

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE
MATERIAIS

MARCO ANGEL GABRIEL POLO

**MONTAGEM E AVALIAÇÃO DE UMA BANCADA PARA ENSAIOS
DE DESCOMPRESSÃO RÁPIDA DE GÁS (RGD) PARA
QUALIFICAÇÃO DE O'RINGS ELASTOMÉRICOS**

**Porto Alegre
2017**

MARCO ANGEL GABRIEL POLO

**MONTAGEM E AVALIAÇÃO DE UMA BANCADA PARA ENSAIOS
DE DESCOMPRESSÃO RÁPIDA DE GÁS (RGD) PARA
QUALIFICAÇÃO DE O'RINGS ELASTOMÉRICOS**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Thomas Gabriel Rosauo Clarke

Porto Alegre

2017

MARCO ANGEL GABRIEL POLO

**MONTAGEM E AVALIAÇÃO DE UMA BANCADA PARA ENSAIOS
DE DESCOMPRESSÃO RÁPIDA DE GÁS (RGD) PARA
QUALIFICAÇÃO DE O'RINGS ELASTOMÉRICOS**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Thomas Gabriel Rosauro Clarke, UFRGS

Aprovado em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Afonso Reguly – UFRGS
Doutor pela UFRGS – Porto Alegre, Brasil

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS
Doutor pela Université Paris Diderot – Paris, França

Dr^a Thaís Machado Farias – UFRGS
Doutora pela UFRJ – Rio de Janeiro, Brasil

Dedico este trabalho aos meus pais,
Verónica Bustos e Marcos Polo pelo apoio
constante e incondicional, e por terem me
ensinado o precioso valor da educação.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela educação pública e gratuita.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Ao Laboratório de Metalurgia Física por ter possibilitado este e tantos outros trabalhos.

Ao professor Telmo Roberto Strohaecker, por ter confiado em mim para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Thomas Gabriel Rosauo Clarke, pelas orientações recebidas.

Ao grupo de Tecnologia Submarina, pelo espírito de superação, em especial a Manuel, Tiago e Facundo, pela amizade e suporte recebidos.

Aos meus colegas do grupo de Ensaios em Corrosão, em especial a minha companheira de ensaios, Elaine Marczynski, pelo companheirismo, orientação e conselhos recebidos.

Especialmente aos meus irmãos, Mateo e Liliana, e os meus avôs Angel e Delia, pelo constante estímulo e acompanhamento.

Agradeço também a Patricia, Esteban, Andres e todos os funcionários e professores do LAMEF e da UFRGS, que direta ou indiretamente brindaram parte do seu tempo para que a conclusão deste trabalho fosse possível.

"Quanto mais motivos de interesse um homem tem, mais ocasiões tem também de ser feliz e menos está à mercê do destino, pois se perder um pode recorrer logo a outro."

Bertrand Russell

RESUMO

A falha por descompressão rápida de gás (*Rapid Gas Decompression*, RGD) de o-rings elastoméricos assume a forma de trincas, bolhas e cisões, apresentando-se após a queda da pressão à qual o selo está exposto. A resistência à RGD tem um papel fundamental nas especificações dos materiais elastoméricos para a indústria do petróleo e gás. No presente trabalho foi desenvolvida uma bancada para ensaios de qualificação de o-rings elastoméricos para testes de resistência por RGD seguindo a norma ISO 23936-2. Para avaliar o desempenho da bancada, quatro ensaios foram realizados utilizando o-rings comerciais com e sem certificado para RGD. A análise das curvas de ensaio evidencia que os parâmetros de ensaio foram atingidos satisfatoriamente. Além disso, taxas lineares de descompressão foram atingidas utilizando um método manual, não obstante uma relevante proposta de melhora é apresentada.

Palavras-chave: Descompressão rápida de gás, parâmetros de ensaio de RGD, processo de descompressão linear.

ABSTRACT

Rapid gas decompression (RGD) damage of elastomeric o'ring seals is the structural failure in the form of blistering, internal cracking and splitting caused upon the release of the pressure the seals are exposed to. RGD resistance plays a key role in the specifications of these components for the oil & gas industry. During this work a test bench was developed for qualification of o'rings RGD resistance according to well-known international standard ISO 23936-2. In order to evaluate the test bench's performance, four tests were carried out using o'rings with and without RGD qualification certificates. Analysis of test curves show that test parameters were attained satisfactorily. Furthermore, adequate linear decompression processes were achieved using a manual method, nonetheless a relevant improvement is proposed.

Keywords: Rapid gas decompression, RGD test parameters, linear decompression processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dano em o'ring decorrente de descompressão rápida	17
Figura 2 - Estruturas poliméricas	20
Figura 3 - Curvas tensão-deformação em polímeros.....	20
Figura 4 - Ilustração esquemática das estruturas de elastômeros.....	21
Figura 5 - Estrutura da borracha de acrilonitrila butadieno (NBR)	24
Figura 6 - Estrutura da borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada (HNBR)	24
Figura 7 - Efeito da quantidade de ACN na descompressão rápida de gás do HNBR	25
Figura 8 – Efeitos de diferentes fatores na dilatação volumétrica do HNBR imerso em CO ₂	26
Figura 9 – Efeito de diferentes fatores na dilatação após RGD do HNBR	27
Figura 10 – Monômeros componentes do FKM.....	28
Figura 11 - Efeitos da pressão externa em um elastômero	31
Figura 12 - Processos que ocorrem no o'ring durante as etapas de compressão e descompressão	32
Figura 13 - Relação entre módulo elástico e mudança de volume sob pressão de CO ₂ após 24 h para alguns elastômeros.....	34
Figura 14 – Dilatação volumétrica em função da concentração de CO ₂ para um cilindro de HNBR.....	35
Figura 15 – Curvas de tensão-deformação em ar e pressão de 40 bar de N ₂ para amostra de borracha de fluorocarbono Shore 90.....	37
Figura 16 – Curvas de tensão-deformação em ar e pressão de 40 bar de N ₂ para amostra de borracha nitrílica Shore 60	37
Figura 17 – Curvas de tensão-deformação em ar e pressão de 40 bar de CO ₂ para amostra de borracha de fluorocarbono Shore 80.....	38
Figura 18 – Curvas de tensão-deformação em ar e pressão de 40 bar de CO ₂ para amostra de borracha nitrílica Shore 80	38
Figura 19 - Mudança na T _g de um FKM tipo III sob pressão de N ₂	39
Figura 20 - Variação da solubilidade do meio com a temperatura para um elastômero de HNBR	41

Figura 21 - Variação da difusividade com a temperatura para um elastômero de FEPM	41
Figura 22 – Dilatação volumétrica na descompressão para um cilindro de HNBR em função da temperatura	42
Figura 23 - Pressão crítica em função do raio da cavidade	43
Figura 24 – a) Surgimento de bolhas em um elastômero de silicone de baixo módulo elástico após descompressão rápida de gás; b) evolução do tamanho e distribuição das bolhas criadas; c) bolha após o colapso revelando o mecanismo de crescimento.....	44
Figura 25 – Falhas por repetição de ciclos de RGD: Cavidade em um elastômero de TFE/P (A), inclusão em uma borracha de HNBR (B) e efeitos de fadiga e falha instantânea combinados (C).....	46
Figura 26 - Autoclaves para ensaio de RGD: a) James Walker Inc. b) Grupo Freudenberg.....	50
Figura 27 - Mudança de volume de uma borracha de HNBR em função da taxa de descompressão	54
Figura 28 – Tempo inicial para observar uma mudança de volume após o início da descompressão, em função da taxa de despressurização.....	54
Figura 29 - Esquema de sistema para ensaios de RGD.....	55
Figura 30 – Compressor de gás	56
Figura 31 - Autoclave projetada para ensaio de RGD	57
Figura 32 - Dispositivo para acomodação de o'rings	57
Figura 33 – Geometria do corpo de prova	58
Figura 33 - Sistema de controle de temperatura para ensaio de RGD	59
Figura 34 – Válvula para controle de taxa de descompressão	60
Figura 35 - Bancada para ensaios de RGD	61
Figura 37 - Esquema de procedimento de RGD segundo ISO 23936-2	64
Figura 38 - Posições para teste de dureza	68
Figura 39 – Determinação de medidas do dispositivo de ensaio.....	69
Figura 40 - Curva de ensaio preliminar de RGD.....	70
Figura 41 – Taxa de descompressão para ensaio preliminar (ciclo 7).....	71
Figura 42 - Taxa de descompressão para ensaio preliminar (ciclo 3)	72
Figura 43 – Qualificações finais obtidas em teste preliminar para elastômeros de FKM e HNBR.....	73

Figura 44 – O’rings montados nos dispositivos de ensaio para RGD. Esc. 1:1	75
Figura 46 - Curva de descompressão para ensaio N°3 (ciclo 3).....	77
Figura 47 - Curva de descompressão para ensaio N°4 (ciclo 8).....	77
Figura 48 - Seções transversais de o'rings obtidas em ensaios	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicação de elastômeros na indústria de petróleo e gás.....	23
Tabela 2 – Normas internacionais para ensaios de RGD.....	49
Tabela 3 – Ensaios de RGD com variação de parâmetros e resultados obtidos	53
Tabela 4 - Especificações dos o'rings utilizados.....	62
Tabela 5 – Representações esquemáticas de classificações de dano.....	65
Tabela 6 – Descrição das classificações numéricas de dano.....	66
Tabela 7 - Arranjo de testes realizados	67
Tabela 8 - Resultados do ensaio de densidade.....	74
Tabela 9 - Resultados do ensaio de dureza	74
Tabela 10 – Dimensões para cálculo de preenchimento de alojamento e compressão radial.....	75
Tabela 11 - Resultados de cálculo de parâmetros físicos para dispositivos de RGD	76
Tabela 12 – Resultados de qualificação de elastômeros em RGD.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acrilonitrila.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials.</i>
EPDM	Terpolímero de etileno, propileno e dieno com a porção residual insaturada no grupo lateral.
FEPM	Borracha fluoretada do tipo polimetileno contendo unicamente um ou mais dos grupos monoméricos alquil, perfluoroalkil e/ou perfluoroalcoxy, com ou sem grupo lateral reativo.
FEPM (AFLAS)	Elastômero de FEPM AFLAS® 100H.
FEPM (ETP)	Elastômero de FEPM Viton® ETP 600.
FFKM	Borrachas perfluoretadas do tipo polimetileno tendo todos os grupos substituintes de flúor, perfluoroalquil ou perfluoroalcoxy na cadeia polimérica. Uma pequena fração desses grupos podem ser reativos facilitadores da vulcanização.
FKM	Borracha fluorada do tipo polietileno que utiliza fluoreto de vinilideno (VF ₂) como comonômero e possui grupos substituintes de fluor, alquil, perfluoroalquil ou perfluoroalcoxy na cadeia polimérica, com ou sem grupo lateral.
HNBR	Borracha de acrilonitrila-butadieno hidrogenada.
ISO	<i>International Standard Organization.</i>
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers.</i>
NBR	Borracha de acrilonitrila.
NORSOK	<i>Norsk Søkkel Konkuranseposisjon ("the Norwegian shelf's competitive position"¹)</i>
NR	Borracha natural.
phr	Partes por cem (do inglês <i>parts per hundred</i>).
RGD	Descompressão Rápida de Gás (do inglês <i>rapid gas decompression</i>).
T_g	Temperatura de transição vítrea.

¹ Tradução disponível em <https://www.standard.no/en/sectors/energi-og-klima/petroleum/norsok-standards/#.Wb-xGNVSw1J>.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
	1.1 O'rings elastoméricos	16
	1.2 Dano por descompressão rápida de gás.....	16
	1.3 Motivação e objetivos	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
	2.1 Elastômeros	19
	2.2 Elastômero de HNBR	24
	2.3 Elastômeros de FKM.....	27
	2.4 Pressurização e descompressão rápida de gás em elastômeros	29
	2.4.1 Absorção de gás e dilatação volumétrica.....	32
	2.4.2 Mudanças nas propriedades físicas do polímero	35
	2.5 Influência da temperatura no dano por descompressão rápida.....	39
	2.6 Falha dos elastômeros por carregamentos hidrostáticos trativos.....	42
	2.7 Fadiga	45
	2.8 Ensaio normatizados de RGD para o'rings elastoméricos.....	46
3	PROJETO DA BANCADA PARA ENSAIOS DE RGD.....	55
	3.1 Descrição geral	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
	4.1 Materiais.....	62
	4.2 Procedimento de ensaio de RGD.....	63
	4.3 Testes preliminares	67
	4.4 Ensaio de RGD.....	67
	4.5 Medições de verificação	68
	4.6 Geometria dos dispositivos de ensaio.....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
	5.1 Resultados dos testes preliminares.....	70

5.2	Ensaio de densidade	73
5.3	Ensaio de dureza.....	74
5.4	Geometria dos componentes	75
5.5	Resultados de ensaio de RGD	76
6	CONCLUSÕES	82
7	TRABALHOS FUTUROS	83
8	BIBLIOGRAFIA.....	84

1 INTRODUÇÃO

1.1 O'rings elastoméricos

Devido à sua elasticidade, resiliência e habilidade de preencher superfícies rugosas, entre outras propriedades, os elastômeros são a primeira opção como material de vedação em muitas aplicações na indústria do petróleo e gás na forma de o'rings. Esses elementos flexíveis de vedação são comumente utilizados para conter fluidos em cavidades pressurizadas de diversos equipamentos. A versatilidade destes componentes fica evidenciada na abundância de tamanhos, formas, condições às quais são submetidos em serviço e as inovações que têm sido desenvolvidas para a aplicação desses materiais. São elementos fundamentais em turbo máquinas e diversos tipos de válvulas, e a sua seleção é um aspecto crítico quando a falha desse elemento supõe riscos de magnitude considerável à segurança das instalações ou à vida humana.

Na indústria petrolífera, embora o seu valor elevado represente só uma fração do custo total de instalação e operação de um poço, os o'rings e demais elementos de vedação são basais para o êxito das operações de perfuração, completação e produção em poços. O aumento na complexidade dos parâmetros de serviço nos quais as vedações elastoméricas devem ser utilizadas impulsionou tanto o desenvolvimento de materiais com melhores propriedades quanto de técnicas experimentais para sua caracterização e qualificação. A finalidade destas técnicas é estimar o seu comportamento em serviço antes de serem utilizados, verificar a integridade e resistência em diferentes condições e prevenir danos. (MAJOR et al., 2006; MODY; GERRARD; GOODSON, 2013; SCHRITTESSER et al., 2016).

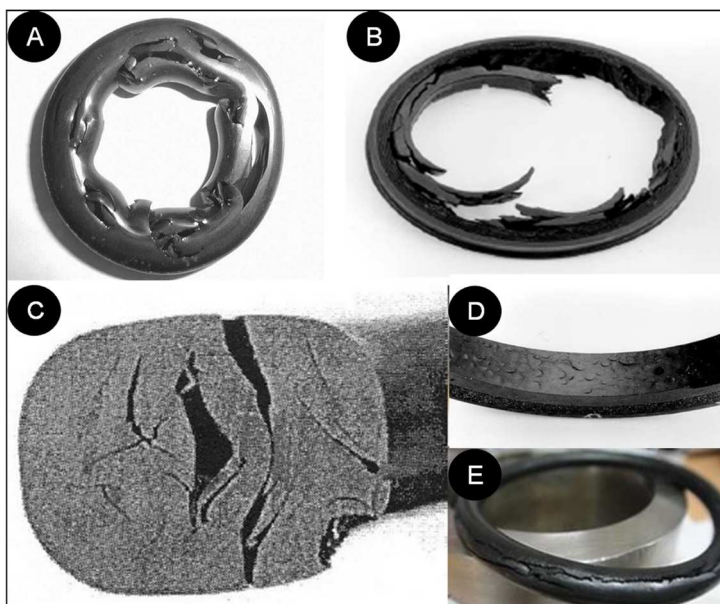
1.2 Dano por descompressão rápida de gás

Quando são utilizados para conter fluidos sob pressão, os o'rings, absorvem gás do meio na sua matriz polimérica. O termo RGD (do inglês *Rapid Gas Decompression*) é o nome que recebe a queda rápida de pressão, acidental ou planejada, em um sistema contendo fluidos pressurizados, o que pode levar à falha estrutural do o'ring em diversas formas, como bolhas e trincas, dada pela expansão do gás absorvido. A diminuição da pressão do sistema resulta na expansão do gás absorvido pelo o'ring, causando o dano no o'ring elastomérico. A quantidade de dano e morfologia da falha dependerá de muitos fatores, entre os quais podem-se citar as

propriedades físicas e químicas do material, o perfil de temperatura no processo de RGD, o perfil de pressão e a natureza do meio gasoso permeado na matriz elastomérica (BRISCOE; SAVVAS; KELLY, 1994; EMBURY, 2004; HO, 2006; SCHRITTESSER et al., 2016).

A Figura 1 mostra as características do dano que o o'ring pode sofrer após um evento de descompressão rápida de gás, onde estão apresentadas as morfologias mais frequentes derivadas desse fenômeno: cisões e bolhas (A), destruição e segmentação (B) trincas internas, externas e cisões (C), bolhas superficiais (D) e trincas externas (E).

Figura 1 - Dano em o'ring decorrente de descompressão rápida



Fonte: Adaptado de ATKINSON, 2002 (A), EMBURY, 2004 (B e D), e CARMODY, 2015 (C e E)

1.3 Motivação e objetivos

As normas internacionais ISO 23936-2 e NORSOK M-710, citadas frequentemente na bibliografia junto com procedimentos de agentes privados, estabelecem procedimentos de ensaio para qualificação de o'ring's resistentes à descompressão rápida de gás. Nesse contexto, laboratórios como o Akron Rubber Development Laboratory (ARDL), Element® e fabricantes de borrachas reconhecidos como a James Walker® têm se tornado referentes para a execução de ensaios de RGD, atendendo à demanda da indústria de duas formas: desenvolvendo materiais qualificados para serviços com risco de descompressão rápida presente, e realizando ensaios normatizados para qualificação de novos materiais.

No entanto, a motivação deste trabalho deve-se ao desenvolvimento de ensaios de RGD no Laboratório de Metalurgia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul tornando essa unidade acreditada pela NBR ISO/IEC 17025 para a execução de testes de RGD para qualificação de o-rings elastoméricos seguindo a norma ISO 23936-2. Sendo assim, o LAMEF será pioneiro e ponto de referência nacional no ensaio de descompressão rápida de gás. O trabalho presente visa atender à demanda da indústria de qualificação de materiais elastoméricos e ser o ponto de início de pesquisas na área no nível nacional, ressaltando-se assim a importância deste trabalho em termos científicos.

Para atender a motivação propõem-se os seguintes objetivos:

- Montar uma bancada de testes que permita realizar ensaios de descompressão em um range de pressões e temperaturas que atenda normas internacionais de ensaios de RGD, utilizando gases puros ou misturas de diferentes gases.
- Realizar o teste de descompressão rápida em amostras que já foram qualificadas pelo fornecedor, aplicando a norma ISO 23936-2 anexo B, para comparação de resultados.
- Fazer com que os ensaios realizados façam parte de uma comparação intra-laboratorial de resultados, atendendo parcialmente os requisitos para tornar o LAMEF acreditado pela NBR ISO/IEC 17025 para execução de ensaios de RGD.

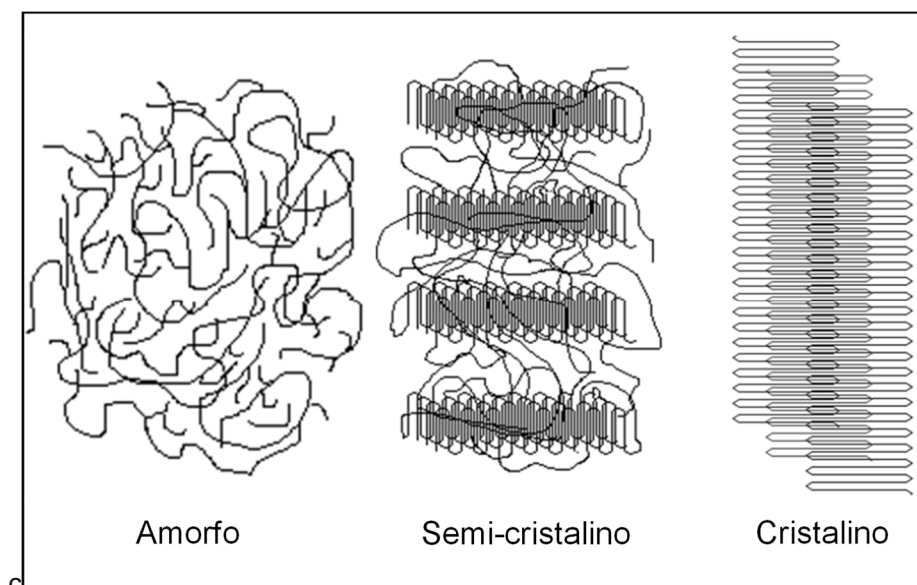
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Elastômeros

A borracha natural já era conhecida pelos aborígenes na América desde antes da chegada dos europeus em 1492. Sua extração era obtida por coagulação de látices de determinados vegetais, sendo o principal a *Hevea Brasiliensis*. Em 1735, a borracha chegou na Europa, onde um dos primeiros usos deste material foi como apagador. Os artefatos de borracha produzidos na Inglaterra a partir do começo do século XIX tiveram uma efervescente aceitação entre o público, embora tivesse sido observada uma resistência ao produto pelas alterações que os mesmos sofriam pela influência das baixas temperaturas e a exposição ao sol. Em 1840 Goodyear descobre acidentalmente a vulcanização, um processo envolvendo enxofre para a cura do material. Na vulcanização são criadas ligações entre as cadeias na matriz tridimensional do elastômero. Junto com a adição de outros agentes como partículas de reforço e plastificantes, as propriedades da borracha são melhoradas significativamente. Este processo fornece ao elastômero propriedades de elasticidade e resiliência, aumento da resistência à tensão e desgaste, elevando suas propriedades dinâmicas (“UM POUCO DA HISTÓRIA DA BORRACHA”; DE; WHITE, 2001)

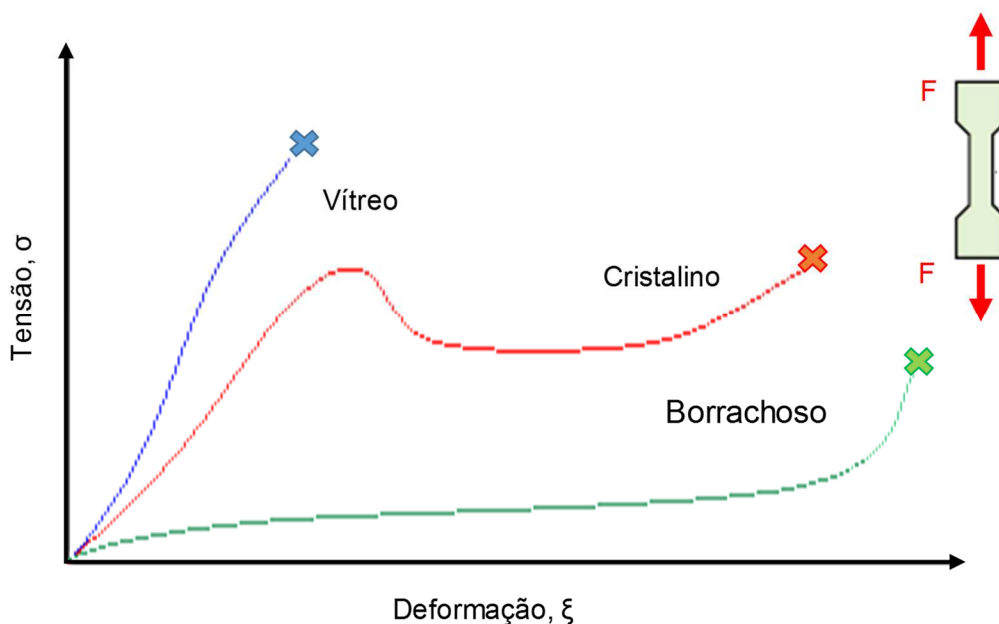
Os componentes principais de um material polimérico convencional são cadeias moleculares compridas. Essas cadeias consistem em unidades estruturais chamadas de unidades repetitivas, as quais são sucessivamente repetidas ao longo da mesma. Com o aumento do comprimento das cadeias, maiores são os pesos moleculares observados nos polímeros (CALLISTER, 2016), enquanto o entrelaçamento destas permitirá a formação de um sólido elástico. Embora ainda continuem em movimento após o entrançado, terão uma forma e volume fixos, podendo assumir diversos arranjos no espaço. Assim podemos encontrar estruturas poliméricas borrachosas amorfas, vítreas amorfas ou cristalinas, como mostrado na Figura 2. A Figura 3 mostra diferentes respostas à tração de materiais poliméricos, enfatizando a diferença entre as estruturas poliméricas. O ponto de ruptura está marcado com um X. As borrachas têm a principal propriedade de sofrer grandes alongamentos sob tensão e retornar a sua forma original quando liberados das forças externas, como está definido na norma ASTM D1566-15.

