

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

Leonardo Rodrigues Gabrielli

**ESTIMATIVA DE TEMPO DE VIDA DE GAXETAS HNBR E NBR UTILIZADAS EM
TROCADORES DE CALOR DO TIPO PLACAS GAXETADAS**

Joinville

2022

Leonardo Rodrigues Gabrielli

**ESTIMATIVA DE TEMPO DE VIDA DE GAXETAS HNBR E NBR UTILIZADAS EM
TROCADORES DE CALOR DO TIPO PLACAS GAXETADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia Naval da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro Naval

Orientador: Gabriel Benedet Dutra

Joinville

2022

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

Gabrielli, Leonardo Rodrigues

ESTIMATIVA DE TEMPO DE VIDA DE GAXETAS HNBR E NBR
UTILIZADAS EM TROCADORES DE CALOR DO TIPO PLACA PLANA /
Leonardo Rodrigues Gabrielli ; orientador, Gabriel Benedet
Dutra, 2022.

43 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville,
Graduação em Engenharia Naval, Joinville, 2022.

Inclui referências.

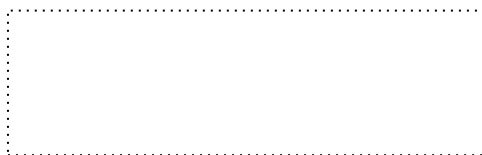
1. Engenharia Naval. 2. Previsão de tempo de vida. 3.
Termo-oxidação. 4. Elastômeros. 5. Trocador de calor de
placas planas. I. Benedet Dutra, Gabriel. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Naval.
III. Título.

Leonardo Rodrigues Gabrielli

**ESTIMATIVA DE TEMPO DE VIDA DE GAXETAS HNBR E NBR UTILIZADAS EM
TROCADORES DE CALOR DO TIPO PLACA PLANA**

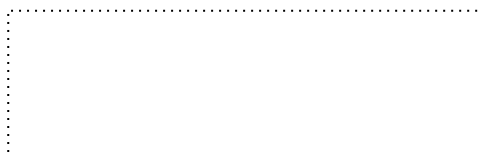
Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Engenheiro Naval e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Naval

Joinville 15 de dezembro de 2022



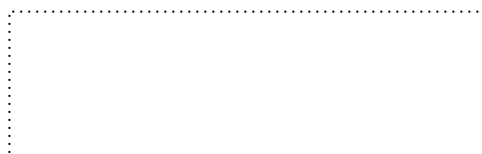
Coordenação do Curso

Banca examinadora



Prof. Gabriel Benedet Dutra, Dr.

Orientador(a)



Prof. Kleber Vieira de Paiva, Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina



Profa. Viviane Soethe Parucker

Universidade Federal de Santa Catarina

Joinville, 2022

RESUMO

Elastômeros utilizados na indústria de óleo e gás em trocadores de calor de placas gaxetadas são expostos a condições termo-oxidativas agressivas, onde a temperatura, a atmosfera corrosiva e a natureza dos fluidos envolvidos nos processos promovem a degradação dos materiais poliméricos utilizados para fazer a vedação das placas planas. Este estudo, então, busca prever o tempo de vida de gaxetas utilizadas em trocadores de calor pela extrapolação de *Compression Set* (CS) e dureza. Os materiais estudados foram borrachas do tipo HNBR (Acrilonitrilo butadieno hidrogenado) e NBR (Acrilonitrilo butadieno), as amostras foram separadas por tamanho, 10 mm e 70 mm e expostas a diferentes temperaturas enquanto comprimidas até 75% de sua altura média em diferentes períodos (3, 7, 15, 30, 60 e 180 dias). Ao final do tempo de envelhecimento, avaliou-se a dureza e CS das amostras. Os resultados foram extrapolados utilizando o método de Arrhenius utilizando-se como critério de falha o valor de 80% do *compression set*. Com os resultados e o método pode-se ter melhor compreensão do comportamento do material em operação e quando deve-se fazer a manutenção nos trocadores onde esses materiais são empregados. Pode-se observar que as amostras de 70 milímetros de NBR mostraram maior presença do efeito de difusão limitada do oxigênio (DLO), e também maior resistência aos efeitos de oxidação. Tais valores podem estar sendo influenciados pelo efeito DLO, visto que este efeito é proporcional ao comprimento da amostra. As amostras de 70 mm de HNBR se mostraram mais resistentes em temperaturas mais altas, demorando mais tempo para atingir o critério de falha. Enquanto entre as amostras de 10 mm, o HNBR se sobressaiu, mostrando maior resistência.

Palavras-chave: NBR, HNBR, Trocador de calor de placas planas, Termo-oxidação, Elastômeros, Previsão de tempo de vida.

ABSTRACT

Elastomers used in the oil and gas industry in gasketed plate heat exchangers are exposed to aggressive thermo-oxidative conditions, where the temperature, the corrosive atmosphere and the nature of the fluids involved in the processes promote the destruction of the polymeric materials used to make the seal of flat plates. This study, then, seeks to predict the lifetime of gaskets used in heat exchangers by extrapolation of *Compression Set* (CS) and hardness. The materials studied were rubbers of the type HNBR (Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene) and NBR (Acrylonitrile Butadiene), as samples they were separated by size, 10 mm and 70 mm and exposed to different temperatures while compressed from 75% and their average height in different periods (3, 7, 15, 30, 60 and 180 days). After removing the samples from different periods of the ovens used to maintain the temperature, evaluate the hardness, CS and mass of the samples. The results were extrapolated using the Arrhenius method using as a consequence of failure or value of 80% of the *compression set*. With the results and the method, it is possible to have a better understanding of the behavior of the material in operation and when maintenance must be carried out in the exchangers where these materials are used. The 70 mm samples of HNBR appreciated the unexpected results, where a defined compression curve of 110 °C reached values higher than the temperature of 140 °C, which may be associated with a greater presence of the DLO effect for the higher temperatures. high do experiment. The 70 mm HNBR samples were more resistant at higher temperatures, taking longer to reach the failure criterion. While among the 10 mm samples, HNBR stood out, showing greater resistance.

Keywords: NBR, HNBR, Flat plate heat exchanger, Thermo-oxidation, Elastomers, Lifetime prediction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vista explodida do funcionamento de um trocador de calor.....	18
Figura 2 - Molécula de NBR	19
Figura 3 - Molécula de HNBR.....	20
Figura 4 - a) funcionalidade da gaxeta em trocadores de calor e b) conformação da gaxeta na placa.	20
Figura 5 - Mecanismo de oxidação de elastômeros.	23
Figura 6 - Fluxograma sequencial de etapas do experimento.....	25
Figura 7 - Gaxeta de NBR posicionada na placa do trocador de calor.....	26
Figura 8 - Arranjo dos dispositivos de ensaio.....	27
Figura 9 - Sistema de medição de dureza via durômetro portátil. a) Haste com durômetro; b) Alinhamento do	29
Figura 10 - curva de CS do NBR das amostras de 10 mm	31
Figura 11 - Curva de CS do NBR das amostras de 70 mm.....	31
Figura 12 - Curva de CS HNBR das amostras de 10 mm	32
Figura 13 - Curva de CS HNBR das amostras de 70 mm	32
Figura 14 - Variação da Dureza NBR 10 mm	34
Figura 15 - Variação da dureza NBR 70 mm.....	34
Figura 16 - Variação da Dureza HNBR 10 mm	35
Figura 17 - Variação da Dureza HNBR 70 mm	35
Figura 18 - Gráfico de Arrhenius para o NBR.....	36
Figura 19 - Gráfico de Arrhenius para o HNBR	37
Figura 20 - Sobreposição das isotermas de NBR 70 mm	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização dos corpos de prova.....	25
Tabela 2 - Combinações de condições experimentais.....	26
Tabela 3 - Previsão do tempo de vida de NBR 10 mm	38
Tabela 4 - Previsão do tempo de vida de NBR 70 mm	39
Tabela 5 - Previsão do tempo de vida de HNBR 10 mm	39
Tabela 6 - Tabela de cálculo para Arrhenius.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NBR - Borracha de acrilonitrilo butadieno (Do inglês: *Nitrile butadiene rubber*)

HNBR - Borracha de acrilonitrilo butadieno hidrogenada (Do inglês: *Hydrogenated nitrile butadiene rubber*)

EPDM - Borracha de etileno propileno (Do inglês: *Ethylene-propylene-diene rubber*)

FKM - Fluorelastômero (Do inglês: *Fluorelastomer*)

CS - Deformação permanente imposta por compressão

TTS – Técnica de superposição do tempo e temperatura (Do inglês: *Temperature-Time Superposition*)

DLO - DLO - Oxidação por limitação da difusão (Do inglês: *Diffusion-Limited Oxidation*)

GPHE - Trocador de calor a placas gaxetadas (Do inglês: *Gasketed Plate Heat Exchanger*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	TROCADORES DE CALOR DE PLACA PLANA	18
2.2	ELASTÔMEROS.....	19
2.3	CRITÉRIO DE FALHA	20
2.4	PREVISÃO DE TEMPO DE VIDA.....	21
2.5	ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO	22
2.6	EFEITO DE DIFUSÃO LIMITADA DO OXIGÊNIO (DLO)	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	MATERIAIS.....	25
3.2	ENVELHECIMENTO TERMO OXIDATIVO	26
3.3	CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES.....	27
3.3.1	COMPRESSION SET	28
3.3.2	Dureza	29
3.4	PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1	COMPRESSION SET	31
4.2	DUREZA	34
4.3	PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA	36
5	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS	42
	APENDICE A – TABELA DE CÁLCULO PARA ARRHENIUS	44

1 INTRODUÇÃO

Trocadores de calor do tipo a placas gaxetadas são amplamente empregados na indústria petroquímica, sua configuração conta com placas de titânio ou outras ligas metálicas intercaladas por gaxetas de vedação. Alguns sistemas chegam a temperaturas de 250 °C e pressões de até 25 bar (KAKAÇ; LIU, 2002). Nesse viés, diversos tipos de elastômeros são empregados como elementos de vedação nesta indústria por terem um custo relativamente baixo e grande versatilidade (TU; CHENG, 2016).

