

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

LARISSA VALA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS GAXETAS DE HNBR
EXPOSTAS EM DIFERENTES MEIOS

Joinville

2022

LARISSA VALA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS GAXETAS DE HNBR
EXPOSTAS EM DIFERENTES MEIOS

Trabalho apresentado como requisito para
obtenção do título de bacharel no Curso de
Graduação em Engenharia Naval do
Centro Tecnológico de Joinville da
Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Dr. Gabriel Benedet Dutra

Joinville

2022

LARISSA VALA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS GAXETAS DE HNBR
EXPOSTAS EM DIFERENTES MEIOS

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), 15 de dezembro de 2022.

Banca Examinadora:

Dr. Gabriel Benedet Dutra
Orientador/Presidente

Dra. Viviane Lilian Soethe
Membra
Universidade Federal de Santa Catarina

Me. Mateus de Sousa Zanzi
Membro
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho aos meus pais, Abigail e Luis, e ao meu irmão, Junior.

AGRADECIMENTOS

Pelo apoio incondicional e pela oportunidade de chegar até aqui, agradeço aos meus pais, Abigail da Silva e Luis Vala Filho. Pela paciência e por fazerem mais que o necessário para que eu tivesse uma formação de qualidade, obrigada por tanto.

Ao meu querido irmão Luis Vala Júnior, o qual a proximidade, amor e confiança tornaram essa caminhada um pouco mais leve.

Ao meu namorado Eduardo Heiji Nishida, por não me deixar desistir, por ser o pé no chão que por muitas vezes me faltaram, pelo apoio e pelo amor. Obrigada por me ajudar a construir mais esse pedaço da minha história.

As minhas cachorrinhas Bisteca e Matilda, por tantas vezes dormirem aos meus pés enquanto eu estava escrevendo este trabalho ou tantos outros que tive pelo caminho.

Ao meu primeiro amigo da faculdade, Pierre, que sempre esteve ao meu lado.

A minha amiga Eduarda, por dividir todo esse processo comigo, me entender e estar disposta a me apoiar. As minhas amigas Bianca, Bruna, Cibele, Claudia, Daiana, Isabela, Jana Sampaio, Jana Sauer, Keila, Loany, Mariana, Priscila, Thaminne e Thálita, e ao meu amigo Lucas, obrigada por terem sido minha família.

A Profa. Dra. Andrea Holz Pfitzenreuter, por me fazer acreditar que esse momento chegaria.

Ao Prof. Dr. Gabriel Benedet Dutra, pela paciência e disposição de orientação nesse e em outros trabalhos no passado.

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao LeMat por disponibilizar espaço e ferramentas para que essa pesquisa acontecesse. Aos colegas de laboratório Elias, Leonardo, Mateus e Pedro.

Aos colegas, docentes e servidores que cruzaram meu caminho durante a graduação e aqueles que de alguma forma fizeram com que esse sonho se realizasse.

RESUMO

Com o intuito de monitorar as mudanças das propriedades nos elastômeros de HNBR expostas à diferentes meios, este trabalho apresenta a investigação da influência do envelhecimento de gaxetas sob compressão em contato com ar, água e IRM-903 (na parte interna do bocal). As amostras foram obtidas de gaxetas elastoméricas comerciais e as propriedades avaliadas foram as de dureza, deformação permanente (CS), variação de massa, e pôr fim a análise visual do corte transversal do bocal. Durante os ensaios os corpos de prova estavam em contato com o ar em sua parte externa, e o estudo foi realizado em duplicatas simultâneas a temperatura constante de 80 °C no período de 60 dias. Os resultados de dureza mostram que em contato (interno) com o ar e água o material apresenta comportamento oposto aquele em contato com o óleo. Tais resultados mostram que o óleo diminuiu a dureza da gaxeta e que após 30 dias o resultado possui propensão a manter-se constante, pode-se entender que a barreira protetora do óleo sob a borracha retardou o envelhecimento térmico da gaxeta. Os resultados dessa pesquisa podem ajudar na prevenção de falhas desses materiais durante aplicação na indústria petroquímica.

Palavras-chave: Envelhecimento termo oxidativo. Borrachas fabricadas em HNBR. Diferentes fluidos de envelhecimento.

ABSTRACT

In order to monitor changes in the properties of HNBR elastomers exposed to different media, this work presents the investigation of the influence of aging of gaskets under compression in contact with air, water and IRM-903 (inside the nozzle). The samples were obtained from commercial elastomeric gaskets and the evaluated properties were hardness, permanent deformation (CS), mass variation, and end the visual analysis of the cross-section of the nozzle. During the tests, the specimens were in contact with the air on the outside, and the study was carried out in simultaneous duplicates at a constant temperature of 80 °C for a period of 60 days. The hardness results show that in (internal) contact with air and water the material has the opposite behavior to that in contact with oil. Such results show that the oil reduced the hardness of the gasket and that after 30 days the result tends to remain constant, it can be understood that the protective barrier of the oil under the rubber delayed the thermal aging of the gasket. The results of this research can help to prevent failures of these materials during application in the petrochemical industry..

Keywords: Thermo oxidative aging. Rubbers manufactured in HNBR. Different aging fluids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de trocador de calor a placas gaxetado.....	15
Figura 2 – Vista expandida de um trocador de calor a placas gaxetado e suas partes principais.	16
Figura 3 – Cadeia da borracha de HNBR.....	18
Figura 4 – Gaxeta de HNBR posicionada na placa corrugada do TCPG.	20
Figura 5 – Dispositivo de compressão as amostras, sendo (a) dispositivo comprimido e (b) dispositivo descomprimido com o posicionamento do corpo de prova.	21
Figura 6 – Micrômetro digital Mitutoyo.....	22
Figura 7 – Durômetro Portátil Shore A.....	23
Figura 8 – Balança digital.	24
Figura 9 – Imagem ilustrativa do bocal da gaxeta e seus pontos de medições.	25
Figura 10 – Evolução do CS para amostras sob compressão submetidas a diferentes fluidos.	27
Figura 11 – Evolução da dureza média para amostras sob compressão em contato com diferentes fluidos em sua parte interna.	29
Figura 12 – Variação de massa das amostras em contato com diferentes fluidos.....	30
Figura 13 – Corte transversal do bocal envelhecido: a) ar/ar e b) ar/IRM-903.	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN – Acrinotrila

CS – Compression Set

EPDM – Ethylene Propilene Diene Methylen

HNBR – Borracha Nitrílica Butadieno Hidrogenada

IRM-903 – Material Restaurador Intermediário

ISO – International Organization for Standardization

NBR – Borracha Nitrílica Butadieno

TCPG – Trocadores de Calor de Placas Gaxetadas

UV – Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

h_0 Altura inicial

h_1 Altura da gaxeta relaxada

h_2 Altura da gaxeta comprimida

$\%M$ Massa percentual

M_0 Massa inicial

M_x Massa atual

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. OBJETIVOS	13
1.1.1. Objetivo Geral	13
1.1.2. Objetivos Específicos	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. TROCADORES DE CALOR	15
2.2. ELASTÔMEROS	16
2.2.1 HNBR	17
2.3 DEGRADAÇÃO EM ELASTÔMEROS	18
3. METODOLOGIA	20
3.1 CORPOS DE PROVA	20
3.2 INSTRUMENTAÇÃO E METODOLOGIA	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1 COMPRESSION SET (CS)	27
4.2 DUREZA	28
4.3 MASSA	30
4.4 ANÁLISE VISUAL	31
5. CONCLUSÃO	33
REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

Uma das maiores bases do desenvolvimento tecnológico é a indústria do petróleo, produto que foi e é diferencial como combustível de máquinas e movimenta grande parte da economia mundial. Os avanços tecnológicos para a extração do petróleo ficaram marcados, nos últimos anos, pela extração no pré-sal. O pré-sal é uma área de offshore de águas ultraprofundas, localizada aproximadamente a 300 km da costa. (GRANADA, 2017).