Figura 2 - Estruturas poliméricas



Fonte: Adaptado de Bertoni, 2010

Figura 3 - Curvas tensão-deformação em polímeros

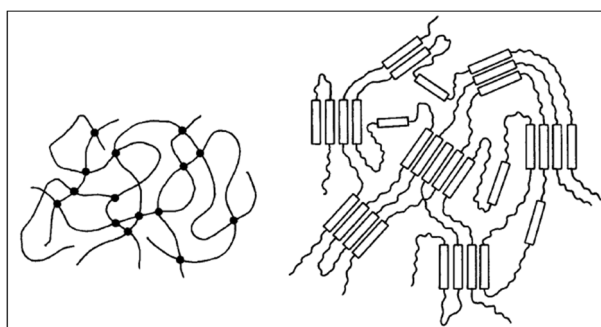


Fonte: Adaptado de GENT, 2012

Os polímeros borrachosos podem ser divididos em dois grandes grupos: termofixos e termoplásticos. A diferença entre eles é o tipo de entrelaçamento existente entre as cadeias poliméricas. Nos polímeros termoplásticos não há união química entre as cadeias, ao contrário do que acontece com os termofixos. As mesmas estão conectadas pelo agregado físico de porções das moléculas em domínios rígidos. Esse arranjo assimila-se ao surgimento de uma outra fase no polímero. Na Figura 4 estão mostradas, esquematicamente, as diferenças entre as

estruturas com entrelaçamentos químicos e físicos, a esquerda e direita respectivamente. Os elastômeros pertencem à classificação de termofixos. Possuem a capacidade de serem macios, altamente deformáveis e elásticos. Após a aplicação de grandes deformações, aproximadamente umas 10 vezes a sua dimensão original, retornam à posição inicial, praticamente sem deformações residuais ou permanentes (CALLISTER, 2006; ERHARD, 2006; DROBNY, 2007; GENT, 2012)

Figura 4 - Ilustração esquemática das estruturas de elastômeros



Fonte: ERHARD, 2006

O processamento de elastômeros tem como objetivo atingir o nível desejado de propriedades mecânicas, térmicas e químicas do material controlando o número de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. As propriedades da borracha podem ser favoravelmente modificadas com a escolha correta dos componentes da formulação. Alguns deles são adicionados para facilitar a reticulação das cadeias, outros para melhorar o processamento ou as propriedades físicas da borracha fabricada. Excluindo as partículas de carga para reforço com base mineral, estes aditivos compreendem (DE; WHITE, 2001):

- a) Agentes vulcanizadores, dentre os quais encontramos o enxofre, peróxidos e óxidos metálicos já mencionados, como mais destacados.
- b) Aceleradores de vulcanização, como as sulfamidas, tiazoles, guanidinas, bissulfeto de tetrametiluram, dictocarbamatos, ditiofosfatos e outros;
- c) Ativadores de vulcanização, como ácido esteárico ou óxido de zinco;
- d) Retardadores e inibidores de vulcanização;
- e) Antidegradantes, que podem ser classificados em antioxidantes e anti-oxidantes;
- f) Agentes anti-reversivos;
- g) Plastificantes e amaciantes;
- h) Agentes de expansão e agentes de ligação.

A formulação para cada composto será só uma da grande quantidade de combinações possíveis de polímero base, reforço e aditivos. Essas combinações são na maioria dos casos, protegidas pelos fabricantes.

A indústria do petróleo e gás travou estreita relação com os fabricantes de materiais termoplásticos e elastoméricos. Atualmente a presença destes materiais não se limita unicamente a o-rings, sendo muitos componentes de equipamentos fabricados com estes materiais, como é exemplificado na Tabela 1.

Os ambientes de perfuração, completação e produção em poços são inerentemente agressivos. As operações comuns nesses cenários demandam trabalho em meios que contêm lamas com bases oleosas, fluidos aquosos de completação com altas concentrações de sais solúveis, ácidos tanto orgânicos quanto inorgânicos e gases contendo sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2) junto com gás natural e petróleo cru, sem mencionar os níveis elevados de pressão e temperatura que podem ser atingidos.

Sem nos limitar unicamente à indústria petrolífera, qualquer erro ou omissão no projeto e seleção de vedações pode suscitar consequências trágicas. Para mencionar um dos exemplos mais relevantes, o acidente do ônibus espacial Challenger em 1986, que se desintegrou no ar 73 segundos após o seu lançamento, teve origem na falha de um o-ring de vedação no lado direito do foguete impulsor de combustível sólido. A perda da vedação foi causada pela baixa temperatura ambiente no momento do lançamento que enrijeceu o o-ring, impedindo-o de se expandir e fornecer uma estanqueidade segura (BERGIN, 2007).

Diversas normas internacionais relatam o problema da seleção e qualificação de materiais elastoméricos para numerosas aplicações. A norma ISO 14310 fornece requerimentos para obturadores, constituindo uma ferramenta de qualificação para garantir que o comportamento do equipamento em serviço não apresentará falhas. As normas ISO 23936-2 e NORSOK M710 proporcionam os requerimentos para qualificação de materiais elastoméricos em ambientes de produção de petróleo e gás, abordando os ensaios de envelhecimento acelerado e descompressão rápida de gás (HO, 2006; MODY; GERRARD; GOODSON, 2013).

Tabela 1 - Aplicação de elastômeros na indústria de petróleo e gás

Equipamento	Função	Polímero base	Tamanhos típicos
Preventores de explosão (<i>Blow Out Preventer</i>)	Controle de poço	NBR, NR, EPDM	100 a 200 kg
Obturadores recuperáveis (<i>Retrievable Packers</i>)	Controle de pressão e escoamento	NBR, HNBR, FEPM, FKM	Até 50 cm de diâmetro externo, 1,25 - 5 cm de espessura
Obturadores infláveis (<i>Inflatable Packers</i>)	Isolamento zonal, controle de pressão e escoamento	NBR, HNBR, EPDM	4 - 20 cm de diâmetro externo, 0,3 - 0,6 cm de espessura, 3 m de comprimento
Obturadores incháveis (<i>Swellable Packers</i>)	Isolamento zonal, controle de pressão e escoamento	EPDM, NBR	10 - 20 cm de diâmetro externo, 1,25-5 cm de espessura, 3m de comprimento
Tubulação de produção a selo de obturador: Vedações elastoméricas e metálicas ligadas	Controle de pressão e escoamento	NBR, HNBR, FEPM, FKM	10 - 20 cm de diâmetro externo, 0,3 - 0,6 cm de espessura, 10 cm de comprimento
Tubulação de produção a selo de obturador: vedações em V - selos empilhados	Controle de pressão e escoamento	NBR, HNBR, FEPM, FKM, FFKM	1,25 - 13 cm de diâmetro externo, 0,3 - 0,6 cm de seção transversal
Válvula de segurança dinâmica: O'ring de selo/anel em V	Controle de pressão e escoamento	NBR, HNBR, FEPM, FKM, FFKM	1,25 - 13 cm de diâmetro externo, 0,3 - 0,6 cm de seção transversal
Selos dinâmicos para brocas	Controle de pressão e escoamento	HNBR	1,25 - 20 cm de diâmetro externo
Estatores do motor para lama/ Estatores de bombas de cavidade progressiva (<i>PCP pumps</i>)	Controle de pressão e escoamento	NBR, HNBR	5 - 15 cm de diâmetro médio, 0,3 - 1,25 cm de raio da seção transversal
Bexigas de acumuladores de compensação de pressão	Separação de fluidos, compensação de pressão	NBR, HNBR, FKM	5 - 15 cm de diâmetro externo, 0,3 - 1,25 cm de espessura

Fonte: Adaptado de MODY, GERRARD e GOODSON, 2013

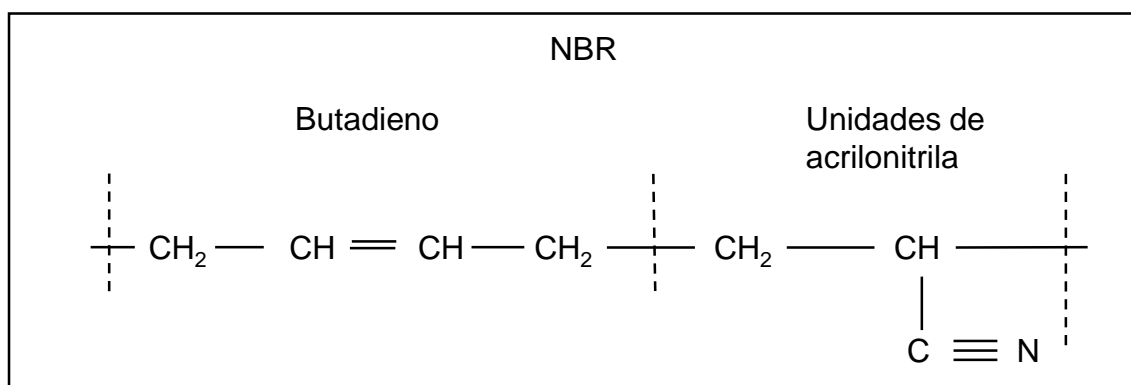
Sendo evidenciada a variedade de aplicações para componentes elastoméricos na indústria do petróleo e gás, é possível afirmar que a descompressão

rápida de gás pode ocorrer em diversas aplicações. A busca por materiais com alto desempenho como fluoroelastômeros (entre eles o FKM) e borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada (HNBR) demanda constantemente a melhoria das propriedades desses elastômeros.

2.2 Elastômero de HNBR

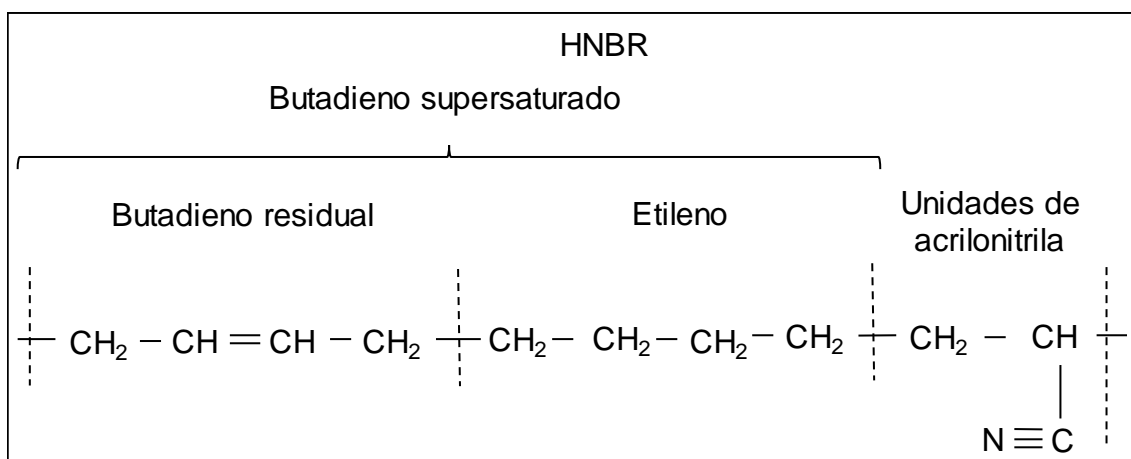
HNBR é obtida a partir da hidrogenação da borracha de acrilonitrila butadieno (NBR). Esse processo é a modificação química mais importante do NBR, e procura eliminar a insaturação das cadeias de butadieno quase totalmente. O HNBR é produzido por uma hidrogenação por solução catalítica da insaturação do butadieno no polímero. As estruturas para NBR e HNBR estão mostradas nas Figura 5 e Figura 6. Devido à grande saturação da cadeia, são melhoradas as resistências à alta temperatura e envelhecimento, comparadas ao NBR. Como no caso do NBR, HNBR com diferentes percentuais de ACN estão disponíveis (DE; WHITE, 2001).

Figura 5 - Estrutura da borracha de acrilonitrila butadieno (NBR)



Fonte: WHITE, 2001

Figura 6 - Estrutura da borracha de acrilonitrila butadieno hidrogenada (HNBR)

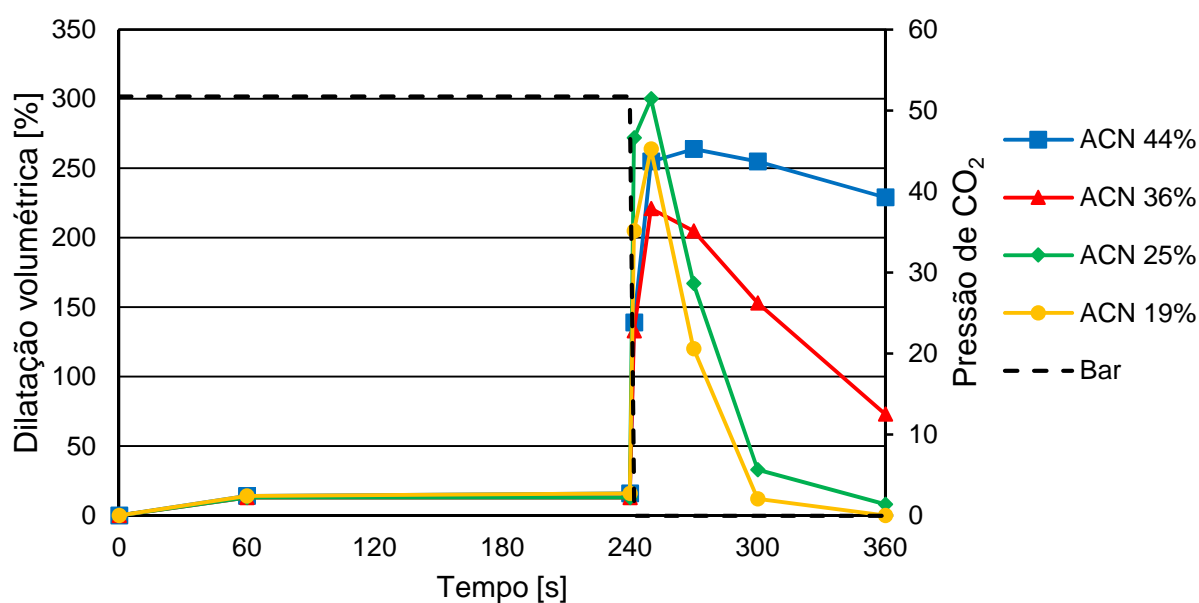


Fonte: IISRP, acesso em 2016

As propriedades do HNBR estão principalmente determinadas pelo grau de saturação, que é responsável pela resistência à temperatura, e percentagem de ACN, que é variada nos elastômeros de HNBR entre 18% e 40% aproximadamente. Assim, HNBRs de alto conteúdo de ACN terão aproximadamente 40% deste copolímero. Os conteúdos “médio” e “baixo” terão aproximadamente 30% e 20%, respectivamente. A insaturação residual presente no elastômero fornece um balanço favorável entre a reticulação eficiente pelo sistema de vulcanização e acelerador e perda mínima em resistência química, à temperatura, óleo e ozônio. O nível de resistência ao óleo e hidrocarbonetos é determinado pela ACN ligada. Por outro lado, a borracha de HNBR apresenta melhores propriedades mecânicas que o NBR no range entre 30 e 40% de ACN ((CHEREMISINOFF; CHEREMISINOFF, 1993; HO, 2006).

O aumento da dilatação volumétrica do material indica maior quantidade de gás absorvido, o que está associado ao surgimento de maiores danos no estabelecimento do fenômeno de depressurização rápida (SCHRITTESSER et al, 2016). O conteúdo de ACN na borracha de HNBR tem pouco efeito na dilatação do elastômero quando é imerso em CO₂. Porém, o comportamento após um evento de RGD mostra que quanto menor a percentagem de ACN, é mais rápida a liberação do gás ao ambiente. Ver Figura 7.

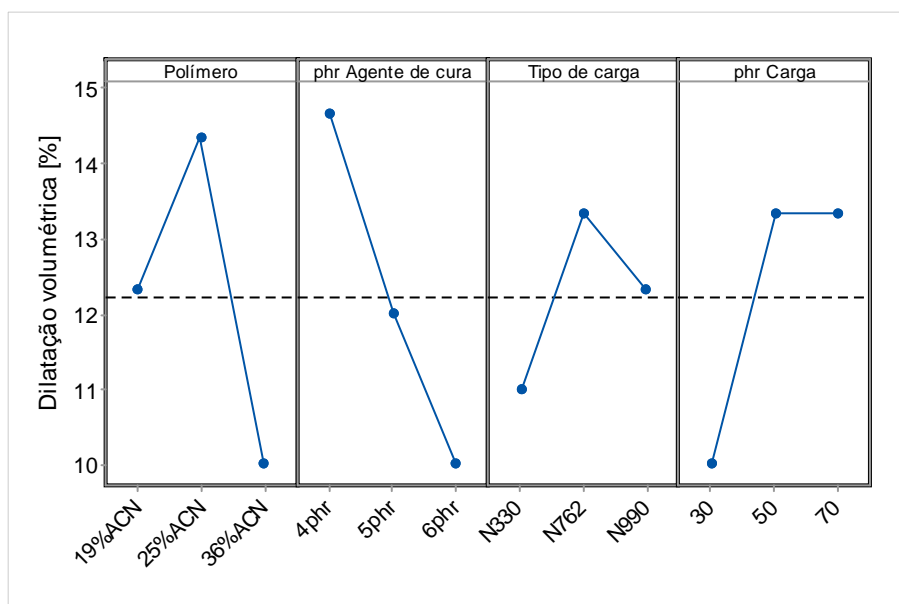
Figura 7 - Efeito da quantidade de ACN na descompressão rápida de gás do HNBR



Fonte: HERTZ III, 2014

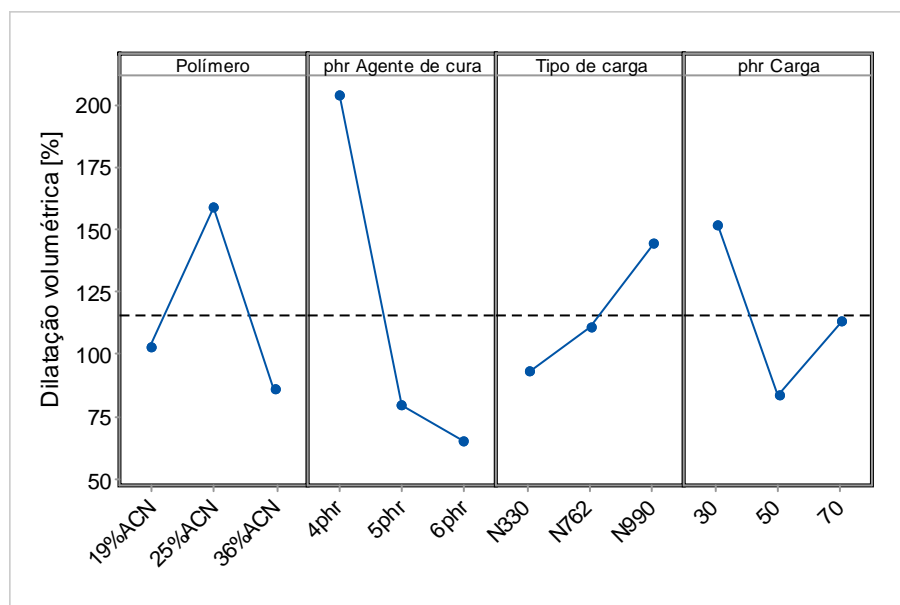
A densidade de entrelaçamentos é uma função da quantidade de agente de cura e o grau de saturação do HNBR, sendo o parâmetro mais significativo para limitar a dilatação pós RGD. O tamanho das partículas de reforço tem um efeito similar, quanto mais pequenas, menor a dilatação observada, devido ao fato de apresentarem uma maior relação superfície/peso. Os efeitos da percentagem de ACN, concentração de agente de cura e tamanho e concentração das partículas de carga na dilatação do elastômero imerso em CO₂ são mostrados na Figura 8. A influência destes fatores na dilatação do material após um evento de descompressão rápida é mostrada na Figura 9.

Figura 8 – Efeitos de diferentes fatores na dilatação volumétrica do HNBR imerso em CO₂



Fonte: Adaptado de HERTZ III, 2014.

Figura 9 – Efeito de diferentes fatores na dilatação após RGD do HNBR



Fonte: Adaptado de HERTZ III, 2014.

2.3 Elastômero de FKM

A norma ASTM D1418 apresenta três categorias para fluoroelastômeros: FKM, FFKM e FEPM. Acima de 80% dos fluoroelastômeros são classificados na categoria de FKM (“FLUORINE-CONTAINING ELASTOMERS”, HERTZ), sendo este designado na ASTM D1418 como: “borracha fluorada do tipo polietileno que utiliza fluoreto de vinilideno (VF_2) como comonômero e possui grupos substituintes de flúor (*Fluoro groups*), alquil (*alkyl groups*), perfluoroalquil (*perfluoroalkyl groups*) ou perfluoroalcoxy (*perfluoroalcoxy groups*) na cadeia polimérica, com ou sem grupo lateral reativo (*cure-site monomer having a reactive pendant group*).” Também segundo a norma ASTM D1418, os FKM por sua vez são classificados em cinco tipos:

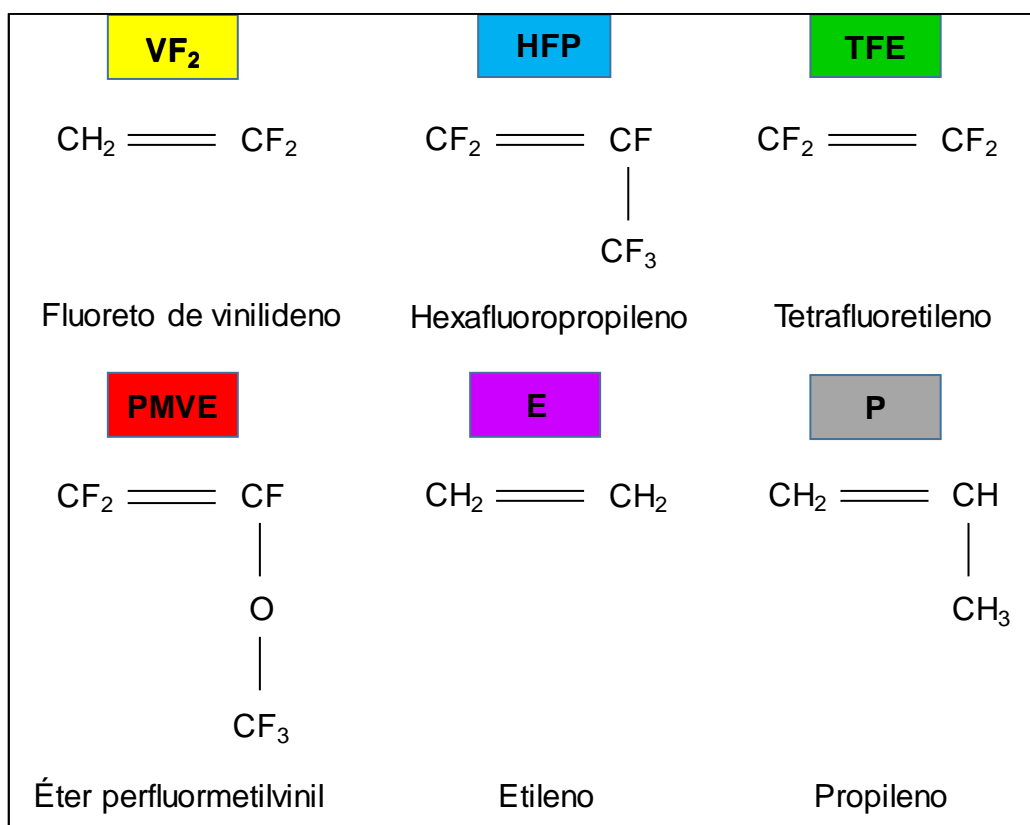
- Tipo 1: Dipolímero de hexafluoropropileno (HFP) e fluoreto de vinilideno (VF_2);
- Tipo 2: Terpolímero de tetrafluoroetileno (TFE), fluoreto de vinilideno (VF_2) e hexafluoropropileno (HFP);
- Tipo 3: Terpolímero de tetrafluoroetileno (TFE), um éter vinil fluorado, por exemplo o éter pefluoro metil-vinil (PMVE) e fluoreto de vinilideno (VF_2);
- Tipo 4: Terpolímero de tetrafluoroetileno (TFE), propileno (P) e fluoreto de vinilideno (VF_2);

- Tipo 5: Pentapolímero de tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP) e fluoreto de vinilideno (VF₂), etileno (E) e um éter vinil fluorado;

Entre os monômeros mencionados acima, os monômeros de VF₂, E e TFE são utilizados em segmentos retos das cadeias, que favorecem a cristalização. Os monômeros que formam grupos laterais volumosos e auxiliam na formação da estrutura amorfa dos citados acima, são o HFP, P e o PMVE. A inclusão desses grupos laterais volumosos diminuirá a rigidez do elastômero, favorecendo a relaxação junto com a recuperação elástica e a diminuição da T_g (DROBNY, 2016).