O papel das gaxetas neste sistema é garantir a vedação entre as placas dos trocadores de calor garantindo que não ocorram vazamentos de dentro para fora e entre uma seção e outra dos trocadores. As gaxetas podem ser feitas de diferentes elastômeros, como o Acrilonitrilo butadieno (NBR) ou Fluorelastômeros como o FKM ou FFKM ou Acrilonitrilo butadieno hidrogenada (HNBR) (ZANZI, 2022).

Durante a operação dos trocadores de calor as propriedades dos elastômeros são deterioradas com o passar do tempo, pela exposição a altas temperaturas, oxidação e fadiga, portanto é necessário que ocorra a manutenção dos trocadores de calor em períodos definidos, mas esta manutenção é custosa dada as condições que o equipamento opera. Portanto, a estimativa do tempo de vida em operação de elastômeros se faz necessária para que a manutenção possa ser planejada de maneira a reduzir os custos de manutenção e operação dos trocadores de calor, além da ocorrência de falhas.

Para prever o comportamento do material em condições de operação o envelhecimento termo-oxidativo acelerado é empregado, permitindo que em períodos mais curtos e em escala laboratorial tais resultados sejam obtidos (MORRELL; PATEL; SKINNER, 2003; KÖMMLING et al., 2017; LOU et al., 2017; LI et al., 2020). Com o mapeamento das propriedades do material antes e durante o envelhecimento pode-se encontrar a condição em que tais propriedades são perdidas em períodos e temperaturas diferentes. Tais resultados são extrapolados para que as mesmas propriedades possam ser medidas em períodos mais longos.

Tendo em vista a importância das gaxetas para a indústria de óleo e gás, este trabalho visa submeter amostras de gaxetas fabricadas de borrachas de Acrilonitrilo butadieno (NBR) e Acrilonitrilo butadieno hidrogenada (HNBR) em diferentes condições termo-oxidativas a fim de se avaliar o desempenho destes materiais em

condições térmicas elevadas com a presença de atmosfera oxidativa e obter dados para extrapolações do tempo de vida destes materiais. Amostras de 10 mm e 70 mm de comprimento foram ensaiadas em ciclos de 3 a 180 dias em diferentes temperaturas de 110 °C, 140 °C e 170 °C. O experimento foi conduzido no Laboratório de Ensino de Ciência dos Materiais do Centro Tecnológico de Joinville (CTJ) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo determinar o tempo de vida de gaxetas HNBR e NBR, utilizadas na indústria de óleo e gás em trocadores de calor do tipo placas gaxetadas, através da extrapolação dos resultados obtidos com o envelhecimento acelerado de amostras em diferentes ciclos termo-oxidativos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter a propriedade de CS (Compression Set) e dureza das amostras envelhecidas de corpos de prova de elastômeros do tipo NBR e HNBR para diferentes ciclos termo-oxidativos;
- Determinar o tempo de vida das gaxetas utilizando o método de Arrhenius e a técnica de Sobreposição de tempo e temperatura (TTS);
- Avaliar a influência do comprimento do corpo de prova nos resultados de previsão do tempo de vida;
- Comparar o comportamento de diferentes elastômeros (NBR e HNBR) em relação ao envelhecimento e previsão do tempo de vida;

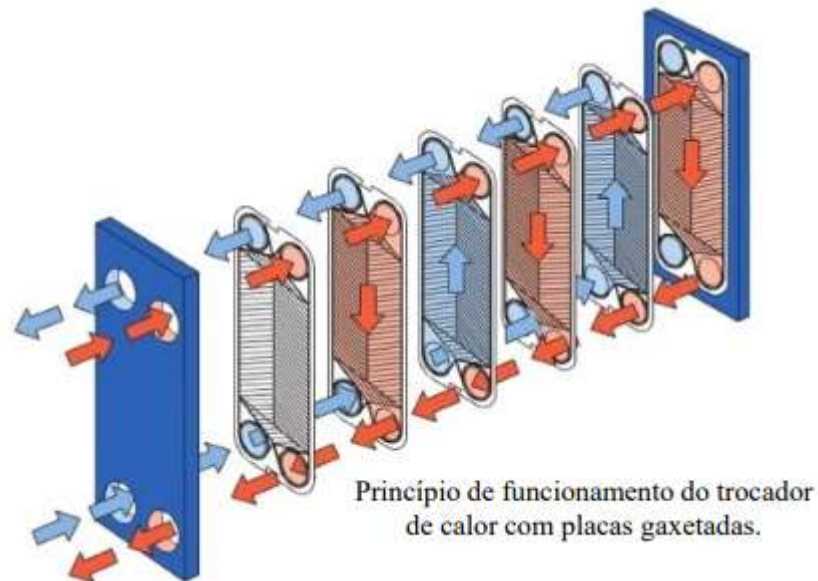
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TROCADORES DE CALOR DE PLACA PLANA

Gasket Plate Heat Exchangers (GPHE) são dispositivos desenvolvidos para fazer a troca de calor entre fluidos em temperaturas diferentes, e são os mais utilizados na indústria por possuírem melhores propriedades térmicas, poderem ser fabricados com diferentes ligas metálicas, de diferentes características corrosivas, e por terem um design compacto (RAFFERTY; GENE, 2014).

Esse sistema é composto pelas placas da liga metálica selecionada para a utilização e as gaxetas compostas pelo material elastomérico selecionado, podendo ser placas de titânio, aço inoxidável ou ligas de bronze e alumínio. As gaxetas podem ser de fluorelastômeros ou elastômeros a base de hidrocarbonetos (RAFFERTY et al., 2014). A Figura 1 mostra o funcionamento de um trocador de calor de placas planas.

Figura 1 - Vista explodida do funcionamento de um trocador de calor



Fonte: Adaptado de "How GPHEs work" (Acesso em 18/07/2022).

Esses sistemas são expostos a condições termo-oxidativas que exigem resistência dos materiais empregados para que o funcionamento não seja comprometido. As gaxetas são responsáveis por manter a estanqueidade entre as placas sendo essencial para a correta operação do GPHE (KUJUNDZIC, 2019).

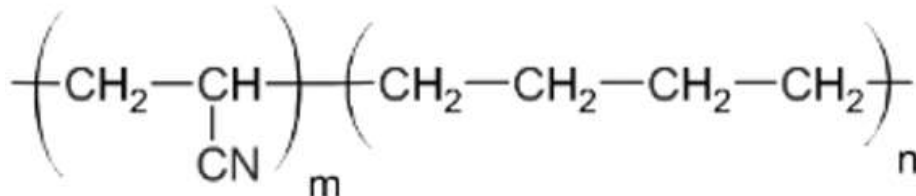
2.2 ELASTÔMEROS

Elastômeros são materiais poliméricos largamente utilizados na indústria devido a suas características mecânicas e químicas (ZANZI, 2022). Possuem a capacidade de se recuperar após deformações de até 300% da sua dimensão original, característica originada pela presença de ligações cruzadas entre suas cadeias, o que as tornam flexíveis (DIETER, 1981). Os elastômeros mais utilizados em sistemas de vedação são as borrachas nitrílicas como a NBR e HNBR, a EPDM (etileno-propileno-dieno) e fluorelastômeros como o FKM (ZANZI, 2022).

Elastômeros nitrílicos são polímeros formados por monômeros de butadieno responsáveis por permitir a formação de ligações cruzadas e acrilonitrilo que trazem resistência a óleos e combustíveis, as propriedades dos elastômeros estão associadas a proporção de cada grupo polimérico (CHAUDHRY et al., 2005). Por outro lado, maiores concentrações de acrilonitrilo proporcionam menor desempenho para o *compression set* (CS) (ELHARD; DUGUID; HEINRICHS, 2017). A diferença entre HNBR e NBR é que na composição do HNBR existem percentuais de hidrogenação para ganho de resistência a degradação (CHAUDHRY et al., 2005). Por conta da resistência a óleos e combustíveis as borrachas nitrílicas são amplamente utilizadas em aplicações de elevadas temperaturas com envolvimento de derivados de petróleo (ALCOCK; JØRGENSEN, 2015).

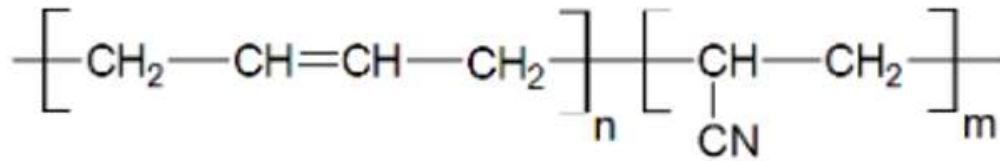
As figuras 2 e 3 exemplificam as estruturas moleculares dos elastômeros estudados.

