

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

FERNANDO BERNARDES SILVA SALVADOR

PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA DE GAXETAS DE BORRACHAS NBR E EPDM
UTILIZADAS EM TROCADOR DE CALOR DE PLACAS DO MODELO BP30

Joinville

2024

FERNANDO BERNARDES SILVA SALVADOR

PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA DE GAXETAS DE BORRACHAS NBR E EPDM
UTILIZADAS EM TROCADOR DE CALOR DE PLACAS DO MODELO BP30

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

Orientador: Dr. Gabriel Benedet Dutra

Joinville

2024

FERNANDO BERNARDES SILVA SALVADOR

PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA DE GAXETAS DE BORRACHAS NBR E EPDM
UTILIZADAS EM TROCADOR DE CALOR DE PLACAS DO MODELO BP30

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de bacharel em Engenharia Naval, no Centro Tecnológico de Joinville, da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville (SC), 09 de dezembro de 2024.

Banca Examinadora:

Dr. Gabriel Benedet Dutra
Orientador/Presidente

Dra. Viviane Lilian Soethe Parucker
Membra
Universidade Federal de Santa Catarina

Me. Mateus Sousa Zanzi
Membro
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Luiz Fernando e Maria Eugênia, por todo amor, apoio incondicional, incentivo e compreensão ao longo desses anos. Aos meus irmãos, Flávia e Luigi, vocês são tudo para mim. À minha namorada que esteve presente antes, durante e, até hoje, é meu pilar mais forte. A todos os meus familiares, minha gratidão. Sem vocês nada disso seria possível. Obrigado por acreditarem em mim.

Gostaria de agradecer aos meus amigos, de infância, e os que fiz na universidade e contribuíram de alguma forma, seja com uma conversa, um conselho, uma história contada ou sorrisos compartilhados. Saibam que a amizade de vocês é muito importante para mim.

Agradeço aos professores da UFSC pelos ensinamentos e por contribuírem para que eu chegasse até aqui, bem como os demais colaboradores da universidade.

Um agradecimento especial para o professor Gabriel que me orientou tanto na graduação quanto para o desenvolvimento deste trabalho, sendo uma referência como pessoa e profissional para mim.

RESUMO

Os elastômeros de acrilonitrila-butadieno (NBR) e etileno-propileno-dieno monômero (EPDM) são amplamente utilizados como vedações em trocadores de calor de placas devido às suas propriedades de elasticidade e resiliência. Contudo, o contato com fluidos, oxigênio, ozônio e calor pode resultar em deformações permanentes ao longo do tempo. O objetivo deste estudo é investigar as propriedades mecânicas das gaxetas, como dureza e *compression set* (CS), discutindo as reações moleculares de cisão e reticulação em corpos de prova contínuos (bocais) e descontínuos com a finalidade de prever seu ciclo de vida. O envelhecimento termo-oxidativo foi induzido em estufas, com amostras expostas a temperaturas entre 80°C e 140°C durante períodos de 3 a 180 dias. A previsão da vida útil foi realizada com base nos métodos de *Time Temperature Superposition* (TTS) e Arrhenius, utilizando as curvas de evolução do CS. Os resultados obtidos demonstram que as gaxetas de EPDM apresentam maior resistência ao envelhecimento termo-oxidativo, resultando em um tempo de vida útil superior quando comparadas às gaxetas de NBR.

Palavras-chave: EPDM; NBR; Trocadores de calor a placas; Envelhecimento termo-oxidativo; Previsão de tempo de vida.

ABSTRACT

Acrylonitrile-butadiene (NBR) and ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) elastomers are widely used as seals in plate heat exchangers due to their elasticity and resilience properties. However, exposure to fluids, oxygen, ozone, and heat can lead to permanent deformations over time. This study aims to investigate the mechanical properties of gaskets, such as hardness and compression set (CS), by discussing the molecular reactions of chain scission and crosslinking in both continuous (o-rings) and discontinuous samples, with the goal of predicting their service lifetime. Thermo-oxidative aging was induced in ovens, with samples exposed to temperatures ranging from 80°C to 140°C for periods between 3 and 180 days. The service lifetime prediction was based on Time Temperature Superposition (TTS) and Arrhenius methods, using CS evolution curves. The results show that EPDM gaskets demonstrate greater resistance to thermo-oxidative aging, resulting in a longer service lifetime compared to NBR gaskets.

Keywords: EPDM; NBR; Plate heat exchanger; Thermo-oxidative aging; Lifetime prediction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de trocador de calor a placa gaxetada.	14
Figura 2 – Exemplo de placa e gaxeta utilizadas em permutadores de calor.	15
Figura 3 – Fluxograma das etapas do projeto	18
Figura 4 – Amostra de gaxeta	18
Figura 5 – Geometria das amostras.	Erro! Indicador não definido.
Figura 6 – Modelagem esquemática do dispositivo.....	21
Figura 7 – Dispositivos prontos com amostra de EPDM para o período de 45 dias.	Erro! Indicador não definido.
Figura 8 – Evolução da dureza por período de envelhecimento termo-oxidativo para os materiais (a) EPDM e (b) NBR em dias.	23
Figura 9 – Dureza de EPDM e NBR para temperaturas de 80 °C e 140°C.	Erro! Indicador não definido.
Figura 10 – Dureza em amostras descontínuas e contínuas (bocal) a 110 °C.....	26
Figura 11 – Evolução de CS por período para os materiais (a) EPDM e (b) NBR. ...	27
Figura 12 – Curvas de temperatura sobrepostas pelo método TTS para a) EPDM e b) NBR.....	29
Figura 13 – Curvas de Arrhenius com base no fator de escala para a) EPDM, b) NBR e com base no tempo para c) EPDM e d) NBR.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros do ensaio de envelhecimento termo-oxidativo.....	21
Tabela 2 – Fatores de deslocamento (α).....	29
Tabela 3 – Previsão de vida útil para período entre 80 e 170 dias.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Fator pré exponencial

CS – *Compression Set*

DLO – Difusão limitada por oxigênio

E_a – Energia de ativação

EPDM – Borracha de etileno-propileno-monômero-dieno

h_0 – Altura inicial

h_1 – Altura comprimida

h_2 – Altura após envelhecimento

HNBR – Borracha de acrilonitrila-butadieno hidrogenado

k – Constante da equação de Arrhenius

NBR – Borracha de acrilonitrila-butadieno

PHE – *Plate heat exchanger*

R – Constante universal dos gases

t – Tempo de referência

TTS – *Time Temperature Superposition*

α – Fator de deslocamento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. OBJETIVOS	12
1.1.1. Objetivo geral	12
1.1.2. Objetivos específicos.....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO	13
2.1. PERMUTADORES DE CALOR A PLACAS GAXETADAS.....	13
2.2. GAXETAS	14
2.3 ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO E PREVISÃO O TEMPO DE VIDA .	16
3. METODOLOGIA	18
3.1. MATERIAIS E CORPOS DE PROVA.....	18
3.2. MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS	19
3.2.1. Compression set	19
3.2.2. Dureza	20
3.3. ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO.....	20
3.4 PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA (TTS E ARRHENIUS)	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
4.1. DUREZA.....	23
4.2. COMPRESSION SET	26
4.3. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL	28
6. CONCLUSÃO	32
REFERÊNCIAS.....	34

1. INTRODUÇÃO

Os materiais sólidos podem ser agrupados em três classificações básicas: metais, cerâmicas e polímeros. Sendo que os polímeros abrangem termoplásticos, termofixos e elastômeros. O foco do presente trabalho está voltado para o etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM) e acrilonitrila-butadieno (NBR), ambos materiais elastoméricos.

Elastômeros, como as gaxetas elastoméricas, são amplamente utilizados como elementos de vedação em permutadores de calor. Estes são extensivamente utilizados na indústria *offshore* e garantir seu desempenho adequado é de extrema importância para evitar acidentes, contaminação ambiental, redução na produtividade e consequências econômicas (PLOTA, MASEK, 2020).

Com vida útil que pode chegar a algumas décadas, o envelhecimento e o consequente desgaste das gaxetas pode resultar na perda de suas propriedades mecânicas, impactando diretamente no seu desempenho termodinâmico e na sua eficiência energética, podendo ocasionar vazamentos, perda de pressão e restrição de fluxo nos trocadores de calor (LIU et. al.; RYDÉN, 2003; KÖMMLING et al., 2016). A pesquisa de Hphtwells (2015, apud ZANZI, 2022) mostra que dentre os problemas atrelados à indústria de óleo e gás, 18% estão relacionados à vedação, revelando a importância da investigação do tempo de vida dos elastômeros para o setor.

