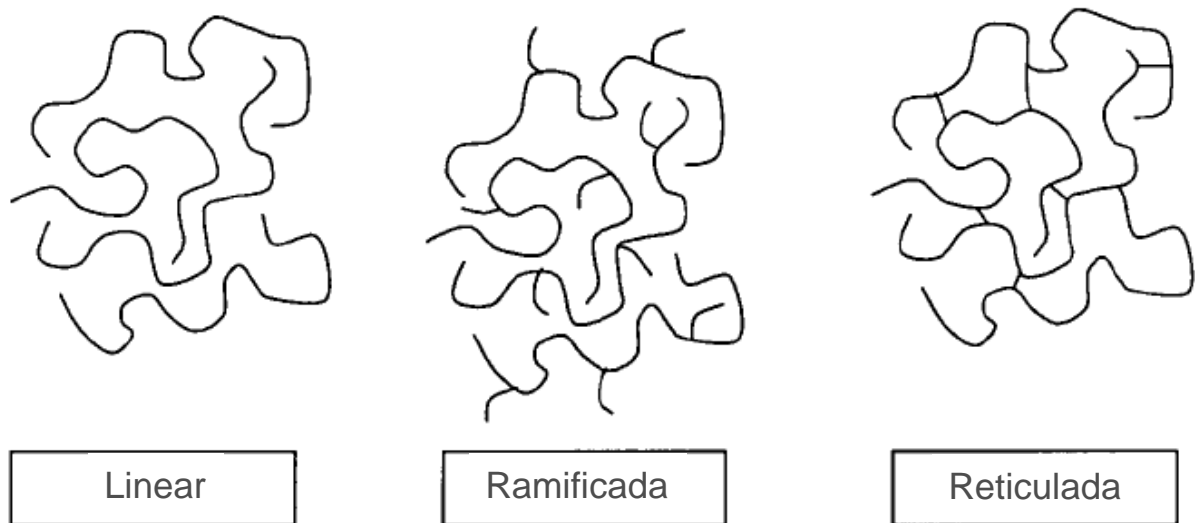


apresentado anteriormente, são responsáveis por manterem a estanqueidade do sistema, de forma que o escoamento dos meios permaneça entre as placas do GPHE. Com isso, atua como componente chave de um trocador de calor e, normalmente, é uma das origens das falhas de todo o sistema (KUJUNDZIC, 2019).

## 2.2. ELASTÔMEROS

Elastômeros correspondem a um grupo de polímeros que apresentam propriedades de deformação elástica e de recuperação elevadas, exibindo assim propriedades viscoelásticas obtidas através do processo de vulcanização. Tais propriedades estão relacionadas com a existência de longas cadeias moleculares conectadas entre si por meio de ligações cruzadas, obtidas através do processo de vulcanização (Figura 3). De modo a se obter as propriedades necessárias para a utilização dos elastômeros em suas determinadas aplicações, é essencial a incorporação de aditivos em sua constituição. Os aditivos podem contribuir para: a resistência a abrasão, ao cisalhamento, a flexão, a baixas e altas temperaturas, a oxidação e a químicos; resiliência; rigidez e propriedades elétricas. Entretanto, algumas propriedades podem ser aprimoradas por um respectivo aditivo enquanto que outras propriedades são prejudicadas (SCHWEITZER, 2007).

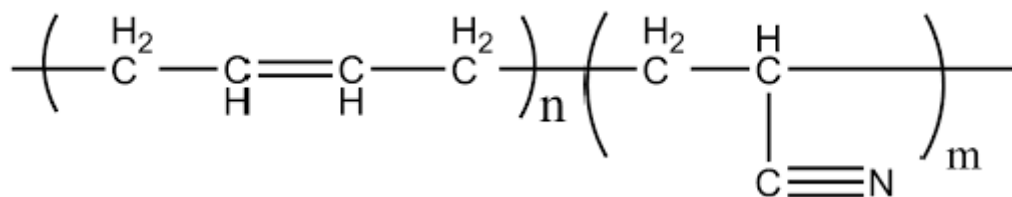
Figura 3 – Diferentes estruturas moleculares presente em polímeros.



Fonte: Adaptado de Schweitzer (2007).

Uma das borrachas mais utilizados pela indústria petroquímica em gaxetas é de acrilonitrila-butadieno (NBR) (Figura 4) devido a sua alta resistência a derivados de petróleo e boas propriedades mecânicas e de fabricação. A partir da hidrogenação de NBR (processo que realiza a saturação em que um átomo de hidrogênio se adiciona a cada átomo de carbono de dupla ligação), tem-se o elastômero de acrilonitrila-butadieno hidrogenado (HNBR). Gaxetas fabricadas com material de HNBR apresentam melhoria nas características mecânicas do material e aumento da resistência térmica, permitindo atuar em condições de até 150 °C, enquanto que os elastômeros de NBR operam em situações extremas entre 100 °C e 120 °C (HARPER, 2002)(GRISON, E. C.; BECKER, E.; SARTORI, A., 2010)(PARKER, 2021)(KUJUNDZIC, 2019).

Figura 4 - Estrutura polimérica de NBR.



Fonte: Kujundzic (2019).

### 2.3. ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO DE ELASTÔMEROS

A degradação química de elastômeros, com principais efeitos de perda das propriedades mecânicas, é ocasionada devido a sua interação com o meio. A concentração de corrosivo e a temperatura deste meio determinam as velocidades de reação da degradação. Sendo, o oxigênio, o agente corrosivo que promove as maiores taxas de degradação devido às reações de oxidação. Dessa forma, quando um elastômero é exposto em condições de alta temperatura, em meio com concentrações de oxigênio e com a presença de estresse mecânico, ocorre a oxidação térmica ou envelhecimento termo-oxidativo. Neste tipo de reação, existe a quebra das cadeias poliméricas e formação de radicais livres que reagem com oxigênio, iniciando uma reação em cadeia que resulta, basicamente, em cisões (quebra das ligações cruzadas) e reticulações (formação de ligações cruzadas) (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009; SCHWEITZER, 2007).

Outra questão da degradação química de elastômeros, é que, diferente de metais, pode ocorrer a absorção de gases e fluidos presentes no meio, como o oxigênio, dentro na estrutura elastomérica. Esse fenômeno está relacionado com a propriedade de permeabilidade do material, logo cada elastômero apresenta um valor de permeabilidade diferente, sendo que essa propriedade depende da taxa de difusão, relação entre o elastômero e o elemento corrosivo, e da temperatura (SCHWEITZER, 2007). Em situações que não há um equilíbrio entre a velocidade das reações de oxidação e a permeabilidade do material, ocorre o fenômeno de DLO (oxidação por difusão limitada, do inglês "*Diffusion-limited oxidation*"), que consiste na prevalência de reações de oxidação nas camadas com maior contato com o meio oxidante, pois o oxigênio não consegue permear em todo o elastômero homogeneamente, resultando em um perfil de envelhecimento heterogêneo (DE SOUZA et al., 2022; KÖMMLING et al., 2017, 2019; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016; ZANZI et al., 2022).

Os elastômeros de NBR e HNBR, expostos em condições propícias ao envelhecimento termo-oxidativo, tendem a apresentar uma dominância nas reações de reticulação em relação as reações de cisão. Cada uma dessas reações afetam diferentemente cada uma das propriedades dos elastômeros, como a deformação permanente após envelhecimento sob compressão (Compression Set), dureza e densidade de ligações cruzadas (DE SOUZA et al., 2022; HAN et al., 2020; KÖMMLING et al., 2020; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016; KUJUNDZIC, 2019; LIU et al., 2016; LOU et al., 2018, 2019; MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003; NUNANAN; HAYICHELAEH; BOONKERD, 2021; QIAN et al., 2016; ZAGHDOUDI et al., 2019; ZANZI et al., 2022; ZHANG et al., 2019; ZHAO et al., 2013). A hidrogenação, responsável pela diferença entre os elastômeros, promove aumento na energia de dissociação de, aproximadamente, 324 kJ/mol para até 410 kJ/mol, pelo fato de ocorrer a saturação das ligações duplas, dessa forma, garante a resistência térmica e química superior ao elastômero de HNBR (ŚLUSARSKI, 1984; SOLOMONS; FRYHLE, 2008).

#### 2.4. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL

Em elastômeros, a falha ocorre, principalmente, a partir da deterioração química do material. Logo, após uma determinada condição de degradação, como por exemplo, um período de envelhecimento termo-oxidativo, o material apresenta

características mecânicas suscetíveis a falha (SCHWEITZER, 2007). Como a taxa de degradação do elastômero apenas pode ser quantificada através de experimentos, é necessária a implementação de envelhecimento termo-oxidativos em altas temperaturas de forma a quantificar a degradação do material e, conseqüentemente, o tempo de vida útil (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

Os principais métodos de previsão do tempo de vida útil de elastômeros são o TTS (Time-Temperature-Shift) e a relação de Arrhenius. O primeiro consiste na superposição de isotermas no tempo a partir de um fator de deslocamento, considerando uma temperatura de referência. Já o método de Arrhenius determina o tempo necessário para determinada propriedade atingir um valor crítico (normalmente o critério de falha) (DE SOUZA et al., 2022; KÖMMLING et al., 2017, 2020; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016; MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003; QIU et al., 2020; ZANZI et al., 2022).