Figura 2 - Molécula de NBR



Fonte: Polymerdatabase.com (2020)

Figura 3 - Molécula de HNBR



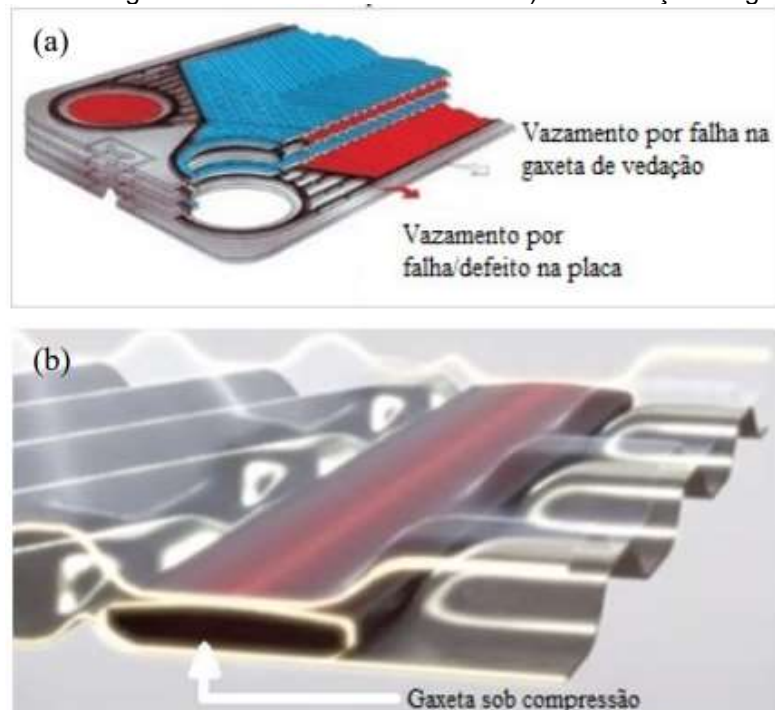
Fonte: Polymerdatabase.com (2020)

A insaturação do grupo NBR faz com este material seja mais sensível a temperaturas e, portanto, ao envelhecimento (Zanzi, 2022).

2.3 CRITÉRIO DE FALHA

Os trocadores de calor gaxetados possuem placas corrugadas intercaladas por gaxetas elastoméricas que possuem a função de vedar o sistema, logo, nestes sistemas a falha está associada com a perda de estanqueidade. As placas e as gaxetas são ligadas conforme a Figura 4.

Figura 4 - a) funcionalidade da gaxeta em trocadores de calor e b) conformação da gaxeta na placa.



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

O critério de falha é caracterizado pelo momento em que fatores aos quais este material está exposto o levam a perder suas propriedades ao ponto de não permitir mais que sua função seja executada, neste caso, que a estanqueidade do sistema

seja preservada. Com o monitoramento dessas propriedades é possível prever o tempo de vida útil (PLOTA; MASEK, 2020).

No caso de gaxetas operando em compressão durante a oxidação, o material sofre deformações permanentes devido a formação de ligações cruzadas entre seus monômeros (KÖMMLING et al., 2020) as quais podem ser quantificadas através da relação entre a altura inicial sob compressão e a altura final após os períodos de oxidação térmica, esta propriedade se chama *compression set* (ISO 815-1, 2019) que é proporcional a formação de ligações cruzadas e a cisão de cadeias, reações que acontecem durante o envelhecimento termo-oxidativo do material, mas que ambas resultam no aumento do CS.

Zanzi (2022) observou, através de experimentos práticos com bocais de gaxetas, que a falha na vedação de gaxetas de NBR ocorre quando o material atinge um CS de 80%, neste ponto, a capacidade de vedação do material não é mais garantida. Em alguns casos, como o de borrachas de EPDM, Li *et al.* (2020) conclui que em altas temperaturas e sob compressão os aditivos da borracha podem se soltar das cadeias moleculares, levando a falhas na estrutura molecular dos elastômeros, pela alteração de sua integridade física.

2.4 PREVISÃO DE TEMPO DE VIDA

Relacionando as propriedades físicas e químicas dos elastômeros com a velocidade em que essas características são perdidas após a exposição a diferentes condições de envelhecimento e o critério de falha de cada propriedade é possível prever o tempo de vida dos elastômeros, ou seja, o tempo até que atinjam determinado critério de falha (MOHAMMADI et al., 2020).

Ao se obter a taxa de variação de determinada propriedade com relação a um determinado critério de falha pode-se construir através do método de Arrhenius, regressões logarítmicas que relacionam o tempo que o material iria demorar para atingir a falha em determinada temperatura (PLOTA; MASEK, 2020)

Através do método de Arrhenius pode-se fazer a previsão do tempo de vida, e para isso devem ser traçadas curvas que relacionam as propriedades coletadas a definição de um critério de falha. Quando o valor de *compression set* atingir o critério definido faz-se uma regressão do tempo em função dos valores de CS calculados em diferentes temperaturas e períodos. O método de consiste em uma função logarítmica

que provê a velocidade de reação em função da temperatura em Kelvin e a partir da plotagem dessa função o tempo de vida do material pode ser estimado em diferentes temperaturas (Elias *et. al.* 2022).

A definição do critério de falha se deu através da revisão de outros trabalhos na área, onde os autores identificaram que o valor de CS crítico na vedação é em torno de 80% (ZANZI, 2022; KÖMMLING *et. al.* 2019; NUMATA *et. al.* 2016; MOSTAFA *et. al.* 2009).

Quando uma das isotermas não atingir o critério de falha de 80 % é necessário utilizar a técnica de superposição de tempo e temperatura (TTS), que consiste em assumir que a temperatura e o tempo possuem a mesma tendência para diferentes temperaturas, permitindo que as isotermas possam ser deslocadas ao longo do eixo logarítmico do tempo até a superposição das isotermas em uma única dispersão. Então os valores necessários para a construção do gráfico de Arrhenius podem ser obtidos do fator de deslocamento de cada isoterma até a superposição. O tempo para a isoterma que não atingiu o critério de falha será dado pela divisão do tempo da isoterma de referência pelo fator de deslocamento da isoterma analisada (Elias *et. al.* 2022).

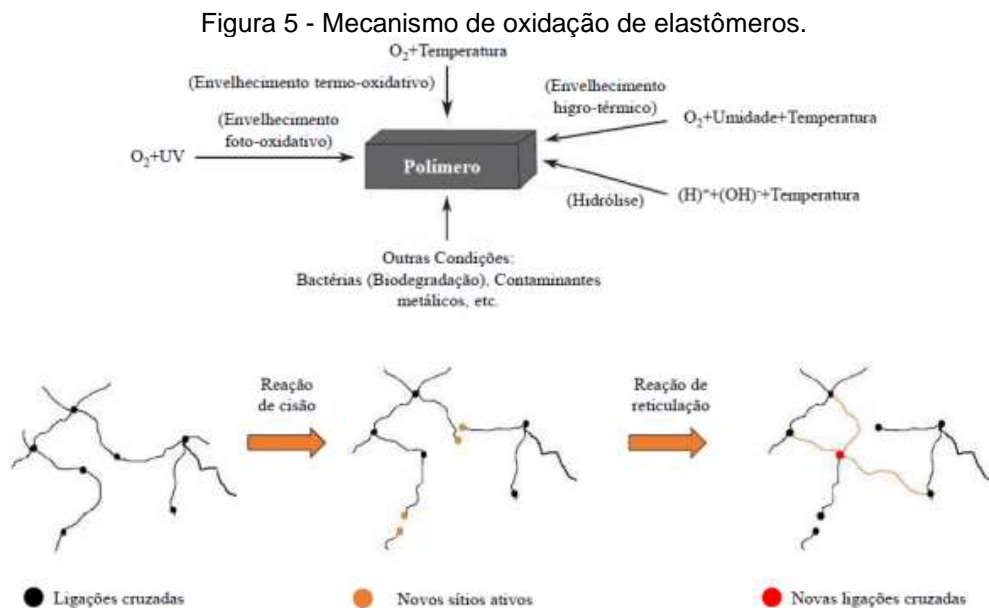
2.5 ENVELHECIMENTO TERMO-OXIDATIVO

Os elastômeros quando expostos a ácidos, bases, solventes orgânicos e outros fluídos agressivos, bem como longos períodos em altas temperaturas em atmosferas oxidativas são passíveis de degradação (KÖMMLING; JAUNICH; WOLFF, 2016; PATEL *et al.*, 2019). Como elementos de vedação, os elastômeros da indústria de óleo e gás são constantemente utilizados em condições desfavoráveis, portanto, tendo conhecimento de tais características podem ser encontrados diversos trabalhos os quais estudam a relação de elastômeros de HNBR e NBR em aplicações como as citadas anteriormente (KÖMMLING *et al.*, 2019; PATEL *et al.*, 2019b; ZAGHDOUDI *et. al.*, 2019; PAN *et. al.*, 2016).

A exemplo de Zaghdoudi *et. al.* (2019), que expos amostras de HNBR por 185 dias sobre compressão de 25% de seu tamanho inicial a 125 °C com objetivo de monitorar a formação de ligações cruzadas e relacionar estes efeitos a variação da força de relaxação da borracha. Kömmling *et. al.* (2019) utilizou amostras de HNBR e EPDM para avaliar a vedação das borrachas durante o envelhecimento de 1,5 anos a

temperaturas elevadas, para avaliar a permeabilidade do oxigênio no material e a resposta das amostras ao envelhecimento. Uma das conclusões apresentadas pelos autores citados anteriormente e outros como Ranieri (2020) e Li *et al.* (2020) a melhor propriedade para se avaliar o desempenho de elastômeros utilizados para vedação é o *compression set*, por indicar a resiliência do material com relação a deformação inicial, mas ainda assim, se faz necessário a avaliação de outras propriedades, como modo de indentação do material, para entender o real estado de degradação do material (ZANZI, 2022).

A degradação dos elastômeros consiste basicamente de cisão molecular que é responsável por encurtar as cadeias moleculares e reticulação que ocorre pela formação de ligações cruzadas, compactando a estrutura molecular do material (GARBARCZYK *et al.*, 2002). A Figura 5, ilustra o mecanismo de oxidação de elastômeros.



Fonte: Adaptado de Zanzi (2022).