Na separação do óleo, gases e água provenientes da extração de petróleo em águas profundas, são utilizados trocadores de calor a placas gaxetado (TCPG) e uma das partes que comprometem seu desempenho, são os elastômeros aplicados para a vedação. Segundo Patel et al. (2019), os elastômeros de vedação são amplamente empregados em equipamentos de perfuração, completação e cabeça de poço. Esses elastômeros podem ser de diferentes tipos, mas sua principal função é a prevenção de vazamento de líquidos ou gases.

A borracha nitrílica butadieno hidrogenada (HNBR) é um dos materiais comumente utilizados na fabricação de gaxetas para TCPG, pois garante adequado desempenho em ambientes agressivos em relação às altas temperaturas e fluidos degradantes, como também durante estresse mecânico (compressão constante) sob operação. Segundo Kommling et al. (2017), a taxa de vazamento é a única característica diretamente correlacionada com o desempenho do sistema de vedação.

A falha da vedação pode causar aumento ou diminuição repentina da pressão ou vazão de um fluido (MAHANKAR; DHOBLE, 2021), sendo que em muitos sistemas hidráulicos a vedação com elastômeros é utilizada para prevenir vazamentos e para que os fluidos não se misturem durante o funcionamento. Com o envelhecimento, os elastômeros perdem gradualmente sua elasticidade e sua capacidade de recuperação, o que pode resultar em um vazamento acima do nível permitido (KOMMLING; JAUNICH; WOLDD, 2015).

A deterioração da gaxeta fabricada em HNBR é muito complexa principalmente quando são expostas ao oxigênio, ozônio, calor e deformações mecânicas em suas condições de operação, assim como o contato de solvente, óleo, combustíveis e outros agentes (SAMSURI, 2010). No artigo de Pan et al (2015) foi constatado por microscopia óptica que os danos na superfície das amostras de HNBR

em temperaturas de 110 °C são mais severos aqueles em relação às amostras mantidas à 70 °C. Também possuíram o crescimento de poros e canais nas superfícies, revelando os efeitos do petróleo bruto e da temperatura nas gaxetas.

Não somente os fluidos como, óleos e gases, podem alterar as propriedades químicas e físicas da gaxeta, mas também a temperatura e a exposição à radiação ultravioleta e gama. Durante o período de uso a longo prazo, os materiais de vedação são expostos a vários ambientes, como alta temperatura, radiação ultravioleta (UV), radiação de raios ou solventes orgânicos (TAN, 2021), o que pode mudar a densidade de ligações cruzadas e aumentar a resistência à tração.

Apesar dos mais variados estudos sobre o comportamento de elastômero, cada condição de temperatura ou meio de exposição afeta diretamente nas propriedades mecânicas e físicas de borracha, prejudicando sua funcionalidade tanto em vedações direcionada aos setores petroquímicos quanto nas demais áreas de engenharia (PINHEIRO, 2020). Sendo assim, o estudo da influência de diferentes fluidos para a integridade da gaxeta possui importância para vários setores da indústria.

Diante dessa problemática, propõe-se realizar o envelhecimento a temperatura de 80°C, com os fluidos: água destilada, ar e óleo mecânico Material Restaurador Intermediário (IRM-903). Com o intuito de avaliar a variação das propriedades das gaxetas será monitorada sua alteração de massa, dureza e de deformação permanente, também chamada de *compression set* (CS).

1.1. OBJETIVOS

Para avaliar os efeitos da deterioração das propriedades da gaxeta de borracha de HNBR em diferentes fluidos, propõe-se os seguintes objetivos:

1.1.1. Objetivo Geral

Monitorar a variação das propriedades das gaxetas de HNBR expostas à diferentes fluidos durante o seu envelhecimento.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Monitorar a dureza, massa e CS, durante 60 dias de ensaios contínuos;
- Verificar a influência dos fluidos analisados em contato com a parte interna e externa da gaxeta;
- Indicar o fluido (ar, água, óleo IRM-903) mais agressivo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados temas e estudos já publicados acerca de borrachas de HNBR e de trocadores de calor a placa gaxetado, a fim de embasar a pesquisa relacionada aos efeitos da deterioração das propriedades da gaxeta de HNBR quando sujeitos à diferentes fluidos.

2.1. TROCADORES DE CALOR

As pressões competitivas do mercado global e a crescente urgência para a conservação de energia e redução da degradação ambiental, têm dado ênfase para o uso de trocadores de calor de alta efetividade. (MOTA, 2011). Segundo Ferreira (2019), o trocador de calor mais utilizado pelas indústrias é o tipo casco e tubo, devido à facilidade de construção, aliada à capacidade de operação em alta temperatura, alta pressão e combinadas ao desempenho térmico.

Apesar de não ser uma tecnologia nova, o TCPG (Figura 1) são aplicados nas indústrias de petróleo, borracha sintética, papel e laticínios. Segundo Mota (2011), isso se deve ao fato de o TCPG ser um equipamento que pode ser facilmente desmontado para limpeza e com fácil controle térmico para esterilização/pasteurização.

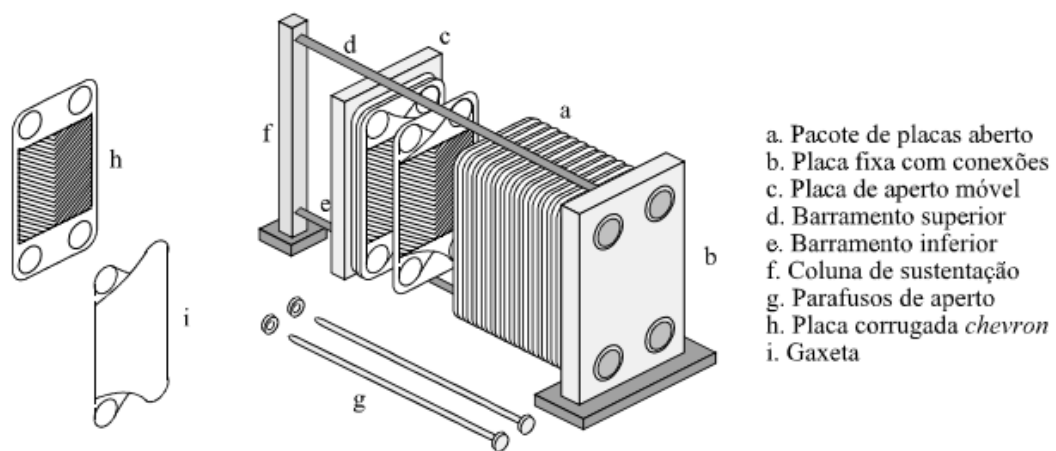
Figura 1 – Exemplo de trocador de calor a placas gaxetado.



Fonte: Alfa Laval (2022).

Este tipo de trocador de calor consiste basicamente de um pacote de finas placas metálicas corrugadas comprimido por parafusos de aperto em um pedestal. (GUT, 2003). A operação no interior do TCPG acontece por meio do escoamento de fluidos quentes e frios circulando alternadamente na placa, trocando calor com a placa adjacente (Figura 2).