As estruturas dos monômeros constituintes de elastômeros de FKM descritos na norma ASTM D1418 são mostradas na Figura 10.

Figura 10 – Monômeros componentes do FKM



Fonte: Adaptado de CARMODY & KAMINSKE, 2015

Provavelmente, o FKM seja dentre os elastômeros utilizados na indústria petrolífera e em turbo máquinas o mais comum dos materiais de vedação. Grandes produtores (por exemplo DuPont) oferecem numerosos compostos que enquadram as suas características dentre estas cinco divisões. Levando este raciocínio a todos os produtores de FKM, não é difícil entender que os compostos de fluorelastômero

disponíveis comercialmente ultrapassam, em quantidade, várias centenas (CARMODY; KAMINSKE, 2015).

Anualmente, a utilização mundial de FKM é de 8×10^3 toneladas aproximadamente, correspondendo a 40% somente nos Estados Unidos, 30% na Europa e o restante 20% ao Japão. Os setores com maior demanda deste elastômero são o automotivo e o petroleiro (DE; WHITE, 2001).

Embury (2004, p. 08) afirma que “hidrocarbonetos gasosos não polares são absorvidos em componentes de polaridade elevada como os FKMs a uma taxa menor e em uma quantidade menor àquela alcançada em componentes de polaridade mais reduzida, como o HNBR”, portanto, dada a polaridade da molécula de CO_2 , haverá uma maior absorção desse gás no FKM quando comparado àquela no HNBR.

2.4 Pressurização e descompressão rápida de gás em elastômeros

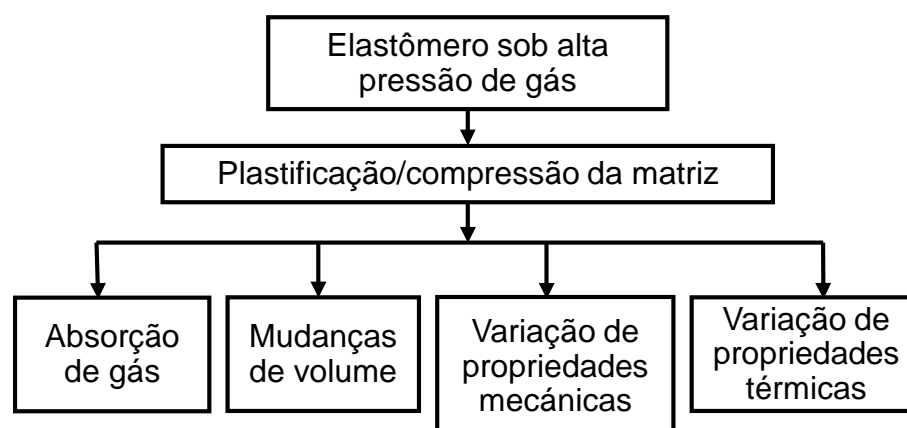
A falha por descompressão rápida de gás envolve expansão de cavidades contendo gás pressurizado e subsequente rompimento do interior e exterior do elastômero, assumindo a forma de bolhas na superfície e trincas na matriz polimérica. Ho (2006) adverte que o fenômeno ocorre como consequência da seguinte sucessão de eventos:

- Os materiais elastoméricos contêm cavidades vazias e inclusões rígidas, as quais são geradas durante a sua fabricação.
- Os fluidos em contato com as superfícies do material são absorvidos dentro do material.
- O gás, estando sob pressão, é absorvido e difunde-se no polímero.
- Quando a pressão externa é reduzida repentinamente, o gás comprimido nucleia nas cavidades vazias.
- O gás expande dentro do polímero, e os vazios aumentam o seu tamanho, acarretando grandes deformações e tensões de tração nas paredes das cavidades.
- Se as deformações ou tensões superam valores limites para o material considerado, as trincas poderão iniciar e propagar.
- Em ciclos múltiplos de compressão e descompressão, o fenômeno de fadiga pode aparecer. Isto é, as trincas poderão iniciar em valores muito inferiores à deformação na fratura para o material.

O processo pode ser descrito como acontecendo em duas etapas diferentes, uma etapa de compressão e outra de despressurização do polímero. Na pressurização surge a ação de pelo menos dois efeitos. Basicamente o gás absorvido no polímero produz uma plastificação do material, mas a pressão externa do ambiente impõe um esforço triaxial. Estas ações produzem resultados opostos: enquanto o material plastificado pela absorção de gás deixa mais espaço livre para o movimento das cadeias moleculares, este movimento é restrito pelo estado triaxial de tensões imposto pela pressão externa. Como consequência, o volume mudará no elastômero, que irá contrair ou expandir dependendo de qual fator seja o predominante para a pressão aplicada e o sistema polímero/gás envolvido. Também a solução polímero/gás formada será caracterizada por propriedades mecânicas e térmicas únicas, as quais podem ser significativamente diferentes das propriedades do polímero em estado livre. De uma forma geral a fase de compressão leva à saturação do polímero com gás. Para meios gasosos presentes na indústria do petróleo e gás, o CO₂ encontra-se entre os gases que compõem os sistemas polímero/gás com maior difusão e solubilidade. Por exemplo, são necessários só 60 minutos para que o CO₂ a 50 bar e 23 °C sature uma amostra de borracha de HNBR (HERTZ III, 2012). Sendo todas as outras condições constantes, um sistema polímero/gás saturado tenderá a sofrer um dano maior que aquele não saturado na queda da pressão externa. Estando pressurizado, o elastômero não sofrerá danos e o desempenho do elastômero não será comprometido. (BRISCOE; SAVVAS; KELLY, 1994; JAMES WALKER INC., 2012; SCHRITTESSER et al., 2016)

Quatro mudanças no sistema são antecipadas quando se impõe a pressão externa de gás: absorção de massa gasosa, mudanças volumétricas e modificações das propriedades tanto mecânicas quanto térmicas. A Figura 11 resume os processos mencionados.

Figura 11 - Efeitos da pressão externa em um elastômero



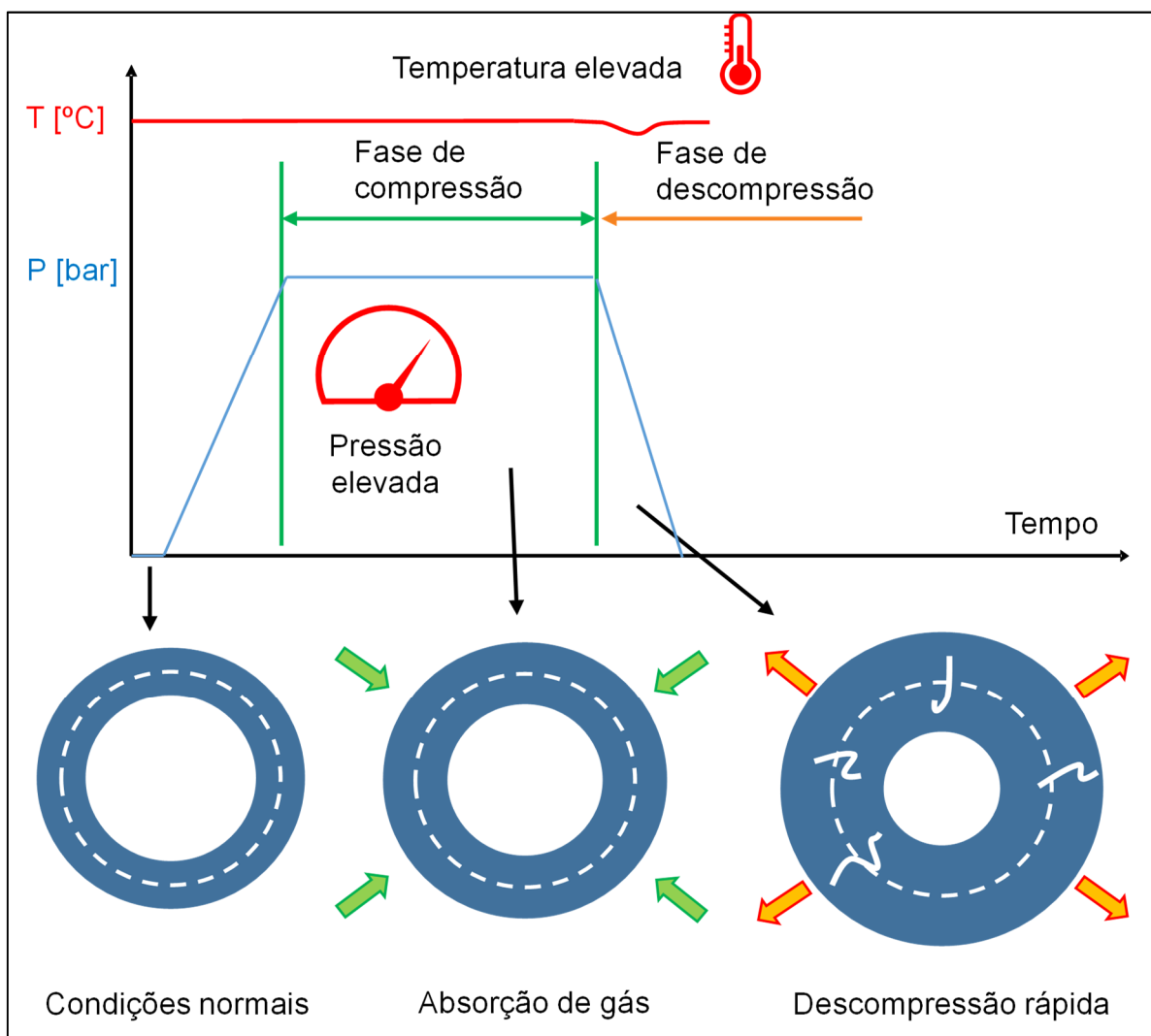
Fonte: Adaptado de Briscoe et al; 1994

A descompressão do sistema estabelece uma série de fenômenos dinâmicos que derivam em grandes tensões suportadas pelo material. Schrittester et al. (2016) afirmam que a queda da pressão do sistema origina uma grande mudança de volume do material, sendo considerado um fenômeno complexo. Os autores destacam três ideias que descrevem o processo:

- A despressurização quase adiabática esfria o ambiente durante a descompressão, resultando na formação de um perfil de temperatura através da seção transversal do o'ring;
- É estabelecido um perfil de propriedades físicas e mecânicas devido ao gás dissolvido no material e o gradiente de temperatura;
- Os diferentes processos que ocorrem na descompressão levam ao surgimento de tensões no o'ring, as quais podem ocasionar a fratura do mesmo.

A tensão triaxial imposta na descompressão causa a expansão de cavidades no material elastomérico. A nucleação de trincas, seguido pelo crescimento das mesmas e falha do material acontece quando o tamanho crítico de cavidade é atingido (BRISCOE; SAVVAS; KELLY, 1994; DERHAM; THOMSON, 2003; MAJOR et al., 2006). Na etapa de descompressão, o valor da queda de pressão é um parâmetro importante. Por exemplo, será mais prejudicial uma despressurização de 150 bar até 50 bar do que uma queda de 200 bar até 150 bar, para iguais velocidades de descompressão. A Figura 12 ilustra as decorrências de um ciclo de pressurização e descompressão aplicado em um o'ring elastomérico.

Figura 12 - Processos que ocorrem no o'ring durante as etapas de compressão e descompressão



Fonte: Adaptado de SCHRITTESSER, 2016

2.4.1 Absorção de gás e dilatação volumétrica

A determinação do alcance da absorção de CO_2 em condições de equilíbrio é importante por dois motivos: primeiro, por estar correlacionada à magnitude da plastificação da matriz polimérica e à degradação das propriedades mecânicas do polímero. Segundo porque determina o grau de saturação da solução polímero/gás e a quantidade de gás saindo da solução. Este processo é, em parte, quem controla o tipo e a extensão do dano sofrido na descompressão rápida.

Alguns modelos são propostos na bibliografia para descrever a absorção de gás em elastômeros. Por exemplo, a lei de Henry descreve o comportamento para pressões baixas:

$$C=S \cdot P \quad (1)$$

Onde C é a concentração, P é a pressão de gás no ambiente e S é o coeficiente de solubilidade do gás no elastômero. Já o modelo de Flory Huggins, na sua forma para borrachas reticuladas, é geralmente utilizado para prever o comportamento da sorção de gás em polímeros de elevado peso molecular, para pressões mais elevadas.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \ln(1-v_p) + v_p + \chi v_p^2 + V_1 \left(\frac{v_e}{V_0}\right) \left(\sqrt[3]{v_p} - \frac{v_p}{2}\right) \quad (2)$$

Onde p é a pressão do gás penetrante, p₀ é a sua pressão de vapor correspondente com a temperatura do gás, v_p é a fração de volume do polímero, χ é o parâmetro de Flory-Huggins, V₁ é o volume molar do penetrante, v_e é o número efetivo de ligações cruzadas expressado em moles e V₀ é o volume do polímero seco. A fração volumétrica do polímero é calculada a partir da concentração c do gás absorvido:

$$v_p = 1 - v_g = 1 - \frac{c^* V_1 / 22415}{c^* V_1 / 22415 + 1} \quad (3)$$

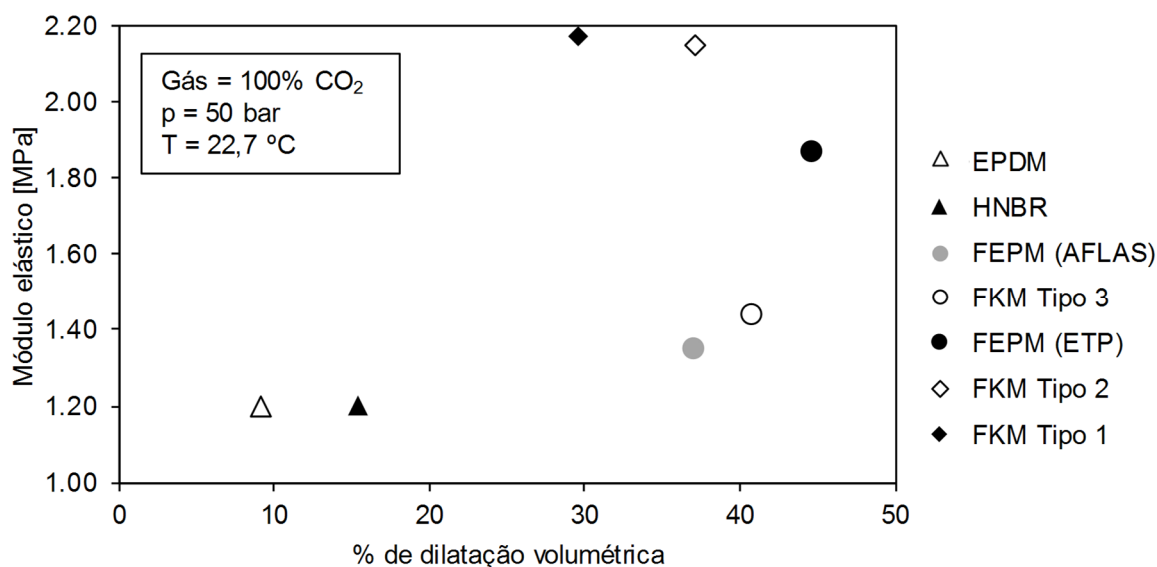
Onde v_g é a fração volumétrica de gás na solução polímero/gás. Para temperaturas levemente superiores à crítica, a pressão p₀ pode ser extrapolada a partir da curva de equilíbrio de vapor.

Quando o meio é uma mistura de gases diferentes, o qual é exigido na maior parte das normas de ensaio de RGD, na equação (1) devem ser consideradas as concentrações e as pressões parciais para cada gás. Misturas multifásicas entram em contato com materiais elastoméricos frequentemente em serviço na indústria do petróleo e gás, porém não são consideradas pelas normas para ensaios de RGD como meios para testes. A determinação do valor de pressão de um componente gasoso em uma mistura multifásica recebe o mesmo tratamento que para misturas gasosas ou gases puros.

O CO₂ é exigido como componente ou gás puro do meio gasoso nas normas de ensaio para decompressão rápida de gás. Possui um ponto crítico a 31,06°C de temperatura e 73,8 bar de pressão. Nesse estado, o volume crítico específico é de 2,137 dm³/kg ou uma densidade crítica de 0,468 kg/dm³. Em condição crítica ou supercrítica, o fluido assume a propriedade de ter uma densidade maior, mas com a mobilidade própria de um gás, o que aumenta significativamente a sua solubilidade.

A dilatação é uma consequência da absorção de gás, que surge como efeito da matriz reticulada do polímero acomodando as partículas de gás que vêm do meio externo. Quando o gás tem uma solubilidade elevada no elastômero, a dilatação do mesmo prevalecerá sobre o esforço hidrostático exercido pela pressão do mesmo gás. Em aplicações práticas isso pode ser vantajoso. Por exemplo, a dilatação de um o'ring entre um 10% e um 15% do seu volume original favorece a capacidade do o'ring de cumprir a sua função de vedação, porém valores maiores de dilatação tornam-se indesejáveis. A absorção de CO₂ em elastômeros sem reforço não é uma função do módulo elástico do material, como é mostrado na Figura 13. É interessante de se observar a ausência de correlação entre os valores de dilatação e módulo elástico das borrachas.(BRISCOE; ZAKARIA, 1991; BRISCOE; SAVVAS; KELLY, 1994; BRISCOE; KELLY, 1995; HERTZ III, 2012).

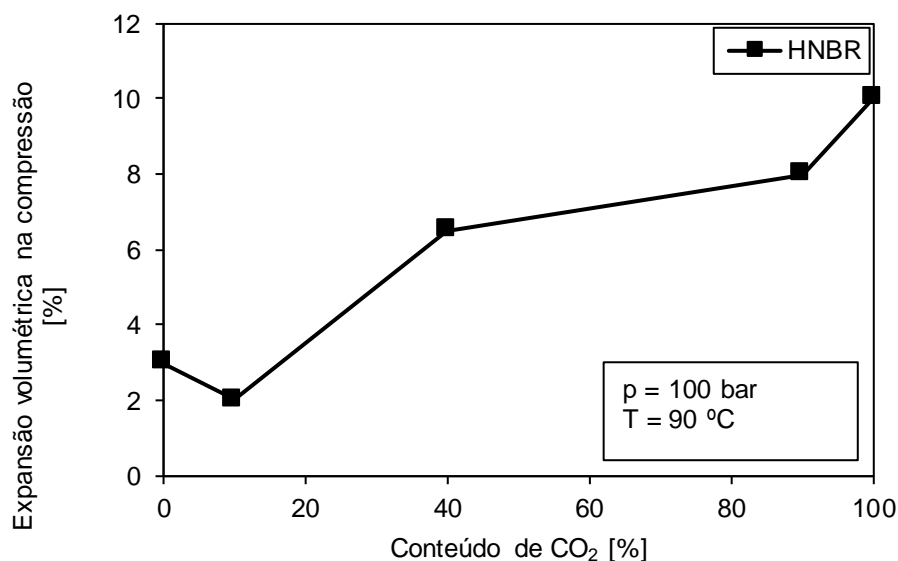
Figura 13 - Relação entre módulo elástico e mudança de volume sob pressão de CO₂ após 24 h para alguns elastômeros.



Fonte: HERTZ III, 2012

Schrittesser et al. (2016, p. 1750) mostraram que o HNBR com um conteúdo médio de ACN (36%) sofre uma dilatação mais pronunciada quando aumenta a percentagem de CO₂ no gás do meio e, adicionalmente, essa dilatação volumétrica máxima é praticamente inalterada com o valor de temperatura, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Dilatação volumétrica em função da concentração de CO₂ para um cilindro de HNBR.



Fonte: Adaptado de Schritteser et al, 2016.

O valor máximo de dilatação volumétrica observado na Figura 14 difere daquele mostrado na Figura 13 por se tratar de corpos de prova de diferente geometria e diferentes níveis de pressão. Também não é possível afirmar que os materiais sejam exatamente iguais, pois embora ambos sejam HNBR de conteúdo médio de ACN, as formulações, métodos de cura e existência de partículas de carga modificarão as propriedades na absorção de gás. Para concentrações menores ao 100% de CO₂, os dados foram obtidos com balanço em CH₄, com o qual é observado um efeito mais predominante da compressão hidrostática sobre o material.

2.4.2 Mudanças nas propriedades físicas do polímero

Mudanças nas propriedades mecânicas do elastômero sob pressão de gás

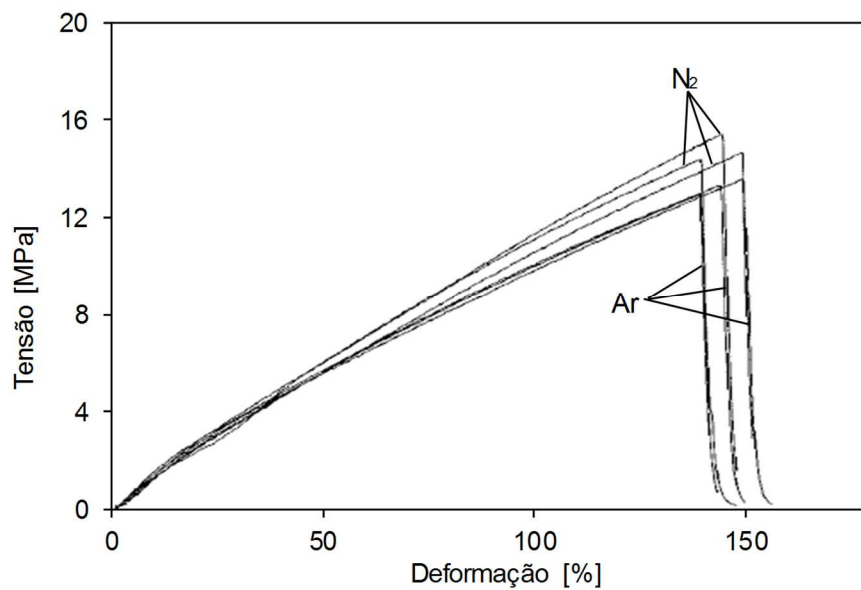
A plastificação ou compressão da matriz polimérica alterará as propriedades mecânicas do elastômero. De uma forma geral, a dissolução de gás no polímero originará mais espaços livres na estrutura, diminuindo o seu módulo elástico, mas se a tensão hidrostática prevalecer, então é esperado um efeito contrário, um aumento do módulo elástico. Os efeitos da plastificação ou compressão da matriz polimérica podem modificar as interações entre os grupos funcionais das cadeias poliméricas, ou podem estabelecer novas interações entre o gás dissolvido e a matriz, cujas intensidades sejam função da pressão aplicada.

Briscoe e Zakaria (1991) evidenciaram a plastificação de um elastômero sob pressão de CO₂ à mudança de sinais transmitidos por ultrassom através do material. A despressurização de gás induz picos nos sinais transmitidos, evidenciando o rápido inchaço e colapso das cavidades dentro da matriz. Briscoe e Kelly (1995) observaram, na análise por FTIR, que a mudança na banda de frequência do pico da ligação de N-H no poliuretano cai em função do aumento da pressão de CO₂. Este comportamento permite prever uma queda no módulo elástico da borracha, evidência significativa da plastificação do material pela ação do gás. O efeito plastificante do CO₂ é menos dominante para pressões maiores a 120 bar.

Davies et al. (1999) obtiveram curvas de tensão-deformação para diferentes elastômeros estando imersos em pressão de gás. Utilizando CO₂, N₂ e ar como meios para os ensaios, os resultados evidenciaram perdas significativas de propriedades mecânicas dos elastômeros quando absorvem CO₂. Dos dados plotados para os testes realizados em nitrogênio e ar, é destacável que não existe uma diferença significativa entre os dois ambientes. Para as curvas obtidas em N₂, os valores de tensão de ruptura foram apenas maiores do que os valores para o ar. A Figura 15 e a Figura 16 mostram os resultados para dois elastômeros analisados sob pressão de N₂.