Inicialmente, durante a oxidação, os elastômeros perdem aditivos responsáveis por adicionar características específicas no material, como efeito antioxidante, estabilidade térmica e propriedades mecânicas (JANKOVIĆ *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2017). Sem a presença de aditivos, o material passa a sofrer modificações irreversíveis por conta da oxidação no interior da matriz polimérica que dá origem a ligações cruzadas que diminuindo a mobilidade das cadeias, aumentando sua rigidez e fragilidade ao mesmo tempo que a ocorrência de cisão das cadeias reduzem a

quantidade de ligações cruzadas causando o efeito contrário, mas ainda assim, perdendo propriedades elásticas (ANDREWS; TOBOLSKY; HANSON, 1946).

2.6 EFEITO DE DIFUSÃO LIMITADA DO OXIGÊNIO (DLO)

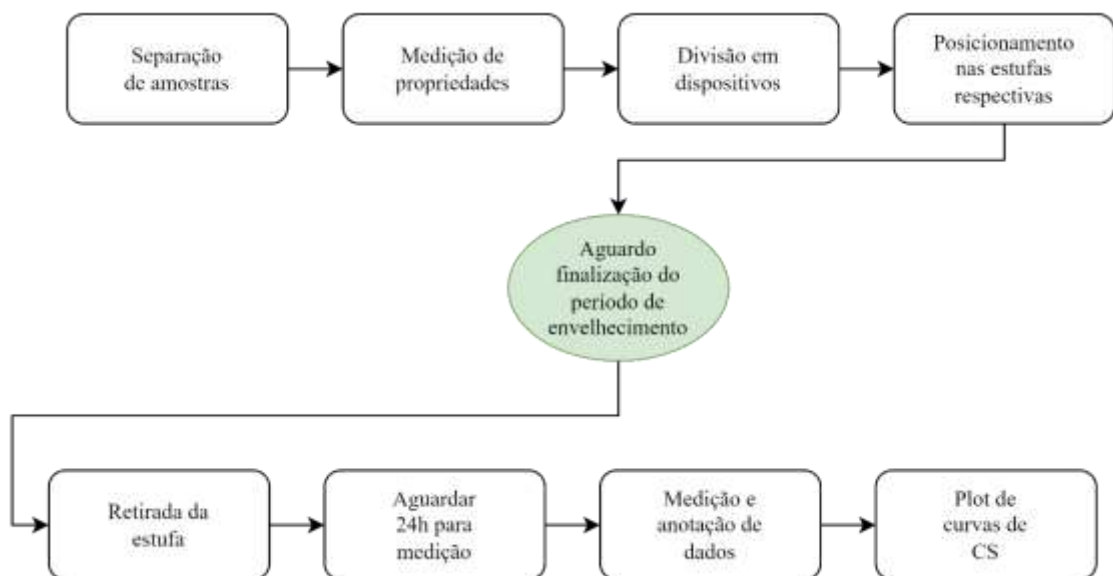
O efeito de difusão limitada do oxigênio é observado quando a taxa de consumo de oxigênio dentro do material é maior que a taxa de oxigênio que reabastece o interior do material por difusão. Este efeito é mais presente em temperaturas mais elevadas como demonstrado por Wise *et. al.* (1996).

Para polímeros, o DLO (*Diffusion limited oxidation*) pode ser um problema, por conta da heterogeneidade de elementos em sua composição, geralmente os testes são feitos assumindo homogeneidade na composição dos elastômeros, mas sabe-se que tais quantidades podem variar ao longo do corpo de prova (Wise *et. al.* 1996).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais e ferramentas utilizadas para a medição das características dos materiais estudados, bem como as ferramentas utilizadas para a análise dos resultados e monitoramento dos experimentos. A Figura 6 ilustra a sequência de ações para caracterização dos corpos de prova, desenvolvimento do experimento, análise e coleta de resultados.

Figura 6 - Fluxograma sequencial de etapas do experimento.



Fonte: Autor (2022)

3.1 MATERIAIS

As gaxetas utilizadas para a experimentação são provenientes de trocadores de calor do tipo placas gaxetadas e a Tabela 1 mostra a quantidade de amostras por tamanho de corpos de prova.

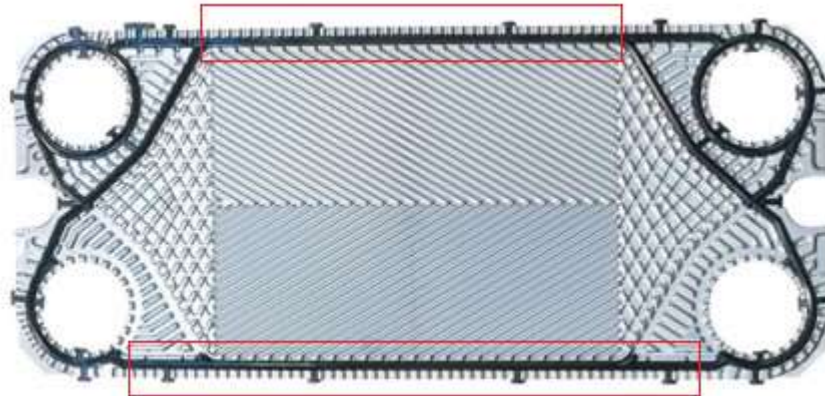
Tabela 1 - Caracterização dos corpos de prova.		
	10 mm	70 mm
Materiais	NBR e HNBR	NBR e HNBR
Quantidade	144	54

Fonte: Autor (2022)

Os corpos de provas foram extraídos de gaxetas e foram divididas em duas geometrias diferentes, 70 mm e 10 mm de comprimento, pois foi observado por Elias

et. al. (2022) que amostras com essas duas geometrias apresentam resultados diferentes de envelhecimento. A Figura 7 mostra a gaxeta de NBR completa junto com a placa do trocador de calor, a região destacada é a região de extração das amostras por apresentarem menores variação de espessura.

Figura 7 - Gaxeta de NBR posicionada na placa do trocador de calor.



Fonte: Autor (2022)

3.2 ENVELHECIMENTO TERMO OXIDATIVO

Na literatura podem ser encontrados experimentos de envelhecimento termo-oxidativos envolvendo diferentes temperaturas e gaxetas, a Tabela 2 apresenta as diferentes condições combinadas para realizar o envelhecimento das amostras. A Tabela 2 ilustra as diferentes combinações de corpos de prova e condições de envelhecimento.

Tabela 2 - Combinações de condições experimentais.

Geometria	10 mm	70 mm
Materiais	HNBR e NBR	HNBR e NBR
Períodos [dias]	3, 7, 15, 30, 60 e 180	3, 7, 15, 30, 60 e 180
Temperaturas [°C]	110, 140 e 170	110, 140 e 170

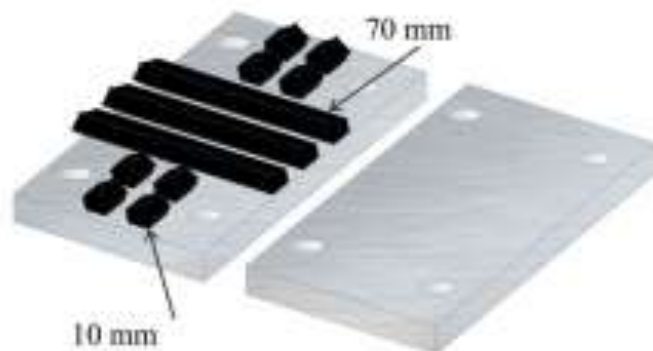
Fonte: Autor (2022)

Os ensaios foram realizados em estufas com circulação de ar e controle de temperatura com objetivo de formar a atmosfera oxidativa. Utilizou-se dispositivos formados de aço inoxidável AISI 304 com 10 mm de espessura, com placas confeccionadas por usinagem, retífica e polimento para garantir a precisão das dimensões e correto alinhamento entre as placas de um mesmo dispositivo.

Cada dispositivo era composto por 2 placas de aço inoxidável e quatro duplas de parafusos e porcas para que o alinhamento e compressão entre as placas e as amostras pudesse ser preciso, e o nível do aperto era monitorado em cada dispositivo com um paquímetro digital, o objetivo era que as amostras fossem comprimidas até 75% de sua altura média conforme recomendações da ISO 815-1 de 2019.

Cada dispositivo contava com oito amostras de 10 mm e três amostras de 70 mm alocados de forma a permitir o fluxo de oxigênio entre as amostras. As 144 amostras de 10 mm e 54 de 70 mm foram distribuídas entre os diferentes períodos e temperaturas. Cada temperatura possui um dispositivo com oito amostras de 10 mm e três de 70 mm por material, totalizando seis dispositivos por período. A Figura 8 ilustra a disposição das amostras no dispositivo.

Figura 8 - Arranjo dos dispositivos de ensaio.



Fonte: Adaptado de Elias *et. al*, 2022

Para evitar que os corpos de provas e os dispositivos fossem grudados uns nos outros era aplicado antes da disposição das amostras um lubrificante à base de silicone sobre a superfície em contato com as amostras das duas placas. Conforme a norma ISO 815 indica, ao término dos períodos de envelhecimento os dispositivos eram retirados das estufas e deixados para esfriar até a temperatura ambiente antes de serem descomprimidos. Após um período de 24 horas em temperatura ambiente, para que houvesse a coerência entre as medições antes e depois do envelhecimento das amostras (ZANZI, 2022), foram medidas as propriedades de dureza e *compression set* após envelhecimento dos corpos de prova.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES

Após a extração das amostras da gaxeta, elas foram separadas em grupos contendo oito amostras de 10 mm e três de 70 mm, armazenadas em sacos plásticos e demarcadas com canetão permanente a temperatura e período as quais as amostras seriam destinadas. Então recebiam uma marcação em números romanos, de I a VIII para as amostras de 10 mm e de I a III para as amostras de 70 mm, separando 8 amostras de 10 mm e 3 amostras de 70 mm por dispositivo.