O estudo de materiais está relacionado ao entendimento da relação que existe entre suas estruturas e propriedades. A estrutura do material corresponde ao arranjo de seus componentes internos, enquanto a propriedade é uma característica relacionada ao tipo e magnitude de resposta a um específico estímulo imposto (CALLISTER JR., 1991). Nesse contexto, Callister Jr. (1991) defende que quanto maior a familiaridade do engenheiro com as características e correlações estrutura-propriedade de um material, melhor e mais confiável serão suas escolhas quanto seus usos e aplicações.

Por este motivo, o presente trabalho tem como objetivos entender o comportamento das propriedades mecânicas do EPDM e NBR em resposta ao envelhecimento e prever seu tempo de vida. Esse conhecimento é crucial para a manutenção preventiva das gaxetas em trocadores de calor, para a prevenção de

falhas e aumentando a durabilidade do sistema, reduzindo impactos econômicos e ambientais (PLOTA, MASEK, 2020).

1.1. OBJETIVOS

Para contribuir no entendimento da influência de parâmetros como o tempo e temperatura no comportamento dos materiais utilizados em gaxetas de permutadores de calor utilizados na indústria, propõe-se os seguintes objetivos.

1.1.1. Objetivo geral

Investigar o efeito do envelhecimento termo-oxidativo nas propriedades físico mecânicas das gaxetas EPDM e NBR utilizadas em permutadores de calor a fim de estimar seus tempos de vida útil.

1.1.2. Objetivos específicos

- Compreender o comportamento em relação à mudança de suas propriedades como dureza e *compression set* (CS) de gaxetas de NBR e EPDM submetidos a ciclos de envelhecimento a cinco diferentes temperaturas (80°C até 140°C) de até 180 dias;
- Comparar a evolução do envelhecimento de segmentos de gaxetas contínuas e segmentos descontínuos;
- Prever o tempo de vida útil das borrachas EPDM e NBR por aplicação dos métodos TTS e Arrhenius.

2. FUNDAMENTAÇÃO

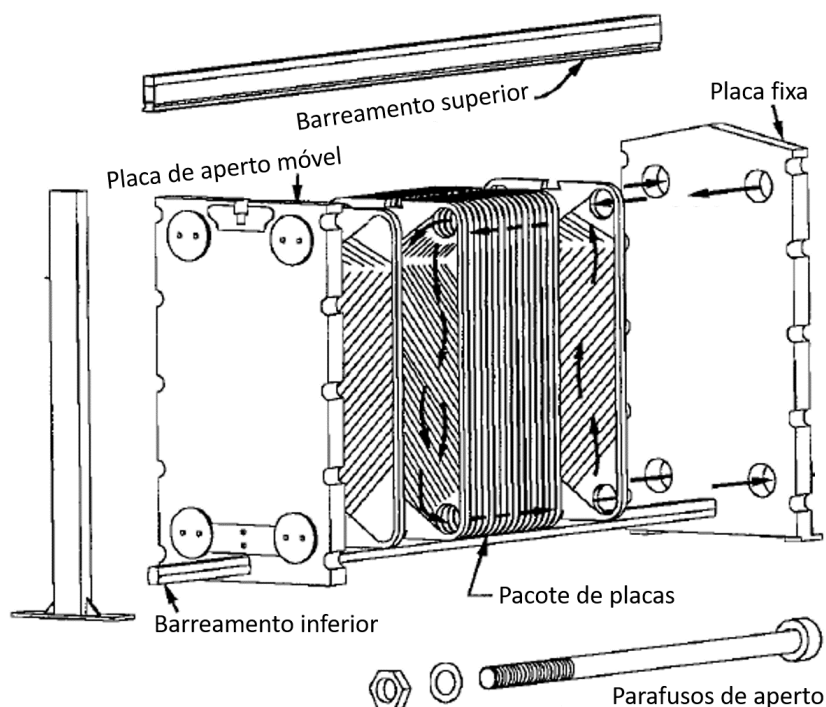
Nesta seção são apresentados e revisados conceitos necessários para o melhor embasamento no tema abordado neste trabalho, incluindo a definição de gaxetas, permutadores de calor a placa gaxetadas. Ainda, o conceito de envelhecimento termo-oxidativo é apresentado junto com a explicação dos métodos de Arrhenius e *Time-Temperature Superposition* (TTS).

2.1. PERMUTADORES DE CALOR A PLACAS GAXETADAS

Permutadores de calor são dispositivos que transferem energia térmica entre dois ou mais fluidos em contato com uma superfície sólida, ou entre partículas sólidas e um fluido (SHAH e SEKULIC, 2003). Dentre os tipos de trocadores de calor, destaca-se o trocador de calor a placas, de sigla PHE (*plate heat exchanger*), sendo o mais empregado o trocador de calor a placas gaxetadas, ilustrado na Figura 1. Sua operação baseia-se no escoamento do fluido no interior de canais estreitos trocando calor através de finas chapas metálicas (GUT e PINTO, 2003).

O PHE consiste em um conjunto sequenciado de placas finas alinhadas por barramento superior e inferior entre duas placas metálicas robustas, sendo uma fixa e uma de aperto móvel. Ainda, o PHE conta com bocais de alimentação e coleta de fluidos que são vedadas por gaxetas de material elastomérico (GUT et al., 2003).

Figura 1 – Esquema de trocador de calor a placa gaxetada



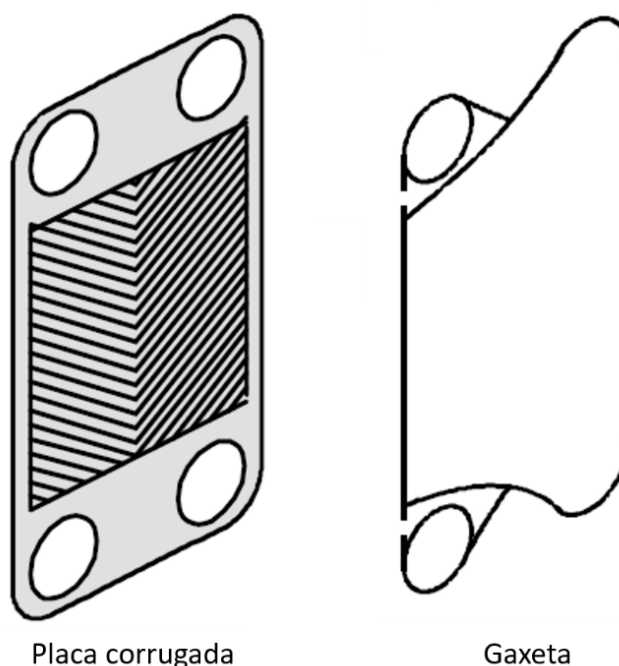
Fonte: Adaptado de Shah et al. (2003)

Em permutadores de calor a placas gaxetadas, as gaxetas são componentes importantes que ajudam na vedação das placas individuais, garantindo que os fluidos de operação não se misturem e não haja vazamento. A definição de gaxetas é abordada com mais detalhes no tópico seguinte.

2.2. GAXETAS

Normalmente as gaxetas são utilizadas como mecanismo de vedação entre placas em trocadores de calor, desejando isolar os fluidos de trabalho e prevenir vazamentos, como ilustrado pela Figura 2. Os requisitos fundamentais para este componente abrangem alta elasticidade, resistência a calor, luz e à diversos fluidos, propriedades estas que podem ser encontradas em elastômeros como o EPDM e o NBR (SOUZA et al., 2021; QIU et al., 2020).

Figura 2 – Exemplo de placa e gaxeta utilizadas em permutadores de calor



Fonte: Adaptada de Gut et al. (2003).

Elastômero é uma classe dos polímeros que, à temperatura ambiente, tem a capacidade de sofrer deformações repetidas, voltando a seu tamanho original imediatamente após a remoção do esforço. Esta característica está relacionada a suas cadeias flexíveis ligadas umas às outras com baixa densidade de ligação cruzada (CANEVAROLO JR., 2006).