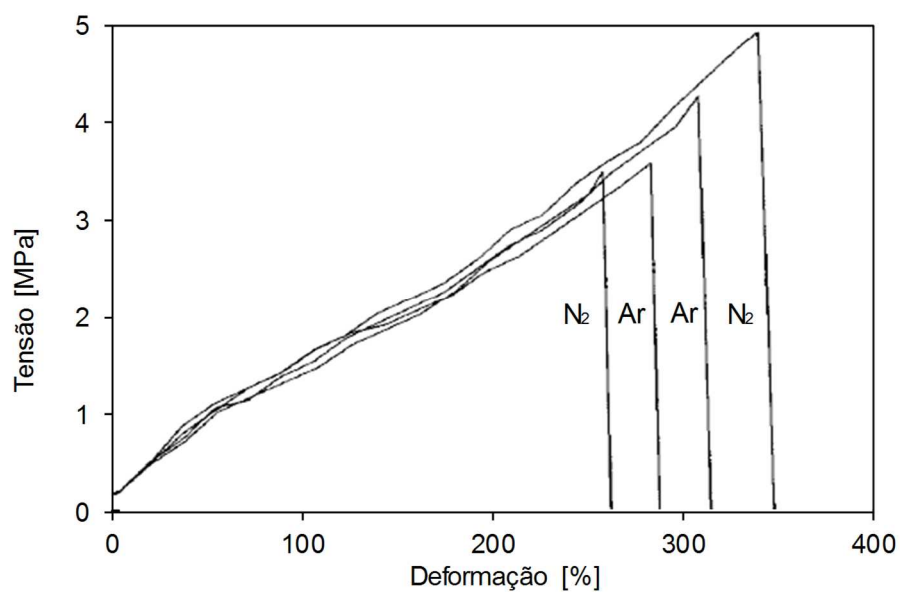
Para os testes em CO₂, todas as amostras mostraram uma redução no módulo elástico, resistência à tensão significativamente menor e menor alongação na ruptura. Também, há um aumento menos pronunciado das curvas quando comparadas às obtidas para ar. Esse efeito pode ser devido à interação entre a borracha e as partículas de carga. Similarmente ao que acontece com a dilatação de elastômeros em líquidos orgânicos, a plastificação da matriz pode levar ao rompimento da interface entre a borracha e partículas de carga, podendo ocorrer também diminuição no número de entrelaçamentos das cadeias, o qual faz com que o compartilhamento de carga pelas mesmas seja reduzido. A Figura 17 e a Figura 18 mostram as curvas de tensão-deformação para dois elastômeros sob pressão de CO₂.

Figura 15 – Curvas de tensão-deformação em ar e pressão de 40 bar de N₂ para amostra de borracha de fluorocarbono Shore 90



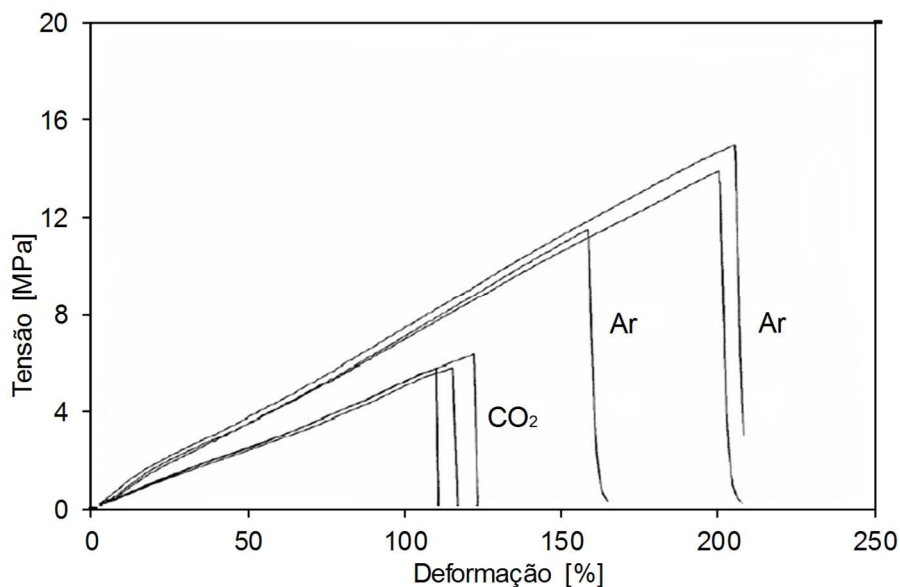
Fonte: Adaptado de DAVIES et al; 1999

Figura 16 – Curvas de tensão-deformação em ar e pressão de 40 bar de N₂ para amostra de borracha nitrílica Shore 60



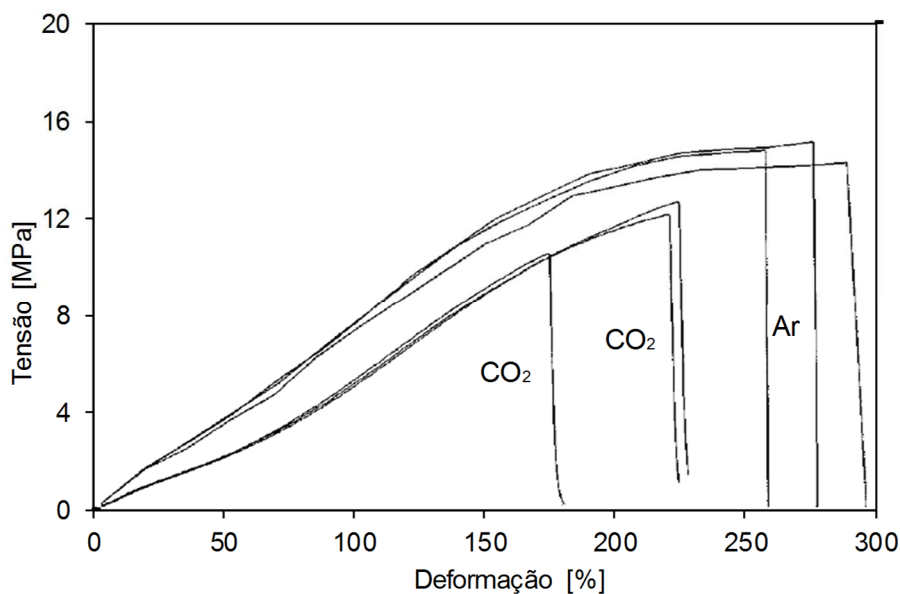
Fonte: Adaptado de DAVIES et al; 1999

Figura 17 – Curvas de tensão-deformação em ar e pressão de 40 bar de CO₂ para amostra de borracha de fluorocarbono Shore 80



Fonte: Adaptado de DAVIES et al; 1999

Figura 18 – Curvas de tensão-deformação em ar e pressão de 40 bar de CO₂ para amostra de borracha nitrílica Shore 80



Fonte: Adaptado de DAVIES et al; 1999

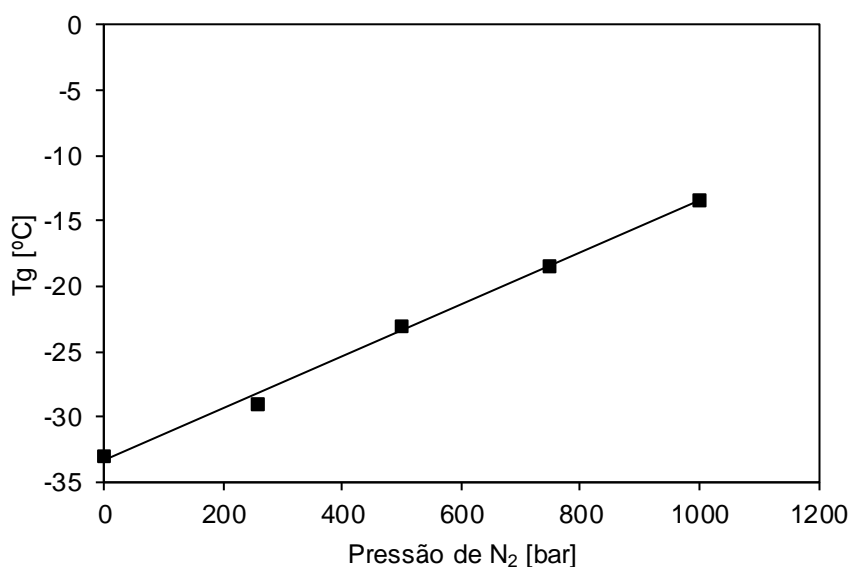
Mudanças na T_g induzidas pela pressão de gás

Quando a plastificação da matriz é o efeito dominante durante a compressão de um elastômero, uma queda no valor da T_g acontecerá, pelo contrário um aumento

da T_g com o aumento da pressão externa ocorrerá se é a plastificação da matriz o efeito que prevalece na compressão (Briscoe et al; 1994).

O fenômeno deve receber consideração quando estão envolvidas temperaturas baixas e altas pressões. Nessas condições, existirá uma potencial perda de elasticidade do material (JAMES WALKER INC., 2012; MORGAN, 2014). A mudança na temperatura de transição vítrea de um FKM tipo III, por exemplo, aproxima-se a + 1 °C/50 bar de pressão de N_2 aplicada. Esse resultado é mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Mudança na T_g de um FKM tipo III sob pressão de N_2 .



Fonte: Adaptado de Morgan (2014)

2.5 Influência da temperatura na descompressão rápida de gás

Inevitavelmente, com o aumento da temperatura os elastômeros irão sofrer uma redução nas suas propriedades mecânicas. Porém, as propriedades químicas do elastômero não acompanham sempre as físicas. Materiais com uma excelente resistência química em temperaturas até aproximadamente 200 °C podem sofrer uma queda significativa do módulo elástico, por exemplo, em temperaturas menores.

O risco de dano por RGD será diminuído em temperaturas mais elevadas, pela variação das propriedades de solubilidade e difusão do gás no elastômero. A solubilidade e difusão do gás definirão a permeação do gás no sistema. Esses parâmetros são definidos a seguir:

Permeação (Q) é a quantidade de substância atravessando uma membrana de polímero de espessura unitária, por segundo, por unidade de superfície e a uma

diferença de pressão unitária. Está relacionada à difusão (D) e à solubilidade (S) pela equação 4 (Ho et al, 2002 p. 06)

$$Q=D*S \quad (4)$$

A difusão dos gases em elastômeros pode ser considerado como um processo termicamente ativado, expressado por uma equação do tipo de Arrhenius (VAN AMERONGEN, 1964; HO et al., 2002; HO, 2006):

$$D=D_0 * e^{(-E_D/R*T)} \quad (5)$$

D_0 e E_D são constantes particulares para o gás e o polímero. E_D é a energia de ativação necessária para transportar uma molécula dissolvida a um outro “poço”.

Por outro lado, a dependência da solubilidade com a temperatura pode ser descrita pela equação 6:

$$S=S_0 * e^{(-D_H/R*T)} \quad (6)$$

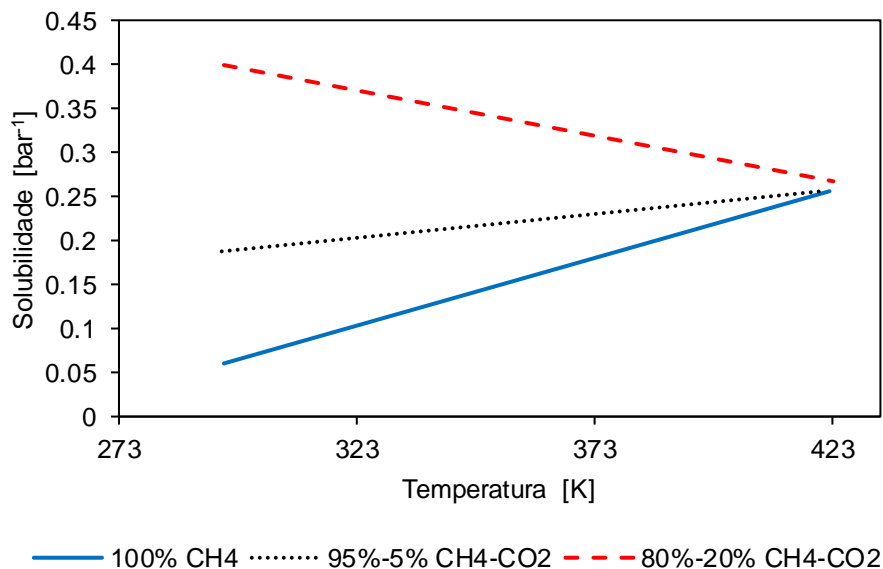
Onde S_0 é uma constante e D_H a entalpia de solução. Termodinamicamente, a entalpia de solução é composta por dois fatores: a entalpia de condensação do gás e a entalpia de mistura do gás condensado com o elastômero.

Ho (2002) explica que “com gases tais como o He, H₂ e N₂, a entalpia de condensação é muito pequena, considerando-se assim que a entalpia da solução é dependente principalmente da entalpia de mistura. A maioria das moléculas serão atraídas ao seu próprio grupo, assim o gás condensado e as moléculas do elastômero permanecerão desassociadas, sendo necessário o aporte de energia para trazer umas junto com as outras. O aumento de temperatura elevará a energia disponível para a mistura, conseqüentemente a entalpia de solução é positiva e a solubilidade do He, H₂ e N₂ é incrementada”.

Em temperaturas mais elevadas o efeito do CO₂ na resistência do material é menos significativo (EMBURY, 2004; HO, 2006; MORGAN, 2014). Ho (2002) concluiu que “para moléculas de maior tamanho, como o CO₂ e outros hidrocarbonetos, o contrário é verdadeiro. A solubilidade do gás é alta quando a condensação do mesmo ocorre rapidamente. A entalpia da solução nesse caso é determinada pela entalpia de condensação do gás (um efeito exotérmico), enquanto a entalpia de mistura passa a ser um valor de menor importância. Com o aumento de temperatura a condensação do gás não ocorre tão facilmente. O valor de entalpia de solução é negativo e a solubilidade do CO₂ decresce com o acréscimo de temperatura”.

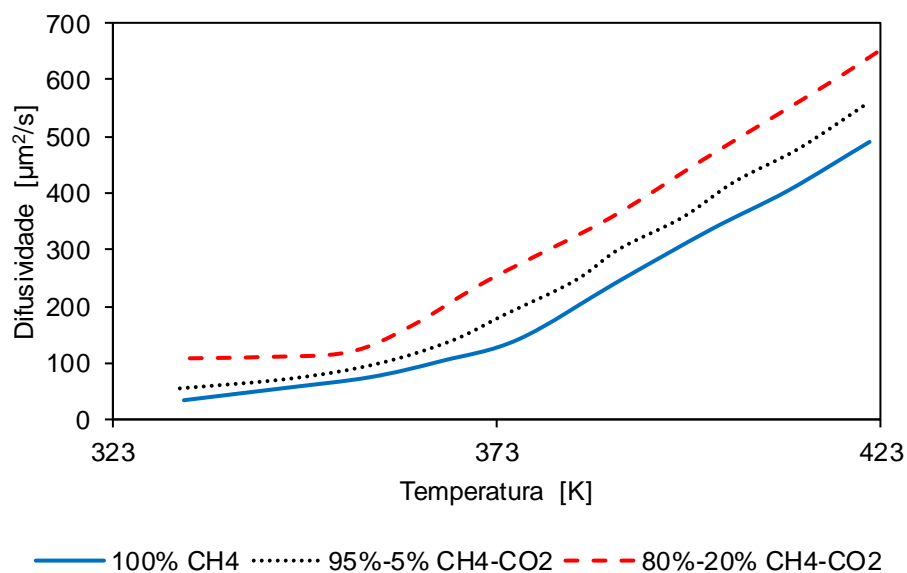
A Figura 20 e a Figura 21 mostram as variações de solubilidade e difusividade com a temperatura para duas borrachas diferentes.

Figura 20 - Variação da solubilidade do meio com a temperatura para um elastômero de HNBR



Fonte: Adaptado de HO, 2006

Figura 21 - Variação da difusividade com a temperatura para um elastômero de FEPM



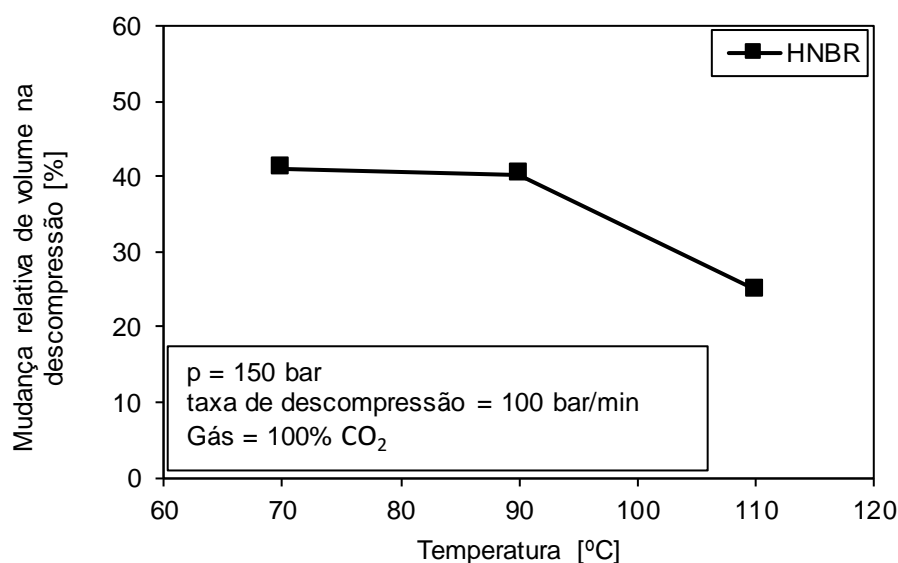
Fonte: Adaptado de HO, 2006

Schrittesser et al. (2016) mostraram que para três temperaturas diferentes a mudança de volume de um HNBR na descompressão rápida de CO₂ cai drasticamente. Mesmo para taxas de descompressão muito rápidas (100 bar/min) essa mudança no volume máximo atingido vem acompanhada de menores

qualificações de dano para os corpos de prova cilíndricos, segundo a norma Norsok M710 (2001). A Figura 22 ilustra os resultados obtidos para as três temperaturas avaliadas.

No extremo contrário às altas temperaturas, em serviços de baixa temperatura ou criogênicos o risco de RGD também está presente. A seleção do elastômero deve ser tal que em operação não atinja a sua temperatura de fragilização, que encontra-se um pouco acima da sua T_g (MORGAN, 2014). Dois efeitos deverão ser levados em consideração nessa seleção: um é o aumento da T_g que o material sofre na presença de esforços triaxiais compressivos. Outro é a queda da temperatura do sistema que acontecerá na decompressão adiabática do gás do meio. Esses dois efeitos causarão uma aproximação do material à T_g , ponto no qual a fragilidade aumentada poderá impedir o mesmo de resistir os esforços gerados pela decompressão rápida.

Figura 22 – Dilatação volumétrica na decompressão para um cilindro de HNBR em função da temperatura



Fonte: Adaptado de Schritteser et al, 2016.

2.6 Falha dos elastômeros por carregamentos hidrostáticos trativos

O processo de decompressão gera uma diferença de pressão entre o ambiente e o gás contido no elastômero. No estabelecimento de uma tensão hidrostática negativa, dois fenômenos serão responsáveis pela falha do material: a cavitação (surgimento de novas cavidades) e expansão de vazios (DIANI, 2001;

DERHAM; THOMSON, 2003; MAJOR; LANG, 2010; BRISCOE; SAVVAS; KELLY, 1994; MAJOR et al., 2006; SCHRITTESSER et al., 2016).

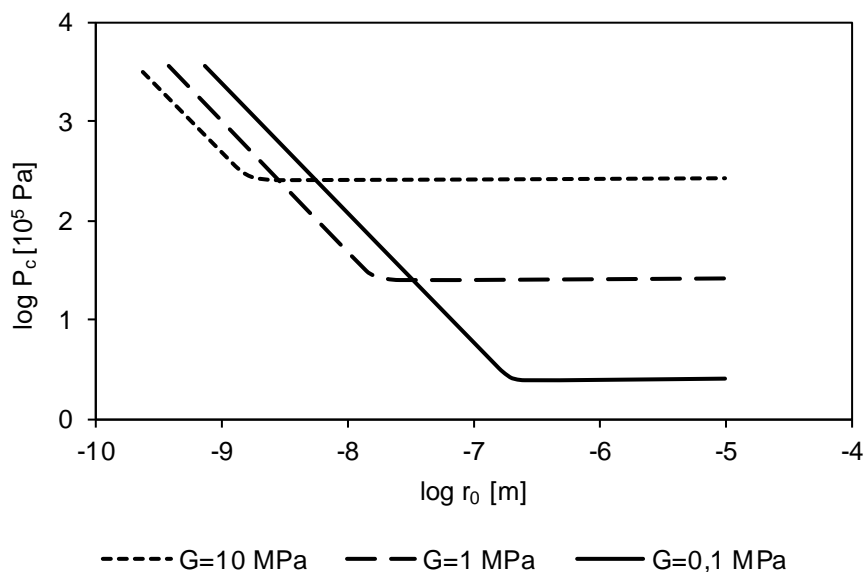
A diferença de pressão ΔP requerida para expandir a cavidade ($r > r_0$) deveria ser suficiente para vencer as forças elásticas e a tensão superficial da matriz polímero/gás, e podem ser estimadas considerando um modelo de uma cavidade em um material neo-hookeano.

Assim, a diferença de pressão crítica (ΔP_C) que fará com que a cavidade expanda-se até o infinito está dada pela Equação 7 (GENT; LINDLEY, 1959):

$$\Delta P_C = \frac{5G}{2} = \frac{5E}{6} \quad (7)$$

Onde G é o módulo de cisalhamento do material e E é o módulo elástico. Estudos posteriores mostraram uma relação entre o tamanho da cavidade e a pressão crítica para expandi-la. Para cavidades de raio inicial menor que 10^{-3} mm a pressão é uma função do tamanho inicial do defeito, como mostrado na Figura 23 (GENT; TOMPKINS, 1969).

Figura 23 - Pressão crítica em função do raio da cavidade



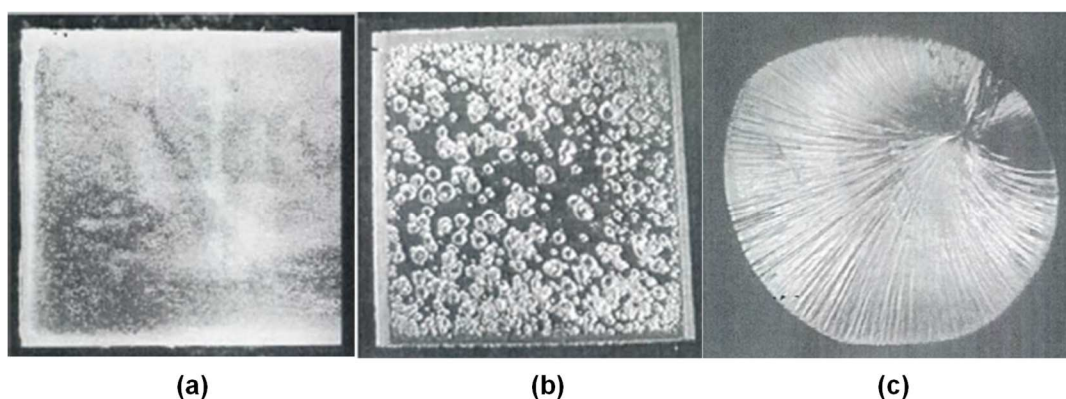
Fonte: Adaptado de GENT e TOMPKINS, 1969

A Equação 7 descreve o processo de cavitação satisfatoriamente para materiais elastoméricos com e sem cargas de reforço que estão submetidos a um campo de tensões uniforme. Os elastômeros contêm micro cavidades com uma faixa ampla de tamanhos, sendo que as maiores evoluem em cavidades visíveis no estabelecimento de uma diferença de pressão $P \geq 5E/6$.

O processo de formação de bolhas não é instantâneo, pois é governado pela difusão de gás para fora da matriz polimérica. O colapso revela que o mecanismo responsável pelo crescimento das bolhas tem uma configuração de duas cúpulas opostas, com o locus de falha na matriz polimérica (DERHAM; THOMSON, 2003). A

Figura 24 ilustra este processo, observado em um elastômero de silicone transparente de baixo módulo de elasticidade e sem partículas de carga. Em materiais com estas características, a coalescência de cavidades terá mais facilidade para acontecer, fazendo com que bolhas maiores cresçam a custas das menores.

Figura 24 – a) Surgimento de bolhas em um elastômero de silicone de baixo módulo elástico após descompressão rápida de gás; b) evolução do tamanho e distribuição das bolhas criadas; c) bolha após o colapso revelando o mecanismo de crescimento.