Para medir a espessura da amostra antes e depois do envelhecimento, foi utilizado um micrômetro digital; para as amostras de 10 mm foram medidas a espessura em três pontos distintos no centro das amostras e para as amostras de 70 mm cinco pontos também no centro das amostras, micrômetro era fixado a mesa e então as medidas eram coletadas.

3.3.1 COMPRESSION SET

A distância entre a base e o topo das gaxetas foi medida com auxílio de um micrômetro digital com incerteza de 0,002 mm para medições de até 7,000 mm à temperatura ambiente. Com esses dados coletados, torna-se possível quantificar o *compression set* das amostras, ou seja, é possível quantificar o quanto os corpos de prova perderam de sua altura inicial, ou melhor, quanto de altura eles deixaram de recuperar após da descompressão em relação a deformação inicial.

Calcula-se o CS das amostras por meio da Equação (1):

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

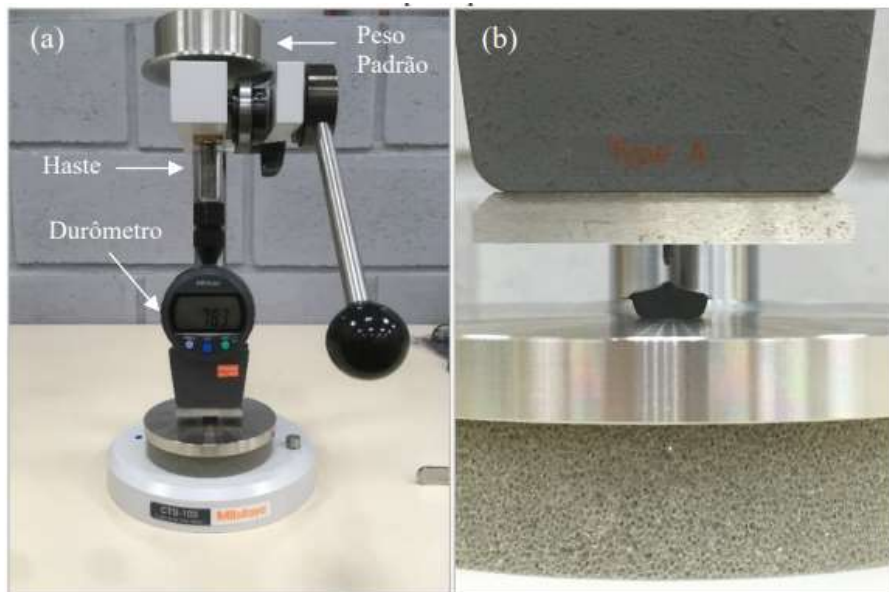
Onde h_0 a altura inicial, h_1 altura do corpo de prova sob compressão (75% da média das alturas iniciais de todos os corpos de prova em um mesmo dispositivo) e h_2 a altura média do corpo de prova após o envelhecimento. É esperado que o valor de CS varie de 0%, significando total recuperação da altura inicial, e 100%, significando que não houve recuperação parcial da altura após a compressão. Caso o valor de ultrapasse o 100% significaria que a altura do material ficou menor que a altura impressa pela compressão das amostras, podendo significar o excesso de formação de ligações cruzadas durante o envelhecimento ou até degradação do material (ZANZI, 2022).

Para os corpos de prova de 10 mm, obtiveram-se 3 valores de altura antes e após o envelhecimento, portanto 6 valores de CS, obtendo-se então a média desses valores para cada condição avaliada, a qual representa o valor final da propriedade associada a um desvio padrão da mesma (ZANZI, 2022).

3.3.2 Dureza

Para obter a dureza das amostras, medições foram feitas utilizando um durômetro digital Mitutoyo HH 336, do tipo Shore com indentador do tipo A, conforme prediz a norma (ISO 7619-1, 2010), a exatidão do instrumento é de 0,5 Shore A e o range de dureza vai de 5 a 100 Shore A. A Figura 9 exemplifica o sistema de medição de dureza.

Figura 9 - Sistema de medição de dureza via durômetro portátil. a) Haste com durômetro; b) Alinhamento do



Fonte: Zanzi (2022)

Foram coletados 5 valores de dureza em 5 pontos distintos ao longo das amostras de 70 mm e 3 pontos nas amostras de 10 mm, deixando de fora as extremidades.

3.4 PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA

Os tempos para que as amostras atingissem o critério de falha foram anotados em uma planilha, juntamente com a temperatura analisada, em seguida foram calculados o logaritmo natural do inverso do tempo, que será o eixo das ordenadas do gráfico, e também o inverso da temperatura em Kelvin, para o eixo das abscissas. Cada tipo de material terá um gráfico de Arrhenius com duas curvas, cada uma para uma geometria, formada por um ponto para cada temperatura.

Para as isotermas que não atingiram o critério de falha, a técnica de superposição do tempo e temperatura (TTS) foi empregada, neste caso, para as curvas de CS de 140 °C e 110°C das amostras de NBR de 70 milímetro. Então, a isoterma de 170°C foi utilizada como parâmetro, e com objetivo de superpor as três isotermas, um deslocamento no eixo das abscissas foi variado para as isotermas menores até que um fator R quadrado satisfatório fosse atingido. Ao obter os valores desejados do fator de deslocamento, dividindo-os pelo tempo que as amostras de 170 °C levaram para atingir o critério de falha tem-se o tempo que as amostras das demais isotermas atingirão o critério de falha.

Desta maneira, teremos encontrado os pares ordenados para os pontos de cada curva de Arrhenius, como mostra a Tabela do Apêndice A.

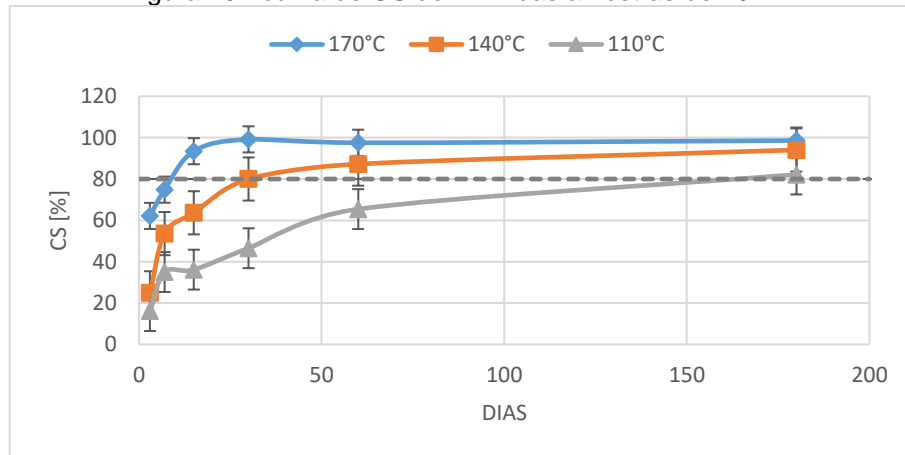
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentadas os resultados e análises desenvolvidas neste trabalho.

4.1 COMPRESSION SET

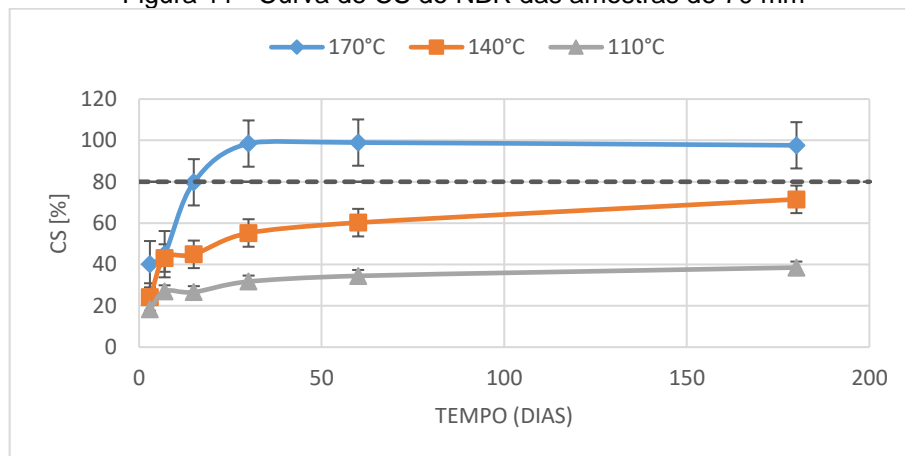
As figuras 10 a 13 a seguir representam o comportamento de *compression set* dos materiais e diferentes geometrias ensaiadas. A linha tracejada dos gráficos representa o critério de falha de 80%.