Vedações elastoméricas são apropriadas para diferentes aplicações, pois sua eficiência não está condicionada às características da superfície, diferentemente de vedações metálicas (PATEL e SALEHI, 2019). Souza et al. (2021) apontam que, por apresentarem ótima combinação de suas propriedades para aplicações de longa vida, o EPDM e NBR são amplamente utilizados na indústria. O primeiro tem como principais propriedades excelente elasticidade e resistência ao calor, oxigênio, ozônio e radiação, enquanto o segundo apresenta bons resultados quando em contato com óleos aromáticos e baixa permeabilidade aos gases (SOUZA et al., 2021). Neste trabalho será abordado o envelhecimento termo-oxidativo em amostras de gaxetas dos materiais EPDM e NBR.

2.3 ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO E PREVISÃO O TEMPO DE VIDA

O envelhecimento termo oxidativo é um processo de deterioração das propriedades que ocorre devido a exposição a uma atmosfera que contenha oxigênio a uma temperatura elevada, ocasionando nas perdas de propriedades mecânicas do material, como resistência, alongamento e resiliência (TO et al., 2006; KREVELEN; NIJENHUIS, 2009). A evolução das propriedades mecânicas, tanto dureza quanto CS, estão relacionadas a questões moleculares do material. O aumento da dureza ao longo do tempo é entendido como a predominância de reações de reticulação ao longo das cadeias poliméricas, que é o processo químico de interligação das cadeias moleculares (KÖMMLING et. al., 2016, KÖMMLING et. al. 2020).

As reações de oxidação são aceleradas quando o material é exposto a elevadas temperaturas, fazendo com que os efeitos mencionados aconteçam antecipadamente e de maneira mais severa conforme o aumento da temperatura (TO et al., 2006). O envelhecimento acelerado é uma metodologia amplamente empregada para a estimativa da vida útil de elastômeros de vedação. Permitindo realizar previsões em períodos de tempos reduzidos, possibilitando que os ensaios sejam realizados em laboratório. Para isso, é crucial que se defina os critérios específicos de falha. Tal abordagem é particularmente relevante em aplicações como as das gaxetas, as quais devem manter integridade funcional ao longo de extensos períodos operacionais (KÖMMLING et al., 2019).

TTS e Arrhenius são princípios que relacionam uma propriedade com o tempo e a temperatura por meio de experimentos e extrapolação de resultados. Tais métodos são aplicados para modelar efeitos da temperatura e avaliar a deterioração das propriedades termo-oxidativas, especialmente em casos que exigem ensaios de longa duração, podendo durar décadas e temperaturas que são difíceis de serem alcançadas experimentalmente (CANEVAROLO JR, 2006; GILLEN et al., 1997; ESTADOS UNIDOS, 2000).

Na abordagem do Arrhenius, é necessário envelhecer as amostras em todas as temperaturas até atingir o critério de falha estabelecido, o que pode levar muito tempo. Devido a essa desvantagem, torna-se mais vantajoso integrar a abordagem de Arrhenius com TTS (KÖMMLING et al., 2016). Ambos os métodos assumem uma relação entre o tempo e a temperatura, no entanto o TTS possibilita a formação de uma curva de tendencia baseada na curva de menor temperatura a atingir o critério

de falha, para evitar que seja considerado isothermas afetadas pelo efeito DLO. As demais isothermas são sobrepostas a curva de referência por um fator de deslocamento α . Assim, a integração dos dois métodos permite fazer previsões do tempo de vida útil do material (RUIJTER, 2022).

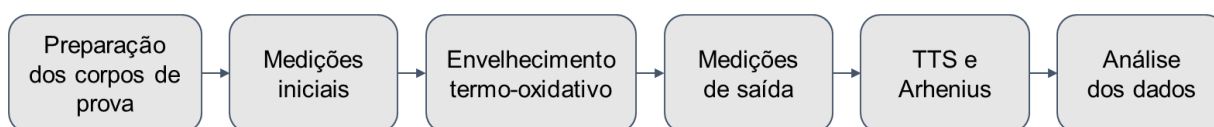
Diversos estudos têm abordado o envelhecimento de elastômeros em diferentes condições térmicas e temporais com a combinação dos métodos TTS e Arrhenius. Souza et al. (2021) utilizaram a abordagem para avaliar a evolução do CS e dureza nas borrachas EPDM e NBR sujeitos a 100 e 120 °C por até 360h. Zanzi et al. (2022), por outro lado, investigaram o comportamento da borracha NBR em amostras de 10 mm e 70 mm de comprimento, submetidas a temperaturas de 80 °C a 170 °C, durante períodos de até 180 dias. De forma semelhante, Ruijter (2022) comparou o desempenho da borracha HNBR (acrilonitrila-butadieno hidrogenado) e NBR em temperaturas de 60 °C a 140 °C, avaliando propriedades de envelhecimento em até 60 dias. Assim como os autores anteriores, Gabrielli (2022), utilizou 80% de CS como critério de falha para analisar o envelhecimento das borrachas NBR e HNBR, para temperaturas entre 110 °C e 170 °C, em intervalos de 3 a 180 dias.

Kömmeling et al. (2016) avaliaram o envelhecimento das borrachas EPDM e HNBR em bocais sob temperaturas de 75 °C a 150 °C. O estudo destacou que o aumento na dureza está associado ao aumento da temperatura e do período de envelhecimento, correlacionando essas mudanças às reações de ligações cruzadas nos polímeros e discutindo o efeito DLO (*Diffusion-Limited Oxidation*). De forma semelhante, Zaghdoudi et al. (2023) avaliaram o impacto do envelhecimento na estanqueidade de bocais de borracha EPDM expostos a temperaturas de 75 °C a 150 °C por até cinco anos. Gillen et al. (1997) investigaram o envelhecimento termo-oxidativo de borracha EPDM, extrapolando os dados obtidos para avaliar o desempenho do material em baixas temperaturas e longos períodos de exposição. Já Morrell et al. (2003) compararam o comportamento de bocais de borrachas HNBR, EPDM e FKM (fluoroelastômero) nos estados comprimido e não comprimido, submetidos a temperaturas variando de 23 °C a 150 °C, ao longo de até cinco anos.

3. METODOLOGIA

Este capítulo visa apresentar a metodologia adotada. O estudo é embasado na análise dos parâmetros das gaxetas mensurados antes e depois dos experimentos sujeitos à diferentes condições de temperatura e tempo de envelhecimento. Para no fim, tentar estimar a vida útil com base no critério de falha estabelecido. As etapas do processo estão representadas na Figura 3 e serão detalhadas nesse capítulo.

Figura 3 – Fluxograma das etapas do trabalho



Fonte: Autoria própria (2024).

3.1. MATERIAIS E CORPOS DE PROVA

Nesta etapa são conduzidos ensaios utilizando segmentos contínuos e descontínuos, extraídos de gaxetas comerciais (Figura 4) do mesmo fornecedor, destinadas ao mesmo equipamento de trocador de calor do tipo placa com gaxetas, neste caso o modelo BP30. Para este estudo, avaliaram-se gaxetas fabricadas com as borrachas EPDM e NBR.

Figura 4 – Amostra de gaxeta



Fonte: Autoria própria (2024).

Os corpos de prova descontínuos foram obtidos por cortes em trechos da gaxeta comercial. Dos trechos lineares, extraídos amostras descontínuas

comprimento de 70 mm. Já os corpos de provas contínuos foram extraídos dos bocais. Ambas as situações estão mostradas na Figura 4. A aferição das dimensões foi feita utilizando um paquímetro digital Mitutoyo CD-6, com 0,02 mm de exatidão.

3.2. MEDIÇÃO DOS PARÂMETROS

Nessa seção serão apresentados os métodos e procedimentos para a medição dos parâmetros analisados neste estudo. Tanto para CS quanto para a dureza, foram realizadas medições em cinco posições espaçadas igualmente ao longo de cada corpo de prova, garantindo a representatividade dos resultados. Os valores obtidos em cada posição foram posteriormente utilizados para calcular a mediana para cada corpo de prova. Estes procedimentos foram realizados antes e depois do envelhecimento e chamados de medições iniciais e medições de saída, respectivamente. Os resultados são utilizados posteriormente para a aplicação do método TTS e Arrhenius para estimar o tempo de vida útil.