Figura 2 – Vista expandida de um trocador de calor a placas gaxetado e suas partes principais.



Fonte: Jorge Andrey Wilhelms Gut (2003).

Para o funcionamento do TCPG faz-se necessário o uso de elementos de vedação, as gaxetas elastoméricas, que segundo Souza (2021) possuem como requisitos gerais alta elasticidade, resiliência e alta resistência mecânica a diferentes fluidos, sendo que as gaxetas vedam o sistema em relação ao vazamento desses fluidos entre placas ou com o exterior do TCPG. O material da gaxeta é um componente chave no trocador de calor, e muitas vezes surgem falhas devido ao vazamento deste componente (KUJUNDZIC, 2019).

Essa configuração faz com que a gaxeta, sob compressão, venha a ter contato com fluidos no interior diferente do fluido no exterior.

2.2. ELASTÔMEROS

Elastômeros são uma classe de materiais polimérico reticulável. Nessa condição, ao ser submetido a uma deformação, retorna à forma original após a retirada

da carga. Esses materiais podem ser divididos em duas classes, naturais e sintéticos e são classificados conforme a finalidade, se de uso geral ou especial dependendo da aplicação (VISAKH, 2013). Samsuri (2010) cita que o elastômero é considerado um polímero que para formar sua longa cadeia molecular, são necessárias muitas partículas pequenas unidas quimicamente por ligações covalentes.

Quando submetidos a tensões por longos períodos, os elastômeros se deformam, pois ocorre um alongamento e deslizamento das cadeias poliméricas. O fenômeno de reticulação também é conhecido como vulcanização e confere estabilidade, resistência e resiliência aos elastômeros (KUJUNDZIC, 2019). A reversibilidade deformacional do elastômero requer reticulação molecular além da gelificação de modo que as posições moleculares relativas sejam fixadas durante as mudanças conformacionais (VISAKH, 2013).

Segundo Schweitzer (2006) a adição de outros componentes aos elastômeros, têm a função de torna-los mais resistentes ou rígidos e fazer com que tenham melhor resistência ao envelhecimento para atender a requisitos específicos de aplicação. Outra propriedade é a forte resistência a ácidos inorgânicos, por esse motivo, muitos revestimentos de tanques e tubos químicos são feitos de elastômeros com a finalidade de proteger contra o ataque de produtos químicos corrosivo (PINHEIRO, 2020).

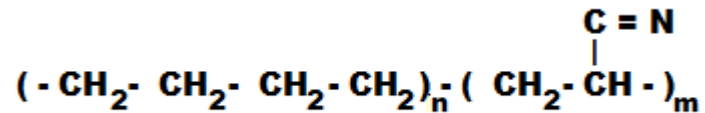
No estado bruto, as borrachas tendem a ser macias e pegajosas quando quentes, e duros e quebradiços quando frios (SCHWEITZER, 2006) Tanto os elastômeros de HNBR, quanto a borracha nitrílica butadieno (NBR) e a borracha etileno propileno dieno metileno (EPDM), são aplicadas em larga escala na indústria de óleo e gás devido a suas características de flexibilidade, resistência a água e resistência térmica.

2.2.1 HNBR

O HNBR é uma borracha nitrílica com ligações duplas das unidades de butadieno sendo completamente ou parcialmente saturadas através de um processo de hidrogenação (CHONG, 2019) sob alta pressão e temperatura. A Figura 3 apresenta a cadeia molecular de borrachas de HNBR. Segundo Alcock (2020), a vedação com O-rings de HNBR são comumente usadas nas indústrias de produção

de óleo e gás, devido à combinação da resistência química e ser resistente à baixa temperatura.

Figura 3 – Cadeia da borracha de HNBR.



Fonte: A Autora (2022).

Devido à alta saturação da cadeia principal, a borracha de HNBR não apenas herda a resistência ao óleo do NBR, mas também possui propriedades como resistência a altas temperaturas, resistência ao ozônio e resistência química (ZHANG, 2021). Segundo Hassani (2022), devido ao teor de acrilonitrila (ACN), geralmente exibem maior resistência química devido à alta polaridade e energia de ativação da ligação nitrila.

2.3 DEGRADAÇÃO EM ELASTÔMEROS

De acordo com Schweitzer, (2006) os elastômeros em uso externo podem estar sujeitos a degradação como resultado da ação do ozônio, oxigênio e luz solar os quais podem afetar as propriedades e a aparência de um grande número de materiais elastoméricos. Como as gaxetas em trabalho estão expostas à diferentes fluidos na parte interna e externa do trocador de calor, a falha desses elastômeros é algo que deve ser evitado, pois a possível vazamento dos fluidos é custosa para as indústrias. O processo de degradação dos elastômeros acontece devido as reações de oxidação químicas, reticulação e cisão das cadeias.

Segundo Hassani (2022), enquanto as reações de reticulação aumentam a rigidez dos elastômeros, as reações de cisão da cadeia causam diminuição devido ao encurtamento do comprimento da cadeia e, portanto, uma redução da integridade estrutural na rede de cadeias poliméricas. Essas reações podem ocorrer simultaneamente no material, por isso é importante avaliar o envelhecimento termo oxidativo em diferentes condições.

Assim como a maioria dos materiais existentes a deterioração do elastômero ocorre como resultado de reação química entre o elastômero e o meio. Segundo

Schweitzer (2006), os elastômeros absorvem material com o qual estão em contato, especialmente líquidos orgânicos o que pode resultar em inchaço ou rachaduras.

Além disso, a estabilidade e a durabilidade das gaxetas de HNBR podem sofrer grande influência da temperatura, como é visto no trabalho de Pan et al. (2015), onde foi investigado a influência do petróleo e da temperatura em amostras de HNBR. Os autores constataram que a temperatura teve efeito significativo no aumento de massa nos materiais de HNBR, e por microscopia óptica, percebe-se que a combinação de petróleo cru e alta temperatura, resulta no crescimento de porosidade na superfície do elastômero e também o inchaço.

De acordo com as investigações do efeito da temperatura (120 °F e 180 °F) no comportamento de amostras de NBR em água salina e vapores corrosivos, realizado por Salehi (2019), a dureza tende a cair inicialmente e aumentar depois de 3 dias. Esse fato deve-se a predominância de cisões das cadeias seguidas pela formação de ligações cruzadas. Nesse mesmo estudo, Salehi (2019) aponta que dentre os gases: CO_2 , H_2S , CH_4 e a mistura deles, o CO_2 é o mais crítico para as borrachas analisadas (NBR, EPDM, entre outras).

O estresse mecânico também é uma variável no envelhecimento de elastômeros. No trabalho de Lou et al. (2017) foi demonstrado que a perda de massa das gaxetas envelhecidas sob compressão foi menor do que as livres, e isso se deve ao fato da possibilidade de mobilidade de aditivos e cadeias moleculares. Segundo Pinheiro (2020) ao analisar o comportamento de amostras de NBR imersas em óleo, conclui-se que o mesmo adere a superfície da borracha formando uma camada protetora, o que resulta em uma barreira que impede a interação do oxigênio, diminuindo a taxa de oxidação.