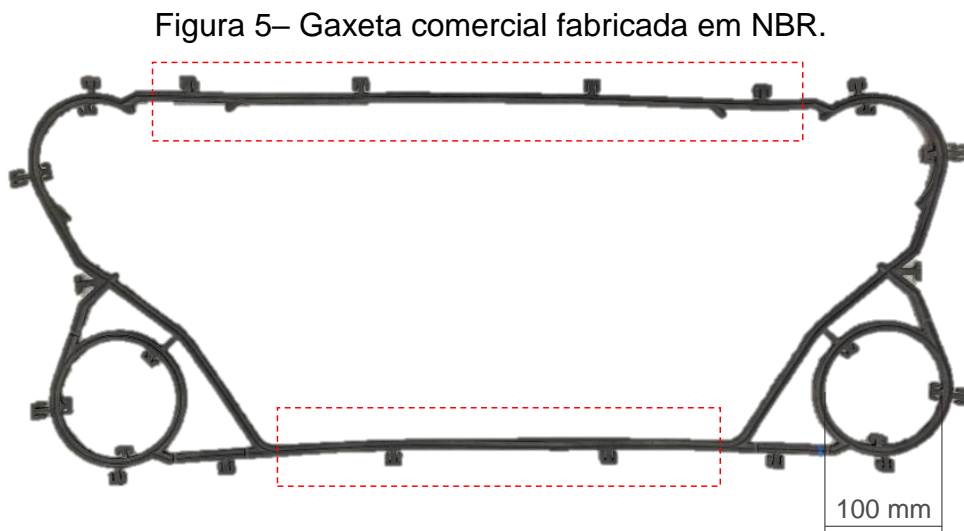
Os dois métodos são comumente utilizados juntos, pois a relação de Arrhenius necessita que todas as isotermas atinjam o critério limite para que seja possível a extrapolação de dados. Logo, ao empregar o método TTS, apenas uma isoterma com o critério atingido possibilita a formação de uma curva mestre que, por meio dos fatores de deslocamento, permite a execução da curva de Arrhenius (DE SOUZA et al., 2022; KÖMMLING et al., 2017, 2020; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016; MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003; ZANZI et al., 2022).

Estes métodos podem ser empregados em diferentes propriedades do elastômero. Entretanto, para as previsões de tempo de vida útil, normalmente utiliza-se como propriedade de falha o CS, pois ambas reações de cisão e reticulação resultam em seu aumento, ao contrário de outras propriedades, como dureza, que pode diminuir ou aumentar conforme a predominância de uma das reações (KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016). Outro ponto que deve ser considerado durante análises de previsão de tempo de vida útil de elastômeros, é a influência do efeito de DLO e a exclusão das condições que contêm esse efeito na previsão do tempo de vida. Essa tratativa é justificável pelo fato do envelhecimento não-uniforme distorcer os dados extrapolados devido à região interior menos envelhecida manter a resiliência e promover maiores patamares de recuperação viscoelástica, dessa forma, mascarando os valores de CS medidos (KÖMMLING et al., 2017, 2020; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016).

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. MATERIAIS

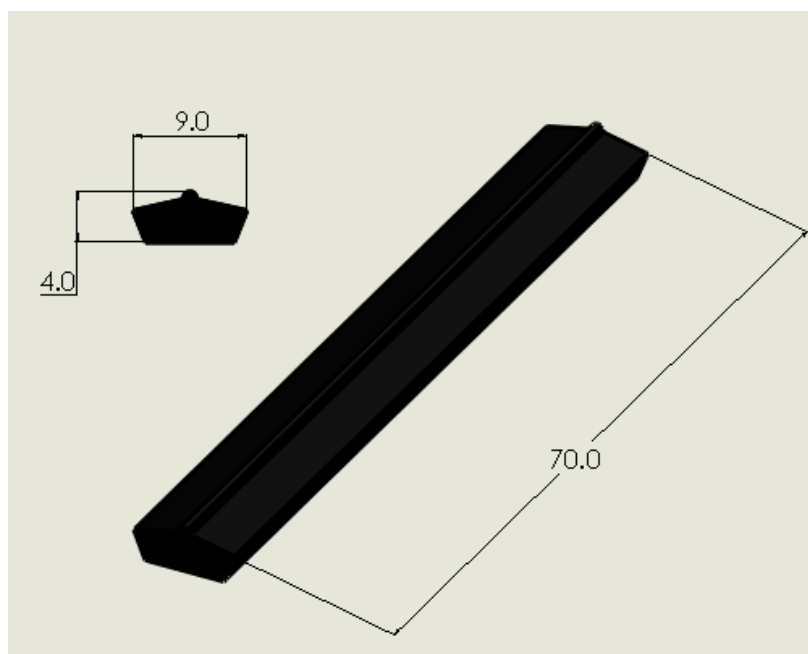
Para o estudo, foram utilizadas gaxetas comerciais de trocadores de calor produzidas em HNBR e NBR, obtidas do mesmo fornecedor, aqui denominado de Fabricante 1. Ambos elastômeros analisados são referentes ao mesmo modelo de trocador, logo a gaxeta de HNBR apresenta as mesmas dimensões da gaxeta de NBR apresentada na Figura 5.



Fonte: Autor (2022).

Para obtenção dos corpos de prova, as gaxetas foram seccionadas com estilete. A Figura 6 apresenta as principais dimensões em milímetros do corpo de prova empregado para os dois materiais, que compreende uma amostra de 70 mm de comprimento da região de característica linear da gaxeta (regiões destacadas em vermelho na Figura 5). Tal comprimento foi estabelecido com base em estudos recentes realizados em gaxetas (ZANZI et. al., 2022; DE SOUSA et. al., 2022). Em relação à geometria, nota-se que apresenta seção transversal complexa, tendo como principal particularidade a saliência presente em seu topo.

Figura 6– Descrição da geometria das amostras de HNBR e NBR em milímetros.



Fonte: Autor (2022).

### 3.2. ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO

O procedimento de envelhecimento Termo-oxidativo foi conduzido em corpos de prova de 70 mm, como relatado anteriormente, para obter a evolução das propriedades sobre diferentes ciclos térmicos. Para isso, utilizaram-se de estufas com circulação de ar forçada Solidsteel do modelo SSDic-40L. Os parâmetros de envelhecimento termo-oxidativo, como temperatura, período, condição e quantidade de corpos de prova estão apresentados na Tabela 1. Todos os envelhecimentos aconteceram com os corpos de prova sob compressão devido à proximidade com a situação de aplicação. O valor de compressão selecionado foi de 25% em relação à altura inicial, seguindo a norma para ensaios de Compression Set (CS), detalhado no próximo capítulo.

Tabela 1 – Parâmetros do envelhecimento termo-oxidativo.

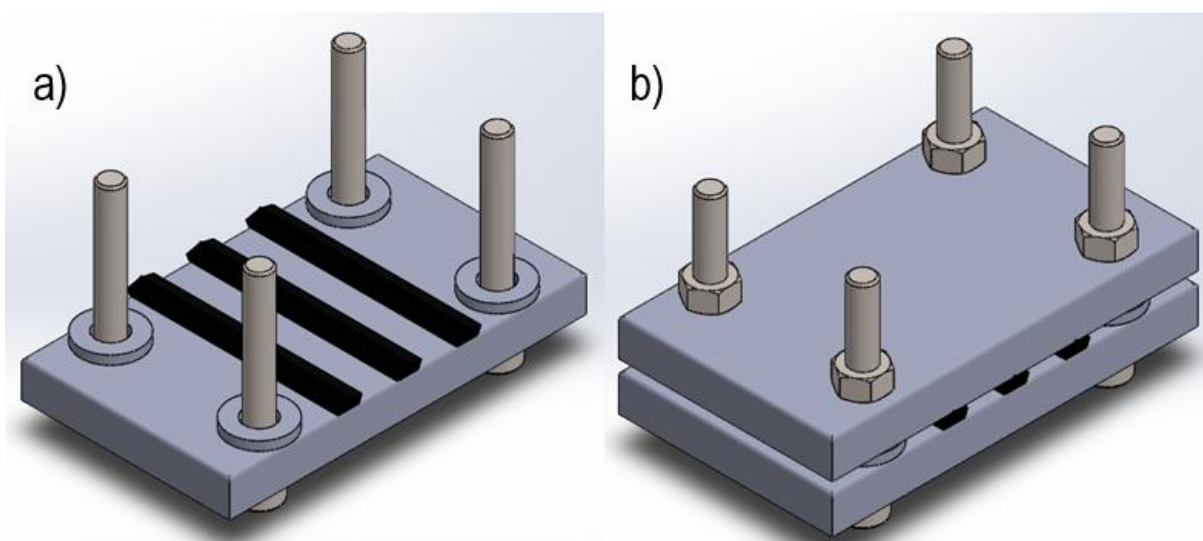
Período de envelhecimento [dias]	3, 7, 15, 30 e 60
Temperatura [°C]	80, 95, 110, 140 e 170
Condição	Compressão de 25%
Amostras por condição	3

Fonte: Autor (2022).