Fonte: DERHAM e THOMPSON, 2003

A explicação da expansão de bolhas na matriz polimérica como resultado de uma tração hidrostática foi amplamente aceita na literatura. Uma visão do ponto de vista da mecânica da fratura de elastômeros tem como premissa estabelecer um critério de falha para estes materiais sob diferentes estados de tensão. Essa aproximação ganhou muita relevância no estudo de modelos para falha de elastômeros. Diani (2001, p. 154) estabeleceu que o limite de crescimento reversível para um defeito esférico contido em uma matriz elastomérica pode ser determinado utilizando o critério de fratura de Griffith para um material hiperelástico incompressível. Já Lopez-Pamies et al. (2011, p. 1494) estenderam o estudo até chegar a uma expressão de uma superfície de início de cavitação para materiais hiperelásticos com vazios isotropicamente distribuídos. Ver equação 8:

$$S(\sigma_m, \tau_1, \tau_2) = 8(3\sigma_m - \tau_1 - \tau_2)(3\sigma_m + 2\tau_1 - \tau_2)(3\sigma_m + 2\tau_2 - \tau_1) - 729\mu^3\psi^3(\tau_1, \tau_2) + 1458\mu^2\sigma_m\psi^2(\tau_1, \tau_2) - 108\mu(9\sigma_m^2 - \tau_1^2 - \tau_2^2 + \tau_1\tau_2)\psi(\tau_1, \tau_2) - 216\mu^3 = 0 \quad (8)$$

Onde σ_m é uma medida do carregamento hidrostático existente em um determinado estado de tensões, τ_1 e τ_2 uma medida das tensões cisalhantes e μ o módulo do cisalhamento do material. A função $\psi(\tau_1, \tau_2)$ é uma função da energia armazenada ϕ . A superfície $S(\sigma_m, \tau_1, \tau_2)$ possui uma característica notável: quando as três tensões principais são iguais, de modo que as tensões cisalhantes $\tau_1 = \tau_2 = 0$, a expressão 8 reduz-se a um ponto de início de cavitação $P(\sigma_m)$:

$$P(\sigma_m) = S(\sigma_m, 0, 0) = \sigma_m - \frac{5\mu}{2} = 0 \quad (9)$$

Nota-se que a equação 999 é idêntica à equação 7, resultado clássico de Gent e Lindley (1959) para a cavitação simétrica radialmente de um material neo-hookeano (LOPEZ-PAMIES; NAKAMURA; IDIART, 2011).

2.7 Fadiga

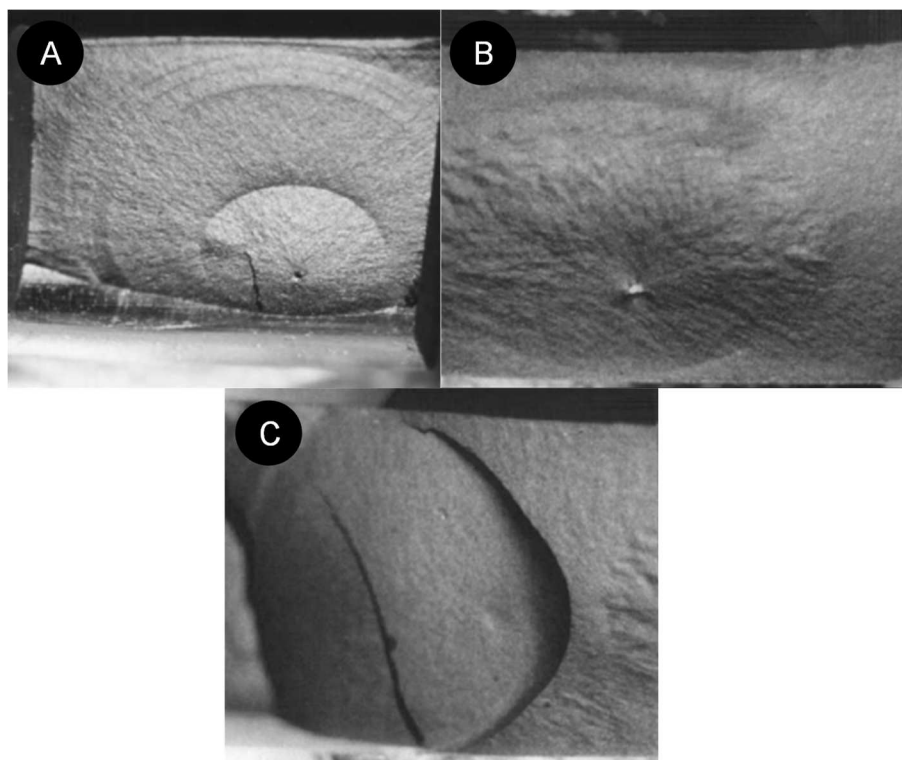
A repetição de ciclos de compressão e descompressão pode resultar no surgimento de dano por descompressão rápida mesmo que na ocorrência de um único ciclo não tenha sido evidente. Isso indica que a fadiga é um mecanismo de dano importante da falha por repetição de ciclos de RGD. Na observação das superfícies de falha de elastômeros que sofreram vários ciclos de compressão e despressurização rápida é notável o surgimento de anéis de fadiga. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite identificar os pontos de iniciação das falhas, como mostrado na Figura 25. As cavidades e inclusões na matriz elastomérica são os pontos onde acontece a expansão de gás no primeiro ciclo, sendo que no segundo ciclo a cavidade alojará maior quantidade de gás, aumentando ainda mais o seu tamanho na ocorrência de uma nova despressurização.

Major et al. (2006, p. 08) documentaram o aumento na qualificação de dano segundo a norma NORSOK M701 (2001) para o-rings de HNBR e FKM quando submetidos a ensaios de RGD com repetição de ciclos. A maior extensão de dano encontrada nesses ensaios foi para amostras comprimidas radialmente segundo exigido na norma NORSOK M701 (2001)

Múltiplos ciclos de RGD têm evidenciado um segundo fenômeno relacionado ao surgimento do dano no elastômero. Embury (2004, p. 09) determinou que o tempo

decorrido entre ciclos de compressão e descompressão, no qual o elastômero é mantido na pressão ambiente. Entre ciclos esse patamar foi reduzido de uma hora a três minutos, em diferentes ensaios, para chegar na conclusão de que permitir ao o'ring a desgaseificação por um espaço reduzido de tempo diminui significativamente a extensão do dano posterior. Porém, a reprodução dessas condições laboratoriais pode ser imprecisa comparada aquelas encontradas na prática. Não há muitos motivos para descomprimir repentinamente uma linha de pressão ou um equipamento de pressurização de fluidos e, mesmo se acontecer, é improvável que a repressurização do sistema aconteça em poucos minutos, podendo levar até semanas ou meses para isso acontecer (EMBURY, 2004; HO, 2006).

Figura 25 – Falhas por repetição de ciclos de RGD: Cavidade em um elastômero de TFE/P (A), inclusão em uma borracha de HNBR (B) e efeitos de fadiga e falha instantânea combinados (C)



Fonte: Adaptado de EMBURY, 2004.

2.8 Ensaios normatizados de RGD para o'rings elastoméricos

Os ensaios de RGD para qualificação de o'rings elastoméricos podem ser executados seguindo tanto as normas internacionais quanto procedimentos desenvolvidos por agentes privados. A norma NORSOK M701 Rev. 02 (2001) tem sido de mais ampla utilização na literatura que a norma ISO 23936-2 (2011). Ambas apresentam rankings numéricos similares para classificação de dano, na fase final do

teste, podendo também existir algumas diferenças nos procedimentos de ensaio descritos. Já a versão mais moderna da norma NORSOK M701 Rev. 03 (2014) referencia diretamente à norma ISO 23936-2 (2011), unificando as duas normas internacionais mais importantes para a realização de ensaios de RGD.

A norma NACE TM0192 é também uma norma internacional, porém não é mencionada extensamente na literatura. O procedimento TOTAL GSPVV142 é mencionado em alguns trabalhos, mas por se tratar de um procedimento privado a sua utilização é reduzida na difusão de resultados experimentais.

O ensaio de RGD segundo a norma ISO 23936-2 consiste de oito ciclos de compressão e despressurização para quatro o-rings de cada material a ser avaliado. Os o-rings são colocados em dispositivos com ranhuras usinadas conforme exigências da norma, com o objetivo de atingir uma percentagem estabelecida de preenchimento do alojamento para os o-rings e uma compressão radial constante. Uma vez contendo os o-rings, os dispositivos são instalados na autoclave e a temperatura é elevada até a temperatura de teste, sob qual todos os ciclos são realizados. A descompressão deve ser realizada a uma taxa de 20 bar/min. Um patamar de uma hora na pressão ambiente deve ocorrer entre ciclos consecutivos.

Quanto ao meio gasoso utilizado nos ensaios, a norma é flexível. Sugere uma solução de 10% de CO₂ com balanço em N₂ ou CH₄, podendo também ser acordado entre as partes interessadas qual o gás a ser utilizado. Isso representa uma vantagem técnica desta norma sobre as demais, pois permite avaliar meios diferentes sem sair das especificações.

Após serem retirados da autoclave e dos dispositivos de ensaio, é realizada uma inspeção visual dos danos externos, em seguida são realizados cortes transversais que permitem a observação da extensão dos danos na sua seção transversal. Posteriormente, é feita a comparação das seções obtidas com um padrão de dano estabelecido pela norma, com o qual é atribuído uma qualificação numérica a cada seção obtida. A inspeção visual é um ponto de coincidência entre as normas NORSOK M710 Rev. 02 e ISO 23936-2. Além de descrever metodologias similares para classificação nas seções transversais dos o-rings, ambas estabelecem que os corpos de prova receberão uma classificação de “aprovado” se nenhuma das seções transversais analisadas receber uma classificação maior de três.

A Tabela 2 apresenta resumidamente os parâmetros seguidos pelas diferentes normas internacionais para a realização de ensaios de RGD. Nesse aspecto a

inspeção visual torna a qualificação mais imprecisa. A quantidade de cortes feitos nos o-rings procura avaliar a maior extensão possível, embora não se pode afirmar que as seções não avaliadas não apresentem um dano significativo. Por outro lado, a determinação do dano aceitável para qualificação positiva do o'ring tem um caráter arbitrário. Uma das preocupações que ainda existem é o fato deles obterem uma nota de "aprovado" tendo sofrido um dano que diminui a sua margem de segurança em condições de serviço (ROGERS; WALKER, 2011).

Tabela 2 – Normas internacionais para ensaios de RGD

Norma internacional	ISO 23936-2 - 2011*	NORSOK M710 - 2001	NACE TM0192 - 2012	TOTAL GS PVV 142
Corpo de prova	O'ring 312 (ISO 3601) ou maior.	O'ring 325 (ISO 3601)	O'ring 325 (ISO 3601)	Mínimo de 5 mm de CSD, diâmetro interno mínimo de 40 mm
Compressão radial	14,5±3 %	20%	Corpo de prova livre	5% a 15%
Preenchimento do alojamento	Entre 80% e 85%	Não definido (placas paralelas)	Corpo de prova livre	Não definido
Quantidade de réplicas	Quatro	Três	Nove	Cinco
Gás de teste	90/10 CH ₄ /CO ₂ Vol/Vol (%) 90/10 N ₂ /CO ₂ Vol/Vol (%)	10/90 CO ₂ /CH ₄ Vol/Vol (%) 3/97 CO ₂ /CH ₄ Vol/Vol (%) 100% CO ₂	100% CO ₂	80/20 CH ₄ /CO ₂ Vol/Vol (%)
Temperatura de teste	100 °C	100, 150, 200 °C	50, 100, 120, 150, 175, 200 °C	75 °C
Pressão de teste	15 MPa	15, 20, 30 MPa	7, 17, 28, 38 MPa	19 MPa
Tempo de saturação inicial	68 h	72 h	Não definido	48 h
Duração dos ciclos	6 and 12 h alternating	24 h	24 h	
Taxa de descompressão	2 MPa/min	2-4 MPa/min	7 MPa/min	Máximo 90 segundos
Tempo a pressão ambiente	1 h	1 h	Não definido	
Quantidade de ciclos	8	10	1	5
Desmontagem	Retirar os corpos de prova assim que chegarem à temperatura ambiente.	24 h após esfriamento a pressão ambiente.	Retirar os corpos de prova assim que a pressão ambiente é atingida.	Retirados do vaso de pressão em até três horas
Modo de inspeção	Externa e interna. Aumento mínimo de 10X	Externa e interna. 4 cortes e aumento de 10X	Interna e externa. Medição de dureza, diâmetro da seção transversal, tensão última à tração, alongação à ruptura, módulo de elasticidade.	Externa, aumento de 10X e 20X. Medição de dureza, peso, densidade, CSD e diâmetro interno, resistência à tração, alongação e módulo elástico em 100% da deformação.

*A norma NORSOK M710 Rev. 03 (2014) referencia diretamente a norma ISO 23936-2.

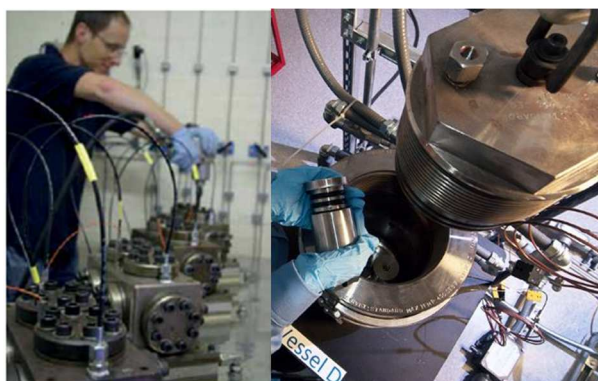
Fonte: Adaptado de HO, 2006

A nível mundial, podemos encontrar as seguintes empresas e unidades acadêmicas capacitadas para desenvolvimento de ensaios de RGD:

- ELEMENT - *Element Materials Technology* (Reino Unido);
- ARDL - *Akron Rubber Development Laboratory, Inc.* (Estados Unidos);
- PPE – *Precision Polymer Engineering, Ltd.* (Reino Unido);
- Grupo FREUDENBERG;
- Grupo JAMES WALKER;
- *Department of Polymer Engineering and Science – Materials Science and Testing of Plastics, Montanuniversitaet Leoben* (Austria);
- *Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College* (Londres);

Para a realização destes ensaios, são utilizadas autoclaves para alta pressão e temperatura, que permitem alojar os dispositivos que comportam os corpos de prova. As indústrias utilizam o termo *HPHT testing* (ensaios em alta pressão e alta temperatura) para ensaios de RGD. A Figura 26 ilustra as autoclaves utilizadas pela James Walker e Freudenberg para *HPHT testing*.

Figura 26 - Autoclaves para ensaio de RGD: a) James Walker Inc. b) Grupo Freudenberg



Fonte: James Walker, 2012; Freudenberg 2017

Essas unidades deram lugar a antecedentes relevantes na experimentação com descompressão rápida de gás. Embury (2004, p. 08) conduziu ensaios na James Walker utilizando 5 procedimentos diferentes na qualificação de três borrachas distintas. A avaliação dos materiais foi baseada na classificação numérica atribuída a cada seção transversal do o’ring, segundo a norma NORSOK M710 Rev. 02. Cada o’ring receberá 4 dígitos, os quais serão ordenados de maior a menor. Segundo a referida norma, se qualquer um desses dígitos for maior que 3, o o’ring é classificado

como reprovado no ensaio de RGD. Essa classificação de dano é similar à utilizada pela norma ISO 23936-2, como será visto na seção 4.2.

Os parâmetros utilizados para os ensaios e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3. As conclusões obtidas indicaram que o tempo de desgaseificação entre ciclos tem um efeito mais prejudicial para os o-rings quanto maior o tempo a pressão ambiente após a despressurização. Para os procedimentos indicados como A e A1, todos os parâmetros permanecem iguais, salvo o tempo de espera entre ciclos que é reduzido de 60 para 3 minutos.

Os resultados mostraram que os três o-rings foram reprovados no procedimento A (60 minutos de espera entre ciclos) e foram aprovados no procedimento A1 (3 minutos de espera), seguindo a classificação de dano segundo NORSOK M710 Rev 02. Também parecem concordar com a indicação da norma ISO 23936-2 que diz que se um o-ring é qualificado como “aprovado” no ensaio de RGD, essa qualificação pode ser estendida a todos os outros o-rings do mesmo material e seções transversais menores. Salvo o HNBR no procedimento B1, a extensão de dano é maior no o-ring quanto maior o diâmetro da sua seção transversal.

Major et al. (2006) desenvolveram um método que permite o monitoramento dos corpos de prova durante a execução de processos de pressurização e descompressão rápida em tempo real. Os ensaios foram realizados na *Montanuniversitaet Leoben* (Austria), utilizando uma autoclave que permite a observação direta dos o-rings na pressurização e na descompressão, por meio de uma câmera. Assim, pôde ser estimada a dilatação volumétrica de o-rings montados com e sem restrições físicas tanto nas etapas de compressão quanto de descompressão com CO₂ puro ou metano. As taxas de descompressão atingidas no estudo foram muito rápidas (~ 20 bar/s) e não lineares. Os resultados mostraram variação no comportamento entre os elastômeros de FKM e HNBR. O FKM atinge valores máximos de dilatação na pressurização e na despressurização com CO₂ de 16% e 160%, respectivamente. Os máximos para HNBR atingem valores menores, de 5% e 11% respectivamente, com nível de pressão de 280 bar e temperatura de 100 °C. O HNBR mostra que no período de pressurização, a dilatação volumétrica máxima não permanece constante, como no caso do FKM. A queda do valor de 5% para 3% no intervalo de 70 horas sob pressão evidencia um fenômeno que os autores atribuem à relaxação do material. Por outra parte, a repetição de ciclos de pressão e

descompressão mostraram um aumento na extensão do dano sofrido pelos o' rings. Os autores não acharam diferenças significativas no comportamento do FKM e HNBR a descompressão rápida com esses parâmetros.

Na mesma linha de pesquisa, Schritteser et al. (2016) observaram a influência dos parâmetros de ensaio de RGD em uma borracha de HNBR. Realizando ensaios variando as temperaturas de teste, a percentagem de CO₂ do meio gasoso, a pressão e, como novidade, a taxa de descompressão.

Tabela 3 – Ensaio de RGD com variação de parâmetros e resultados obtidos

Condição	A	A1	B	B1	C
Gás	10/90 CO ₂ /CH ₄	10/90 CO ₂ /CH ₄	20/80 CO ₂ /CH ₄	20/80 CO ₂ /CH ₄	5/95 CO ₂ /CH ₄
Temperatura	100 °C	100 °C	75 °C	75 °C	100 °C
Pressão	150 bar	150 bar	193 bar	193 bar	150 bar
Diâmetro da seção transversal do o'ring	5,33 mm	5,33 mm	5,33 mm; 6,98 mm	5,33 mm; 6,98 mm	5,33 mm; 6,98 mm
Tempo de exposição inicial	72 h	72 h	48 h	48 h	72 h
Duração da descompressão	4 min	4 min	1,5 min	1,5 min	<1 min
Tempo a pressão ambiente entre ciclos	60 min	3 min	1 min	1 min	1 min
Restrições de montagem*	20% DR - 80% PA	20% DR - 80% PA	14% DR - 83% PA	10% DR - 70% PA	14% DR - 83% PA
Ciclos de descompressão	10	10	5	5	20
Tempo a pressão ambiente antes da remoção e inspeção	24 h	24 h	3 h	3 h	24 h
Resultados					
Diâmetro da seção transversal do o'ring	5,33 mm	5,33 mm	5,33 mm 6,98 mm	5,33 mm 6,98 mm	5,33 mm 6,98 mm
Elastômero	Resultados				
FKM tipo B	5300	1000	0000 0000	1000 5500	0000 2100
FKM tipo GLT	3300	0000	0000 0000	0000 3200	0000 1100
HNBR de meio teor (36%) de ACN	4310	2100	0000 0000	4200 2100	0000 2110

Fonte: Adaptado de Embury, 2004

*DR: Deflexão radial. PA: Preenchimento de alojamento.

Taxas maiores de decompressão causam uma maior dilatação do elastômero no processo de decompressão, como mostrado na Figura 27. Além disso, conforme mostrado na Figura 28, causam uma queda mais rápida no tempo inicial necessário para observar mudança de volume após o início da decompressão.

Figura 27 - Mudança de volume de uma borracha de HNBR em função da taxa de decompressão

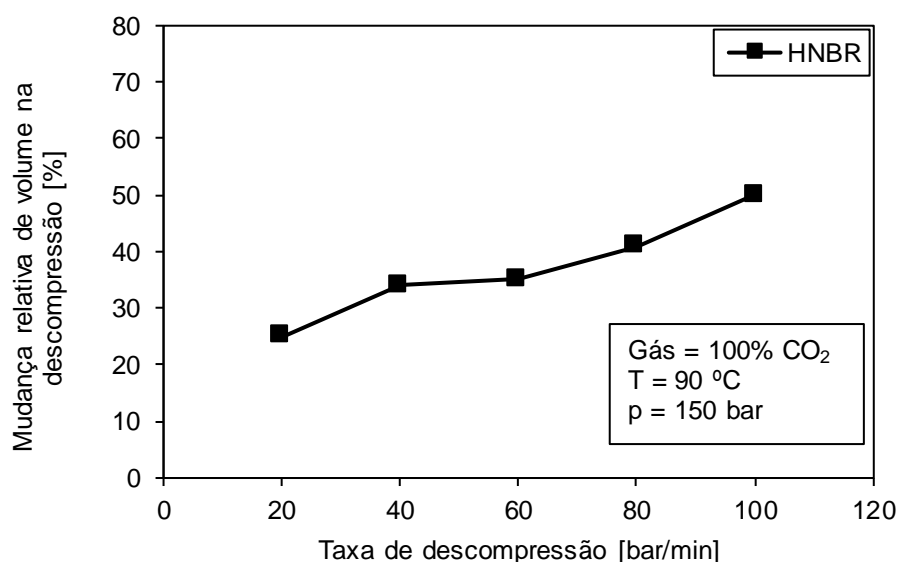
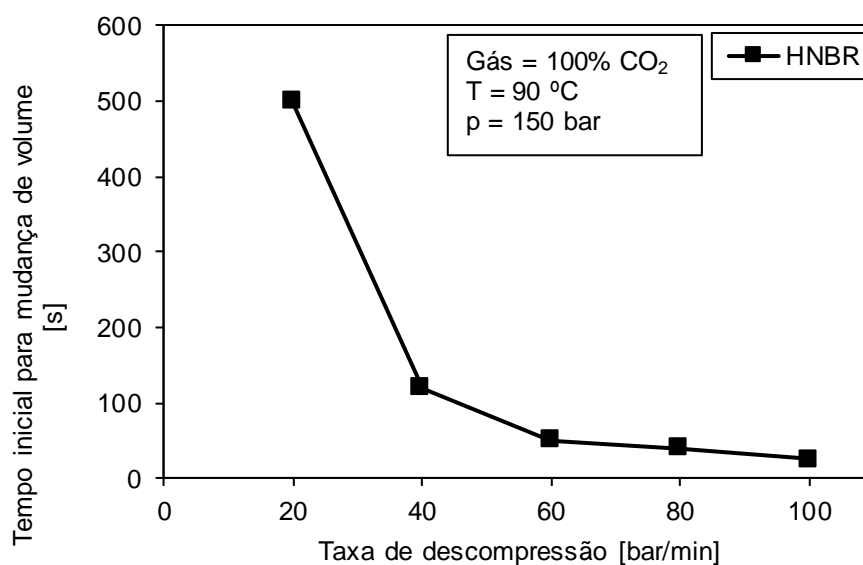


Figura 28 – Tempo inicial para observar uma mudança de volume após o início da decompressão, em função da taxa de despressurização



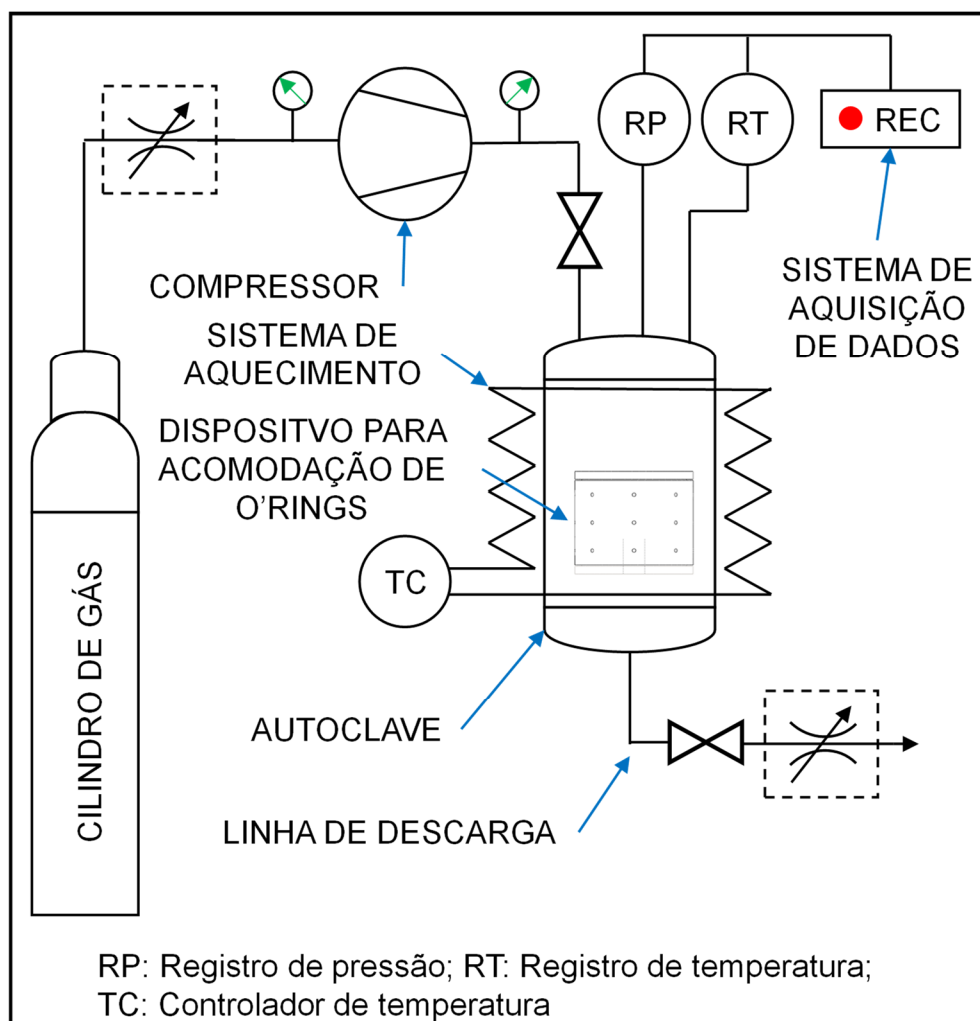
3 PROJETO DA BANCADA PARA ENSAIOS DE RGD

3.1 Descrição geral

Foi projetado um sistema que permita a realização de ensaios de RGD segundo as normas NORSOK M710 (2001) e ISO 23936-2 (2011). O sistema completo, mostrado na Figura 29, é formado por:

- Compressor de gás;
- Autoclave;
- Dispositivo para acomodação de o-rings;
- Sistema de controle de temperatura;
- Linha de descarga;
- Sistema de aquisição de dados.