A atmosfera e o fluido têm grande influência no processo de envelhecimento do *O-ring* de HNBR, sendo que o óleo previne oxidação térmica a temperaturas mais baixas e promove a predominância da quebra de ligações em temperaturas elevadas (LOU, 2018). Assim como visto no artigo de Pan et al. (2016), o fluido em contato com o elastômero, a temperatura de serviço e a condição de compressão mecânica são fatores importantes e determinantes no processo de deterioração do material.

3. METODOLOGIA

Em conformidade com os objetivos apresentados este capítulo aborda a metodologia utilizada para avaliar o envelhecimento das gaxetas fabricadas em HNBR em diferentes fluidos, apresentando as etapas de preparação das amostras e os ensaios feitos para obtenção das propriedades resultantes.

3.1 CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova utilizados neste estudo foram bocais provenientes de gaxetas fabricadas em material HNBR, como é possível visualizar na Figura 4, cujo o diâmetro interno e altura média inicial são equivalentes à 100 mm e 3,7 mm, respectivamente.

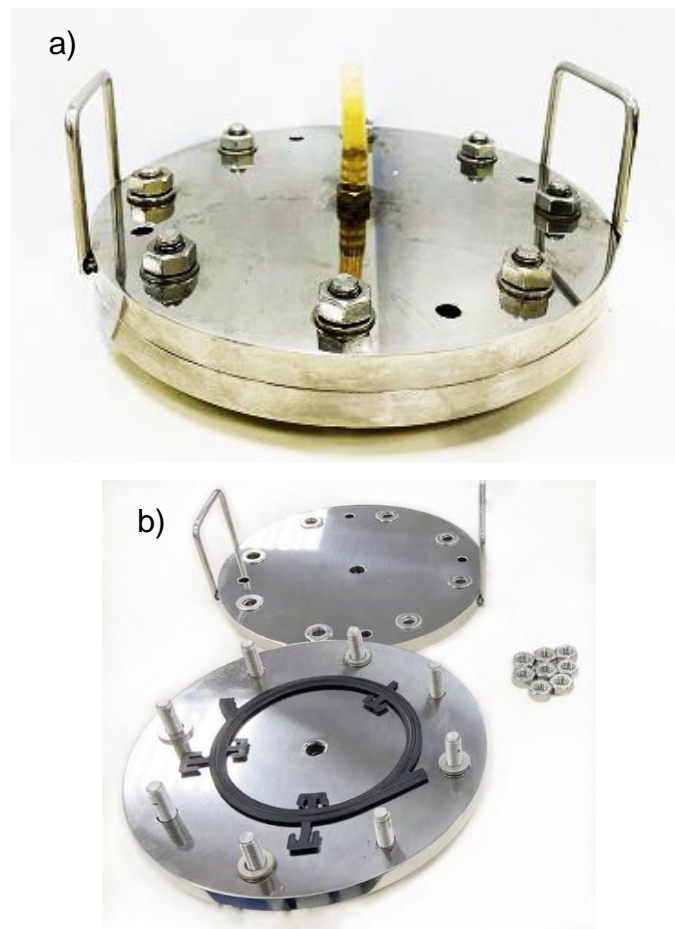
Figura 4 – Gaxeta de HNBR posicionada na placa corrugada do TCPG.



Fonte: A Autora (2022).

O dispositivo (Figura 5) disponibilizado para a realização do estudo permite a avaliação do fluido combinado a compressão mecânica da gaxeta fabricada de HNBR. O ajuste do dispositivo (com parafusos e espaçadores) exerce compressão mecânica sob a borracha, sendo assim, foi possível adicionar água destilada e IRM-903 em seu interior, o que tornou viável a análise do bocal em contato com fluidos diferentes (ar, água destilada e IRM-903) no seu interior e exterior.

Figura 5 – Dispositivo de compressão as amostras, sendo (a) dispositivo comprimido e (b) dispositivo descomprimido com o posicionamento do corpo de prova.



Fonte: A Autora (2022).

Os ensaios de envelhecimento foram conduzidos em estufas a 80 °C e tiveram duração de 60 dias, além das medições das propriedades no período inicial (amostra virgem), também foram realizadas nos períodos de 15, 30 e 60 dias.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO E METODOLOGIA

As propriedades da amostra foram obtidas antes e depois do ensaio. Para mensurar espessura, dureza e massa, foram utilizados o micrômetro digital, durômetro digital do tipo Shore A e balança de precisão digital, respectivamente. A medida das alturas fora realizada entre a base e o topo da gaxeta e para tanto utilizou-se o micrômetro digital Mitutoyo (Figura 6), que entrega resolução de 0,001 mm a altura dos corpos de prova.

Figura 6 – Micrômetro digital Mitutoyo.



Fonte: A Autora (2022).

As medições de dureza em Shore A foram adaptadas da ISO 7619-1:2010 – (*Rubber, vulcanize or thermoplastic- determination of indentation hardness*). Essa adaptação ocorreu em relação à geometria da amostra, pois os ensaios foram realizados em bocais e não em corpos padrão de 10 mm de comprimento. Para menor influência do operador, o durômetro é acoplado a uma haste de direcionamento aplicando uma massa padrão de 1 kg, os resultados foram obtidos após três segundos da indentação, conforme norma, em 12 pontos ao longo do raio das amostras utilizando um durômetro portátil digital Shore Mitutoyo Tipo A. A Figura 7 mostra o equipamento utilizado nas medições.

Com a finalidade de atingir as restrições necessárias de compressão entre placas, além de utilizar espaçadores com altura total de 75% da altura nominal das gaxetas, o espaçamento foi monitorado com um paquímetro digital Mitutoyo, o qual possui com resolução de 0,001mm.

Figura 7 – Durômetro Portátil Shore A.



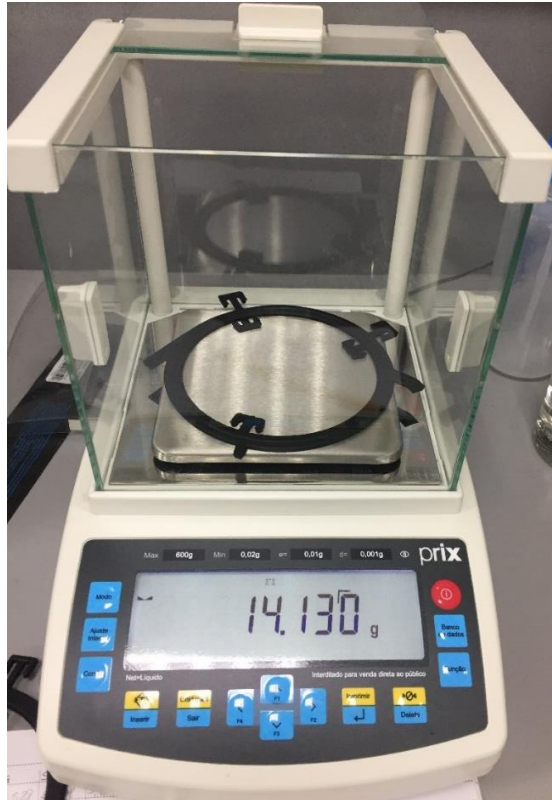
Fonte: A Autora (2022).

Os dados de massa foram inferidos em uma balança digital Prix, modelo PS600 e com de resolução de 0,001g. A Figura 8 mostra o equipamento utilizado para verificação das massas.

Levando em conta a massa inicial M_0 , a massa atual M_x , foi calculado a variação percentual de massa por meio da Equação 1.

$$\%M = \frac{M_x - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

Figura 8 – Balança digital.



Fonte: A Autora (2022).