### 3.3. COMPRESSION SET (CS)

O Compression Set pode ser entendido como deformação permanente e destaca-se como sendo umas das principais propriedades para elementos de vedação elastoméricos que estão sob compressão em serviço. Os ensaios de CS, baseados na ISO 815:2019, foram realizados em dispositivos manufaturados em pratos de aço inox planos, rígidos e polidos com espessura de 12,7 mm e área útil de 70 x 120 mm<sup>2</sup>. A altura entre placas foi controlada a partir de porcas, parafusos e espaçadores, sendo todos confeccionados em aço inoxidável. Dessa forma, foi possível obter 25% de compressão em relação à altura inicial para as amostras posicionadas entre tais placas. A Figura 7 apresenta um desenho do dispositivo e seus demais componentes.

Figura 7 – Esquemática do dispositivo de Compression Set: a) antes e b) depois do posicionamento da placa superior.



Fonte: Autor (2022).

As medições de altura dos corpos de prova foram realizadas através de micrômetro digital Mitutoyo MDC-25SX em cinco pontos equidistantes ao longo de cada corpo de prova, exceto as extremidades, de forma a evitar o efeito de borda. A partir dessas informações antes e depois do envelhecimento, o CS de cada corpo de prova é calculado pela Equação 1, considerando altura inicial  $h_0$ , altura comprimida  $h_1$  e altura recuperada após o envelhecimento  $h_2$ , sendo que para cada um desses parâmetros foram assumidos a média e o desvio padrão das cinco medições.

$$CS[\%] = 100 \times \left( \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \right) \quad (1)$$

Após os respectivos períodos de envelhecimento, os dispositivos eram removidos das estufas, resfriados a temperatura ambiente até atingirem o equilíbrio térmico, e assim, descomprimidos. Normas atuais, como a ISO 815:2019, recomendam que a medição da altura seja feita após  $30 \pm 3$  min a descompressão do dispositivo, uma vez que é uma propriedade dependente do tempo. Como procedimento para este estudo, determinou-se um intervalo de 24 h de forma a reduzir os efeitos da recuperação física remanescente dos corpos de prova a serem medidos, como avaliado por Zaghdoudi et al. (2019).

#### 3.4. DUREZA SHORE A

As medições de dureza foram realizadas com durômetro digital Mitutoyo HH 336 do tipo Shore A. Em adição, para padronizar as medições, utilizou-se de uma haste de calibração Mitutoyo CTS-103 para posicionar o equipamento, e assim, alinhar verticalmente a ponta do durômetro com o corpo de prova e manter constante a força aplicada por meio de um peso padronizado de 1 kg. Todo o aparato de medição está apresentado pela Figura 8.

Figura 8 – Durômetro e haste de calibração.





Fonte: Autor (2022).

Cada valor de dureza por corpo de prova foi obtido através de cinco medições equidistantes no topo da gaxeta ao longo do comprimento, exceto as extremidades. Os valores de dureza são obtidos após três segundos do contato da ponta do durômetro com o corpo de prova, conforme dita a ISO 7619-1:2010. A partir desses dados, é possível obter a média e desvio padrão para cada condição.

### 3.5. DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

A densidade de ligações cruzadas é normalmente utilizada para monitorar o grau de reticulação de elastômeros após serem expostos a envelhecimentos. Dependendo de cada material analisado, este valor pode aumentar conforme o predomínio das reações de reticulação e diminuir se o material for propenso a reações de cisão durante a oxidação.

Os experimentos para determinar as densidades de ligações cruzadas foram adaptados da norma ASTM D6814-02, que delimita os períodos de extração em acetona e de imersão em tolueno, como também as medições necessárias de massa inchada, massa seca e densidade seca. Os corpos de prova para este experimento se referem a uma seção de 10 mm de comprimento da região central do corpo de prova de 70 mm e devido a uma diferença de massa de amostra entre o requerido pela norma e o disponível para ensaio, os tempos de extração em acetona foram definidos como 5 h para as amostras de NBR e 6 h para as de HNBR (Apêndice A). Os períodos de intumescimento em tolueno foram os mesmos da norma ASTM D6814-02, entretanto o volume de tolueno utilizado foi de 10 ml, devido à massa reduzida das amostras. Por meio da equação de Flory-Rehner (Equação 2), calcula-se a densidade de ligações cruzadas ( $v_e$ ) em mol/cm<sup>3</sup>. Para cada condição avaliada houve a sua triplicata.

$$v_e = - \frac{[\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2]}{[V_l(V_r^{1/3} - V_r)/2]} \quad (2)$$

Onde  $V_l$  é o volume molecular do solvente,  $V_r$  é a fração volumétrica de elastômero após imersão (Equação 3) e  $\mu$  corresponde ao parâmetro de interação polímero-solvente, que de acordo com a literatura (NUN-ANAN; HAYICHELAEH;

BOONKERD, 2021; WANG et al., 2021, 2017) é de, aproximadamente, 0,435 para NBR e tolueno e, de acordo com Smithipong et al. (2007), é de 0,453 para HNBR e tolueno.

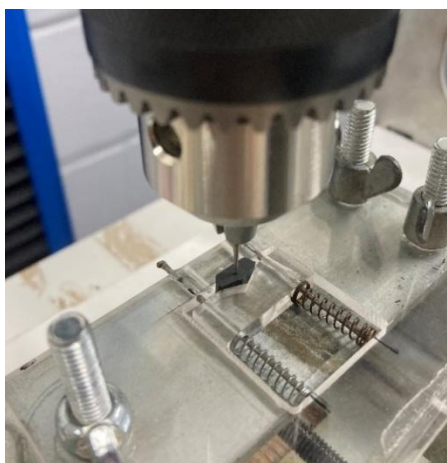
$$V_r = \frac{m_1/\rho}{m_1/\rho + m_2/\rho_l} \quad (3)$$

Onde  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $\rho$  e  $\rho_l$  são: massa seca da amostra, massa de solvente absorvida após imersão, densidade seca da amostra e densidade do solvente, respectivamente. As medições de massa foram feitas pela balança de precisão da marca Katashi e de densidade, pela balança de precisão da marca Toledo por meio do método de Arquimedes.

### 3.6. PERFIL DE MÓDULO DE INDENTAÇÃO

O perfil do módulo de indentação, que consiste no mapeamento da rigidez da seção transversal de forma a evidenciar o perfil de oxidação da amostra, foi obtido através de um sistema de deslocamento bidirecional acoplado a máquina universal de ensaios Instron 23-30. O ensaio foi realizado em seções de 5 mm de comprimento da região central dos corpos de prova de 70 mm para as temperaturas e períodos mais críticos (110 °C, 140 °C e 170 °C por 15, 30 e 60 dias). Alocou-se cada entre os alinhadores que permitiam o posicionamento em relação ao indentador de diâmetro de 0,6 mm, fixado por garra e definido com taxa de deslocamento de 5 mm/min na direção da seção transversal do corpo de prova (Figura 9).

Figura 9 – Componentes para o ensaio de perfil de módulo de indentação.



Fonte: Autor (2022).

Obtém-se o valor do módulo, para cada um dos 14 pontos avaliados ao longo da seção transversal, através da razão entre a força percebida pela célula de carga de 100 N e o deslocamento, ou seja, a rigidez em N/mm, em um intervalo de 3 a 5 N, que para estas condições de ensaio, apresenta uma relação linear. O perfil de módulo de indentação é compilado a partir das médias das medições de duas amostras por condição e seus resultados são expressos em um mapa de cores gerado pelo software Statistica. Esta metodologia foi baseada nos ensaios apresentados por Kömmling (KÖMMLING et al., 2017, 2020; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016) e posteriormente adaptados para ensaios de gaxetas (DE SOUZA et al., 2022; ZANZI et al., 2022).

### 3.7. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL

A previsão do tempo vida útil é comumente realizada por métodos de extrapolação de dados, como o método TTS (Time-Temperature Shift) e a curva de Arrhenius. O método TTS assume que tempo e temperatura são equivalentes, dessa forma, possibilita a formação de uma curva mestre na temperatura definida como referência, a partir da superposição das demais curvas de temperaturas, por meio de um fator de deslocamento  $\alpha$  (KÖMMLING et al., 2017, 2020; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016; MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003; QIU et al., 2020).