Figura 29 - Esquema de sistema para ensaios de RGD



Fonte: O AUTOR, 2017

Compressor: A unidade de compressão de gás é encarregada de levar o gás de teste até a pressão requerida de ensaio. Foi selecionado para tal fim um *booster* de gás da marca FLUTROL, com capacidade de pressurização desde 15 bar até 300 bar, similar ao ilustrado na Figura 30.

Figura 30 – Compressor de gás



Fonte: FLUTROL, 2016

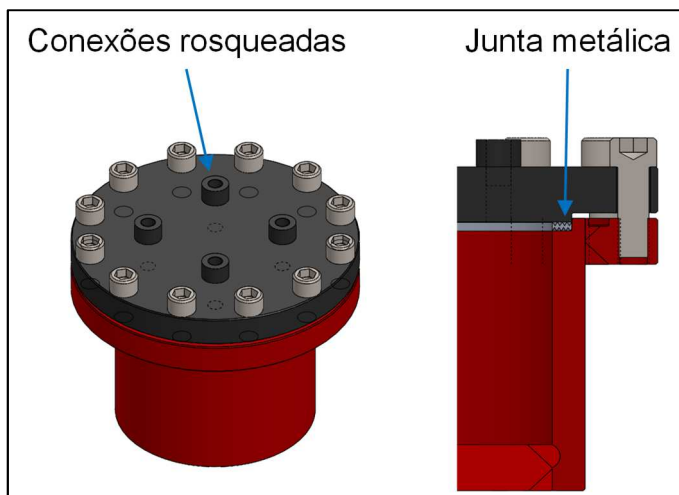
Autoclave: Foi projetada como uma autoclave de pressão vertical, com tampos planos. O tampo superior é desmontável, para colocação e retirada dos corpos de prova, fixa-se em um flange tipo anel e possui 4 entradas com rosca NPT ¼". As entradas são utilizadas para conexão dos elementos de registro de pressão e temperatura, e as linhas de pressurização e descarga de gás. O tampo inferior é do tipo de flange cego fixo, soldado, e não apresenta aberturas. O projeto da autoclave foi baseado no Código ASME Seção VIII, Divisão 1, com as orientações no livro Vasos de Pressão (SILVA TELLES 1996). A vedação entre o autoclave foi desenhada como junta metálica plana ("Trocadores de calor: Vedação é uma questão de segurança, economia e proteção ambiental.", 2001) sendo usado para este fim um anel de alumínio usinado com sulcos concêntricos em ambas faces. Foi escolhido este sistema para eliminar qualquer probabilidade de falha de uma vedação elastomérica por, precisamente, descompressão rápida de gás. Os sulcos usinados permitem aumentar a pressão de contato na junta, para esmagar a mesma com uma menor aplicação de torque. Seguem as características operacionais da autoclave projetada:

- Diâmetro interno: 135 mm
- Distância interna mínima entre fundo e topo: 120 mm
- Volume interno: 1,71 litro
- Pressão nominal de operação: 150 bar
- Pressão máxima de trabalho: 200 bar

- Pressão de projeto: 300 bar
- Temperatura normal de operação: 100 °C

A Figura 31 ilustra a autoclave projetada e construída.

Figura 31 - Autoclave projetada para ensaio de RGD



Fonte: O AUTOR, 2017

Dispositivo para acomodação de o-rings: Esses artefatos fornecem aos corpos de prova as restrições físicas exigidas para o ensaio de RGD. O dispositivo é projetado em função da norma a ser utilizada para ensaio de RGD e o tamanho de corpo de prova a ser utilizado, e a quantidade de o-rings que podem comportar não está limitada. Dessa maneira, a única limitação para a quantidade de dispositivos a ser utilizada em um ensaio é o volume interno da autoclave. Para os ensaios foram fabricados quatro dispositivos, que suportam dois o-rings cada um. O esquema do dispositivo está ilustrado na Figura 32.

Figura 32 - Dispositivo para acomodação de o-rings

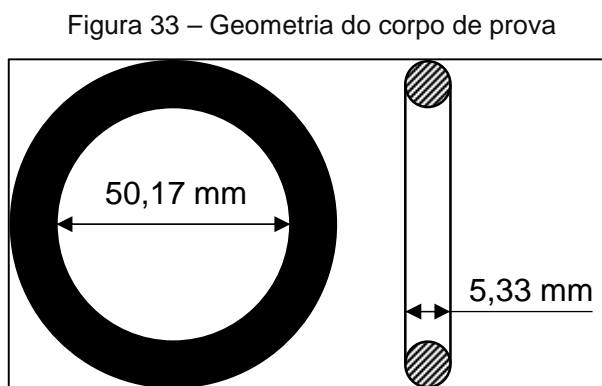


Fonte: O AUTOR, 2016

Neste trabalho, os dispositivos utilizados foram projetados para comportar o-rings de tamanho 329 segundo ISO 3601-1² cujas dimensões nominais são:

- Diâmetro interno: 50,17 mm;
- Diâmetro da seção transversal (CSD): 5,33 mm.

A geometria dos o-rings utilizados como corpos de prova está ilustrada na Figura 33.



Fonte: O Autor, 2017

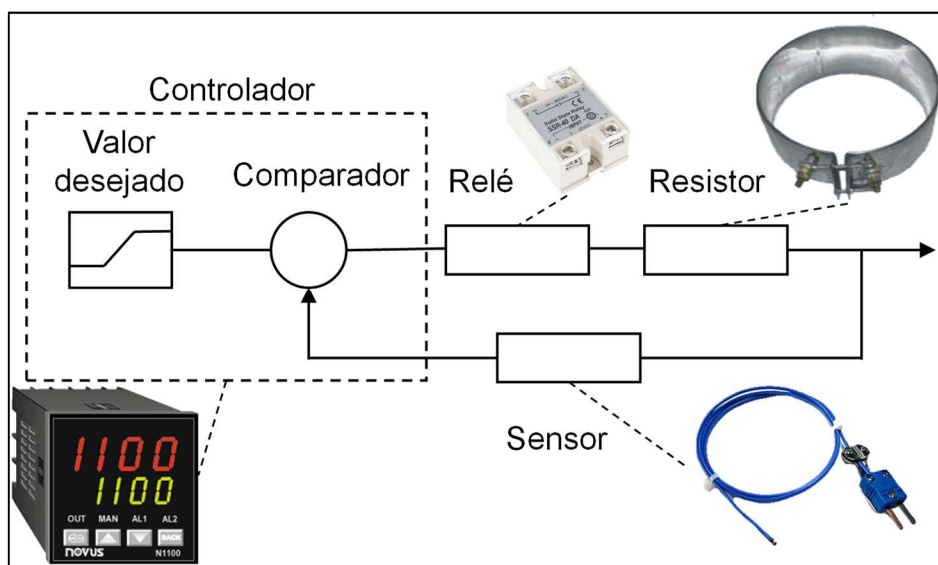
Ainda, as restrições físicas impostas nos corpos de prova conforme a norma ISO 23936-2 são:

- Compressão radial: 14,5% \pm 3%;
- Preenchimento de alojamento: Entre 80% e 85%. Calculado como relação entre seções transversais do o-ring e do alojamento.

Sistema de controle da temperatura: O sistema de aquecimento está composto por um resistor elétrico em formato de coleira, um controlador de temperatura de malha fechada funcionando em modo ON/OFF, um relé de estado sólido e um termopar tipo T. O esquema do sistema de aquecimento é ilustrado na Figura 34

² ISO - ISO 3601 *Fluid Power systems - O-rings. Part 1: Inside diameters, cross-sections, tolerances and size identification code*

Figura 34 - Sistema de controle de temperatura para ensaio de RGD



Fonte: O AUTOR, 2017

Durante os ensaios, a autoclave é isolada térmicamente por meio de uma manta de fibra de vidro para diminuir a perda de calor ao ambiente.

Linha de descarga: A linha de descarga de gás deve possuir o elemento adequado para permitir a descarga controlada de gás, à taxa exigida pela norma de ensaio. Duas metodologias podem ser empregadas para essa finalidade:

- Manual;
- Automática.

O controle manual exige a habilidade do operário para permitir a descarga do gás acionando uma válvula de regulação de fluxo, que pode ser do tipo agulha ou globo. Para respeitar a taxa de descompressão exigida, o valor de pressão lido instantaneamente no sistema de aquisição de dados pode ser comparado com o valor de pressão, variando, em um contador programado. Assim, para uma pressão inicial de 150 bar, o contador será programado para iniciar no valor de 150 (bar), e programado para descontar deste valor 0,33 (bar) a cada segundo, o que é igual a 20 (bar) por minuto. Além da comparação entre valores instantâneos de pressão, a curva de descompressão ajuda visualmente no processo. A vantagem deste método é a sua simplicidade, porém apresenta uma grande variabilidade.

A automatização do sistema exige uma válvula de controle. Válvulas tipo globo acionadas pneumaticamente com posicionadores eletropneumáticos e malha fechada

de controle são do tipo utilizadas, por exemplo, na ARDL Inc³. Para as condições de ensaio do presente trabalho, foi selecionada uma válvula da marca Fisher, modelo 24000SB, similar à ilustrada na Figura 35, que conta com um assento do tipo globo, posicionador eletropneumático com sinal de entrada de corrente 4~20 mA e característica de fluxo linear.

Figura 35 – Válvula para controle de taxa de descompressão



Fonte: EMERSON, 2017

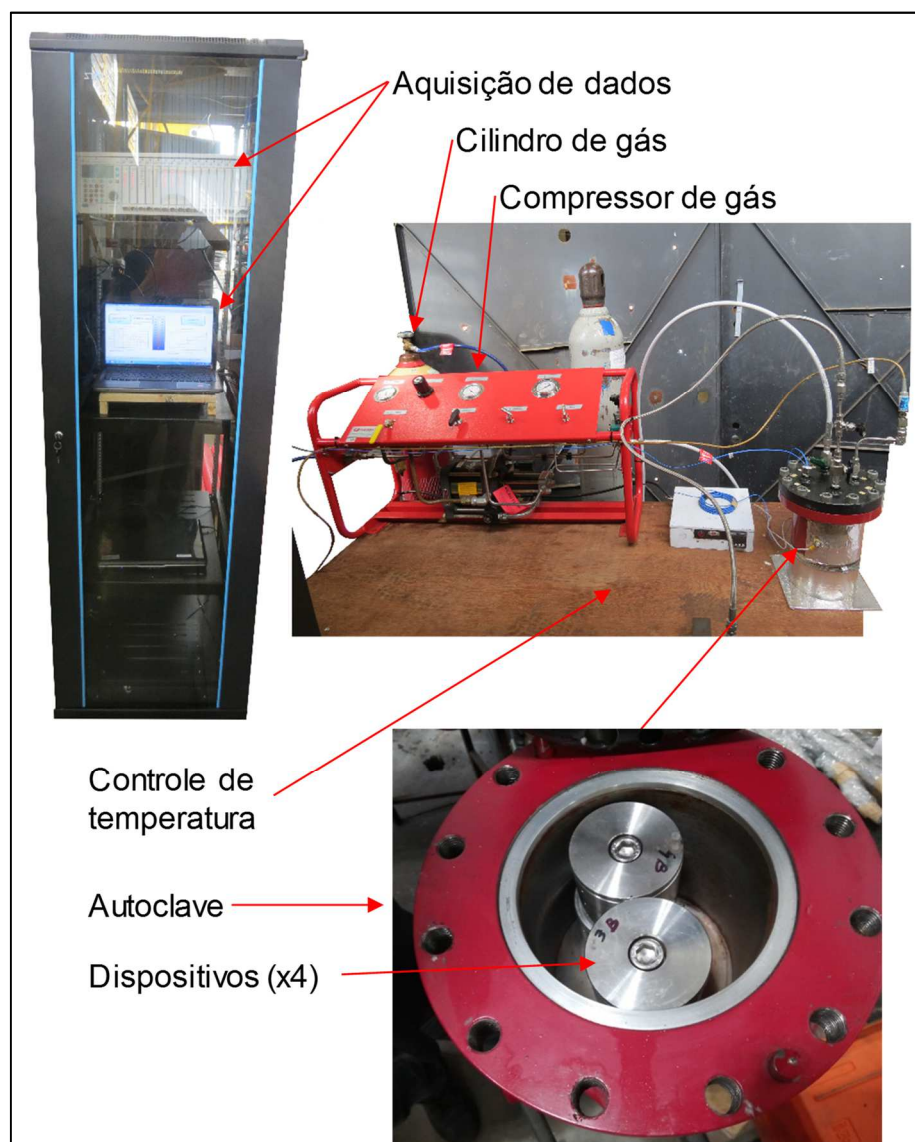
Sistema de aquisição de dados: As normas para ensaio de RGD exigem o registro dos dados de pressão e temperatura de ensaio a um intervalo de amostragem adequado. O mínimo recomendado pela norma ISO 23936-2 é de 30 segundos, para os processos de compressão e descompressão. Dois sistemas de aquisição de dados têm sido utilizados para a avaliação do sistema:

- FieldLogger, da fabricante NOVUS (Brasil);
- MGCplus, da fabricante alemã HBM (Alemanha).

Observou-se que ambos sistemas atenderam as especificações da norma de ensaio. O equipamento MGCplus possui a vantagem de poder programar um canal auxiliar de medição que fornece o valor instantâneo da taxa de variação de pressão em tempo real.

3 NUSS, D. *Linear Decompression Rates RGD Valves* [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <david_nuss@ardl.com> em 18 abr. 2016.

Figura 36 - Bancada para ensaios de RGD



Fonte: O Autor, 2017

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a realização de ensaios de RGD foram obtidos o-rings comerciais de tamanho 329, de dois elastômeros diferentes (HNBR e FKM) de dois fornecedores diferentes (A e B). Os o-rings obtidos do fornecedor A possuem certificação para RGD segundo ISO 23936-2, enquanto que alguns dos o-rings obtidos do fornecedor B possuem certificado segundo outras normas e o restante não tem certificação prévia. A Tabela 4 lista os materiais utilizados.

Tabela 4 - Especificações dos o-rings utilizados

Fornecedor	Material	Nomenclatura ASTM D1414	Dureza	Certificado para RGD
A	A1	HNBR	90 Shore A	ISO 23936-2 em 10/90 mol % CO ₂ /N ₂ NORSOK M710 Rev. 02 em 3/97 mol % CO ₂ /CH ₄
B	B1	HNBR	90 Shore A	NORSOK M710 Rev. 02 em 10/90 mol % CO ₂ /CH ₄ TOTAL GS EP PVV 142 em 20/80 mol % CO ₂ /CH ₄
B	B2	HNBR	90 Shore A	Não possui
B	B3	HNBR	75 Shore A	Não possui
B	B4	FKM	90 Shore A	Não possui
B	B5	FKM	75 Shore A	Não possui
B	B6	FKM	90 Shore A	NORSOK M710 Rev. 02 em 10/90 mol % CO ₂ /CH ₄ TOTAL GS EP PVV 142 em 20/80 mol % CO ₂ /CH ₄

Fonte: O Autor, 2017

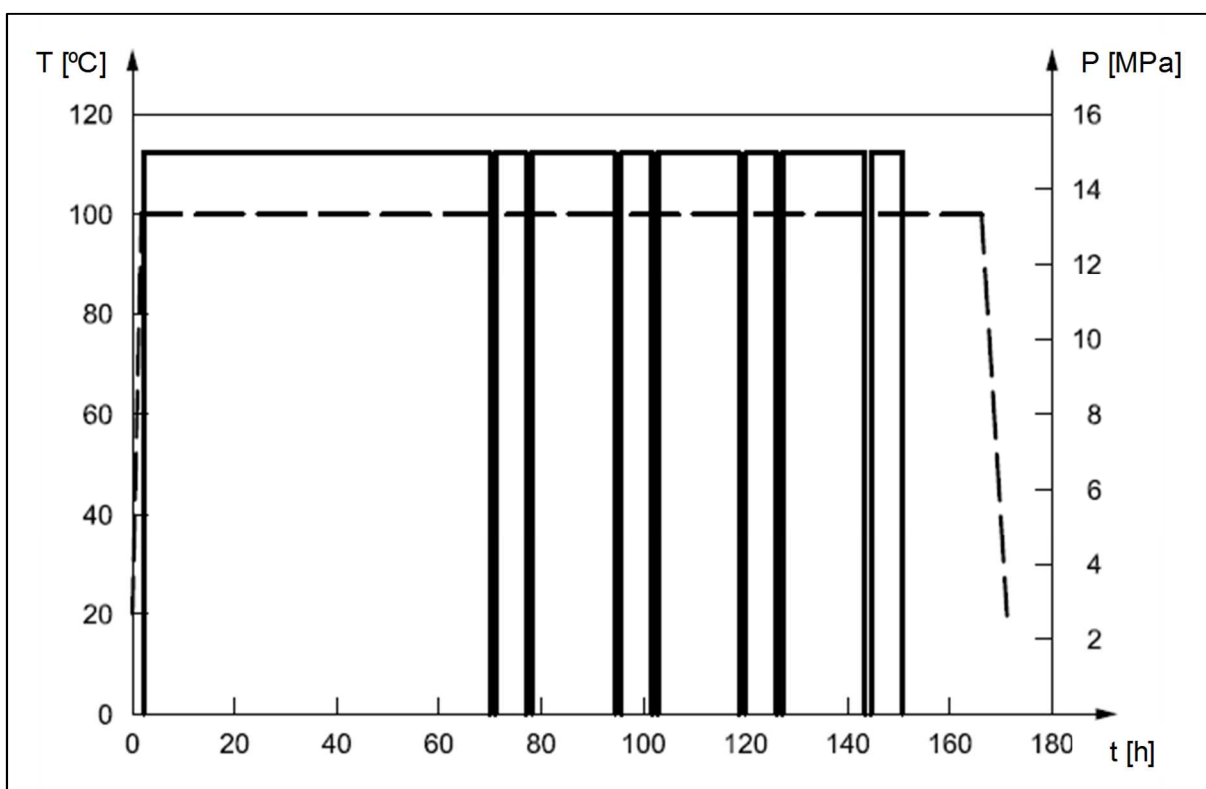
4.2 Procedimento de ensaio de RGD

Segundo a metodologia estabelecida na norma ISO 23936-2, o ensaio de RGD para cada material é realizado em quadruplicata, que compreende os seguintes passos (o esquema de procedimento é mostrado na Figura 37):

- a) Medição do *CSD* dos o'rings e registro dos valores;
- b) Montagem dos o'rings nos dispositivos de RGD, conferindo que os valores estabelecidos de preenchimento de alojamento e compressão radial sejam atingidos;
- c) Colocação dos dispositivos na cuba de ensaio;
- d) Início da aquisição de dados;
- e) Início do sistema de controle de temperatura para aquecimento da autoclave até a temperatura de teste (100 ± 2 °C). A temperatura de teste será mantida constante durante todo o ensaio;
- f) Uma vez atingida a temperatura de teste e estabilizada por no mínimo 15 minutos, a autoclave é pressurizada até a pressão de teste ($150 \text{ bar } +10/-5$) com o gás de teste;
- g) A temperatura e pressão de teste são mantidas por no mínimo 68 h (ciclo 0);
- h) Despressurização da autoclave à taxa de 20 ± 2 bar/min e período de espera a pressão ambiente e temperatura de teste por 60 min $+10/-0$ min (ciclo 1);
- i) Pressurização da autoclave à pressão de teste, sendo mantida por um mínimo de 6 h.
- j) Repetir passo (h) (ciclo 2);
- k) Pressurização da autoclave à pressão de teste por um mínimo de 12 h;
- l) Repetir passo (h) (ciclo 3);
- m) Repetir passo (i);
- n) Repetir passo (h) (ciclo 4);
- o) Repetir passo (k);
- p) Repetir passo (h) (ciclo 5);
- q) Repetir passo (i);
- r) Repetir passo (h) (ciclo 6);
- s) Repetir passo (k);
- t) Repetir passo (h) (ciclo 7);
- u) Repetir passo (i);

- v) Despressurização e período de espera a pressão ambiente e temperatura de teste por mínimo 12 h com a válvula de regulagem de descompressão aberta totalmente (ciclo 8);
- w) Resfriamento da autoclave até temperatura ambiente;
- x) Retirada da tampa da autoclave e remoção dos dispositivos;
- y) Desmontar os dispositivos para remoção dos o'ring, partindo para avaliação.

Figura 37 - Esquema de procedimento de RGD segundo ISO 23936-2



Fonte: Adaptado de ISO 23936-2; 2011

Para o tamanho de o'ring utilizado no ensaio, a norma ISO 23936-2 exige que sejam realizados 8 cortes. A recomendação é realizar os primeiros cortes através dos danos externos visualmente observados. Os cortes restantes serão realizados em seções equiespaçadas. Cada seção transversal obtida é avaliada em uma lente ou microscópio com aumento mínimo de 10X, e recebe uma classificação numérica segundo o dano apresentado. A classificação para cada seção é realizada com base na Tabela 5 e na Tabela 6.

A classificação geral de cada o'ring avaliado é obtida pela numeração de dano para cada seção transversal em ordem circunferencial. O desempenho ISO é obtido selecionando as quatro maiores classificações de dano e ordenando estas de maior a

menor. O critério de aceitação do material avaliado é o seguinte: receberá qualificação de “APROVADO” se nenhuma das seções do o’ring avaliado receber classificação maior que 3. Por exemplo, se o desempenho ISO de um o’ring for 2221, então será “APROVADO”. Pelo contrário, se receber 4000, será “REPROVADO”.