3.2.1. Compression set

Os cálculos e valores obtidos de CS são utilizados para quantificar o quanto um material polimérico não consegue voltar à sua forma original após ser comprimido por um tempo, representando sua deformação permanente. O cálculo envolve as aferições iniciais e finais da altura dos corpos de prova. As medições foram realizadas com um micrômetro digital Mitutoyo MDC-25SX, com e 0,002 mm de precisão, extraindo medidas de cinco pontos distintos ao longo de cada corpo de prova, evitando regiões das extremidades.

A partir das medições iniciais, a altura inicial h_0 é definida pela mediana desses cinco valores. O mesmo procedimento foi feito com os valores de saída. Após saírem das estufas, os dispositivos foram descomprimidos e deixados expostos a temperatura ambiente. As medições de saída foram realizadas 24h após a descompressão, chamado de altura final h_2 . Apesar de o período de 24h ser superior ao imposto pela norma, entende-se como medida conservadora para minimizar os efeitos da recuperação. Já h_1 é a parcela da altura a ser descontada do corpo de prova sob compressão, ou seja 25% da mediana das alturas iniciais. A equação 1 apresenta

a equação utilizada, conforme a ISO 815 (2019), para quantificar o CS a partir dos dados coletados.

$$CS(\%) = 100 * \frac{(h_0 - h_2)}{(h_0 - h_1)} \quad (1)$$

Compreende-se que valores percentuais próximos a 0 indicam, em termos de altura, que o corpo de prova se recuperou por completo, voltando a sua altura inicial. Por outro lado, CS próximos a 100% indicam que houve pouca recuperação e 100% que não houve qualquer recuperação. Os que excedem 100% podem estar relacionados à excesso de ligações cruzadas, ou início de degradação do material (ZANZI, 2022).

3.2.2. Dureza

Utilizando um durômetro digital Mitutoyo HH 336, do tipo Shore A, com 0,1 Shore A de precisão, foram realizadas medições dentro do que rege a norma ISO 7619 de 2010. Posiciona-se o corpo de prova de maneira que seu ponto superior mais alto estivesse perfeitamente alinhado perpendicularmente ao identador do durômetro. Ao acionar a alavanca do equipamento, o conjunto contendo o peso padronizado de 1 kg desliza sobre a haste, acionando o equipamento de medição. A coleta do dado no visor digital do durômetro é feita após a alavanca chegar ao fim de seu curso. A medição foi repetida cinco vezes ao longo de cada corpo de prova, excluindo as extremidades. O valor de dureza considerado consiste na mediana dessas cinco aferições.

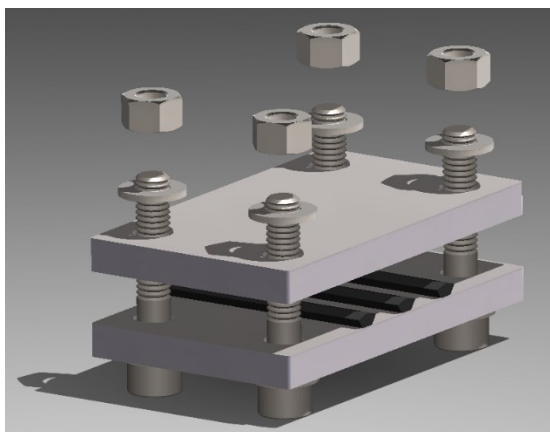
Esse procedimento se repete para todos os corpos de prova antes e depois da ida dos dispositivos à estufa, etapas que, assim como para CS, foram denominadas aqui como medições iniciais e medições de saída respectivamente.

3.3. ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO

O processo de ensaio de envelhecimento termo-oxidativo acelerado acontece após a etapa de medições iniciais e antecede a etapa de medições de saída. Cada ensaio compreende três corpos de prova, os quais são colocados espaçados nos dispositivos como ilustrado na Figura 5. Estes são compostos por duas placas de 10

mm de espessura e lados 70 mm por 120 mm fabricado em aço inoxidável com superfície retificada e polida. Por quatro conjuntos de porcas e parafusos são comprimidos e o espaçamento entre as placas aferidos com paquímetro, garantindo compressão e paralelismo em 25% de CS, atendendo o que é exigido na ISO 815 (2019).

Figura 5 – Modelagem esquemática do dispositivo.



Fonte: Autoria própria (2024).

Para o envelhecimento termo-oxidativo forçado foram consideradas as temperaturas de 80, 95, 110, 125 e 140 °C. Tanto para o EPDM quanto para o NBR, foram montados seis dispositivos, sendo um para cada uma das cinco temperaturas e um para o bocal avaliado sempre a 110 °C. Cada dispositivo contendo três corpos de prova é disposto em uma estufa configurada com sua respectiva temperatura e sujeita a circulação forçada de ar. Cada conjunto de seis dispositivos está atrelado à um período de envelhecimento. Os parâmetros dos ensaios estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do ensaio de envelhecimento termo-oxidativo para amostras descontínuas.

Material	EPDM	NBR
Temperaturas [°C]	80, 95, 110, 125, 140	80, 95, 110, 125, 140
Períodos [dias]	3, 7, 30, 45, 90, 180	3, 7, 30, 45, 90, 180

Fonte: Autoria própria (2024).

3.4 PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA (TTS E ARRHENIUS)

As amostras de 125 °C e 110 °C do EPDM e NBR foram escolhidas respectivamente para serem as isotermas de referência, já que foram as menores temperaturas de cada material a atingirem o critério de falha de 80% do CS. Então, as demais curvas de temperaturas foram ajustadas à curva de referência por meio de um fator de deslocamento α . Esse deslocamento foi aplicado no eixo do tempo, permitindo a sobreposição das curvas em uma escala logarítmica, com o objetivo de construir uma curva mestre. Sendo possível então gerar o gráfico de $\log(\alpha t)$ versus $1000/K$, onde t é o tempo em dias e K a temperatura em Kelvin, e ter previsão de falha em dias com base na temperatura de referência e o fator de deslocamento de cada temperatura.

Com base nos tempos ajustados pelo método TTS, foi aplicado o método de Arrhenius. Este método estabelece uma relação matemática entre o tempo de falha ' t ' e a temperatura em Kelvin ' T ' a partir da Equação 2 de Arrhenius (LEVENSPIEL, 2007). Tal equação descreve a constante cinética k como uma função exponencial da temperatura, R que é a constante universal dos gases (8,314 J/mol·K), Energia de ativação E_a , além de um fator pré exponencial, A :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2)$$

A aplicação do método de Arrhenius envolve a construção de um gráfico de $\ln(1/t)$ versus $1000/T$, no qual o comportamento linear das variáveis permite a extração da energia de ativação E_a a partir do coeficiente angular da reta.

Além disso, este método possibilita a extrapolação para prever o tempo de vida útil dos materiais em temperaturas intermediárias ou em condições não diretamente avaliadas experimentalmente. A integração entre o TTS e Arrhenius permitiu estimar os tempos de falha para diferentes condições de envelhecimento térmico e compreender melhor os mecanismos de degradação associados.

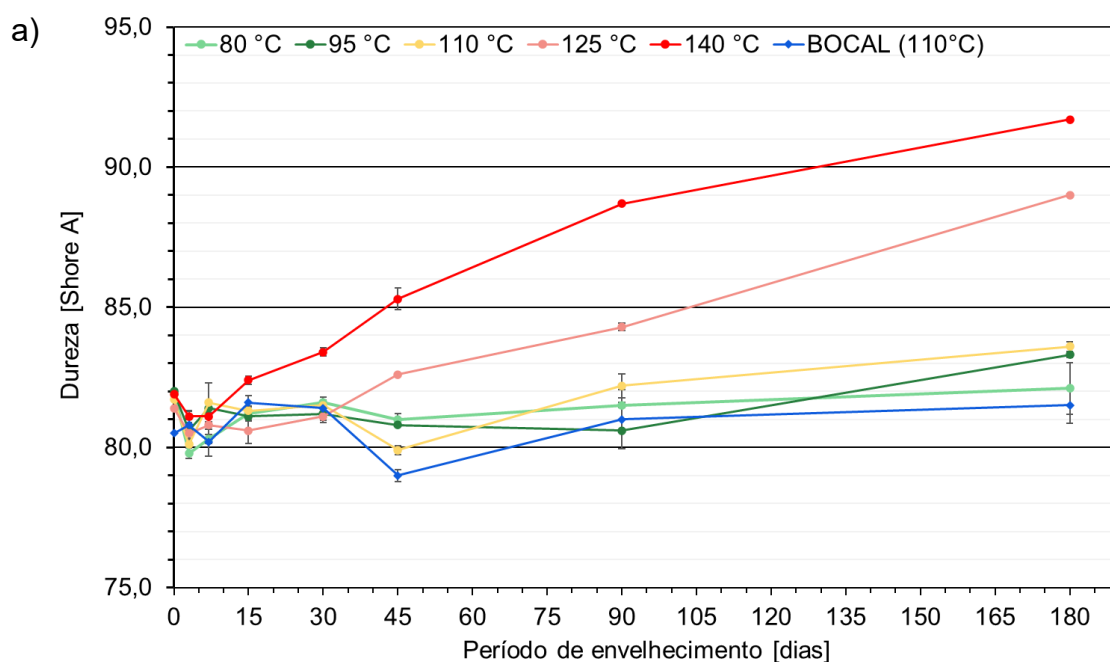
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