A curva de Arrhenius também define uma relação entre tempo e temperatura para evolução das propriedades (Equação 4) (LEVENSPIEL, 2007). Dessa forma, além de possibilitar a previsão de tempo de vida útil para temperaturas intermediárias, este método permite determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) a partir do coeficiente angular da equação da reta do gráfico em função do fator de deslocamento,  $\ln(\alpha)$ , ou em função do tempo de referência,  $\ln(1/t)$ , em relação ao inverso da temperatura ( $1/T$ ), conforme apresentado pela Equação 5, onde  $k$  é um coeficiente cinético (igual ao fator de deslocamento ou ao tempo de referência),  $A$  é o fator pré-exponencial e  $R$  é a constante universal dos gases igual a 8,314 J/mol\*K.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(A) \quad (5)$$

A partir das medições de CS, foi possível compilar os resultados em gráficos de isotermas. De forma a prever o tempo de vida útil, é necessário definir um critério de falha. Para isso, atrelou-se a falha com um CS de 79% que de acordo com estudos recentes de envelhecimento de gaxetas é o valor referente ao início da falha por vazamento (ZANZI et al., 2022). Além disso, o estudo de Zanzi et al. (2022) foi realizado em gaxetas com geometria semelhante com as gaxetas utilizadas neste trabalho. Com o critério de falha definido, e a curva mestre com a equação de Arrhenius, é possível estimar o período necessário para cada condição de temperatura atingir o patamar de 79% de CS, ou seja, o tempo de vida útil.

### 3.8. INCERTEZA DE MEDIÇÃO

A Tabela 2 apresenta os valores de incerteza dos instrumentos de medição utilizados neste estudo.

Tabela 2 - Incertza dos instrumentos de medição.

Micrômetro digital	1,1 $\mu\text{m}$
Durômetro digital	0,1 Shore A
Balança Katashi	0,1 $\mu\text{g}$
Balança Toledo	1 $\mu\text{g}$
Célula de carga INSTRON	0,2 N

Fonte: Autor (2022).

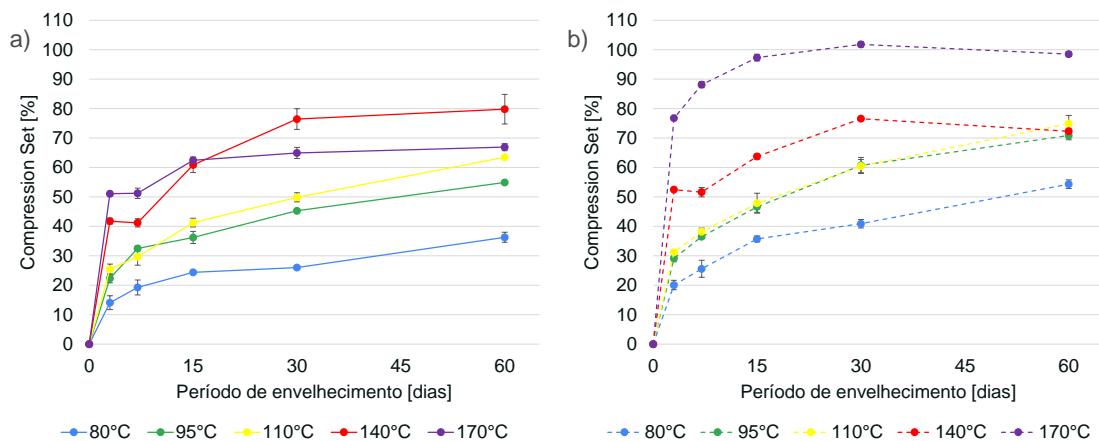
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados por tópico caracterizado, salientando que cada medição representa um conjunto de corpos de prova a uma determinada temperatura e tempo de envelhecimento.

### 4.1. COMPRESSION SET (CS)

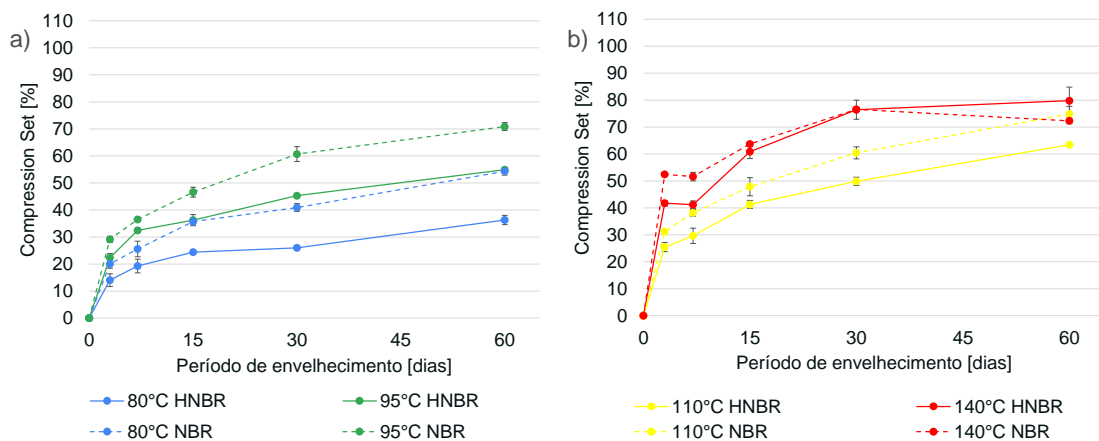
As curvas de evolução de CS estão apresentados na Figura 10 para cada elastômero e a Figura 11 apresenta uma comparação entre os elastômeros.

Figura 10 – Gráficos de CS para a) HNBR e b) NBR.



Fonte: Autor (2022).

Figura 11 – Gráficos de CS para a) 80 °C, 95 °C, b) 110 °C e 140 °C.



Fonte: Autor (2022).

Todos os gráficos apresentados anteriormente relatam um aumento de CS de HNBR e NBR conforme o tempo, como é observado por demais estudos. Logo, são resultados coerentes, uma vez que o CS avalia o comportamento de deformação permanente das amostras ocasionado pelas reações de cisão e reticulação, presentes durante o envelhecimento termo-oxidativo de elastômeros. Em suma, as reações de cisão são responsáveis pelas quebras das ligações cruzadas, diminuindo o potencial de recuperação viscoelástica do elastômero, e as reações de reticulação formam novas ligações na condição deformada que também resultam na perda de recuperação do material após a descompressão (HAN et al., 2020; LOU et al., 2018, 2019; MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003; QIAN et al., 2016; ZAGHDOUDI et al., 2019).

Para HNBR, os ensaios realizados a 80 °C apresentaram os menores valores desde o período de três dias e as condições a 95 °C e 110 °C foram semelhantes ao longo dos períodos analisados. Um ponto interessante para este material, é a inversão das curvas a partir de 15 dias de envelhecimento para as temperaturas de 140 °C e 170 °C, em que os valores de CS para a temperatura mais alta aparentam ter estabilizados em torno de 65% enquanto que o CS para 140 °C aumenta para cerca de 80% no período de 60 dias.

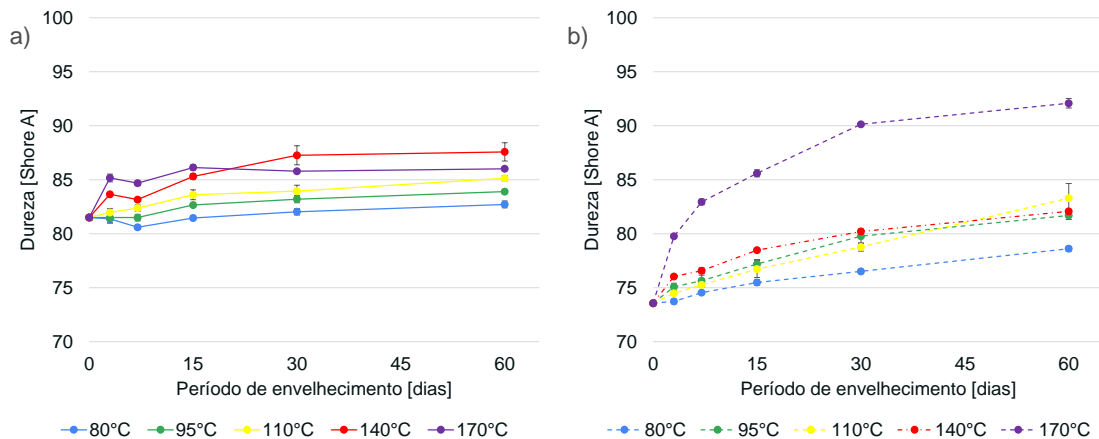
A evolução das curvas CS para as amostras de NBR apresentam maiores taxas de envelhecimento termo-oxidativo em relação às de HNBR para as temperaturas de até 140 °C. Entretanto, para 140 °C a partir de 15 dias, HNBR e NBR apresentam os mesmos resultados de CS. A temperatura de 170 °C para NBR aparenta ser uma condição crítica, uma vez que é atingido o patamar de mais de 75% de CS com apenas três dias de envelhecimento.

Portanto, é perceptível que para o parâmetro de recuperação após envelhecimento sob compressão, os corpos de prova de HNBR apresentam comportamento superior aos de NBR, exceto para alguns períodos a 140 °C. É importante salientar que a hidrogenação da borracha de NBR, formando assim o HNBR, pode ter causado este efeito superior do comportamento. Para a temperatura de 170 °C há diferença de CS entre materiais de mais de 30 pontos percentuais. E para as amostras de HNBR, ocorre inversão entre as temperaturas de 140 °C e 170 °C, o que pode ser explicado pela presença do fenômeno de DLO, por isso, justifica-se a realização do experimento do perfil de módulo de indentação.