Tabela 5 – Representações esquemáticas de classificações de dano

Classificação 0	Classificação 1
Classificação 2	Classificação 3
Classificação 4	Classificação 5

Fonte: Adaptado de ISO 23936-2 (2011) e ROGERS & WALKER (2011)

Tabela 6 – Descrição das classificações numéricas de dano

Descrição do dano	Classificação	Aprovado/ Reprovado
A superfície exposta deve estar intacta. Não deve haver trincas, rachaduras ou buracos ou cisões (<i>splits</i>).	0	
As trincas internas devem ser menores que 25% do <i>CSD</i> e o comprimento total das trincas não deve exceder o valor do <i>CSD</i> . As trincas externas devem ser <10% <i>CSD</i> . Não pode haver <i>splits</i> .	1	
Cada trinca interna deve ser menor que 50% do <i>CSD</i> e o comprimento total das trincas não deve exceder a 2X <i>CSD</i> . As trincas externas devem ser <25% <i>CSD</i> . Não pode haver <i>splits</i> .	2	Aprovado
Se houver duas trincas com comprimentos entre 50% e 80% do <i>CSD</i> . O comprimento total das trincas não deve exceder 3X <i>CSD</i> . As trincas externas devem ser <50% <i>CSD</i> . Não pode haver <i>splits</i> .	3	
Se o comprimento total das trincas internas exceder tamanho total de 3X o <i>CSD</i> ; Pelo menos uma trinca com tamanho individual maior que 80% do <i>CSD</i> ; Três ou mais trincas com tamanho individual superior a 50% <i>CSD</i> ; Alguma trinca externa de tamanho superior a 50 % <i>CSD</i> . Não pode haver <i>splits</i> .	4	Reprovado
Qualquer <i>split</i> independente do tamanho ou localização.	5	

Fonte: norma ISO 23936-2, 2011

4.3

4.3 Testes preliminares

Ensaio preliminares de RGD foram realizados com o objetivo de avaliar o funcionamento do sistema e a linearidade dos processos de descompressão realizados manualmente. Foram utilizados o-rings dos materiais B2, B3, B4 e B5, descritos na Tabela 4. Os ensaios foram executados seguindo o procedimento descrito na norma ISO 23936-2, utilizando como gás de teste uma mistura de 30% CO₂ em balanço com N₂. Os primeiros ensaios foram conduzidos sem compressor de gás, motivo pelo qual foi necessário dispor de cilindros de gás com uma pressão maior que a de ensaio. A ampla disponibilidade dessa mistura de gás e seu baixo custo foram fatores determinantes para a escolha desse meio.

Para os testes preliminares utilizou-se uma autoclave de 14 litros de volume interno. O elevado consumo de gás necessário para a realização de ensaios nessa autoclave motivou a construção de uma autoclave de menor tamanho, como a mostrada na Figura 31, utilizada em ensaios posteriores. O consumo de gás foi reduzido com a utilização de massas metálicas alocadas no interior da cuba para reduzir o volume de gás necessário.

4.4 Ensaio de RGD

Foram realizados quatro ensaios com os seguintes compostos, utilizando 8 corpos de prova em cada um deles. O arranjo dos testes realizados apresenta-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Arranjo de testes realizados

Teste Nº	Corpos de prova
1	4 o-rings A1 – 4 o-rings B2
2	8 o-rings A1
3	4 o-rings B4 – 4 o-rings B6
4	4 o-rings B4 – 4 o-rings B6

Fonte: O Autor, 2017

Os parâmetros de ensaio são os seguintes:

- Gás utilizado: 10/90 mol % CO₂/N₂
- Pressão: 150 bar
- Temperatura: 100 °C

- Taxa de descompressão: 20 bar/min
- Restrições físicas: Preenchimento de alojamento 82% - Compressão radial 14,5 %

4.5 Medições de verificação

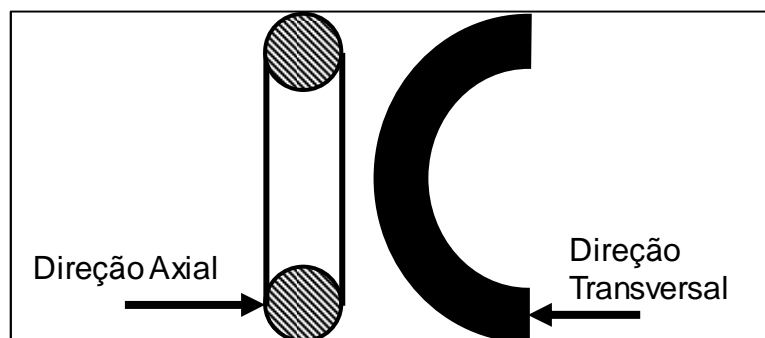
As medidas são feitas com o objetivo de determinar se as propriedades do material recebido concordam com as esperadas. Foram realizados os seguintes testes:

- Ensaio de dureza Shore A segundo ASTM D1415-06 seguindo as recomendações da norma ASTM D1414-15
- Ensaio de determinação de densidade segundo norma ASTM D792-08.

O ensaio de dureza foi realizado em duas posições do o'ring, como mostrado na Figura 38. Utilizou-se um durômetro Shore A manual digital da marca Insize. Para as medições na direção transversal foram cortadas seções transversais de espessura aproximada de 1 mm.

Os ensaios de densidade foram realizados para porções⁴ de o'rings em uma balança digital da marca Mettler & Toledo.

Figura 38 - Posições para teste de dureza



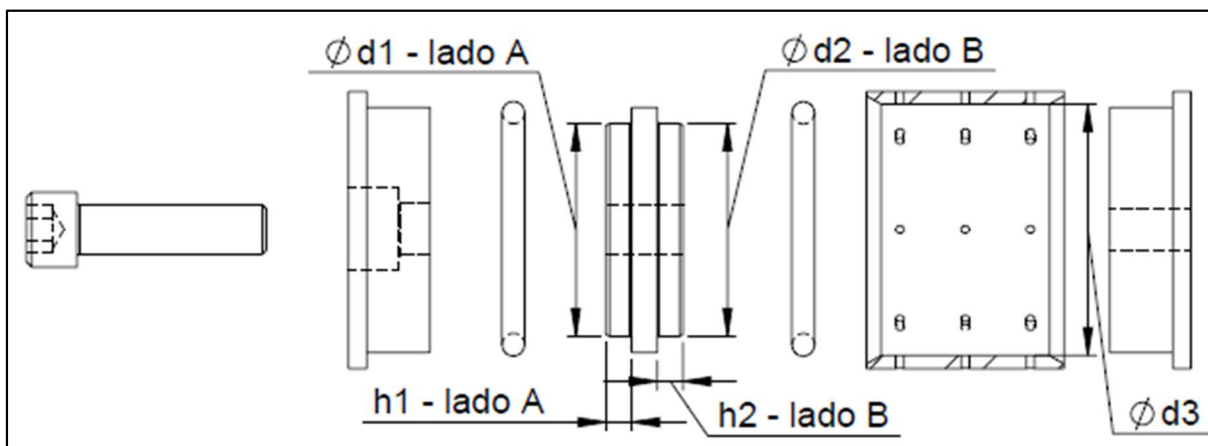
Fonte: O Autor, 2017

4.6 Geometria dos dispositivos de ensaio

Para garantir que são atingidos os valores de preenchimento de alojamento (PA) e deflexão radial (DR), os dispositivos foram medidos em uma máquina de medição por coordenadas Zeiss Contura G2. As dimensões que foram medidas ilustram-se na Figura 39.

⁴ Terços e quartos de o'rings reaproveitados dos ensaios de dureza.

Figura 39 – Determinação de medidas do dispositivo de ensaio



Fonte: O Autor, 2017

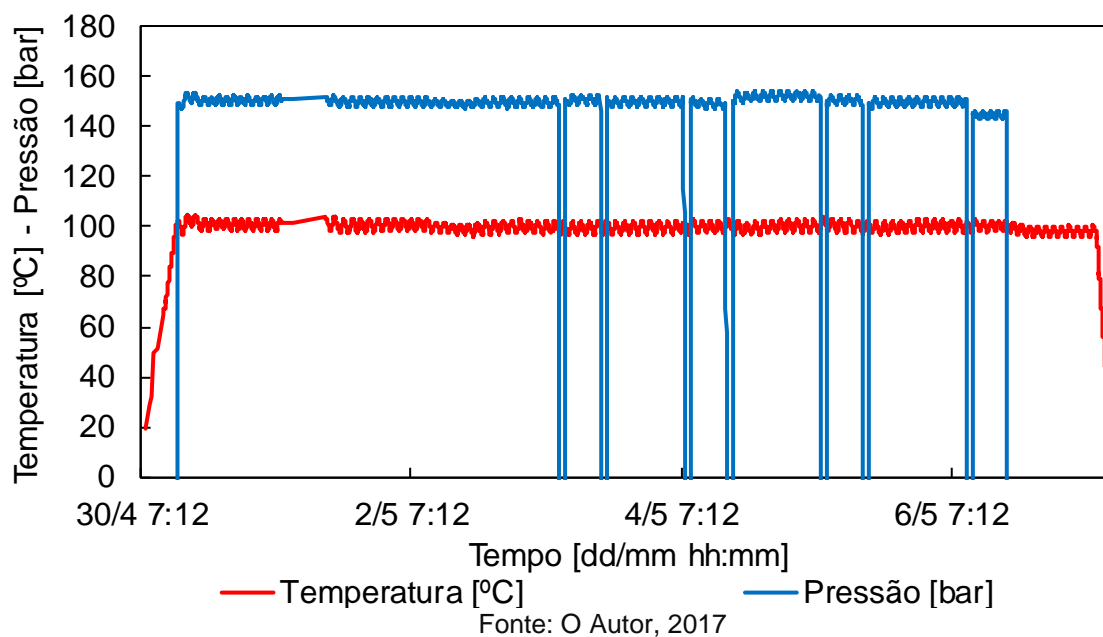
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados dos testes preliminares

A variação de temperatura do sistema de controle causa uma variação da pressão interna da autoclave, porém foi observado que os valores máximos e mínimos atingidos não ultrapassam os valores exigidos, com exceção do último ciclo do ensaio. A pressão do gás no cilindro, insuficiente para a realização do último patamar, resultou em uma média dos valores de pressão de aproximadamente 145 bar e conseqüentemente os picos mínimos obtidos saíram fora da especificação. O problema deve ser contornado aumentando a quantidade de gás disponível.

Foi observado que a obtenção de curvas lineares de decompressão demanda uma operação minuciosa da válvula de descarga, especialmente no início do processo. O fato da autoclave utilizada ter um volume interno considerável é vantajoso, pois a abertura da válvula deve ser maior para permitir um fluxo de gás que torne perceptível a queda de pressão. Isto faz com que o início do processo não cause uma queda brusca da pressão. Nos testes preliminares foram obtidas curvas que atendem a especificação da ISO 23936-2 e outras que não, lembrando que a taxa exigida é de 20 ± 2 bar/min.

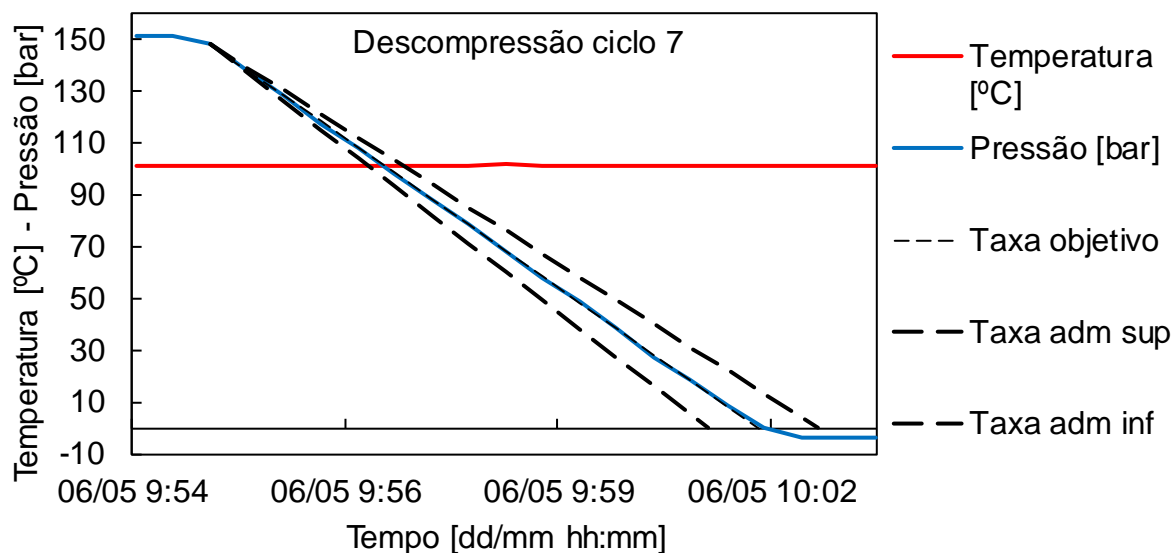
Figura 40 - Curva de ensaio preliminar de RGD



Para o teste ilustrado na Figura 40, apresentam-se a continuação as curvas de decompressão obtidas para os ciclos 7 e 3. A Figura 41 apresenta a operação

executada para finalização do sétimo ciclo de pressão, que respeita os 20 bar/min satisfatoriamente.

Figura 41 – Taxa de descompressão para ensaio preliminar (ciclo 7)

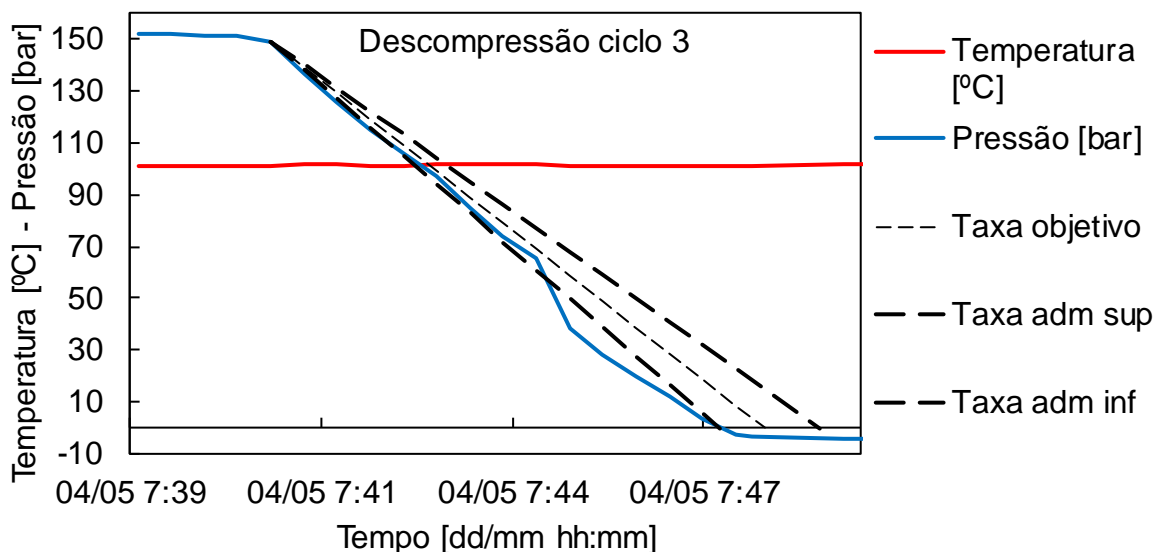


Fonte: O Autor, 2017

Já a curva de descompressão apresentada na Figura 42 mostra que o processo ocorreu mais rápido que o exigido pouco antes de 110 bar e também após 70 bar, porém o valor médio de taxa de descompressão, o qual é considerado como a queda total de pressão dividido pelo tempo total transcorrido, é apenas maior que o mínimo exigido pela norma. A norma não estabelece claramente se as taxas instantâneas calculadas no processo podem ou não superar o valor recomendado⁶.

⁶ A norma ISO 23936-2 diz: "As far as possible the gas pressure shall be released continuously via the valve attached to the test cell. The depressurization rates shall be calculated from the pressure log and the mean value included in the test report".

Figura 42 - Taxa de descompressão para ensaio preliminar (ciclo 3)

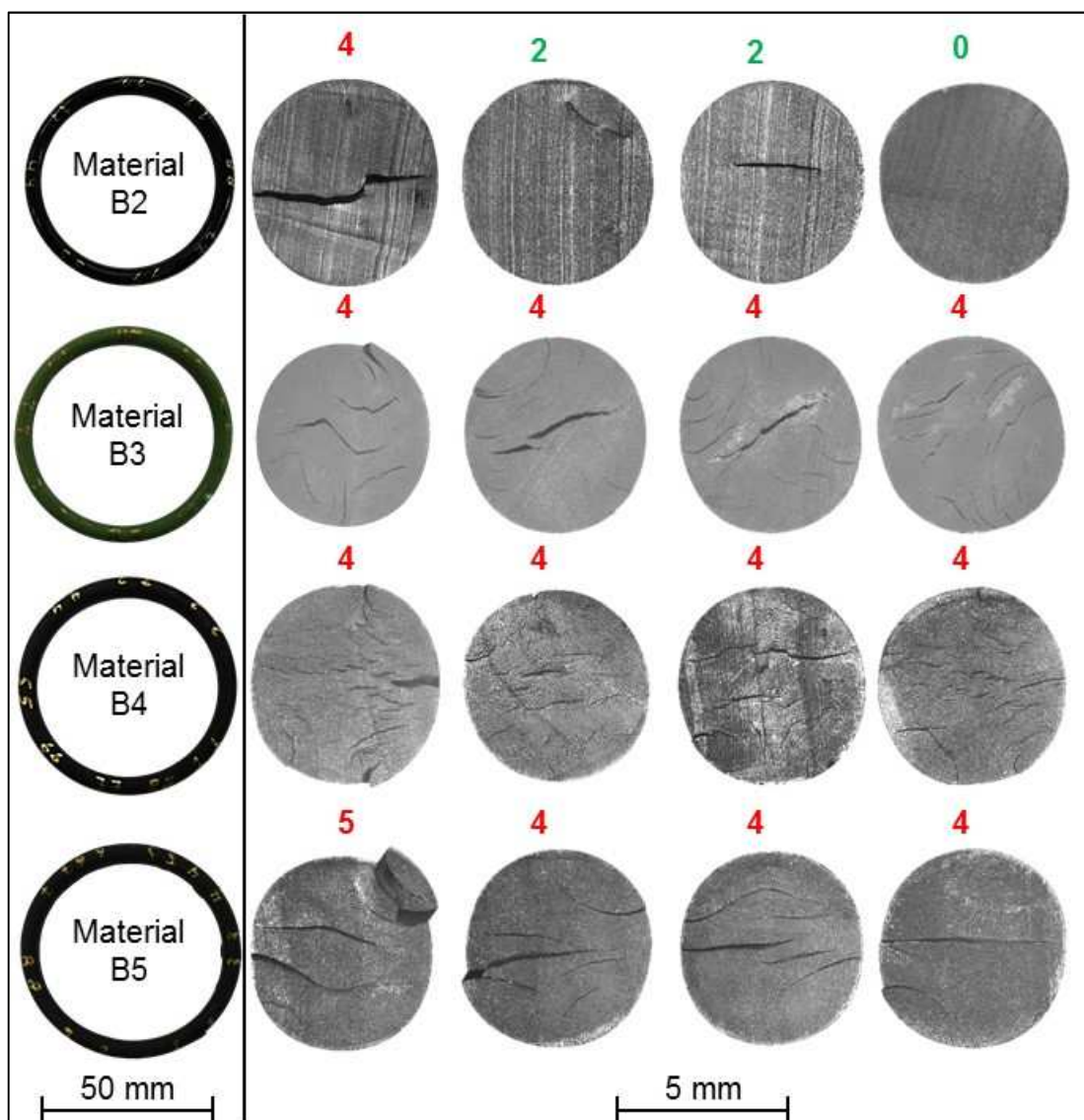


Fonte: O Autor, 2017

As imagens das seções transversais dos o-rings, bem como a sua classificação apresentam-se na Figura 43. Dos dois o-rings avaliados para cada material, foi escolhido aquele com menor desempenho ISO. Por terem todos eles no mínimo uma seção com dano maior que 3, foram reprovados. Embora o HNBR e FKM de dureza 90 Shore A sejam materiais considerados pela bibliografia como resistentes a RGD, uma concentração de 30% de CO₂ é severa. Segundo Schrittester et al. (2016, p. 1750) em um corpo de prova cilíndrico a 90° C, 100 bar de mistura com 30% de CO₂ causaria o dobro de expansão volumétrica do que uma mistura com 10% de CO₂, como recomendado na norma ISO 23936-2.

Também é importante destacar que a morfologia do dano é alterada dependendo da dureza do material avaliado. Os o-rings B3 e B5 (ambos materiais com dureza 75 Shore A) apresentam maior quantidade de pontos de falha, dando lugar a mais trincas de comprimento reduzido que na região central do o-ring podem coalescer e formar uma fissura ainda maior. Já as borrachas B2 e B4 (ambas com dureza 90 Shore A) apresentam uma menor quantidade de trincas, porém mais severas. Apenas uma seção do material B2 reprovou, apresentando uma única trinca, e classificado como dano 4. Quanto ao material B4, apresentou morfologia similar (poucas trincas, porém longas) observada em diversas seções sendo que só uma seção avaliada no o-ring sofreu um *split* (dano 5).

Figura 43 – Qualificações finais obtidas em teste preliminar para elastômeros de FKM e HNBR



Fonte: O autor, 2017

5.2 Ensaio de densidade

Os resultados do ensaio de densidade são listados na Tabela 8. Os valores obtidos foram comparados com borrachas de HNBR dureza 90 Shore A de diferentes fabricantes. Para o presente trabalho, as densidades medidas para os elastômeros de HNBR avaliados ficaram dentro da faixa esperada, entre 1,2 e 1,4 g/cm³. Para o elastômero de FKM avaliado a densidade média foi de 1,877 g/cm³.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de densidade

Composto	Densidade [g/cm³]	Média [g/cm³]	Desvio padrão [g/cm³]
A1	1,321	1,322	0,0032
	1,326		
	1,320		
B2	1,320	1,320	0,0005
	1,321		
	1,320		
B4	1,834	1,835	0,0015
	1,835		
	1,837		
B6	1,872	1,877	0,0047
	1,879		
	1,881		

Fonte: O Autor, 2017

5.3 Ensaio de dureza

Os resultados dos ensaios de dureza são listados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de dureza

Composto	Axial	Transversal
A1	91,0	94,7
	90,3	94,0
	91,2	92,2
Médias	90,9	93,4
Desvio padrão	0,47	1,29
B2	86,2	90,9
	88,5	92,1
	89,7	92,0
Médias	88,1	91,6
Desvio padrão	1,77	0,66
B4	92,4	92,7
	88,2	92,9
	95,7	93,1
Médias	92,1	92,9
Desvio padrão	3,76	0,20
B6	91,2	95,4
	91,9	92,3
	91,5	94,1
Médias	91,5	94,0
Desvio padrão	0,35	1,55

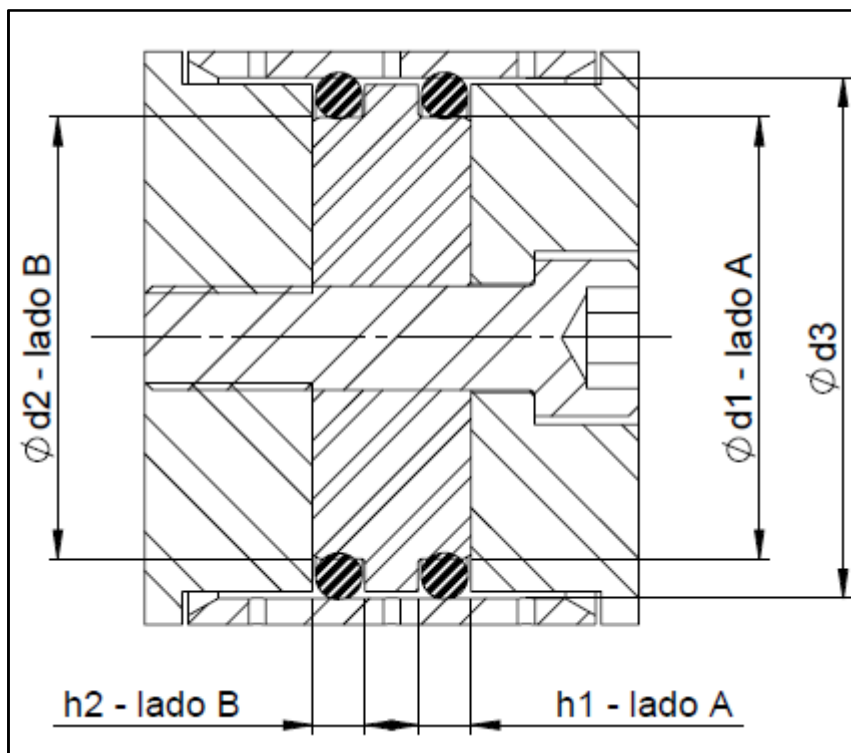
Fonte: O Autor, 2017

Os valores obtidos de dureza ficaram dentro da faixa esperada de Shore A 90 ± 5 , indicada pelo fabricante.

5.4 Geometria dos componentes

Os resultados das medições dos dispositivos de ensaio apresentam-se na Tabela 10. A Figura 44 é inserida como referência para as equações 10 e 11.