Depois dos períodos de compressão a deformação permanente resultante na borracha é medida. No caso de gaxetas utilizadas em trocadores de calor, os valores mensurados de CS podem ser diretamente relacionados as gaxetas em serviço.

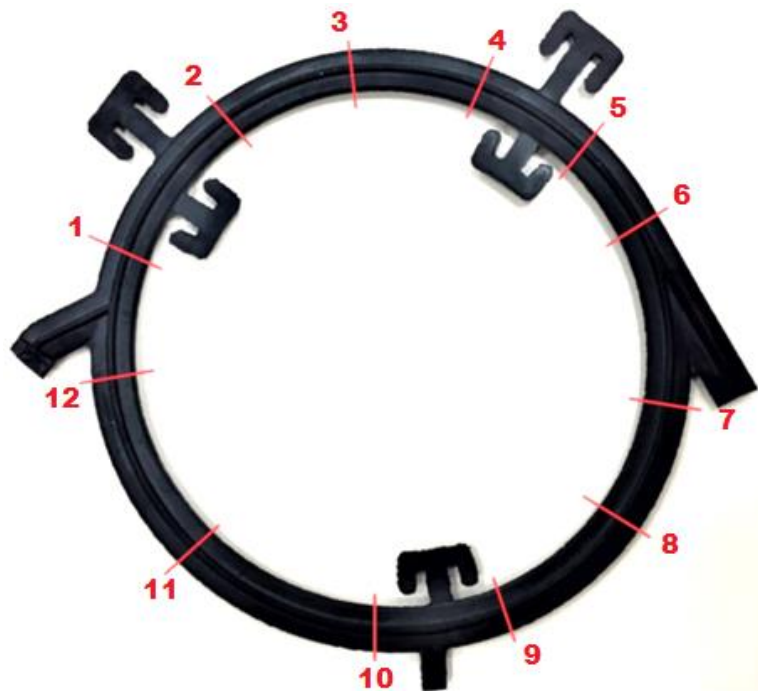
O CS é um dos métodos mais utilizados para verificar a eficiência de vedação de elastômeros. Para obtenção deste valor as normas ISO 815-1 (*Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of compression set*) estabelece que os corpos de prova devem ser comprimidos a uma determinada posição com placas planas de aço inoxidável. Entretanto, algumas variáveis foram adaptadas, como em relação à geometria da amostra (assim como em relação à ISO 7619-1:2010).

A compressão da amostra é setada na norma como 25% da altura inicial, nesse trabalho foi utilizado a altura nominal de 4 mm e altura após compressão de 3 mm. Essa compressão pode ser realizada com ajuda de espaçadores entre as placas do dispositivo. Ademais, manteve-se o que é especificado na norma sobre a utilização de placa plana de aço inoxidável para o dispositivo, e também, sobre os fluidos analisados, água destilada e IRM-903, pois se tratam de fluidos padrões que possibilitam a replicação do estudo, caso seja desejado.

Sendo assim, este estudo foi realizado em gaxetas fabricadas com material HNBR, em duplicatas simultâneas, sob compressão e em contato com os fluidos: água destilada, óleo IRM-903 e o ar. Devido as propriedades dos fluidos analisados o procedimento ocorreu em temperatura constante de 80°C, para evitar que ocorresse a evaporação durante o período de envelhecimento. Para promover a compressão total com altura de 3,0 mm foi utilizado espaçadores entre as placas do dispositivo em aço inoxidável.

Como o próprio bocal da gaxeta possui variação nas suas propriedades mecânicas e geométricas ao longo do seu perímetro, as aquisições de dados de altura e dureza foram feitas em 12 medições ao longo da amostra, conforme a Figura 9. A ordenação das medições no bocal de HNBR seguiu o sentido horário sempre partindo do menor braço da amostra. As medições também seguiram o padrão: altura, dureza e massa da gaxeta.

Figura 9 – Imagem ilustrativa do bocal da gaxeta e seus pontos de medições.



Fonte: Autora (2022).

A avaliação será feita por meio das propriedades para obter o CS dos corpos de prova, ensaios de dureza e verificação da massa. Após cada intervalo de interesse no tempo de envelhecimento, a compressão foi retirada e as amostras foram mantidas

livres em temperatura ambiente por 24 h, para que o bocal realizasse a recuperação viscoelástica (essa também um critério da ISO 815-1).

Segundo Kommling et al. (2017), o *Compression Set* (CS) nos fornece a informação sobre a elasticidade da gaxeta comprimida. É um dos métodos utilizados para verificar a eficiência de vedação dos elastômeros, e no caso de gaxetas utilizadas em trocadores de calor, os valores mensurados de CS podem ser diretamente relacionados as gaxetas em serviço. Sua formulação é dada pela Equação 2.

$$CS = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} \times 100\% \quad (2)$$

O CS é mensurado a partir da altura inicial h_0 , a altura da gaxeta relaxada após compressão h_1 e a altura comprimida h_2 . Um CS de 0% significa a recuperação total da gaxeta, enquanto o CS de 100% significa a ausência absoluta de recuperação da compressão. (KOMMLING, 2017).

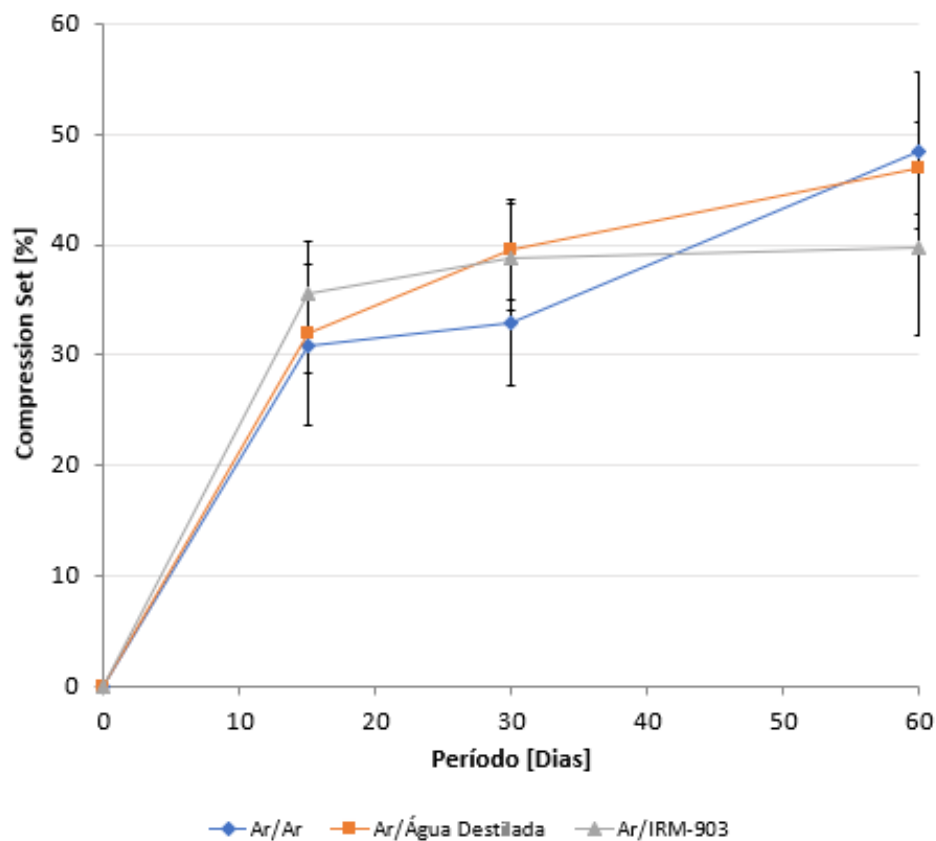
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a metodologia, os ensaios foram obtidos os resultados, os quais serão demonstrados e discutidos neste capítulo. Visando facilitar o entendimento desta seção, a mesma será subdividida nos seguintes tópicos: CS, dureza, massa e análise visual.