## 4.2. DUREZA SHORE A

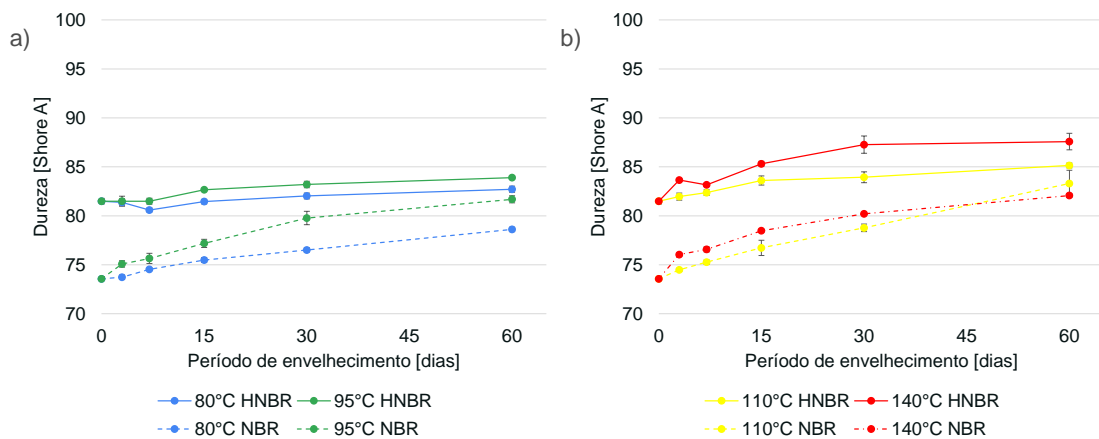
A evolução de dureza Shore A durante o envelhecimento termo-oxidativo está apresentada nos gráficos das Figuras 12 e 13.

Figura 12 – Gráficos de dureza para a) HNBR e b) NBR.



Fonte: Autor (2022).

Figura 13 – Gráficos de dureza para a) 80 °C, 95 °C, b) 110 °C e 140 °C.



Fonte: Autor (2022).

A partir dos gráficos apresentados nota-se primeiramente que os valores de dureza inicial de ambos materiais é diferente, sendo a dos corpos de prova de HNBR superior aos de NBR em cerca de 7 Shore A, o que pode ser relacionado com o processo de hidrogenação dos elastômeros de NBR. Também é relatado que, de forma geral, os valores de dureza tendem a crescer com o tempo de envelhecimento e a taxa de aumento de dureza é maior em condições de temperatura mais extremas.

Este comportamento foi notificado em ambos materiais por demais estudos e, em suma, tal comportamento pode estar atrelado à perda de aditivos e ao fato das reações de reticulação, responsáveis pelo aumento de dureza, predominarem em relação às reações de cisão, que diminuem a dureza do material (KÖMMLING et al., 2017, 2020; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016; QIAN et al., 2016; ZANZI et al., 2022; ZHANG et al., 2019).

As curvas de evolução de dureza para os corpos de prova de HNBR apresentaram o comportamento esperado, com maiores valores de dureza para maiores temperaturas, com aumento máximo de 5 Shore A para a condição mais crítica. Para o período de sete dias de envelhecimento a 80 °C, 140 °C e 170 °C, há aparente queda nos valores de dureza medidos, entretanto essa diferença está dentro do desvio-padrão amostral. Logo são necessárias outras técnicas de caracterização para confirmar se ocorre predomínio de reações de cisão ou alguma perda de aditivo significativa. Outro ponto interessante para as amostras de HNBR é novamente a inversão de valores entre os períodos de 15 e 30 dias para as temperaturas de 140 °C e 170 °C, como observado nos resultados de CS. Isto será discutido mais detalhadamente no capítulo de perfil de módulo de indentação.

Em relação aos corpos de prova de NBR, nota-se aumento mais expressivo de dureza do que evidenciado pelas amostras de HNBR. Em relação à dureza inicial das amostras de NBR, houve aumento de 5 Shore A em 60 dias para a condição mais amena e de até 18 Shore A para a condição mais extrema a 170 °C, que logo após 3 dias de envelhecimento exibiu crescimento de aproximadamente 10 Shore A. Para as condições intermediárias, a 95 °C, 110 °C e 140 °C, as curvas de evolução dos corpos de prova de NBR apresentam valores semelhantes para cada período de envelhecimento e resultam em um aumento de cerca de 7 Shore A. E como comentado no tópico anterior, é notável a sensibilidade das amostras de NBR a temperatura de 170 °C.

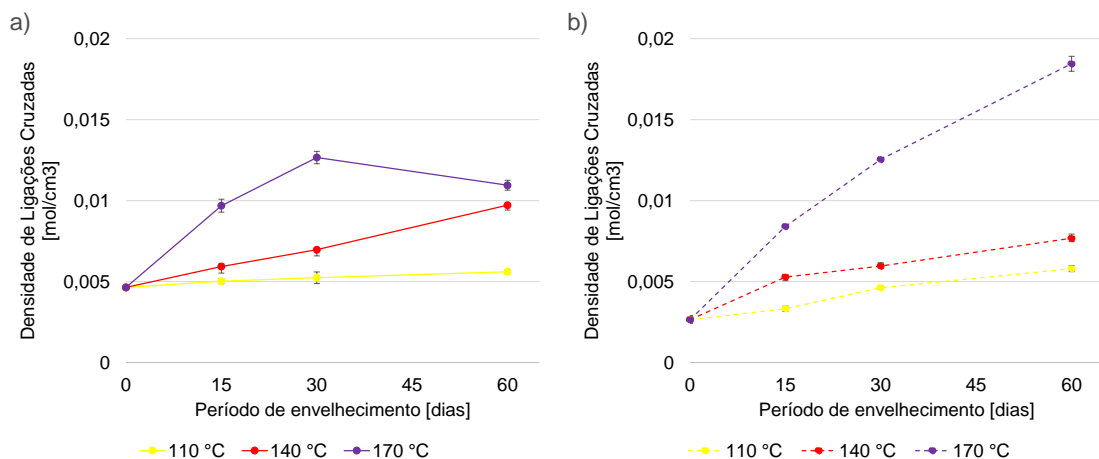
Assim sendo, com as curvas de evolução de dureza, nota-se novamente que 170 °C é uma temperatura crítica para os corpos de prova de NBR e que ocorre a inversão de valores entre as curvas isotermas de 140 °C e 170 °C para as amostras de HNBR. Além disso, as amostras de HNBR apresentam comportamento mais estável que o visto para NBR, o que pode ser explicado pela maior taxa de reações de reticulação para o último material.



### 4.3. DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

A Figura 14 apresenta a evolução de densidade de ligações cruzadas para as condições analisadas.

Figura 14 – Gráficos de densidade de ligações cruzadas para a) HNBR e b) NBR.



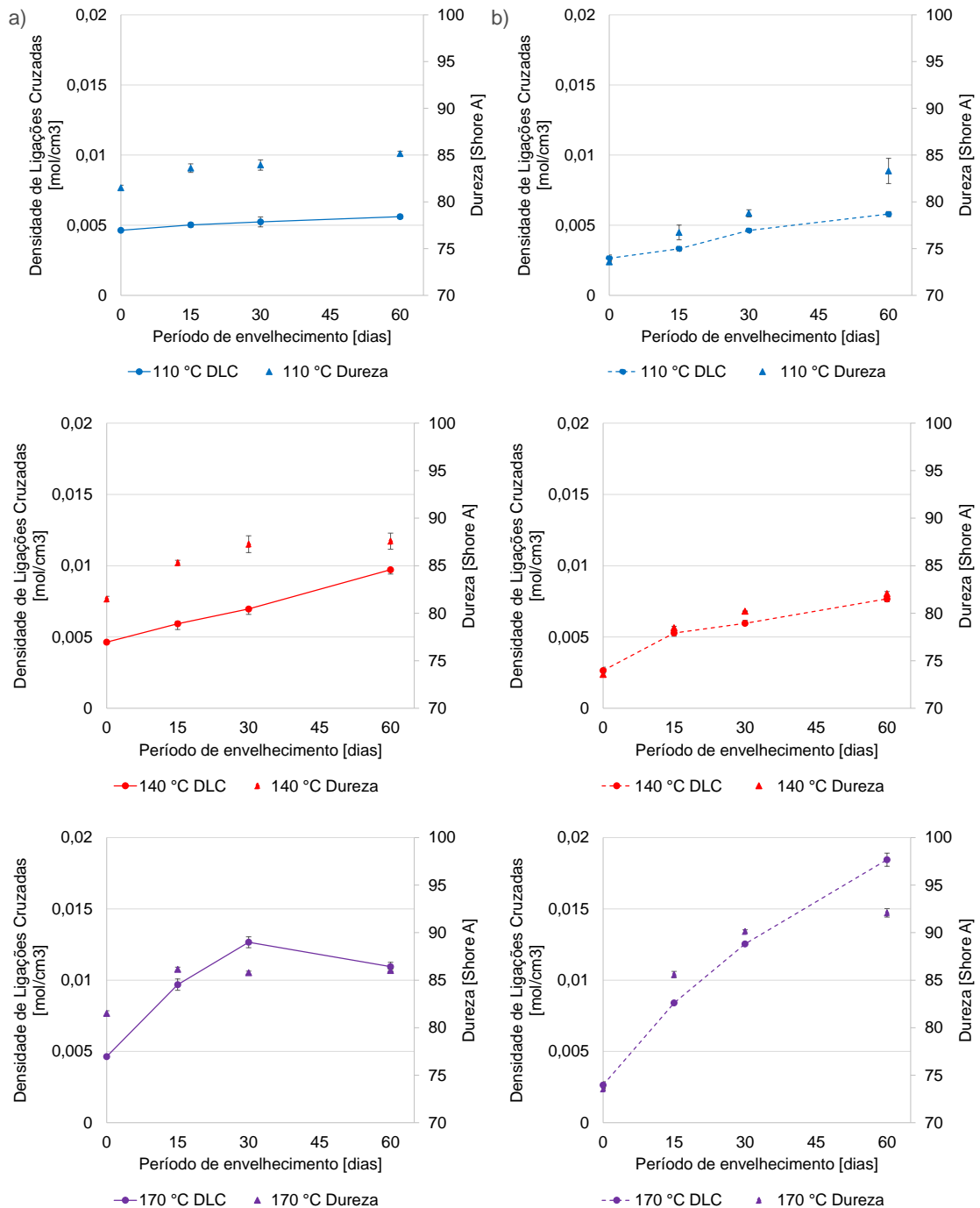
Fonte: Autor (2022).