Figura 10 - curva de CS do NBR das amostras de 10 mm



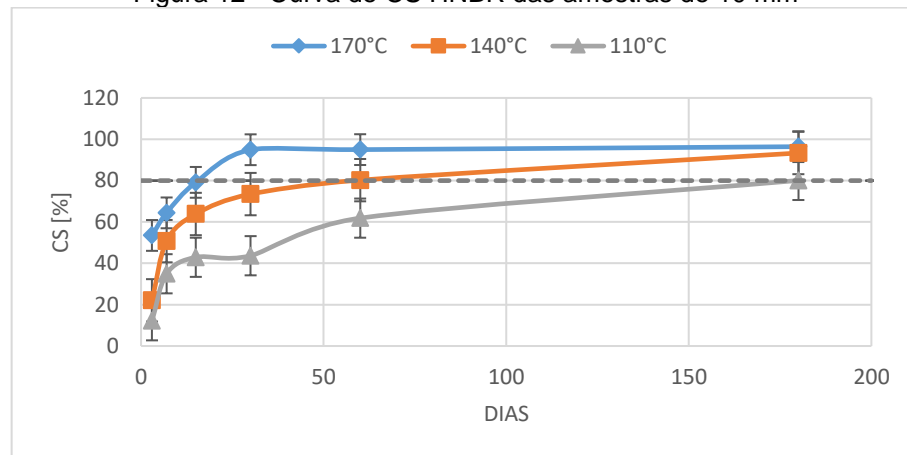
Fonte: Autor (2022)

Figura 11 - Curva de CS do NBR das amostras de 70 mm



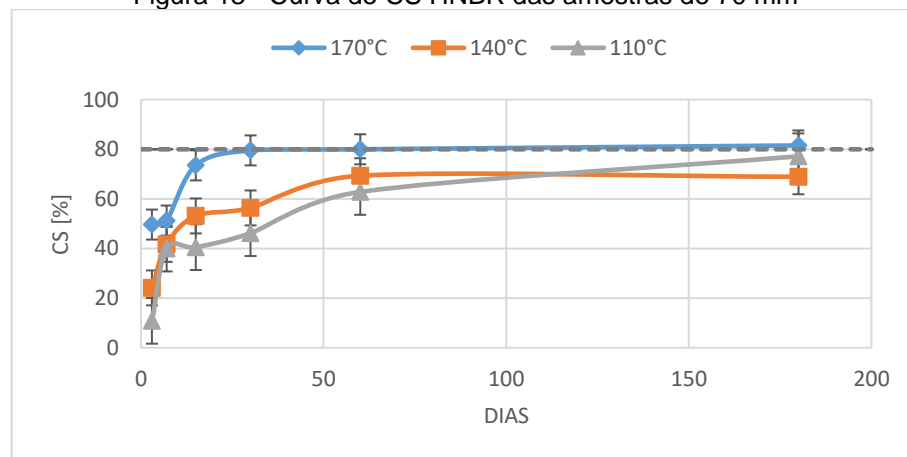
Fonte: Autor (2022)

Figura 12 - Curva de CS HNBR das amostras de 10 mm



Fonte: Autor (2022)

Figura 13 - Curva de CS HNBR das amostras de 70 mm



Fonte: Autor (2022)

Como pode-se observar a curva de CS cresce com o tempo, e de maneira mais acentuada com o aumento da temperatura, resultado que já era esperado conforme mostra HAN *et al.* (2020). Isso ocorre por conta da formação de ligações cruzadas juntamente com o rompimento de cadeias moleculares. Ao comprimir o material, as cadeias moleculares são aproximadas umas das outras promovendo maior atração entre as cadeias poliméricas (ZANZI, 2022). Além disso, a atmosfera aquecida e oxigenada promove a oxidação do elastômero formando novas ligações cruzadas alterando o estado de tensão, por sua vez, neutro pela reticulação e cisão de cadeias poliméricas (HERZIG *et al.*, 2017).

O rompimento das cadeias poliméricas é acompanhado do aumento da deformação permanente da amostra visto que a estrutura molecular inicial do corpo de prova dá lugar a um novo arranjo com a formação de novas ligações entre as moléculas e um estado de menor energia com relação ao inicial, sob compressão

(ZANZI, 2022). Efeito proporcional ao aumento de temperatura pois quanto maior a temperatura maior mais rápido reações químicas ocorrem (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 2007).

Para ambas as temperaturas ocorre uma taxa de aumento de CS maior para os primeiros períodos, depois essa taxa estabiliza e cresce com menor intensidade o que pode estar relacionado com a volatilização dos aditivos do material favorecendo a alteração das propriedades (LOU et al., 2018b), este efeito também se mostra mais acentuado com o aumento da temperatura.

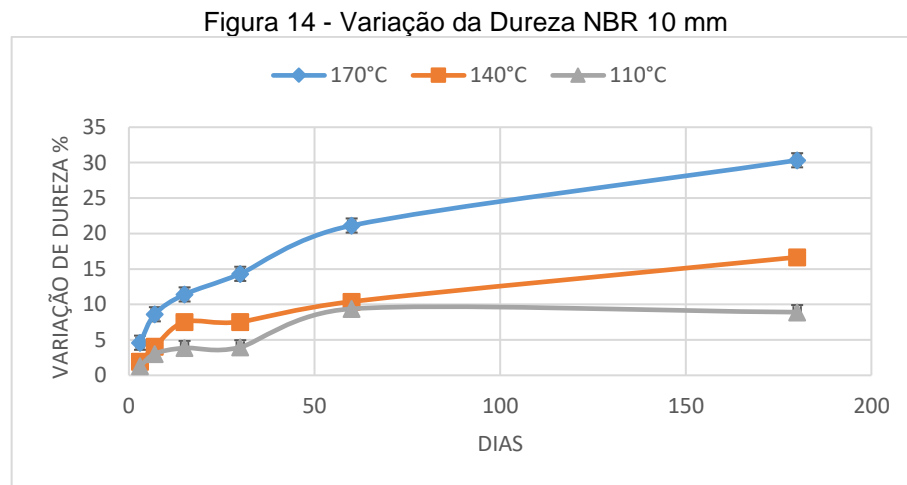
Pode-se observar que o comportamento das amostras de 70 mm é diferente das amostras de 10 mm, no caso das amostras de NBR de 70 mm observa-se que não atingiram o critério de falhar nos períodos avaliadas para as duas isothermas inferiores, diferentemente das amostras de 10 mm. Este fato está associado ao efeito de difusão limitado do oxigênio (DLO), que ocorre quando as reações de oxidação na superfície do material são mais rápidas que a difusão do oxigênio para o interior do corpo de prova, levando um endurecimento acentuado nas camadas exteriores e a preservação de seu interior (HERZIG *et al.*, 2017). Como demonstrado por Elias *et al.*, (2022) as amostras com um maior comprimento possuem menores taxas de difusão do oxigênio para seu interior, conseqüentemente as reações no interior das amostras ocorrem com menor intensidade.

As curvas de CS das amostras de HNBR de 70 mm mostraram comportamento diferente das demais, uma vez que a isoterma de 110 °C passou a isoterma de 140 °C entre os períodos de 180 e 60 dias, a isoterma de 140 °C deveria atingir o critério de falha antes das amostras de 110 °C. Este efeito pode estar associado ao efeito DLO que se intensifica em maiores temperaturas, portanto, nas temperaturas de 140 °C e 170 °C o núcleo das amostras pode ter sido preservado, com uma menor taxa de oxidação, fazendo com que a variação do CS fosse constante, enquanto que nas amostras de 110 °C a oxidação continuou acontecendo com mais intensidade. Em estudos prévios de gaxetas realizados por Zanzi e Souza (2022), foram observados via perfil de indentação uma heterogeneidade de oxidação de amostras de NBR submetidas a temperaturas acima de 140 °C

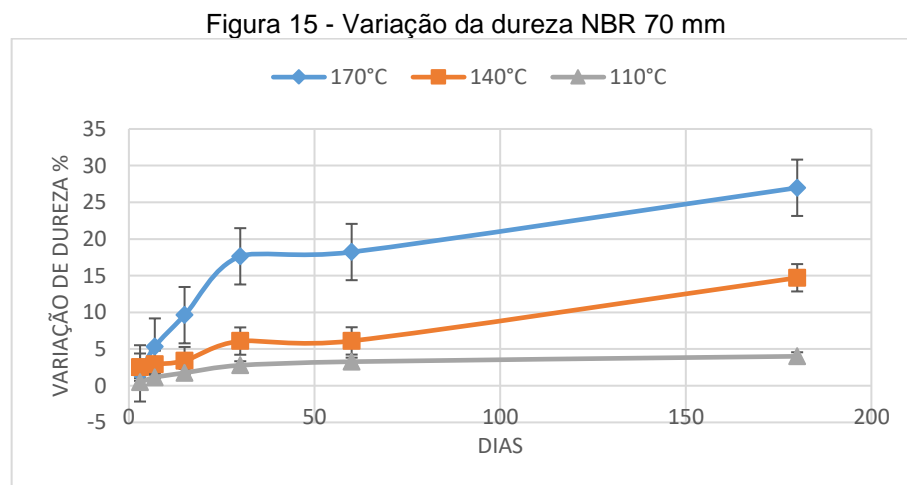
Para correta validação das curvas, um novo envelhecimento deve ser feito com amostras de HNBR de 70 mm para as temperaturas de 110 °C e 140 °C para os períodos de 180 dias, desta maneira, novos resultados podem ser obtidos para serem avaliados.

4.2 DUREZA

As figuras 14 a 17 mostram as curvas de variação da Dureza em função do tempo.