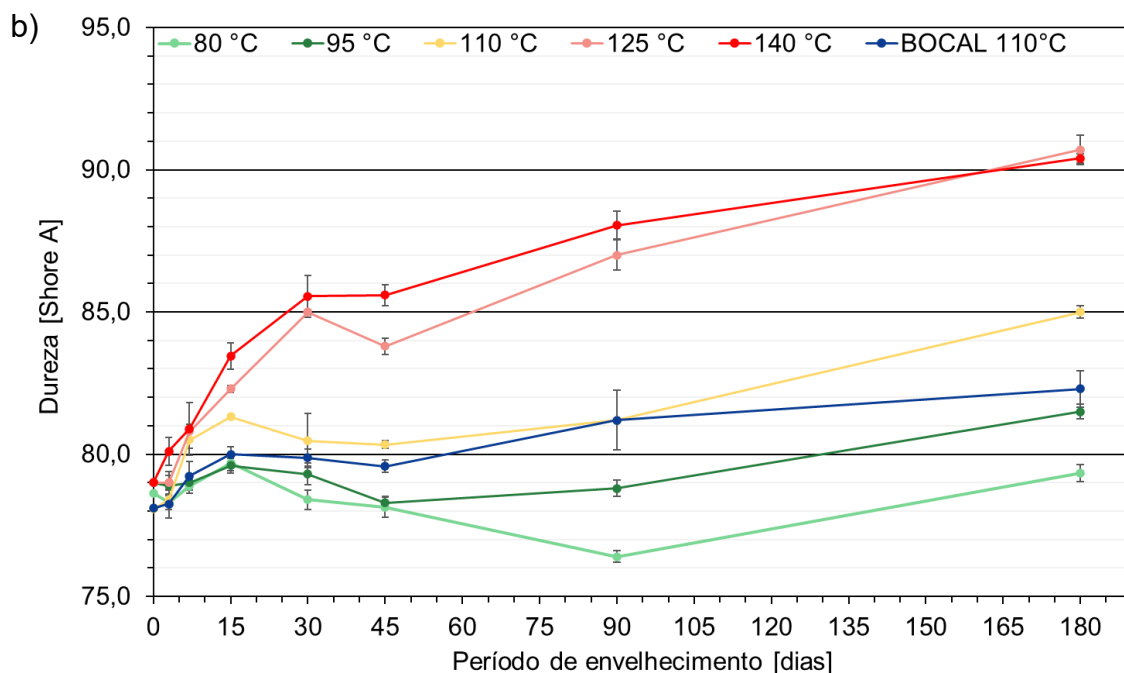
Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos bem como as discussões pertinentes.

4.1. DUREZA

Os valores obtidos para dureza em Shore A antes do envelhecimento termo-oxidativo (dia 0) e após os períodos de 3, 7, 15, 30, 45, 90 e 180 dias são apresentados nas isotermas na Figura 6 e são discutidos nesta seção.

Figura 6 – Evolução da dureza em função do período de envelhecimento termo-oxidativo para os materiais (a) EPDM e (b) NBR.





Fonte: Autoria própria (2024).

Dos gráficos, observa-se certa diferença dos valores iniciais da dureza entre os materiais EPDM e NBR. Para o EPDM, a dureza inicial das amostras não são inferiores a 80,5 Shore A, enquanto que para o NBR estes não ultrapassam 79,0 shore A. Ainda, assim como demonstrado por Gabrielli (2022), Kömmling et al., (2016, 2020), Ruijter (2022) e Zanzi (2022), os gráficos da Figura 6 mostram que o aumento da dureza ocorre com o aumento tanto da temperatura quanto do período de envelhecimento, explicando as isothermas de 125 °C e 140 °C destoarem das demais para ambos os materiais. Tal fato fica evidente também ao comparar o valor de dureza para o mesmo período, mas temperaturas diferentes. Destaca-se o NBR no período de 30 dias, onde possui dureza de 78,4, 79,3, 80,5, 85,0 e 85,6 Shore A para as temperaturas de 80, 95, 110, 125 e 140 °C, respectivamente, apresentando uma diferença superior a 8% entre a menor a maior temperatura. Ainda, após 180 dias de envelhecimento, apenas as amostras referentes aos 80°C do NBR e bocal do EPM não superaram os valores de dureza obtidos após 15 dias de ensaio.

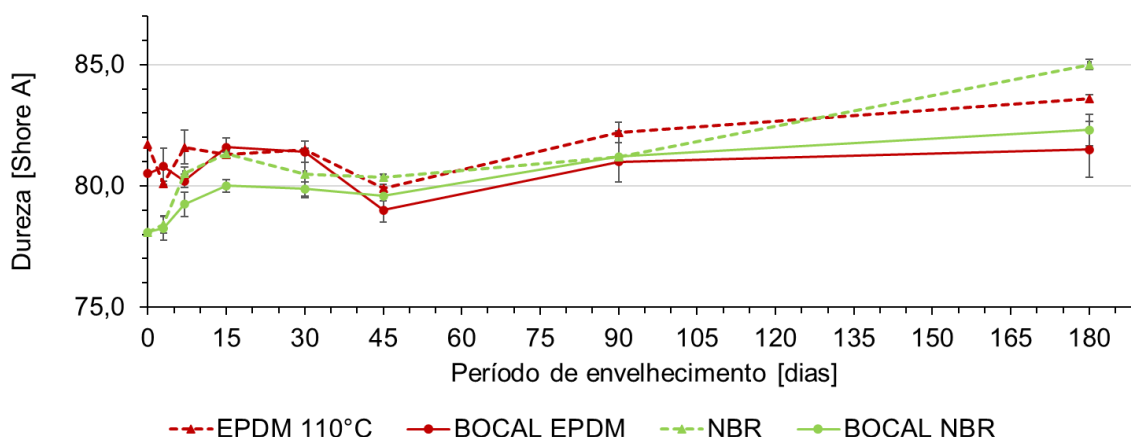
Ainda, quando comparado isoladamente as isothermas extremas de 80 °C e 140°C, fica evidente a diferença do comportamento da evolução da dureza pela influência da temperatura. Ainda, quando comparados nessas temperaturas os valores referentes ao maior período analisado que é de 180 dias, a diferença

percentual é de 10,47% entre as isotermas da borracha EPDM e 12,23% para a borracha NBR.

Da Figura 6, com exceção das temperaturas de 125 °C e 140 °C, nota-se uma redução da dureza entre os períodos de 30 a 45 dias para a borracha EPDM e 15 a 45 dias para a borracha NBR. Tal fenômeno representa a predominância das reações de cisão das cadeias poliméricas, que diminuem a densidade de ligações cruzadas (KÖMMLING et. al., 2016, KÖMMLING et. al. 2020). Um comportamento linear pode ser notado para o valor de dureza para todo o período do EPDM sujeito às temperaturas de 80 °C a 110°C, podendo ser interpretado como balanceamento entre as reações de cisão e reticulação.