4.1 COMPRESSION SET (CS)

Dando sequência as análises da influência dos meios, a Figura 9 apresenta os resultados de evolução dos CS médios obtidos durante o experimento contínuo de 60 dias das amostras em contato com três fluidos diferentes após 24h de relaxação. Aqui no texto será discutida a tendência das médias obtidas.

Figura 10 – Evolução do CS para amostras sob compressão submetidas a diferentes fluidos.



Fonte: A Autora (2022).

Os resultados se apresentam iguais dentro do desvio padrão, para os diferentes fluidos analisados. Uma das motivações do desvio padrão alto, é a diferença na geometria do corpo de prova, pois nos pontos de 1-6 (conforme a Figura 9) tem-se espessuras menores e dureza mais baixas quando comparado com os pontos 7-12 de medição.

Em relação às amostras de ar/ar, da Figura 9, observa-se o comportamento de aumento do CS durante o período avaliado, o qual é condizente com o artigo publicado por Kommiling et al. (2017), em que foi observado o aumento contínuo do CS ao longo do envelhecimento de amostras de borracha de HNBR em condição de 75 °C, 100 °C, 125 °C e 150 °C por períodos de até 1,5 anos. Como comentado na literatura o elastômero tende a formar ligações cruzadas oxidativas em posição de compressão, causando assim uma deformação permanente, o que é equivalente ao aumento de CS.

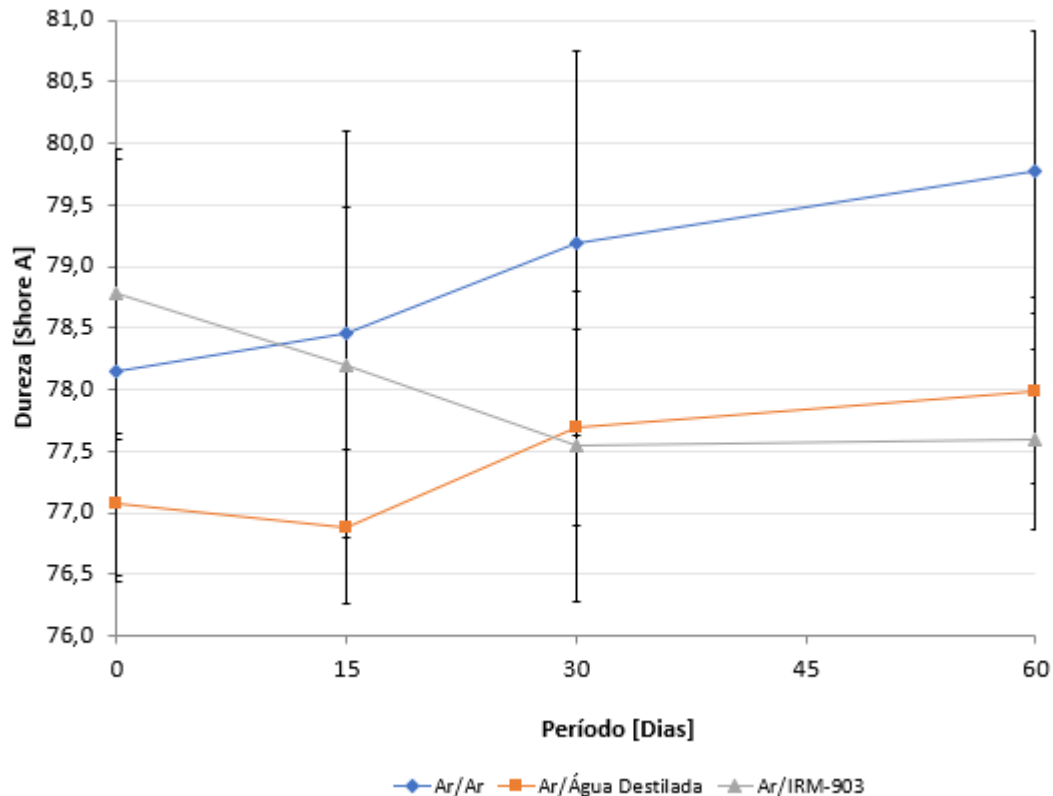
Os resultados do comportamento das amostras ensaiadas em condições de ar/água destilada apresenta tendência similar com os resultados obtidos com as amostras em contato somente com o ar. No estudo com borrachas NBR e EPDM realizado por Salehi et al. (2019) em contato com água salina e vapores corrosivos, observou-se o seu maior valor de altura no primeiro intervalo de medição (3 dias) seguido por um declínio gradual nas medições posteriores. Segundo os autores isso se deve a cisão das cadeias poliméricas.

Com base na Figura 9 pode-se verificar que somente para as gaxetas em contato com o ar/IRM-903 tem-se comportamento oposto, pois com 60 dias é possível verificar que as amostras possuem tendência à um valor constante. Conforme o trabalho de Pinheiro (2020), este comportamento do óleo pode estar atrelado a uma camada protetora aderida a superfície da gaxeta, o que resulta em uma barreira que impede a interação do oxigênio, diminuindo as taxas de oxidação da borracha.

4.2 DUREZA

Na Figura 10, observa-se que com 60 dias de envelhecimento é possível observar por meio dos valores de dureza que a amostra em contato com IRM-903 na parte interna possui clara tendência a um valor constante, após sua queda inicial. Esse fato pode estar atrelado à perda de aditivos da gaxeta para o óleo, além disso o óleo é absorvido de volta com o passar do tempo, o que provoca inchaço do material.

Figura 11 – Evolução da dureza média para amostras sob compressão em contato com diferentes fluidos em sua parte interna.



Fonte: A Autora (2022).

Segundo Liu (2018), em um estudo com borrachas de NBR em óleo e ar, chega-se à conclusão que o óleo age como protetor da gaxeta durante o tempo de envelhecimento em temperaturas acima de 70 °C e às baixas temperaturas previnem oxidação térmica do bocal. A dureza pode ser alterada em virtude do óleo absorvido pela gaxeta ou da perda dos aditivos presentes na estrutura, o que será apresentado e discutido no tópico seguinte, em relação à variação de massa.

Em relação a tendência de comportamento das amostras ar/água destilada é semelhante a tendência de comportamento daquelas somente em contato com o ar, porém apresentam menor magnitude. No estudo com HNBR feitos por Salehi (2019), verificou-se que devido as cisões das cadeias seguidas por formação de ligações cruzadas, a dureza tende a cair no início e aumentar após 3 dias em amostras de HNBR em contato com água salina.