A densidade de ligações cruzadas é a resultante entre as reticulações e cisões que ocorrem durante o envelhecimento, sendo que a primeira tende a aumentar esse valor enquanto que a segunda tende a diminuir. Com base nisto, nota-se que os corpos de prova de HNBR envelhecidos a 110 °C relatam equilíbrio entre as reações de cisão e reticulação até o período final de 60 dias. A 140 °C e 170 °C, há predomínio das reações de reticulação, evidenciada pelo aumento de densidade de ligações cruzadas. Além da condição a 170 °C apresentar aumento mais significativo de reticulação até 30 dias, em 60 dias ocorre diminuição da densidade de ligações cruzadas devido a possível oxidação extrema presenciada pelo corpo de prova que pode resultar em reações de cisão (ZHANG et al., 2019; ZHAO et al., 2013).

Em todas as condições analisadas para as amostras de NBR, percebe-se aumento de densidade de ligações cruzadas. Logo, corpos de prova deste material são mais suscetíveis para a ocorrência de reações de reticulação do que HNBR, devido a menores energias de dissociação provenientes da insaturação.

A Figura 15 compara as curvas de densidade de ligações cruzadas e as de dureza, de forma a demonstrar a influência das reações de cisão e de reticulação nas propriedades do material durante o envelhecimento termo-oxidativo.

Figura 15 - Gráficos de comparação entre densidade de ligações cruzadas (DLC) e de dureza para a) HNBR e b) NBR.



Fonte: Autor (2022).

Ao comparar as curvas de evolução de densidade de ligações cruzadas e de dureza para as amostras de HNBR, percebe-se uma relação direta entre tais curvas para as temperaturas de 110 °C e 140 °C, exceto para o período de 60 dias a 140 °C e 170 °C que apresentam aumento da densidade de ligações cruzadas e leve estabilização da dureza medida. Este efeito pode ser ocasionado devido às medições de dureza serem superficiais, enquanto que os experimentos de densidade de ligações cruzadas são efetuados em uma seção de 10 mm da gaxeta.

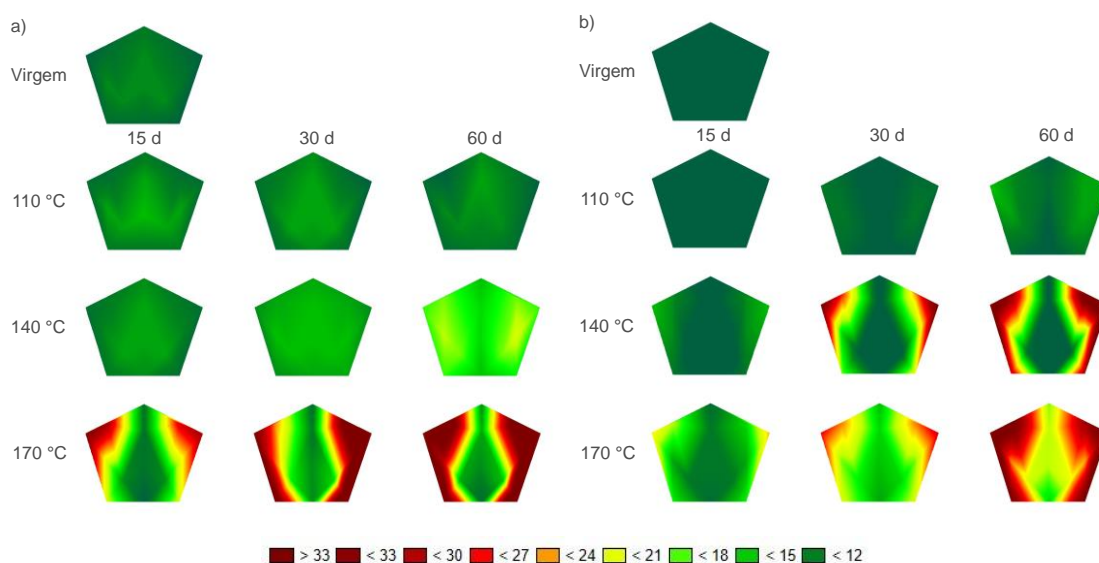
Como observado na literatura, o processo de envelhecimento termo-oxidativo de elastômeros muitas vezes ocorre de maneira não-uniforme, sendo que a superfície em contato com o meio externo tende a oxidar rapidamente e formar uma camada em que há diminuição da permeabilidade de moléculas de oxigênio para o interior da amostra. Assim, em muitos casos, há uma dureza elevada na superfície, diferente do interior do corpo de prova, caracterizando o efeito de DLO. Esse comportamento é ainda mais expressivo para a condição a 170 °C a partir de 15 dias, que conforme as demais análises é a condição com maiores suspeitas de ocorrência do efeito de DLO. Com base nisto, os resultados do perfil de módulo de indentação serão apresentados e discutidos no item posterior.

Para as amostras de NBR avaliadas, percebe-se que a relação direta entre aumento de reticulação e aumento de dureza permanece em todas as condições analisadas, exceto para 170 °C com 60 dias, em que se percebe certa estabilização da dureza medida enquanto que a reticulação continua aumentando.

#### 4.4. PERFIL DE MÓDULO DE INDENTAÇÃO

Para avaliação de possível oxidação não-uniforme na seção transversal dos corpos de prova aqui apresentados, seguem os perfis de módulo de indentação compilados através de mapa de cores apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Perfis de módulo de indentação de a) HNBR e b) NBR.



Fonte: Autor (2022).

A partir dos perfis de módulo de indentação, torna-se evidente o envelhecimento não-uniforme para determinadas condições de tempo e temperatura, que caracteriza o efeito de DLO. Tais condições são os períodos avaliados a 170 °C para corpos de prova de HNBR e para NBR são os períodos de 30 e 60 dias a 140 °C e a 170 °C. Vale salientar que, para as amostras de HNBR, os resultados de CS e dureza com as inversões das curvas de evolução a 140 °C e 170 °C ocorreram a partir de 15 dias de envelhecimento, o mesmo período em que foi evidenciada a degradação não-uniforme dos corpos de prova. Logo, pode-se concluir que de fato houve o fenômeno de DLO nestas condições. Em relação às amostras de NBR, percebe-se que o envelhecimento não-uniforme foi apenas perceptível nas análises anteriormente realizadas, em que foram comparadas as evoluções de densidade de ligações cruzadas e de dureza.

Ao analisar a literatura, é interessante notar demais estudos que avaliaram o perfil de módulo de indentação de amostras de HNBR e presenciaram o fenômeno de DLO significativo a partir de envelhecimentos realizados a 150 °C em estágios iniciais (KÖMMLING et al., 2017, 2019; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016). Zanzi et al. (2022), ao analisar gaxetas de NBR, averiguaram a existência de envelhecimento transversal não-uniforme em condições de 110 °C com 180 dias e a 140 °C e 170 °C com 30 dias de envelhecimento. De Souza et al. (2022) também evidenciaram a ocorrência do fenômeno de DLO para amostras de gaxetas de NBR nas temperaturas

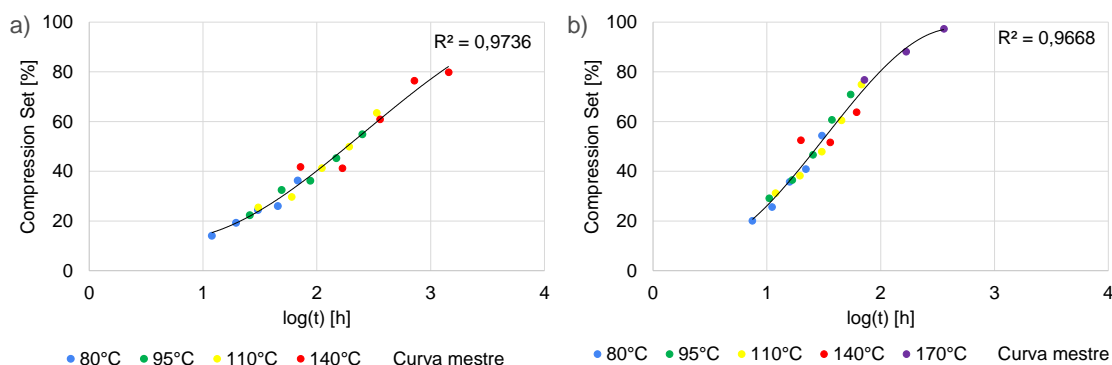
de 140 °C e 170 °C. Com isso, pode-se perceber coerência interessante entre os resultados apresentados e o esperado conforme a literatura.