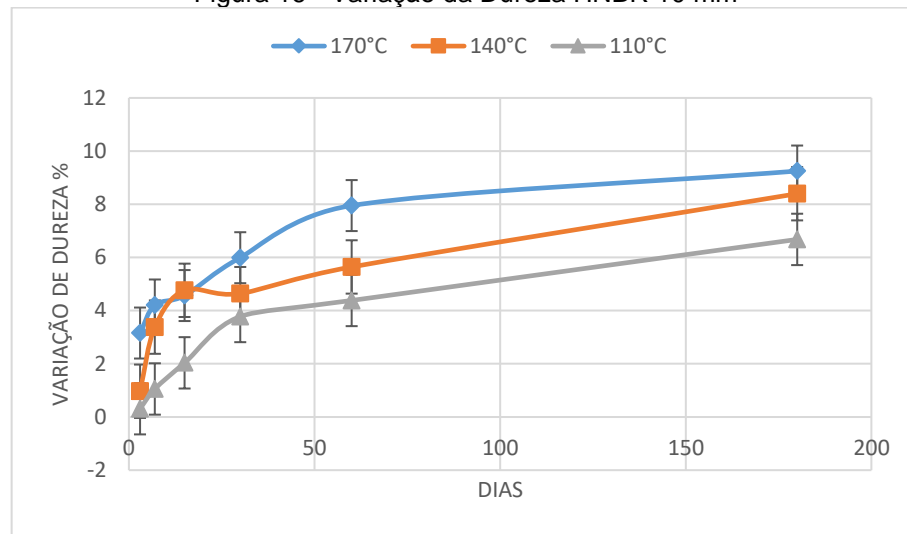


Fonte: Autor (2022)



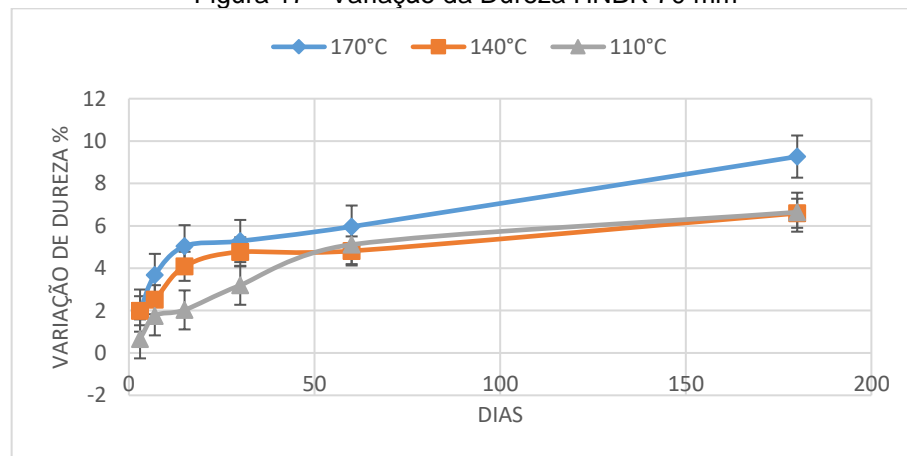
Fonte: Autor (2022)

Figura 16 - Variação da Dureza HNBR 10 mm



Fonte: Autor (2022)

Figura 17 - Variação da Dureza HNBR 70 mm



Fonte: Autor (2022)

Podemos observar que o aumento percentual da dureza é proporcional a temperatura, assim como nas curvas de CS.

As reações de reticulação que ocorrem durante a oxidação restringem os movimentos das cadeias poliméricas resultando em um aumento da dureza (Zanzi, 2022). Quando ocorre a cisão de cadeias ocorre a acomodação das mesmas e consequentemente uma redução da dureza pela diminuição das tensões internas (KÖMMLING et al., 2017)

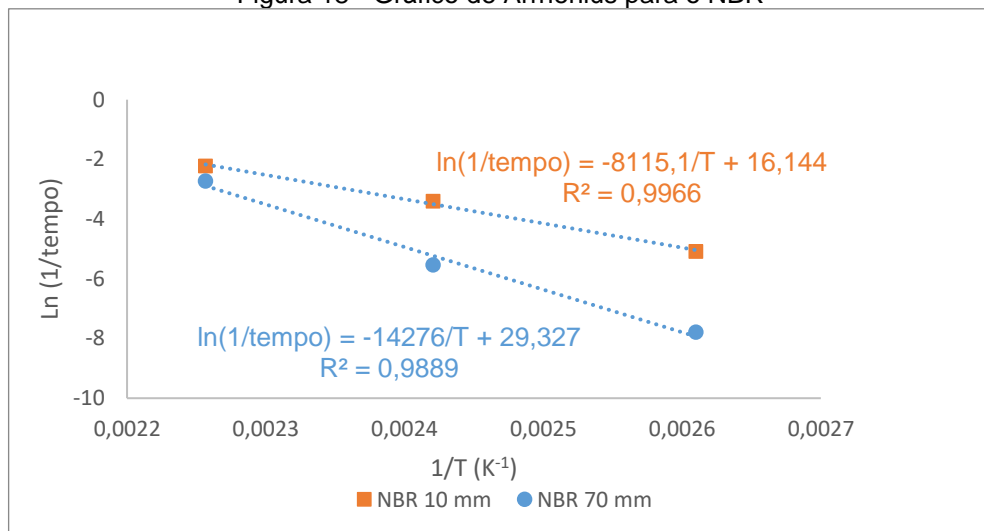
Para as curvas de HNBR de 70 mm pode-se observar o mesmo comportamento apresentado pelas curvas de CS destas amostras, onde a curva de 110 °C apresenta uma taxa de variação maior do que a de 140 °C. Efeito inesperado, considerando que a curva deveria ser proporcional ao aumento de temperatura. Este fato, como dito anteriormente, está associado a presença do efeito DLO nas amostras

das temperaturas superiores, mantendo um nível de oxidação no núcleo das amostras inferior ao das amostras de 110 °C, visto que este efeito é mais presente em altas temperaturas.

4.3 PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA

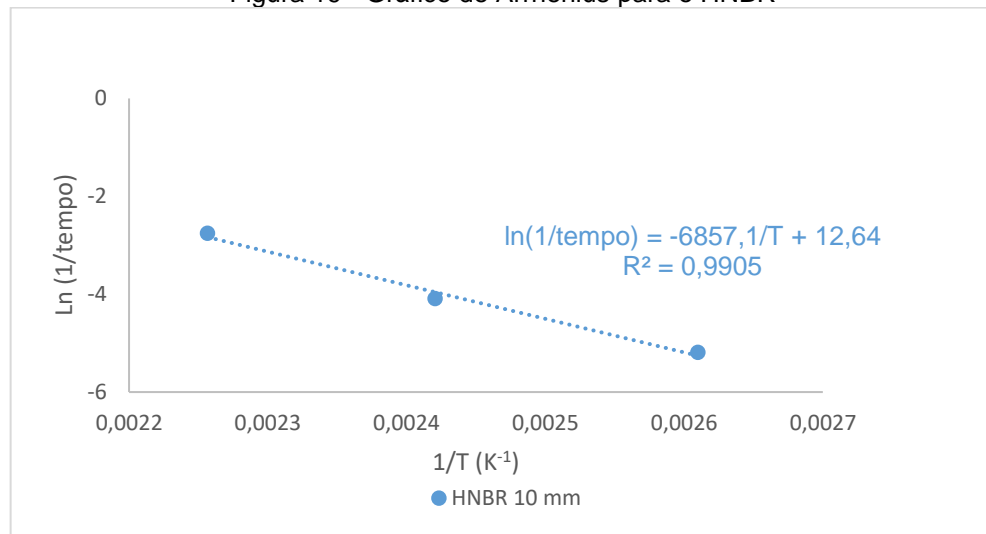
Considerando as propriedades medidas e o critério de falha considerado para o *compression set*, realizou-se a previsão do tempo de vida usando a técnica de TTS para calcular quando as amostras de 70 mm de NBR iriam alcançar a falha de 80%. Então os gráficos de Arrhenius foram gerados para as amostras de NBR de 10 e 70 mm, já para o HNBR as amostras de 70 mm não foram consideradas, apenas as de 10 mm, visto que os resultados obtidos não foram coerentes com os demais. As Figura 18 e 19 ilustram os dados de CS em escala logarítmica para as temperaturas ensaiadas.

Figura 18 - Gráfico de Arrhenius para o NBR



Fonte: Autor (2022)

Figura 19 - Gráfico de Arrhenius para o HNBR

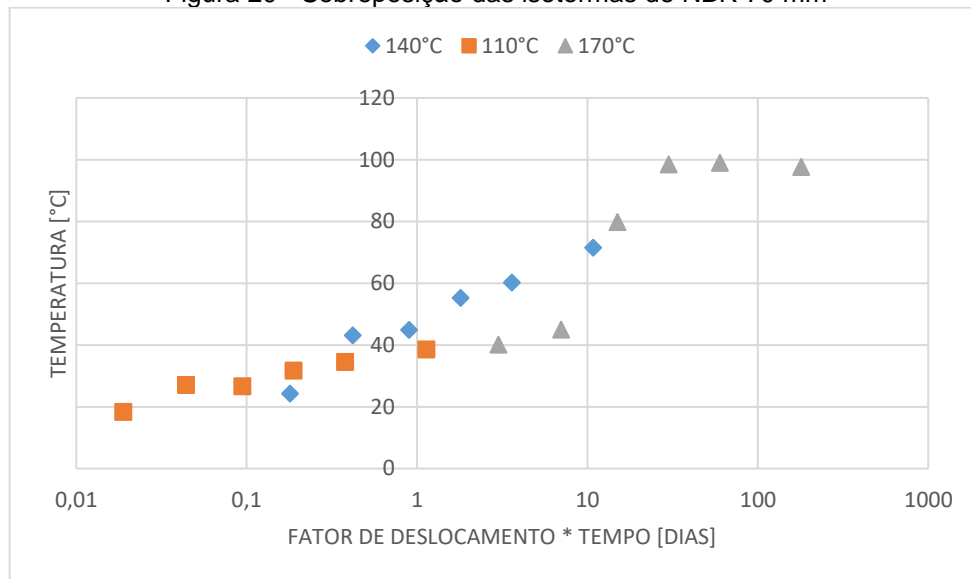


Fonte: Autor (2022)

O efeito DLO presente no sistema pode influenciar nos resultados apresentados pela curva de Arrhenius, visto que em altas temperaturas tal efeito se faz presente. Para comprovação e qualificação da interferência deste efeito, seria necessário fazer o módulo de indentação das amostras ensaiadas, esta técnica permitiria avaliar a variação da dureza ao longo da seção transversal das amostras.