Como o primeiro intervalo de medição foi após 15 dias, presume-se que as reações de reticulação já se tornaram predominantes neste período. Assim, as

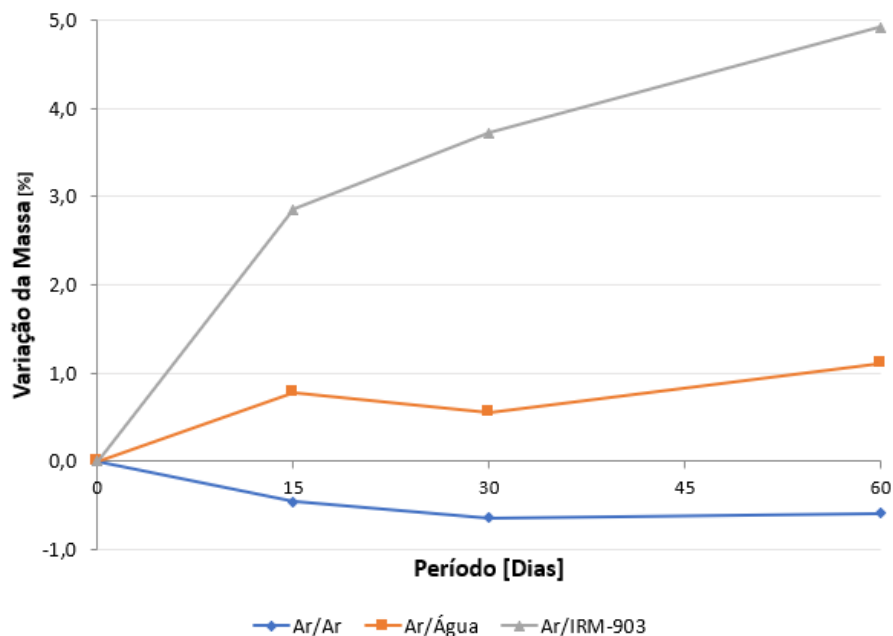
amostras ar/água destilada apresentam um aumento de dureza até os 60 dias. O ar aumenta a dureza do bocal durante o envelhecimento pois não há uma proteção extra (fora os aditivos da estrutura da borracha) para dificultar a interação do oxigênio com a borracha, como é visto nos ensaios com óleo nos trabalhos de Pinheiro (2020) e Liu (2018).

Na Figura 10, observou-se que as amostras ar/IRM-903 possuem tendência diferente da observada nas amostras em contato com a água destilada e o ar. Ademais, todos os valores de dureza apresentados estão na mesma faixa, dentro do desvio padrão.

4.3 MASSA

A análise de variação da massa mostra a tendência do corpo de prova perder e/ou absorver os fluidos analisados. Na Figura 11 é possível visualizar a variação percentual da massa em relação a massa inicial, a fim de verificar se a amostra teve tendência a ganhar ou perder massa durante os 60 dias de envelhecimento.

Figura 12 – Variação de massa das amostras em contato com diferentes fluidos.



Fonte: A Autora (2022).

Em relação as amostras em contato com a água, verifica-se um comportamento diferente dos corpos de prova em contato com o ar, com base nisso

pressupõe-se que a água e o óleo facilitaram a extração de aditivos da borracha e que o aumento da massa seja referente ao fluido absorvido.

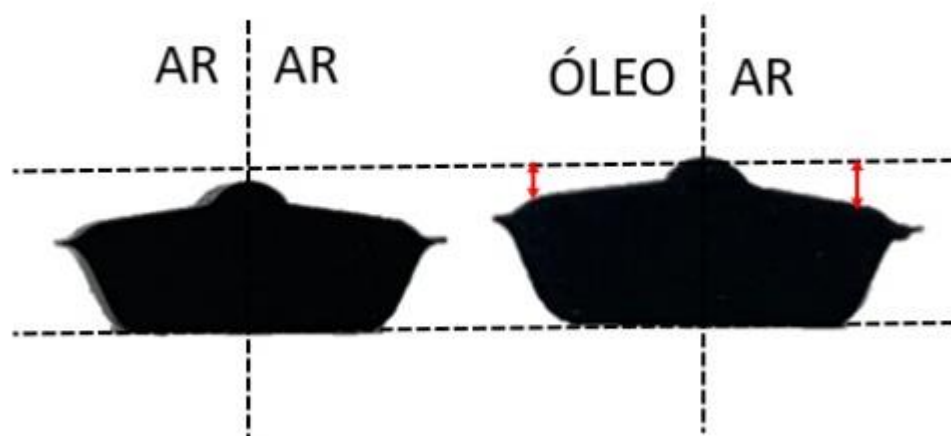
Em um estudo com segmentos de gaxetas de NBR e EPDM, livres e sob compressão, realizado por Pinheiro (2020), observou-se a possibilidade de o ganho de massa ser referente a reabsorção do fluido após perda de aditivos.

O comportamento do aumento da massa nas amostras em contato com água destilada e óleo IRM-903, também foi verificado por Lou (2017), trabalho onde o óleo também provoca uma variação positiva (ganho) de massa em relação à água destilada. Além disso, Pan et al (2016) concluiu em seu trabalho que a temperatura tem efeito significativo no aumento de massa nos estágios iniciais de exposição, quando se trata de HNBR, envelhecidas a 50°C, 75°C e 100°C por até 8 semanas. No qual a alteração da massa das amostras quando expostas ao petróleo teve maior variação positiva em relação as temperaturas mais altas.

4.4 ANÁLISE VISUAL

Sob a confirmação dos resultados divergentes entre as amostras ar/ar e ar/IRM-903, realizou-se o corte transversal da amostra de ar/ar e ar/IRM-903, após 60 dias de ensaio, para investigar se haveria diferença na altura externa em relação a altura interna do bocal. Nota-se na Figura 12 que teve inchaço da amostra em contato com óleo na parte interna em relação à amostra com envelhecida com o ar em ambos os lados.

Figura 13 – Corte transversal do bocal envelhecido: a) ar/ar e b) ar/IRM-903.



A deformação permanente de maneira heterogênea da amostra em contato com ar e óleo demonstra o bloqueio do acesso do oxigênio provocado pelo óleo pela borracha. O resultado era esperado e vai de encontro aos resultados observados no trabalho de Pan et al (2016), onde amostras de HNBR também possuem aumento de massa quando em contato com óleo.

Assim sendo, diferentes fluidos em contato com a gaxeta durante o envelhecimento térmico podem proporcionar variação dimensional assimétrica no corpo de prova. Esta assimetria pode ser um problema no trocador de calor, de forma a facilitar a expulsão da gaxeta quando submetida a pressões de operação, pois de certa forma a gaxeta não terá mais a geometria de encaixe entre as placas do TCPG.

5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram investigadas as influências que a exposição com diferentes fluídos podem ter durante o envelhecimento térmico de gaxetas de HNBR sob compressão. As mesmas foram colocadas em contato com o ar em sua parte externa e na parte interna, foram ensaiadas em contato com o ar, água destilada e IRM-903.

As amostras foram obtidas de gaxetas elastoméricas comerciais e avaliadas quanto a dureza, deformação permanente (CS), variação de massa, e pôr fim a análise visual do corte transversal do bocal. Os resultados dessa pesquisa podem ajudar no estudo e prevenção de falhas desses materiais durante aplicação na indústria petroquímica.

Para as amostras de ar/ar, observou-se que durante o tempo de envelhecimento, resultaram no maior aumento de dureza dentre as condições analisadas. Também foram as únicas com variação de massa negativa.

Com os resultados dos ensaios de ar/água destilada observou-se a mesma tendência dos resultados dos ensaios ar/ar, excepcionalmente para a variação da massa, pois a borracha acabou absorvendo massa da água, o que não gerou impacto na evolução da dureza e CS.