Ainda na Figura 6, observa-se que para a temperatura de 110 °C o comportamento das curvas é similar para as amostras contínuas (bocal) e descontínuas, destacando-se que os ensaios dos bocais foram conduzidos exclusivamente a essa temperatura, sendo analisados ao longo de todos os períodos. Esse padrão comportamental é reiterado para ambos os materiais e, quando avaliados conjuntamente, como ilustrado na Figura 7, evidencia-se de forma clara tal tendência, mantendo as devidas proporções em relação aos valores da propriedade analisada. Além disso, para ambos os materiais nessa temperatura, a longo prazo, as linhas para amostras descontínuas tendem a superar àquelas das amostras contínuas (bocal). Uma possível hipótese para esse comportamento é a influência do efeito DLO, o qual ocorre quando a difusão de oxigênio no material é limitada pela difusão. No caso das amostras descontínuas, a exposição ao ambiente acontece de forma homogênea, favorecendo a penetração do oxigênio e as reações oxidativas. Enquanto para os bocais, a região interna do anel permanece isolada devido a compressão das chapas inteiriças dos dispositivos, limitando a difusão do oxigênio (KÖMMLING et. al. 2020). Mas com o intuito de validar essa hipótese, avaliações mais aprofundadas envolvendo outras propriedades devem ser realizadas.

Figura 7 – Dureza em amostras descontinuas e contínuas (bocal) a 110 °C

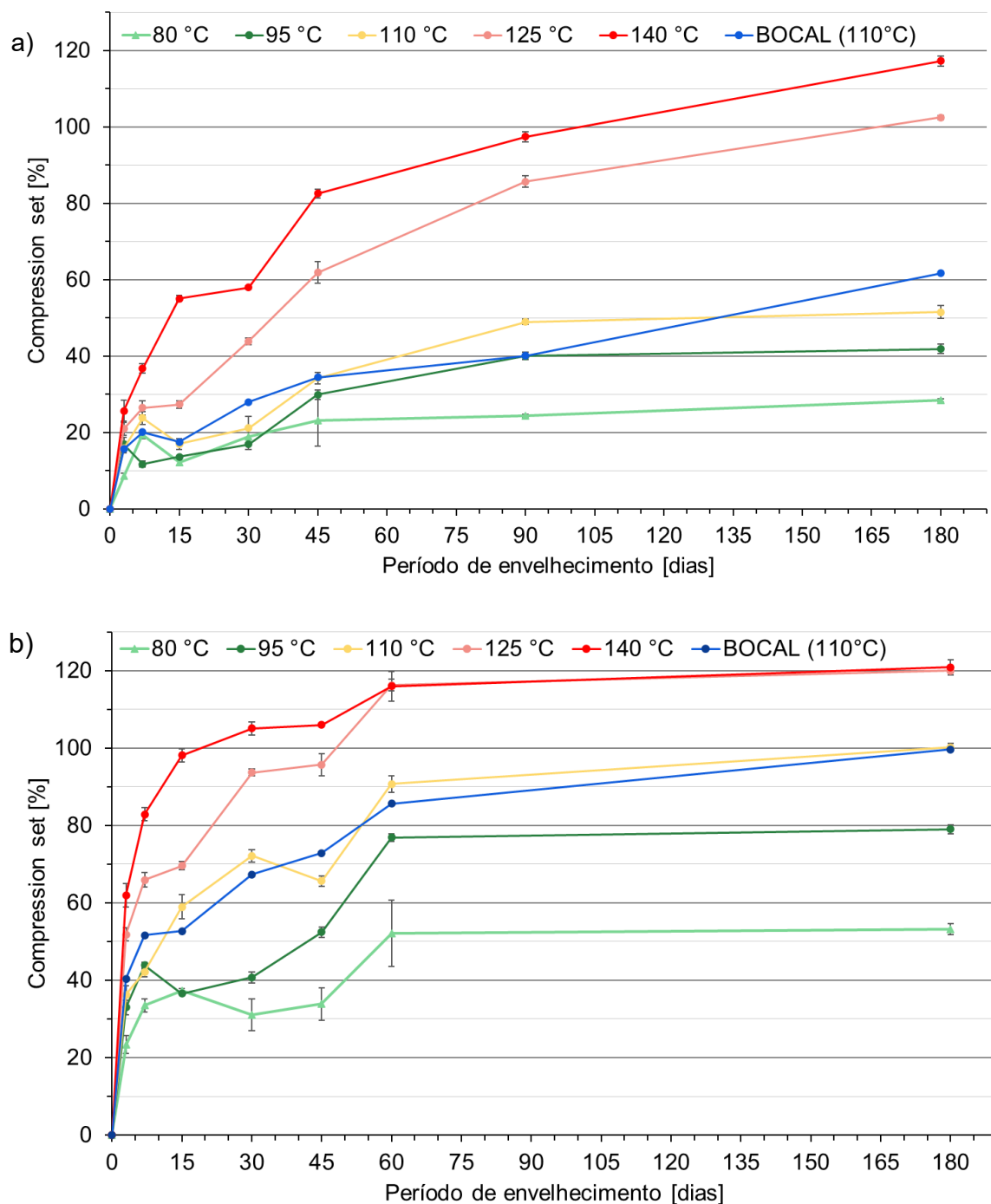


Fonte: Autoria própria (2024).

4.2. COMPRESSION SET

Assim como a dureza, o CS também apresenta uma tendência de aumento com a elevação da temperatura e longos períodos de envelhecimento termo-oxidativo (Figura 8), fazendo com que o material perca elasticidade (ZANZI, 2022). No entanto, tanto as reações de reticulação quanto cisão irão contribuir para o aumento do CS. Porém, as reações de reticulação contribuem significativamente para a deformação permanente do material, já que acontecem quando o material está comprimido. Então, ao descomprimir os dispositivos, a tendência é que o material permaneça na mesma altura como consequência dessas reações (SOUZA et. al., 2021).

Figura 8 – Evolução de CS por período para os materiais (a) EPDM e (b) NBR



Fonte: Autoria própria (2024).

Da Figura 8 a, observa-se que em temperaturas mais baixas os corpos de prova apresentam uma taxa de recuperação relativamente alta, representada pelos baixos valores percentuais de CS, sem exceder os 30% para períodos de até 15 dias para o EPDM. No entanto, o comportamento do NBR se mostra diferente, exibindo maior evolução da propriedade já nos primeiros dias, ilustrado pela inclinação das

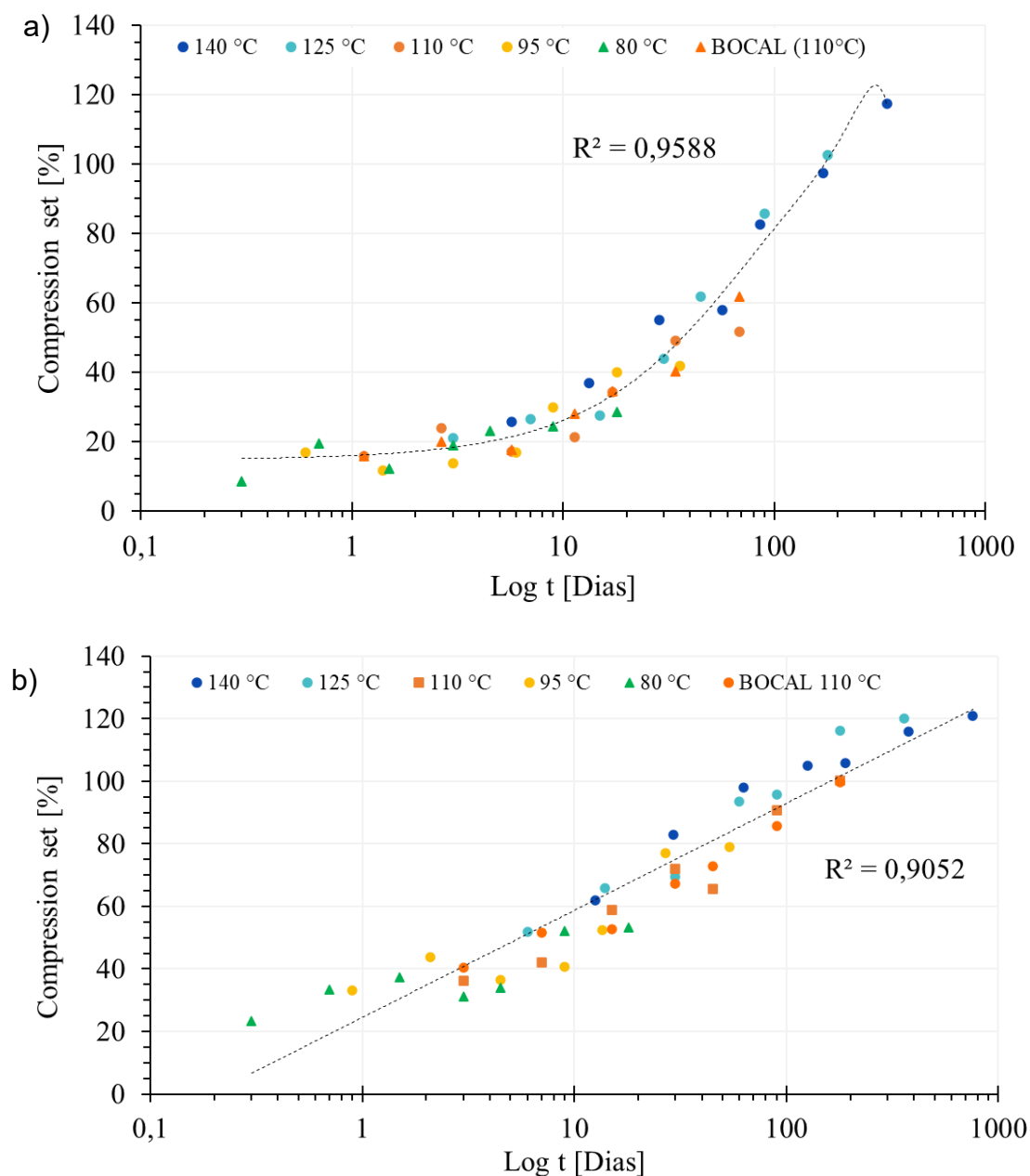
curvas na Figura 8 b. Tal característica evidencia a deterioração acelerada do NBR, especialmente em 140 °C, onde o critério de falha é atingido em cerca de uma semana.