Para a obtenção da curva de 70 mm de NBR de a técnica de TTS foi implementada selecionando a temperatura de 170°C como temperatura de referência por ter sido a temperatura que atingiu o critério de falha. O fator de deslocamento atingido para a superposição foi o de 0,06 para a curva de 140°C e 0,0063 para a curva de 110°C. A Figura 20 ilustra a superposição das isotermas para as amostras de 70 mm de NBR que através de iterações com diferentes fatores de deslocamento para as curvas de 110 °C e 140 °C em relação a curva de 170 °C foi possível chegar no resultado. Por meio de iterações nos valores do fator de deslocamento, eles foram modificados até que o maior fator R² possível fosse encontrado, neste caso em torno de 78%. O fator R² representa o quão próximo os dados estão da linha de regressão ajustada, 0% indica que o modelo não explica nada da variabilidade dos dados de resposta ao redor de sua média e 100% indica que o modelo explica toda a variabilidade dos dados de resposta ao redor de sua média (DATA SCIENCE, 2019).

Figura 20 - Sobreposição das isotermas de NBR 70 mm



Fonte: Autor (2022)

Com as curvas de Arrhenius traçadas, o tempo de vida de gaxetas de 10 e 70 mm podem ser estimados com base nas equações logarítmicas estabelecidas. De acordo com a ISO 11346 (2014), a estimativa pode ser feita desde que a variação de temperatura respeite o limite de 30-40 °C. Nesse contexto, as Tabelas 3, 4 e 5 mostram o tempo que as amostras respectivas iriam levar para atingir o critério de falha em cada uma das temperaturas mostradas.

Tabela 3 - Previsão do tempo de vida de NBR 10 mm

NBR 10 mm	
T [°C]	Previsão do tempo de vida [dias]
70	1816,82
80	930,00
90	493,94
100	271,39
110	153,85
120	89,77
130	53,80
140	33,05

Fonte: Autor (2022)

Tabela 4 - Previsão do tempo de vida de NBR 70 mm

NBR 70 mm	
T °C	Previsão do tempo de vida [dias]
70	214442,6
80	66022,4
90	21689,4
100	7563,4
110	2786,5
120	1080,1
130	438,8
140	186,2

Fonte: Autor (2022)

Tabela 5 - Previsão do tempo de vida de HNBR 10 mm

HNBR 10 mm	
T [°C]	Previsão do tempo de vida [dias]
70	1545,0
80	877,4
90	514,0
100	309,9
110	191,8
120	121,7
130	78,9
140	52,3

Fonte: Autor (2022)

Podemos observar que para temperaturas de 70 °C tem-se maiores períodos para atingir o critério de falha, significando um efeito termo-oxidativo mais lento para temperaturas mais baixas, assim como o observado em outros experimentos (ZANZI, 2022; KÖMMLING *et. al.* 2019; NUMATA *et. al.* 2016; MOSTAFA *et. al.* 2009). Podemos observar mais uma vez uma discrepância entre os resultados obtidos para as amostras de 70 mm e de 10 mm de um mesmo material. Como demonstrado por Elias *et al.* (2022) o comprimento da amostra influencia diretamente no contato com o oxigênio do meio, variando assim o efeito DLO para amostras de comprimentos diferentes.

Outro ponto interessante aparece ao compararmos os valores obtidos para as amostras de HNBR e NBR de 10 mm, onde as amostras de HNBR se mostram mais resistentes do que as amostras de NBR para temperaturas a partir de 100 °C. Este efeito pode estar associado a presença de hidrogenação, que possibilita maior

resistência a degradação (CHAUDHRY et al., 2005). Já a insaturação na estrutura de butadieno presente nas cadeias de NBR, torna tais amostras relativamente mais sensíveis ao envelhecimento (QIAN et al., 2018).

Esses resultados são importantes para previsão do tempo de vida de gaxetas dos materiais estudados, assim como melhor previsão de manutenção preditiva e seleção de condições de operação em trocadores de calor, evitando danos e maiores custos operacionais com paradas de produção pela falta de vedação.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho se propõe a aplicar uma metodologia para previsão do tempo de vida em serviço de gaxetas de HNBR e NBR utilizadas em trocadores de calor, avaliando a resposta destes materiais em condições termo-oxidativas.

Foram realizadas análises de CS de amostras de 70 e 10 mm de comprimento e com esses valores puderam ser obtidas a relação de tempo e temperatura nos materiais até que ocorresse a falha pela falta de vedação, baseando-se em um critério de falha experimental observado na bibliografia. As isotermas de CS das temperaturas analisadas em função do tempo de envelhecimento.

Para as amostras de HNBR de 70 mm obteve-se resultados incoerentes, portanto, o experimento poderia ser refeito para o período de 180 dias nas temperaturas de 140°C e 110°C, para que haja a confirmação dos efeitos neste período e a criação da curva de Arrhenius para essa geometria.

Espera-se que a metodologia empregada neste estudo possa servir para a previsão de tempo de vida de gaxetas em serviço em trocadores de calor do tipo placas gaxetadas, evitando perdas operacionais com falhas na vedação e favorecer o planejamento de manutenção deste equipamento.

Recomenda-se para futuros estudos, estudar geometrias diferentes de gaxetas, com comprimentos maiores, visto que o comprimento da gaxeta influencia na penetração da oxidação e, portanto, nos resultados finais de CS; recomenda-se também fazer os experimentos em diferentes fluidos comuns para trocadores de calor e também o estudo experimental de vedação de bocais de HNBR como feito por Zanzi (2022) para bocais de NBR.

REFERÊNCIAS

- KÖMMLING, A.; JAUNICH, M.; WOLFF, D. Revealing effects of chain scission during ageing of EPDM rubber using relaxation and recovery experiment. **Polymer Testing**, v. 56, p. 261–268, dez. 2016b
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2007. v. 1
- ALCOCK, B.; JØRGENSEN, J. K. The mechanical properties of a model hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) following simulated sweet oil exposure at elevated temperature and pressure. **Polymer Testing**, v. 46, p. 50–58, set. 2015.
- NUMATA, Kaori *et al.* Evaluation of sealability for aged rubber seals by spin–spin relaxation time. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 49, n. 5, p. 147-155, 1 fev. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941815300684>. Acesso em: 01 out. 2022.
- MOSTAFA, A. *et al.* Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds. **Materials & Design**, Assiut, v. 30, n. 5, p. 1561-1568, 5 ago. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306908003865>. Acesso em: 01 out. 2022.
- KAKAÇ; LIU, H. **Heat Exchangers Selection, Rating, and Thermal Design**. 2. ed. Florida: CRC Press, 2002.
- MORRELL, P. R.; PATEL, M.; SKINNER, A. R. Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 651–656, set. 2003.
- PATEL, H. *et al.* Performance evaluation and parametric study of elastomer seal in conventional hanger assembly. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 175, p. 246–254, abr. 2019^a
- MOHAMMADI, H. *et al.* Understanding decay functions and their contribution in modeling of thermal-induced aging of cross-linked polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 175, p. 109108, maio 2020.
- 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.
- ZAGHDOUDI *et al.* Scission, Cross-Linking, and Physical Relaxation during Thermal Degradation of Elastomers. **Polymers**, v. 11, n. 8, p. 1280, 31 jul. 2019.
- PLOTA, Angelika; MASEK, Anna. Lifetime Prediction Methods for Degradable Polymeric Materials: a short review. **Materials**, Lodz, p. 13-38, 8 out. 2020. 20. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/20/4507>. Acesso em: 01 Não é um mês valido! 2022.

ZANZI, Mateus. **Previsão do tempo de vida de gaxetas fabricadas em borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) utilizadas em trocadores de calor**. Orientador: Tiago Vieira da Cunha. 2022. 107. Dissertação (Mestrado) – Engenharia e Ciências Mecânicas, Centro Tecnológico de Joinville da Universidade, Federal de Santa Catarina, Joinville, 2022.

SOUZA, Elias Luiz de *et al.* Thermo-oxidative aging of acrylonitrile-butadiene rubber gaskets with real geometry used in plate heat exchangers. **Journal Of Applied Polymer Science**, Joinville, v. 10, n. 91, p. 13-38, 22 nov. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.53419>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/toc/10974628/0/0>. Acesso em: 01 out. 2022.

EMERALD PERFORMANCE MATERIALS (Berlin). **NBR**: butadiene nitrile rubber. **BUTADIENE NITRILE RUBBER**. 2020. Disponível em: <https://polymerdatabase.com/Elastomers/NBR.html>. Acesso em: 01 out. 2022.

EMERALD PERFORMANCE MATERIALS (Berlin). **HNBR**: hydrogenated nitrile rubber. **HYDROGENATED NITRILE RUBBER**. 2020. Disponível em: <https://polymerdatabase.com/Elastomers/NBR.html>. Acesso em: 01 out. 2022.

CHAUDHRY, R. A. et al. Influence of molecular parameters and processing conditions on degradation of hydrogenated nitrile butadiene rubbers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 4, p. 1432–1441, 2005.

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

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.

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

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

ANDREWS, R. D.; TOBOLSKY, A. V.; HANSON, E. E. The Theory of Permanent Set at Elevated Temperatures in Natural and Synthetic Rubber Vulcanizates. **Journal of Applied Physics**, v. 17, n. 5, p. 352–361, 1 maio 1946.

TU, B.; CHENG, H. L. **Alternative Methodology for Elastomeric Seal RGD and Aging Testing Validates Long-Term Subsea Seal Performance and Integrity**. . Em: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE. OnePetro, 2 maio 2016. Disponível em: . Acesso em: 17 set. 2021

APENDICE A – TABELA DE CÁLCULO PARA ARRHENIUS

Tabela 6 - Tabela de cálculo para Arrhenius

NBR - CS 80% - 10 mm

Temperatura °C	Tempo Dias	T ⁻¹ 1/K	1/Tempo 1/Dias	Ln (1/Tempo)
110	161,039	0,00261	0,00621	-5,08165
140	30	0,00242	0,03333	-3,40120
170	9,217	0,00226	0,10849	-2,22106

Fonte: Autor (2022)