#### 4.5. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL

De acordo com a discussão das análises apresentadas anteriormente, os períodos que apresentaram indícios de DLO foram retirados, de forma a evitar qualquer influência que possa distorcer a previsão de tempo de vida. Pois, os dados com presença de DLO destoam em relação ao envelhecimento normal da gaxeta e justifica-se desconsiderá-los, que é uma tratativa de dados normalmente utilizada em envelhecimentos acelerados em elastômeros (KÖMMLING et al., 2017, 2020; KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016). Com isso, foram desconsiderados todos os períodos a 170 °C para as amostras de HNBR e os períodos de 30 e 60 dias para as condições a 140 °C e 170 °C para as de NBR.

A Figura 17 apresenta as curvas mestres plotadas a partir do deslocamento das curvas de CS para a temperatura de referência de 140 °C para os materiais de HNBR e de 170 °C para NBR. Os fatores de deslocamento  $\alpha$  estão apresentados na Tabela 3. As Figuras 18 e 19 exibem as curvas de Arrhenius para HNBR e NBR geradas a partir de suas respectivas regressões com base no fator de deslocamento e no tempo de referência, respectivamente. O tempo de referência é o tempo necessário para atingir o critério de falha definido na temperatura de referência e, para este caso, é o valor interpolado linearmente entre 30 e 60 dias a 140 °C para HNBR e entre 3 e 7 dias a 170 °C para NBR.

Figura 17 – Curvas mestres do método TTS para a) HNBR e b) NBR.



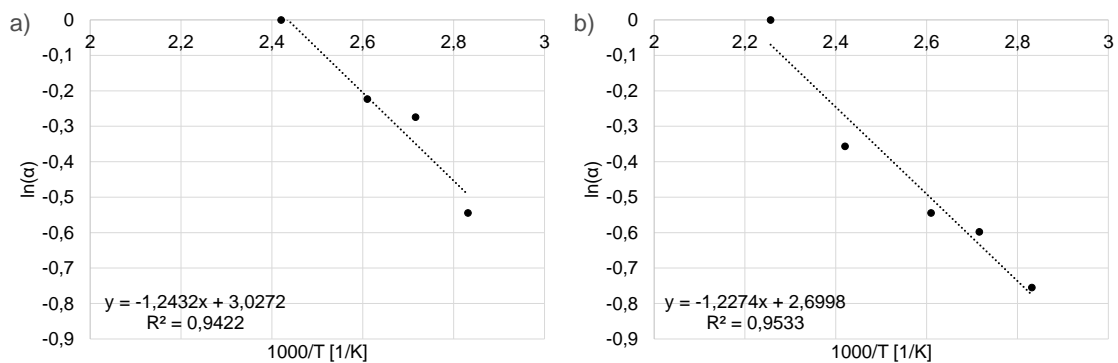
Fonte: Autor (2022).

Tabela 3 – Fator de deslocamento  $\alpha$  para as condições analisadas.

Temperatura [°C]	HNBR	NBR
80	0,58	0,47
95	0,76	0,55
110	0,80	0,58
140	1	0,7
170	-	1

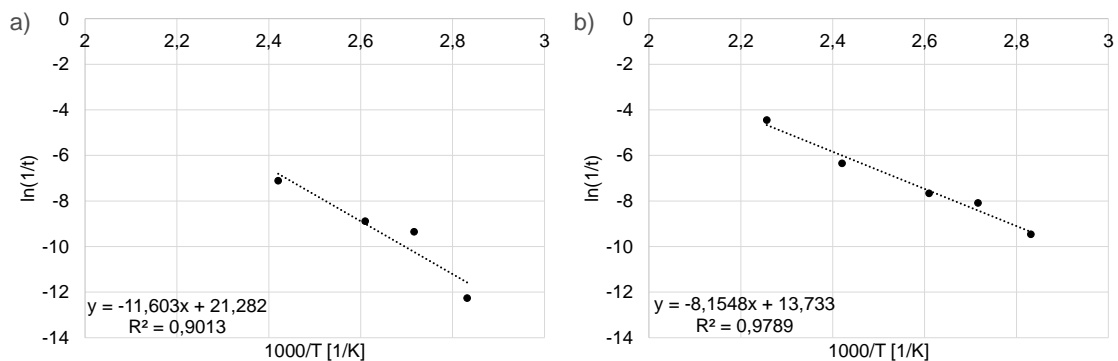
Fonte: Autor (2022).

Figura 18 – Curvas de Arrhenius com base no fator de deslocamento para a) HNBR e b) NBR.



Fonte: Autor (2022).

Figura 19 – Curvas de Arrhenius com base no tempo de vida para a) HNBR e b) NBR.



Fonte: Autor (2022).

A partir da equação de reta das curvas de Arrhenius com base no fator de deslocamento  $\alpha$  da Figura 18, tem-se que as energias de ativação são de 10,3 kJ/mol para HNBR e de 10,2 kJ/mol para NBR. Em relação a Figura 19, as energias de ativação calculadas foram de 96,5 kJ/mol para HNBR e 67,8 kJ/mol para NBR. O fato da energia de ativação para HNBR ser superior à energia de ativação para NBR

demonstra que os corpos de prova de HNBR apresentam maior sensibilidade à temperatura e uma maior barreira energética para início das reações em relação aos corpos de prova de NBR (DE SOUZA et al., 2022; LEVENSPIEL, 2007). Logo, estes dados corroboram com o comportamento das curvas de evolução das propriedades de CS, dureza e densidade de ligações cruzadas analisadas ao longo deste trabalho.

A Tabela 4 compila os tempos de vida útil previsto de acordo com as curvas de Arrhenius em função do tempo de referência para diferentes temperaturas para ambos materiais, considerando o critério de falha de 79% de CS.

Tabela 4 – Tempo de vida útil previsto para HNBR e NBR.

Temperatura [°C]	Tempo de vida útil previsto [dias]		Relação entre tempos de vida útil previstos
	HNBR	NBR	
60	31828 (87 anos)	1933 (5 anos)	16,5
70	11535 (32 anos)	947 (3 anos)	12,2
80	4428 (12 anos)	483	9,2
90	1792 (5 anos)	256	7,0
100	761	140	5,4
110	338	79	4,3
120	156	46	3,4
130	75	28	2,7
140	37	17	2,2

Fonte: Autor (2022).

Os tempos de vida útil previstos para as amostras de HNBR foram superiores em relação aos tempos para NBR em todas as condições de temperatura analisadas, resultando em tempos de vida útil de 2 até 16 vezes superior para as amostras de HNBR. Sendo que quanto menor for a temperatura de operação, maior a diferença entre HNBR e NBR, porém os tempos para atingir o critério de falha nas menores faixas de temperatura são bem longos. Quando a temperatura é aumentada até 110 °C, observa-se uma diferença menor entre ambos materiais, porém os resultados de HNBR são, no mínimo, 2 vezes superior aos resultados de NBR. Já para temperaturas de operação mais altas, a partir de 140 °C, nenhuma das gaxetas suportaria muito mais do que um mês em serviço. Logo, a hidrogenação dos grupos de NBR causou efeito significativo nas propriedades do material envelhecido, permitindo assim maior vida útil da gaxeta.

Com essas informações, é possível planejar e avaliar, para determinado permutador de calor, qual material seria mais adequado. Por exemplo, assumindo que

o permutador de calor irá ficar em serviço por pelo menos 1 ano sem manutenção, sugere-se a utilização de NBR para temperaturas de até 80 °C, em virtude de um custo menor de material, e HNBR para temperaturas a partir de 80 °C. Porém, em condições superiores a 110 °C seria necessário a realização de manutenções preventivas ao permutador de calor de modo que sejam evitadas possíveis falhas por parte da gaxeta. Logo, além de promover o planejamento de manutenções preventivas nas gaxetas do GPHE, a Tabela 4 permite que seja feito estudo financeiro e operacional de forma a correlacionar o custo inicial de investimento em gaxetas e a frequência de manutenções do sistema.



## 5. CONCLUSÃO

Ao longo do estudo apresentado neste trabalho, foi possível avaliar o comportamento de gaxetas em envelhecimento termo-oxidativo. Os corpos de prova de NBR apresentaram evoluções em suas propriedades de CS, dureza e densidade de ligações cruzadas mais intensas do que as percebidas pelos corpos de prova de HNBR. Logo, conclui-se que os corpos de prova de HNBR apresentam taxas de degradação inferiores aos de NBR, podendo estar correlacionado com o processo de hidrogenação e o aumento da energia de dissociação e, dessa forma, resultando em menores velocidades de reticulação para o elastômero hidrogenado.