Em relação ao critério de falha estabelecido de 80% para CS, a Figura 8 mostra que o EPDM não atinge esse limite nas temperaturas de 80, 95 e 110 °C. A menor temperatura a alcançar esse critério é 125 °C após 90 dias de exposição, enquanto em 140 °C o critério é atingido em aproximadamente metade desse período. Para o NBR, a falha ocorre em temperaturas mais baixas, como 110 °C, destacando uma diferença fundamental no comportamento de degradação entre os materiais. Ainda, observa-se que para a temperatura de 125°C, o NBR atinge o critério de falha entre os 15 e 30 dias, enquanto menos de 7 dias são necessários para o mesmo ocorrer aos 140 °C. Assim como para o ensaio da dureza, o comportamento da evolução do CS é semelhante entre as amostras contínuas (bocal) e descontínuas ao 110°C.

4.3. PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA ÚTIL

Conforme apresentado no capítulo de metodologia, adotou-se o critério de falha de 80% do CS, combinou-se os métodos TTS e Arrhenius para poder estimar o tempo de vida útil dos materiais. A Figura 9 expressa o CS em função do tempo em escala logarítmica, evidenciando a sobreposição das curvas CS em função da temperatura, utilizando como referência 110 °C para NBR e 125 °C para o EPDM. A Tabela 2 relaciona as temperaturas com seus respectivos fatores de deslocamento α encontrados, sendo valor unitário para as temperaturas de referência.

Figura 9 – Curvas de temperatura sobrepostas pelo método TTS parra a) EPDM e b) NBR



Fonte: Autoria própria (2024).

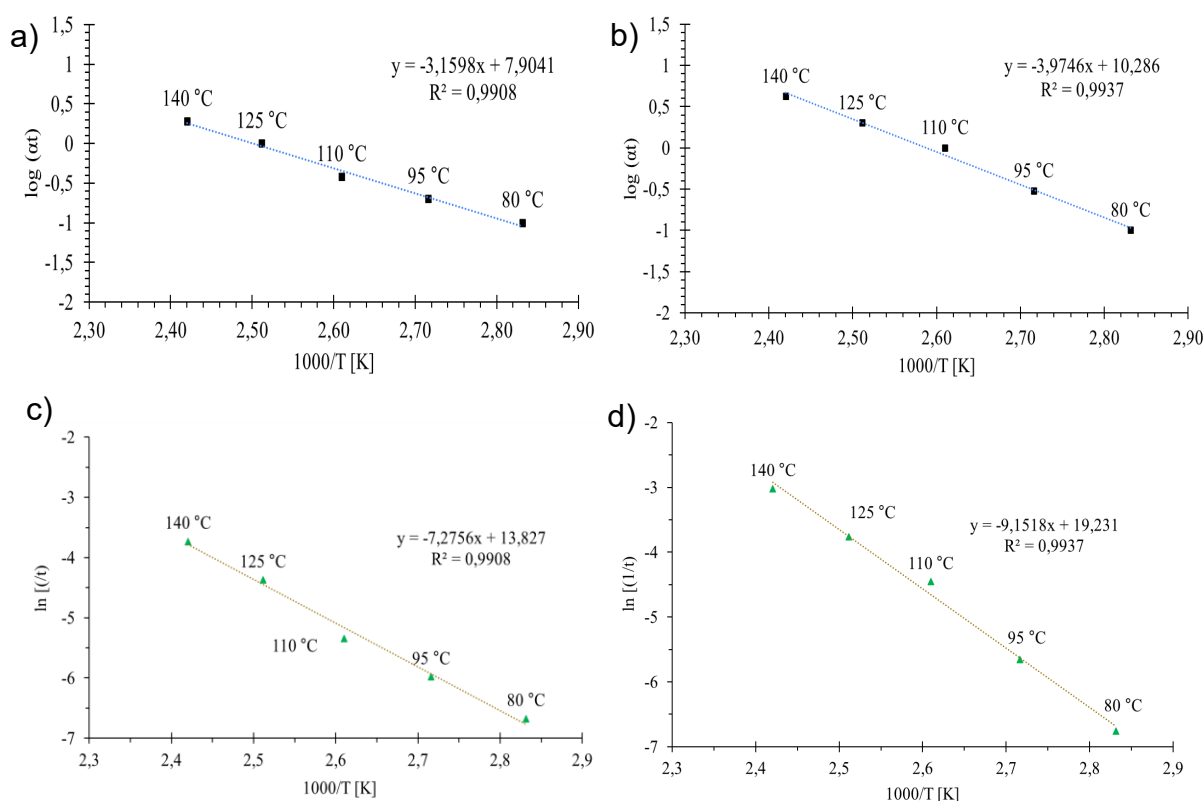
Tabela 2 – Fatores de deslocamento (α)

Temperatura [°C]	Fator Deslocamento [α]	
	EPDM	NBR
80	0,1	0,1
95	0,2	0,3
110	0,38	1
125	1	2
140	1,9	4,2

Fonte: Autoria própria (2024).

A partir dos fatores de deslocamento obtidos, foi possível gerar as curvas de Arrhenius por meio de regressão linear, com base no fator de deslocamento (Figura 10 a) e b) e no tempo de referência (Figura 10 c) e d)). O tempo de referência é entendido como período necessário para atingir o critério de falha na menor temperatura em que isso ocorre. Como a falha não acontece precisamente nos tempos analisados, o tempo de referência foi determinado por interpolação linear entre 45 e 90 dias em 110 °C e 125 °C para NBR e EPDM, respectivamente.

Figura 10 – Curvas de Arrhenius com base no fator de escala para a) EPDM, b) NBR e com base no tempo para c) EPDM e d) NBR.



Fonte: Autoria própria (204).

A partir das equações da reta da linha de tendência, a energia de ativação foi calculada como sendo de 60 kJ/mol para EPDM e 76 kJ/mol para NBR. A energia de ativação E_a representa quantidade mínima de energia necessária para que as reações de degradação ocorram. Em outras palavras, o material com maior E_a , será mais resistente a degradação térmica pois precisaram de mais energia para que as reações se iniciem (TRUHALAR, 1978). Além disso, um maior valor de E_a , indica

que terá uma taxa de degradação mais baixa a temperaturas mais baixas, mas essa taxa aumentará de forma mais acentuada quando a temperatura subir (LI et. al., 2015). Entretanto Kömmling et. al. (2020) explicam que a E_a não é determinística para o tempo de vida útil do material se analisado separadamente. A Tabela 3 mostra os resultados de estimativa do tempo de vida para ambos os materiais em temperaturas entre 80 °C e 170°C.

Tabela 3 – Previsão de vida útil para período entre 80 e 170 dias.