Com base nos resultados de dureza observou-se que amostras em contato com o ar/ar e ar/água destilada possuem comportamento oposto das que estiveram em contato com o óleo. Tais resultados mostram que com o passar do tempo, o óleo diminuiu a dureza da gaxeta e que após 30 dias o resultado possui propensão a manter-se constante. Entretanto para os bocais ensaiados em condições de ar/ar e ar/água destilada, a tendência de continuar aumentando é devido as cisões da cadeia seguida pelas ligações cruzadas.

As causas da diminuição da dureza, durante o tempo de envelhecimento, das amostras em contato na parte interna com o IRM-903 são referentes à perda de aditivos da borracha para o fluido e posteriormente à absorção do mesmo. Pode-se entender que a barreira protetora do óleo sob a borracha retardou o envelhecimento térmico da gaxeta. O fato de o óleo proteger a borracha da oxidação também refletiu na tendência de estabilização da evolução da curva de CS.

Os resultados obtidos evidenciaram que o fluido mais agressivo para gaxetas de HNBR a 80 °C sob compressão foi o ar, o aumento contínuo da dureza e do CS revela que a amostra poderia falhar durante aplicação. Para o óleo IRM-903, vale salientar que o aumento de massa significativo acontece com 60 dias de ensaio, o que resultou em perfil transversal assimétrico da gaxeta. Este fato pode proporcionar falha prematura depois de algum período de tempo.

Os resultados também mostram que a gaxeta feita em material HNBR pode ter bom desempenho em relação à deformação permanente e dureza, quando aplicadas em contato com o óleo. Como forma de continuar as análises iniciadas nesse trabalho, propõe-se como trabalhos futuros:

- Monitorar as propriedades da gaxeta de HNBR em contato com diferentes fluidos na parte interna e externa do dispositivo;
- Monitorar a evolução das propriedades em temperaturas mais altas, para verificar se haverá influência da temperatura em ensaios acelerados;
- Monitorar a evolução das propriedades da borracha de HNBR para envelhecimentos mais longos.

REFERÊNCIAS

- ALCOCK, B. PETERS, T., TIWARI, A. The effect of hot air exposure on the mechanical properties and carbon dioxide permeability of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) with varying carbon black content. **Polymer testing**, Noruega, v. 89, issue 106273, dez. 2019.
- CHONG, X. YIN, H. LYU Y. SHI, X. HOCH, M. HNBR-based composite for seals used in coolant fluids: Swelling related to different silicates at high temperature. **Polymer**, China, v.178, issue 121691, aug. 2019
- FERREIRA, D. S. **Análise experimental do comportamento termohidráulico de um trocador de calor do tipo placas corrugadas**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.
- GRANADA, L. J. S. **Logística de transporte de gás natural no Pré-Sal brasileiro: modelo e otimização**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- GUT, J. **Configurações ótimas para trocadores de calor a placas**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- HASSANI, F. The impact of thermal ageing on sealing performance of HNBR packing elements in downhole installations in oilfield wellhead applications. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. Aberdeen, v. 208, issue 109200, jan. 2022.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 7619-1**: Rubber, vulcanized or thermoplastic- Determination of Indentation Hardness. Genebra, 2010.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 815-1**: Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of compression set. Genebra, 2019.
- KOMMLING, A. JAUNICH, M. POURMAND, P. WOLFF, D. GEDDE, U. Influence of ageing on sealability of elastomeric o-rings. **Macromolecular Symposia**, Merseburg, v. 373, issue 1600157, jun. 2017.
- KOMMLING, A.; JAUNICH, M.; WOLFF, D. Aging of Elastomeric Seals for Storage Casks. I: WASTE MANAGEMENT SYMPOSIA, 2015, Phoenix. **Anais [...]** disponível em: <http://archive.wmsym.org/2015/index.html>, 15080, Acesso em: 17 jul. 2015.
- KUJUNDZIC, E. **Thermo-oxidative degradation of gasket materials**. Faculty of Engineering, Lund University, 2019.
- LIU, Xuan et al. Effect of lubricating oil on thermal aging of nitrile rubber. **Polymer Degradation And Stability**, Pequim, v. 151, p.136-143, maio 2018.

LOU, W. ZHANG, W. LIU, X. LOU, T. XU, D. Effects of medium phases on the thermal degradation of hydrogenated nitrile rubber O-rings under compression. **Journal of Applied Polymer**, China, v. 135, issue 7, set. 2017.

LOU, W. ZHANG, WANG, H. JIN, T. LIU, X. Influence of hydraulic oil on degradation behavior of nitrile rubber O-rings at elevated temperature. **Engineering Failure Analysis**, China, v. 92, p. 1-11, may. 2018.

MAHANKAR, P.; DHOBLE, A. Review of hydraulic seal failures due to effect of medium to high temperature. **Engineering Failure Analysis**, Nagpur, v. 127, 105552, set. 2021.

MOTA, F. **Projeto ótimo de trocadores de calor de placas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

PAN, L. TAN, J. HAN, X., LI, P. ZHANG, W. Effects of elevated temperature and crude oil on the properties of a hydrogenated nitrile butadiene rubber elastomer. **Journal of Applied Polymer**, China, v.165, p. 9-18, ago. 2015.

PATEL, H. SALEHI, S. AHMED, R. TEODORIU, C. Review of elastomer seal assemblies in oil & gas wells: Performance evaluation, failure mechanisms, and gaps in industry standards. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Oklahoma, v. 179, p.1046-1062, aug. 2019.

PINHEIRO, T. **Investigação das propriedades físicas de borrachas NBR e EPDM submetidas a diferentes meios de exposição provenientes da indústria petroquímica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Naval) – Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2020.

SALEHI, S. EZEAKACHA, C. KWATIA, G. AHMED, R. TEODORIU, C. Performance verification of elastomer materials in corrosive gas and liquid conditions. 2019. **Polymer Testing**, Oklahoma, v. 75, p.48-63, jan 2019.

SAMSURI, A. **Degradation of Natural Rubber and Synthetic Elastomers**. Shreir's Corrosion. 2010. vol. 3. p. 2047-2438.

SCHWEITZER, P. **Corrosion of polymers and elastomers**, Boca Raton, 2006, Taylor & Francis Group.

SOUZA, E. ZANZI, M. PAIVA, K. OLIVEIRA, J. MONTEIRO, A. BARRA, G. DUTRA, G. Evaluation of the aging of elastomeric acrylonitrile-butadiene rubber and ethylene-propylene-diene monomer gaskets used to seal plates heat exchanger. **Polymer Engineering and Science**, Florianopolis, v. 61, p.3001-3016, set 2021.

TAN, J. CHEN, C. WU, J. HE, R. JIANG, L. LIU, Y. Influence of ultraviolet aging on the structure, mechanical and gas permeability properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber. **Journal of Applied Polymer**, China, v.138, issue 23, fev. 2021.

TROCADOR de Calor a Placas. **Alfa Laval**. Disponível em: <https://www.alfalaval.com.br/produtos/transferencia-de-calor/trocadores-de-calor-a-placa/trocadores-de-calor-a-placas-gaxetado/>. Acesso em: 25 nov. 2022.

VISAKH, P. **Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks**, 1. ed, 2013.

ZHANG, X. WU, J. XU, Z. YUE, D. WU, S. YAN, S. LU, Y. ZHANG, L. Comparative study on the molecular chain orientation and strain-induced crystallization behaviors of HNBR with different acrylonitrile content under uniaxial stretching. **Polymer**, China, v. 219, p.x-x, mar. 2021.