Logo, durante a análise de tais propriedades, levantaram-se hipóteses sobre um possível efeito de DLO devido a inversões entre as isotermas de CS e dureza a 170 °C para HNBR após 15 dias de envelhecimento. E para as análises de densidade de ligações cruzadas para HNBR e NBR, quando não houve relação direta entre as curvas de dureza e de reticulação para as condições de envelhecimento mais extremas. Entretanto, apenas com a análise de perfil de módulo de indentação foi possível validar as hipóteses de um envelhecimento não-uniforme promovido pelo efeito de DLO. Com esta análise, foram retiradas as condições identificadas com perfil heterogêneo para a execução dos métodos TTS e de Arrhenius, de forma a evitar qualquer influência destes modos de envelhecimento na previsão do tempo de vida útil.

Com isso, foi possível determinar o tempo de vida previsto para um intervalo de temperaturas, seguindo a temperatura máxima de operação de 140 °C. A partir destes resultados, tornou-se evidente que as amostras de HNBR apresentaram um melhor desempenho se comparado com os corpos de prova de NBR, sendo coerente com todas as análises realizadas ao longo deste trabalho e com o que foi apresentado pela literatura. Dessa forma, com os tempos de vida da gaxeta quantificados, viabiliza-se técnicas de manutenção preventiva e o estudo de eficiência de operação para cada GPHE. Por exemplo, para as temperaturas acima de 110 °C as gaxetas de HNBR apresentaram tempo de vida entre 2 a 4 vezes maior do que as gaxetas de NBR. Para temperaturas inferiores, esta diferença tende a aumentar, porém a vida de ambas demonstrou crescer para escala de anos. Por outro lado, em temperaturas próximas

a 140 °C, os períodos para alcançar a falha tendem a ser mais curtos do que um mês para as gaxetas de NBR e pouco maiores que um mês para HNBR.

Por último, é importante ressaltar que, a princípio, a única diferença entre as amostras de gaxeta analisadas está no processo de hidrogenação do elastômero de NBR, pois todas as demais variáveis, como geometria, fabricante e modelo, são, a princípio, as mesmas, exceto aditivação. E essa diferença de processamento causou impacto nas propriedades, tanto nos parâmetros iniciais, como dureza e densidade de ligações cruzadas, quanto na evolução de todas as propriedades analisadas em envelhecimento termo-oxidativo.

## 5.1. TRABALHOS FUTUROS

Interessante ressaltar que apenas um meio de envelhecimento, neste caso ar, um fornecedor, uma geometria de gaxeta de um modelo de trocador e dois materiais resultaram em uma quantidade significativa de aprendizado e conhecimento a respeito do comportamento de gaxetas, tanto para a academia quanto para a indústria. Dessa forma, torna-se evidente as diversas variáveis de operação de um GPHE que contribuem para a imprevisibilidade do tempo de vida útil de gaxetas e, assim, justifica-se a realização de trabalhos futuros.

Logo, para as gaxetas estudadas neste trabalho, propõe que sejam realizados mais ensaios de caracterização para complementar as informações a respeito do envelhecimento químico destes elastômeros e também, ensaios para definir o critério de falha para que seja mais representativo o nível de CS responsável pela falha e para compreender se altera com cada material. Além disso, recomenda-se a realização de trabalhos com diferentes materiais, fornecedores, geometrias, modelos, regiões da gaxeta, meios de envelhecimento (como óleo crude, água marinha, entre outros) e com novas técnicas de caracterização e de ensaio.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6814-02: Standard Test Method for Determination of Percent Devulcanization of Crumb Rubber Based on Crosslink Density**. West Conshohocken: ASTM International, 2018.

ABOU ELMAATY, T. M.; KABEEL, A. E.; MAHGOUB, M. Corrugated plate heat exchanger review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 852–860, abr. 2017.

DE SOUZA, E. L. et al. Thermo-oxidative aging of acrylonitrile-butadiene rubber gaskets with real geometry used in plate heat exchangers. **Journal of Applied Polymer Science**, 22 nov. 2022.

GRISON, E. C.; BECKER, E.; SARTORI, A. **Borracha e seus aditivos**. 1° edição. Porto Alegre, RS: Letra e Vida, 2010.

GUT, J. A. W. Configurações Ótimas para Trocadores de Calor a Placas. p. 268, 2003.

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.

HARPER, C. A. (ED.). **Handbook of plastics, elastomers, and composites**. 4th ed ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

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

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. 2016.

KREVELEN, D. W. VAN; NIJENHUIS, K. TE. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction**

from additive group contributions. 4th, completely rev. ed. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.

KUJUNDZIC, E. Thermo-oxidative degradation of gasket materials. p. 70, 2019.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Blucher, 2007.

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.

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. 2018.

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.

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.

NUN-ANAN, P.; HAYICHELAEH, C.; BOONKERD, K. Effect of a Natural Processing Aid on the Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber: Study on Soybean Oil Fatty Acid from Seed Crop. **Polymers**, v. 13, n. 20, p. 3459, 9 out. 2021.

PARKER. **Parker O-ring Handbook**. Cleveland, OH: Parker Hannifin Corporation, 2021.

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.atlantis-press.com/php/paper-details.php?id=25864281>>. Acesso em: 16 set. 2022

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.

RAFFERTY, K.; CULVER, G. Heat Exchangers. **Geothermal energy**. United States: Geo-Heat Center, 1998. p. 261–277.

SCHWEITZER, P. A. **Corrosion engineering handbook. Corrosion of polymers and elastomers**. 2nd ed ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

ŚLUSARSKI, L. Thermal stability of elastomers. **Journal of Thermal Analysis**, v. 29, n. 5, p. 905–912, set. 1984.

SMITTHIPONG, W. et al. Adhesion and self-adhesion of rubbers, crosslinked by electron beam irradiation. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 27, n. 5, p. 352–357, jul. 2007.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 9th ed ed. Hoboken, NJ: John Wiley, 2008.

WANG, L. et al. Green preparation and enhanced gas barrier property of rubber nanocomposite film based on graphene oxide-induced chemical crosslinking. **Polymer**, v. 225, p. 123756, maio 2021.

WANG, X. et al. Synthesis and anti-aging property in acrylonitrile-butadiene rubber of non-aromatic dendritic antioxidant with amine groups. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 54, n. 9, p. 612–621, 2 set. 2017.

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. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 28, 20 jul. 2022.

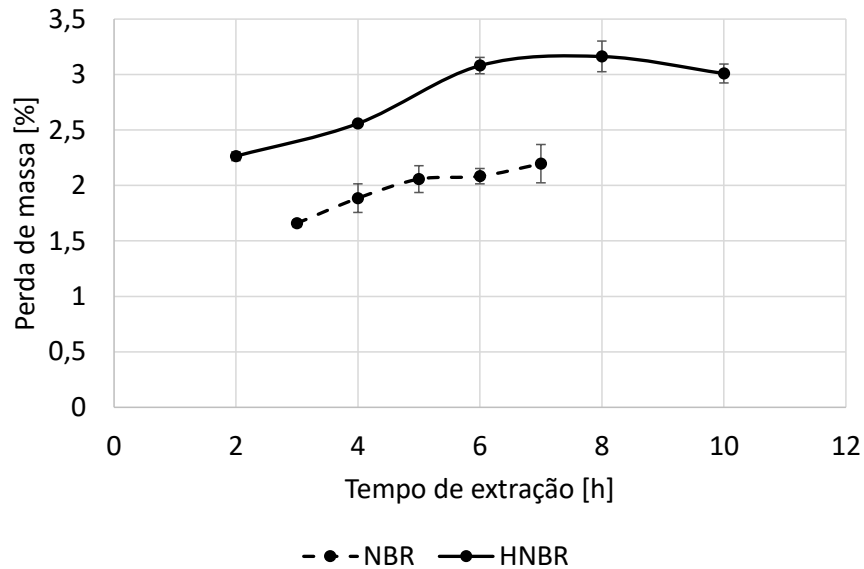
ZHANG, W. et al. The Effect of Accelerated Aging on the Properties of Nitrile Butadiene Rubber (NBR) O-Rings. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 47, n. 2, p. 20170265, 1 mar. 2019.

ZHAO, J. et al. CHANGES OF CHEMICAL STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY LEVELS DURING THERMO-OXIDATIVE AGING OF NBR. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 86, n. 4, p. 591–603, 1 dez. 2013.

## APÊNDICE A – Tempo de extração em acetona

Os tempos de extração para os ensaios de densidade de ligações cruzadas das amostras de HNBR e NBR foram definidos a partir da estabilização de perda de massa em função do período de extração em acetona. Por meio da Figura A1, percebe-se que a variação de massa estabiliza em 6 horas para HNBR e em 5 horas para NBR.

Figura A1 – Perda de massa em função do tempo de extração em acetona.



Fonte: Autor (2022).