Temperatura [°C]	Tempo [Dias]	
	EPDM	NBR
80	883	808
90	501	396
100	293	201
110	176	106
120	108	58
130	68	32
140	44	19
150	29	11
160	20	7
170	13	4

Fonte: Autoria própria (2024).

Os resultados apresentados reforçam as discussões desenvolvidas ao longo deste estudo, evidenciando a significativa influência da temperatura nas propriedades dos materiais analisados. Observa-se que a 80 °C, tanto EPDM quanto NBR têm um período de operação superior a 800 dias. Enquanto aos 170 °C esses números caem drasticamente, resultando em 13 dias para o EPDM e 4 dias para o NBR, o que representa menos de uma semana de vida útil. Isso significa que em 170 °C os materiais duram 2% e 1% do seu tempo de vida a 80 °C, para EPDM e NBR respectivamente. Esses resultados são esperados uma vez que a estrutura molecular do EPDM tende a ter uma melhor resistência a calor, oxigênio e radiação enquanto o NBR desempenha melhor quando em contato com óleos aromáticos e outros gases (SOUZA et. al., 2021).

6. CONCLUSÃO

Este estudo investigou os efeitos do envelhecimento termo-oxidativo nas propriedades de dureza e CS do EPDM e NBR utilizados em gaxetas comerciais. Por meio da combinação dos métodos TTS e Arrhenius, foi possível estimar o tempo de vida útil em serviço, bem como comparar as propriedades desses materiais em segmentos contínuos (bocais) e descontínuos.

De maneira geral, os resultados mostram que o aumento do CS e dureza acontecem com a elevação da temperatura associada a longos períodos de envelhecimento, evidenciando o efeito das reações de degradação térmica nas cadeias poliméricas, assim como esperado. No entanto, ressalta-se a maior sensibilidade do NBR, principalmente nos períodos de até 15 dias, para ambas as propriedades. Souza et al. (2021) explicam que tal comportamento se dá devido a estrutura química desse material ser mais vulnerável às reações de ligação cruzada, fazendo com que atinja patamares maiores de CS e dureza.

Já para o EPDM, a predominância das reações de reticulação sobre as de cisão é notada na evolução da dureza nas temperaturas de 125 °C e 140 °C, além de excederem os critérios de falha do CS para as mesmas temperaturas. Para as demais temperaturas, a borracha de EPDM mostrou uma evolução linearizada da dureza e recuperação do material em termos de altura. Dessa forma, a análise conjunta das propriedades de dureza e CS favorecem uma compreensão das relações das propriedades mecânicas dos materiais quando sujeitos ao envelhecimento termo-oxidativo.

A conclusão que se tem sobre os resultados é que o material EPDM tem o tempo de vida útil maior quando comparado ao tempo de vida útil do material NBR. Com uma menor energia de ativação, esse material mostrou ser mais resistente a degradação sob condições de aplicação uma vez que o NBR tem uma estrutura química mais vulnerável a oxidação quando comparado ao EPDM (SOUZA et. al., 2021).

Este estudo destaca a relevância dos efeitos de tempo e temperatura nas propriedades do material, permitindo o planejamento de manutenções preventivas que promovem maior segurança operacional e otimização de custos. Para trabalhos futuros, recomenda-se incluir ensaios nas temperaturas de 80, 90, 125 e 140 °C para

ampliar as comparações entre amostras contínuas (bocal) e descontínuas. Além disso, sugere-se a inclusão da avaliação de outras propriedades como a densidade de ligações cruzadas para melhor compreensão do, como fez Ruijter (2022).

REFERÊNCIAS

CALLISTER JR., W. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 1991.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

ESTADOS UNIDOS. Nuclear Regulatory Commission. **Final letter report: consulting for Brookhaven National Laboratory**. Washington, fev. 2000. Disponível em: <https://www.nrc.gov/docs/ml0037/ML003701987.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2024

GABRIELLI, L. R. **Estimativa de tempo de vida de gaxetas HNBR e NBR utilizadas em trocadores de calor do tipo placas gaxetadas**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Naval) – Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2022.

GILLEN, K. T.; WISE, J.; CELINA, M.; CLOUGH, R. L. **Evidence that Arrhenius high-temperature aging behavior for an EPDM o-ring does not extrapolate to lower temperatures**. Sandia National Laboratories, Materials Aging and Reliability: Bulk Properties Department, Albuquerque, set. 1997.

GUT, J. A. W; PINTO, J. M. Conhecendo os trocadores de calor. **Revista de Graduação da Engenharia Química (ReGEQ II)**, Mandruvá, p. 9-16, 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 815-1**. Rubber, vulcanized or thermoplastic: Determination of compression set – Part 1: At ambient or elevated temperatures. Switzerland: ISO, 2019.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 7619-1** - Rubber, vulcanized or thermoplastic: Determination of indentation hardness - Part 1: Durometer method (Shore hardness). Switzerland: ISO, 2010.

KÖMMLING, A.; JAUNICH, M.; MILAN, D.; WOLFF, D.. Insights for lifetime predictions of O-ring seals from five-year longterm aging tests. **Polymers Degradation and Stability**, v.179, jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109278>

KÖMMLING, A.; JAUNICH, M.; POURMAND, P.; WOLFF, D.; HEDENQVIST, M. Analysis of o-ring seal failure under static conditions and determination of end-of-life criterion. **Polymers**, v.11, n.8, p.1251, jul. 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11081251>

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

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

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

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

LI, J.; HE, N.; WEI, X.; GAO, Y.; ZUO, Y. Z.. Changes in temperature sensitivity and activation energy of soil organic matter decomposition in different qinghai-tibet plateau grasslands. **Plos One**, v. 10, n. 7, jul. 2015.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0132795>

LIU, G.; YAN, G.; YU, J. A review of refrigerator gasket: Development trend, heat and mass transfer characteristics, structure and material optimization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 144, jul. 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110975>

MORRELL, P. R.; PATEL, M.; SKINNER, A. R. Accelerated thermal aging studies on nitrile rubber o-rings. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 651-656, set. 2023.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00171-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00171-X)

PATEL, H.; SALEHI, S. Investigation of Elastomer Seal Energization: Implications for Conventional and Expandable Hanger Assembly. **Energies**, v.12, n.4, fevereiro, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/4/763>. Acesso em: 27 nov. 2023.

PLOTA, A.; MASEK, A.. Lifetime prediction methods for degradable polymeric materials: a short review. **Materials**, p. 13-38, 8 out. 2020. doi:10.3390/ma13204507

QIU, D.; LIANG, P.; PENG, L.; YI, P.; LAI, X.; NI, J. 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.

RUIJTER, P. Q. **Estudo de envelhecimento termo-oxidativo de gaxetas de permutadores de calor provenientes da indústria petroquímica**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Naval) – Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2022.

RYDÉN, L. Field reliability of plate heat exchangers in oil and gas processes: a market perspective. Disponível em:
<https://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordId=2007515&fileId=2007517>. Acesso em: 5 de nov. 2024.

SHAH, R. K.; SEKULIC, D. P. **Fundamentals of heat exchanger design**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

SOUZA, E.L.; ZANZI, M. de S., PAIVA, K. V. de; OLIVEIRA, J. L. G.; MONTEIRO, A. S.; BARRA, G. M. de O.; DUTRA, G. B. Evaluation of the aging of elastomeric acrylonitrile-butadiene rubber and ethylene-propylene-diene monomer gaskets used to seal plates heat exchanger. **Polymer Engineering & Science**, v.61, n.12, p.3001-3016, set. 2021.

TO, B. H.; ANTHOINE, G.; IGNATZ-HOOVER, F. Improve thermal and thermal oxidative aging resistance of rubber compounds. *In: Proceedings of The international tire exhibition & conference*, set. 2006, Ohio, 2006.

TRUHLAR, D. G. Interpretation of the activation energy. **Journal of Chemical Education**, v. 55, n. 5, mai. 1978.

ZAGHDOUDI, M.; KÖMMLING, A.; JAUNICH, M.; WOLFF, D. Understanding the recovery behaviour and the degradative processes of EPDM during ageing. **Polymer Testing**, v.121, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.107987>

ZANZI, M. de S. **Previsão do tempo de vida de gaxetas fabricadas em borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) utilizadas em trocadores de calor**. 2022. Trabalho de Pós-Graduação (Pós Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas) – Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2022.