Figura 44 – O’rings montados nos dispositivos de ensaio para RGD. Esc. 1:1



Fonte: O AUTOR, 2017

Tabela 10 – Dimensões para cálculo de preenchimento de alojamento e compressão radial

Dispositivo Nº	Diâmetro d1 [mm]	Diâmetro d2 [mm]	h1 [mm]	h2 [mm]	Diâmetro d3 [mm]
1	50,9152	50,9317	5,9297	5,9723	60,0640
2	50,9250	50,9685	5,9561	5,9961	60,1037
3	50,9275	50,9245	5,9061	5,9305	60,0033
4	50,9237	50,9654	5,9538	5,9979	59,9837

Fonte: O AUTOR, 2017

As equações 10 e 11 foram utilizadas para o cálculo dos parâmetros de preenchimento de alojamento e deflexão radial:

$$PA_L (\%) = \frac{\pi * CSD^2}{4 * h_1 * \left[\frac{(d_3 - d_L)}{2} \right]} * 100 \quad (10)$$

$$DR_L (\%) = \frac{CSD - (d_3 - d_L) * 0,5}{CSD} * 100 \quad (11)$$

O subscrito L indica a posição do o'ring considerada em cada dispositivo, indicados como A ou B na Figura 44. Com as equações 10 e 11 é simples comprovar que o'rings com CSD 5,33 mm atingem os valores de PA e DR exigidos por norma, para cada posição nos dispositivos, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados de cálculo de parâmetros físicos para dispositivos de RGD

Dispositivo N°	PA lado A [%]	PA lado B [%]	DR lado A [%]	DR lado B [%]
1	82,26%	81,82%	14,18%	14,33%
2	81,63%	81,47%	13,90%	14,30%
3	83,25%	82,88%	14,86%	14,83%
4	82,73%	82,50%	15,01%	15,40%

Fonte: O Autor, 2017

5.5 Resultados de ensaio de RGD

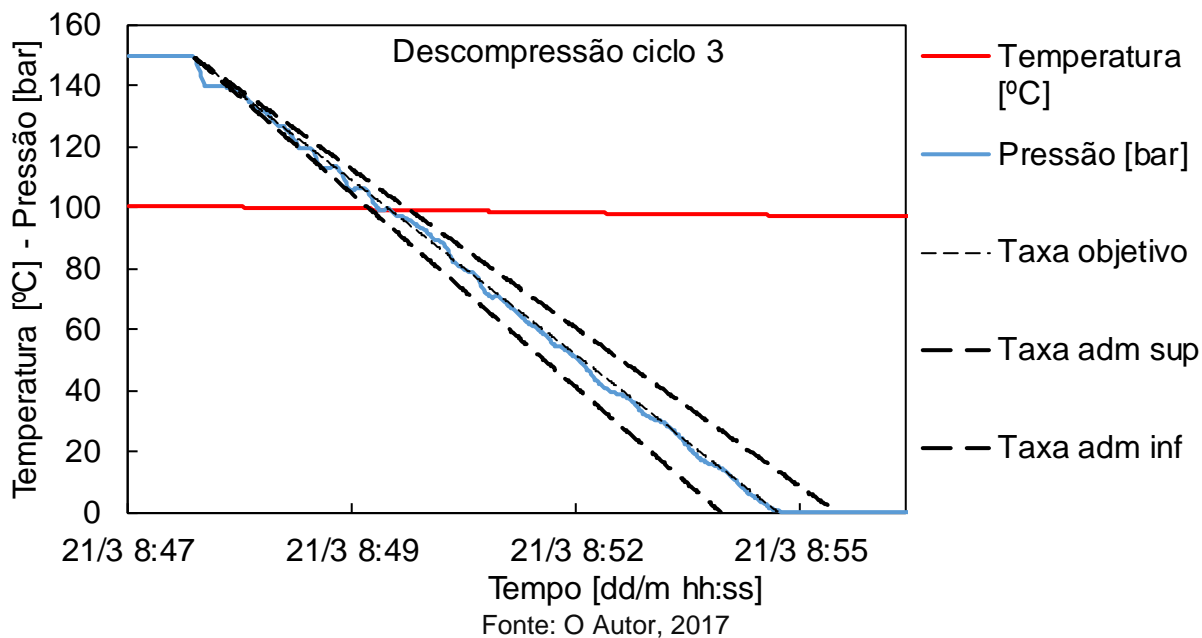
Para atingir os objetivos propostos neste trabalho, foram realizadas as seguintes modificações em relação aos testes preliminares:

- Construção de uma autoclave de pressão com capacidade para 4 dispositivos de ensaio, totalizando 8 o'rings.
- Ajuste da histerese do controle de temperatura.

Essas modificações permitiram um melhor aproveitamento do gás de teste, e limitar a variação de temperatura aos limites estabelecidos pela norma. Isto é evidenciado na menor variação dos picos de temperatura máxima e mínima. Foi possível observar que a autoclave de pressão com junta metálica permaneceu estanque durante todo o ensaio. A curva completa do ensaio N°3 conforme Tabela 7 apresenta-se na . As taxas de descompressão para todos os ensaios foram obtidas pelo método manual. Existe assim uma variabilidade nas taxas atingidas, além de processos transitivos iniciais atribuídos à abertura inicial da válvula de agulha. As curvas para o ensaio N°3 foram obtidas com uma frequência de aquisição de dados de 1 Hz, que permite observar esses processos com uma resolução adequada. A Figura 45 evidencia uma queda de aproximadamente 10 bar, a uma taxa superior a admitida pela norma. Porém, a liberação em sequência do gás restante respeita a recomendação da ISO 23936-2. A influência desses primeiros instantes de descompressão nos resultados de qualificação dos materiais pode ser considerada

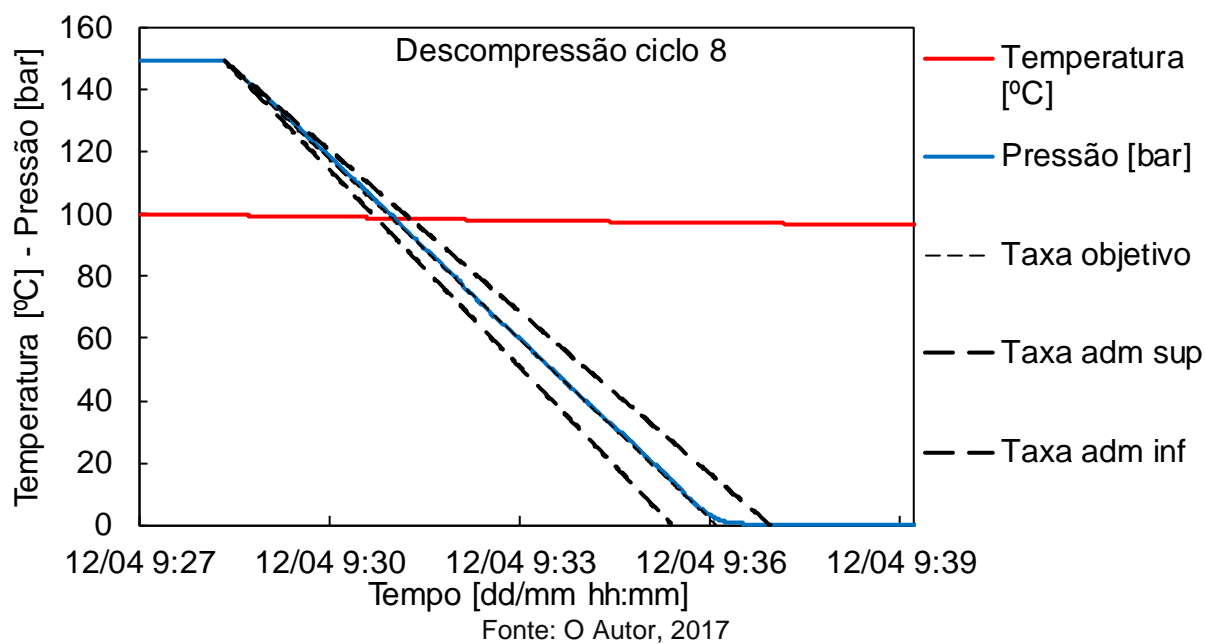
desprezível levando em conta os resultados obtidos por Schrittester et al. (2016, p. 1752).

Figura 45 - Curva de decompressão para ensaio N°3 (ciclo 3)



Já em outras etapas de decompressão essa rápida queda inicial foi contornada, como ilustrado na Figura 46.

Figura 46 - Curva de decompressão para ensaio N°4 (ciclo 8)



Os resultados de qualificação de elastômeros dos ensaios de RGD estão apresentados na Tabela 12. Para o elastômero A1, das 4 amostras ensaiadas no ensaio N° 1 e das 8 avaliadas no ensaio N° 2, 100% foram reprovadas. Isto é preocupante uma vez que o elastômero A1 já possui certificado para RGD segundo ISO 23936-2. Segundo Torgersen⁸: “existe divergência na qualidade das borrachas de diferentes plantas e lotes para uma vasta quantidade de fornecedores da indústria”. Por este motivo, os resultados obtidos não devem ser descartados. São impactantes pois sugerem que um material avaliado uma única vez não garante a persistência dos resultados para ensaios posteriores, porém “representam a realidade da indústria e da estrutura da cadeia de suprimentos”⁸. A hipótese de um erro ou troca no material recebido não pode ser descartada totalmente, porém os resultados das medidas de dureza e densidade ajudam a refutá-la.

O ensaio N°2 foi projetado para ser executado com o 100 % das amostras do composto já qualificado previamente, para descartar a possibilidade de que a posição que os o-rings ocupam dentro dos dispositivos de ensaio tenha influência nos resultados. A homogeneidade dos resultados obtidos para o elastômero A1 nos ensaios N°1 e N°2 mostra que tal relação pode ser considerada como inexistente.

⁸ TORGERSEN, A. *Linear Decompression Rates RGD Valves* [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <alexandra@alexandratorgersen.com> em 21 abr. 2017.

Tabela 12 – Resultados de qualificação de elastômeros em RGD

Ensaio N°	Amostra N°	Composto	Classificação geral	Qualificação final	Aprovado/Reprovado
1	1	A1	44333433	4443	REPROVADO
	2	A1	34334344	4444	REPROVADO
	3	A1	33434333	4433	REPROVADO
	4	A1	32423343	4433	REPROVADO
	5	B2	40002400	4420	REPROVADO
	6	B2	00000000	0000	APROVADO
	7	B2	40000000	4000	REPROVADO
	8	B2	00000000	0000	APROVADO
2	1	A1	33435343	5443	REPROVADO
	2	A1	44443334	4444	REPROVADO
	3	A1	34334333	4433	REPROVADO
	4	A1	34443333	4443	REPROVADO
	5	A1	44434443	4444	REPROVADO
	6	A1	43445444	5444	REPROVADO
	7	A1	33444443	4444	REPROVADO
	8	A1	34443444	4444	REPROVADO
3	1	B4	55555545	5555	REPROVADO
	2	B4	55555555	5555	REPROVADO
	3	B4	55555545	5555	REPROVADO
	4	B4	55555555	5555	REPROVADO
	5	B6	00000000	0000	APROVADO
	6	B6	00000000	0000	APROVADO
	7	B6	00000000	0000	APROVADO
	8	B6	00000000	0000	APROVADO
4	1	B4	55555555	5555	REPROVADO
	2	B4	55555555	5555	REPROVADO
	3	B4	55555555	5555	REPROVADO
	4	B4	55555555	5555	REPROVADO
	5	B6	00000000	0000	APROVADO
	6	B6	00000000	0000	APROVADO
	7	B6	00000000	0000	APROVADO
	8	B6	00000000	0000	APROVADO

Fonte: O Autor, 2017

Provavelmente existem diferenças nas metodologias entre os ensaios que originaram o certificado de qualificação e os executados no presente trabalho. Uma cuidadosa comparação dos procedimentos seguidos seria de interesse para

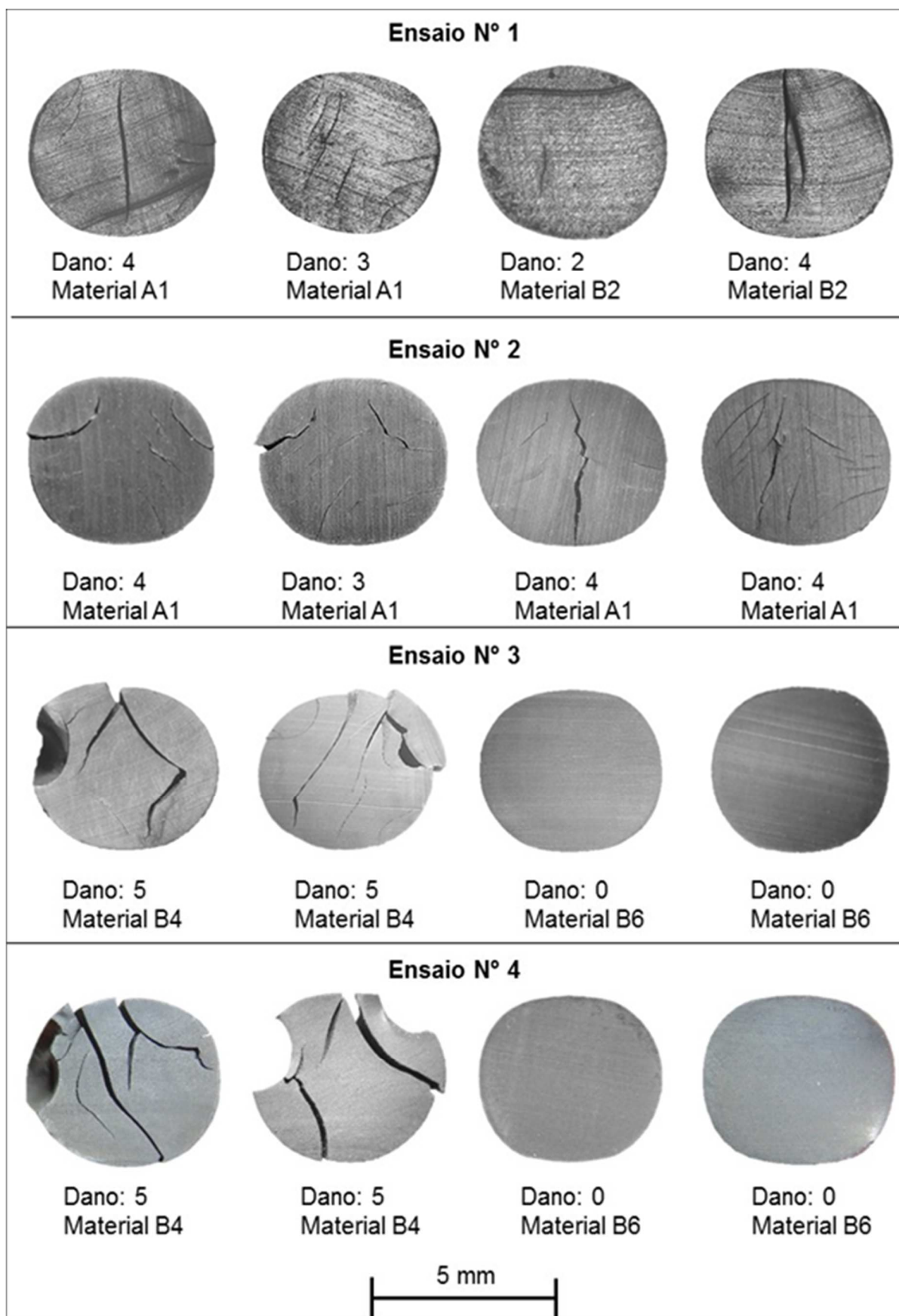
esclarecer as desigualdades que existem nos resultados. O esclarecimento destas diferenças pode levar ao conhecimento de metodologias exatas e potenciais perigos que a indústria deve entender. Alguns especialistas afirmam que a compreensão errada do desenho de dispositivo de ensaio tem uma influência decisiva nos resultados⁹. Essa diferença decisiva não está nas restrições físicas impostas ao selo, mas na capacidade do dispositivo de permitir o gás do teste entrar em contato com toda a circunferência do o'ring. A hipótese de que um outro dispositivo (diferente do desenvolvido para o presente trabalho) pode ter sido utilizado nos ensaios de qualificação do composto A1 sustenta-se no fato de que o certificado de qualificação não apresenta informação detalhada sobre esse instrumento.

O elastômero B2 apresentou qualificações de “aprovado” e “reprovado” no mesmo ensaio, o N^o1. Uma análise mais detalhada indica que, nos corpos de prova que receberam a qualificação de “reprovado” a maioria das seções transversais analisadas não apresentaram danos. Aparentemente, esse material apresenta boa resistência à descompressão rápida, porém não o suficiente para aprovar o ensaio ISO. Provavelmente um controle mais estrito da formulação ou o processo de fabricação para o elastômero B2 resulte em uma melhoria da sua resistência à descompressão rápida.

Os ensaios N^o3 e N^o4 apresentaram resultados conforme ao esperado, apresentando repetibilidade nos resultados obtidos. Cabe destacar que os o'rings utilizados foram de FKM do mesmo valor de dureza que o HNBR. O elastômero B6, embora a sua certificação para RGD seja pela NORSOK (Rev. 02) mostra uma excelente resistência à descompressão rápida no ensaio ISO, não apresentando danos em nenhuma das seções estudadas. O elastômero B4 não possui certificado para RGD e o ensaio segundo a norma ISO causou danos severos, classificados com a maior numeração, em todas as seções dos o'rings deste composto. Estes ensaios apresentaram os mesmos resultados e confirmaram as informações de certificados fornecidos por laboratórios independentes, servindo assim para validar o método utilizado.

⁹ NUSS, D. *RGD Tooling is an issue* [Mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <david_nuss@ardl.com> em 08 jun. 2017.

Figura 47 - Seções transversais de o-rings obtidas em ensaios



Fonte: O Autor, 2017

6 CONCLUSÕES

Foi projetada e montada uma bancada de ensaios de RGD, tomando como base os parâmetros de ensaio da norma ISO 23936-2. O sistema é adequado para a realização de ensaios de descompressão rápida de gás.

A aquisição de dados permite ter o registro das variáveis de teste para a elaboração da curva de ensaio. A taxa de aquisição de 1 Hz permite apresentar a curva com uma melhor resolução do que uma taxa de 1/30 Hz, o qual é vantajoso para analisar as curvas dos processos de descompressão, porém as diferenças entre ambas taxas são imperceptíveis quando é apresentada a curva completa de ensaio.

A operação manual da válvula permite a obtenção de taxas constantes de descompressão, dentre os limites exigidos pela norma.

Em ensaios preliminares, foi observado que a dureza do elastômero modifica a morfologia do dano sofrido em RGD.

Dos materiais avaliados nos ensaios 1 a 4, o material B6 foi o único que recebeu uma qualificação de “aprovado”, nos ensaios N°3 e N°4. O material A1, apesar de possuir certificado para RGD segundo a norma ISO 23936-2 não recebeu a qualificação de aprovado em nenhum dos ensaios realizados.

O elastômero B2 apresentou, no mesmo ensaio, 2 o-rings reprovados e dois aprovados. Segundo a norma ISO 23936-2, isto não é suficiente para o material obter uma qualificação de aprovado, embora a sua resistência à descompressão rápida esteja próxima do aceitável.

Os ensaios N°3 e N°4 fizeram parte de uma comparação intralaboratorial de resultados como parte dos requisitos para obter a acreditação pela norma NBR ISO/IEC 17025 no LAMEF. O processo de acreditação teve um resultado positivo.

A configuração atual da bancada montada atende satisfatoriamente todos os parâmetros de ensaio exigidos pela norma ISO 23936-2, mas não a totalidade dos parâmetros propostos pelas normas citadas na Tabela 2. Para atender as normas descritas na Tabela 2, será necessária uma autoclave de maior capacidade, pois as normas preveem níveis de pressão mais elevados.

7 TRABALHOS FUTUROS

O seguinte trabalho sugere-se como continuação e melhora do equipamento desenvolvido:

- Automação dos processos de compressão e descompressão, aprimorando a segurança do ambiente de trabalho.
- Novas pesquisas na área que simulem condições específicas de serviço, como variação de pressão, temperatura, gases, objetivando simulação das condições mais severas encontradas na camada de pré-sal.

8 BIBLIOGRAFÍA

ASTM D792-08 Standard test method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. , [s.d].

ASTM D1566-15 Standard Terminology Relating to Rubber. [s.d].

ASTM D1415-06 Standard Test Method for Rubber Property - International Hardness. [s.d].

ASTM D2240-05 Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness. [s.d].

BERGIN, C. Remembering the mistakes of Challenger. www.nasaspaceflight.com/2007/01/remembering-the-mistakes-of-challenger/. Acesso em: 26 set. 2016.

BERTONI, F. DESENVOLVIMENTO DE UM MÓDULO DE COMPENSAÇÃO PARA AJUSTE DE DESLOCAMENTO UTILIZANDO MOLAS DE POLIURETANO. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BRISCOE, B. J.; KELLY, C. T. The plasticization of a polyurethane by carbon dioxide at high pneumatic pressures. *Polymer*, v. 36, n. 16, p. 3099–3102, 1995.

BRISCOE, B. J.; SAVVAS, T.; KELLY, C. T. “Explosive Decompression Failure” of Rubbers: A Review of the Origins of Pneumatic Stress Induced Rupture in Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 67, n. 3, p. 384–416, 1 jul. 1994.

BRISCOE, B. J.; ZAKARIA, S. Interaction of CO₂ Gas with Silicone Elastomer at High Ambient Pressures. *Journal of Polymer Science*, p. 989–999, 1991.

CALLISTER, W. D. J. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition. 7 edition ed. [s.l.] Wiley Publishers, 2006.

CARMODY, C.; KAMINSKE, T. Explosive decompression and other O’ring-related issues for turbomachinery service – guidance for users. *Sealing Technology*, v. 2015, n. 12, p. 8–12, dez. 2015.

CHEREMISINOFF, N. P.; CHEREMISINOFF, P. N. *Elastomer Technology Handbook*. [s.l.] CRC Press, 1993.

DAVIES, O. M.; ARNOLD, J. C.; SULLEY, S. The mechanical properties of elastomers in high-pressure CO₂. *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 417–422, 1999.

DE, S. K.; WHITE, J. R. *Rubber Technologist’s Handbook*. Illustrated edition ed. Shrewsbury: Smithers Rapra Press, 2001.

DERHAM, C. J.; THOMSON, B. Mechanisms of explosive (rapid gas) decompression and related phenomena in elastomers and thermoplastics. *Oilfield Engineering with Polymers Conference: 5th MERL Conference Exploring the Limits of Materials Technology*, 2003.

DIANI, J. Irreversible Growth of a Spherical Cavity in Rubber-like Material: A Fracture Mechanics Description. *International Journal of Fracture*, v. 112, n. 2, p. 151–161, 1 nov. 2001.

DROBNY, J. G. *Fluoroelastomers handbook*. 2nd ed. Cambridge, MA: William Andrew, 2016.

DROBNY, J. G. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 1st ed. Norwich, NY: William Andrew, 2007.

EMBURY, P. High-pressure gas testing of elastomer seals and a practical approach to designing for explosive decompression service. *Sealing Technology*, v. 2004, n. 6, p. 6–11, jun. 2004.

ERHARD, G. *Designing with Plastics*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2006.

GENT, A. *Engineering with Rubber*. 3rd ed. Munich ; Cincinnati: Hanser, 2012.

GENT, A. N.; LINDLEY, P. B. Internal Rupture of Bonded Rubber Cylinders in Tension. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 249, n. 1257, p. 195–205, 1 jan. 1959.

GENT, A. N.; TOMPKINS, D. A. Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers. *Journal of Applied Physics*, v. 40, n. 6, p. 2520–2525, 1 maio 1969.

HERTZ III, D. L. *Elastomers in CO₂*. Presented at HIGH PERFORMANCE ELASTOMERS & POLYMERS FOR OIL & GAS 2012. Aberdeen, UK: 20 abr. 2012.

HERTZ, Dan Jr. "FLUORINE-CONTAINING ELASTOMERS", Disponível em <<http://www.sealseastern.com/PDF/FluoroAcsChapter.pdf>>

HO, E. *Elastomeric seals for rapid gas decompression applications in highpressure services*. Cranfield, Bedfordshire, UK: Health & Safety Executive, set. 2006. Disponível em: <<http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr485.pdf>>. Acesso em: 17 fev. 2016.

HO, E.; EDMOND, K.; PEACOCK, D. Effect of temperature and pressure on permeation, ageing and emissions of elastomers. *Sealing Technology*, p. 5–10, out. 2002.

ISO 3601 Fluid Power systems - O'rings. Part 1: Inside diameters, cross-sections, tolerances and size identification code. International Standard Organization, 2002.

ISO 14310 Downhole Equipment - Packers and Bridge Plugs. International Standard Organization, 2001.

ISO 23936-2 Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Non-metallic materials in contact with media related to oil and gas production - Part 2: Elastomers. International Standard Organization, 2011.

JAMES WALKER INC. *Elastomer Engineering Guide*, 2012.

LOPEZ-PAMIES, O.; NAKAMURA, T.; IDIART, M. I. Cavitation in elastomeric solids: II—Onset-of-cavitation surfaces for Neo-Hookean materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 59, n. 8, p. 1488–1505, ago. 2011.

MAJOR, Z.; LANG, R. W. Characterization of the fracture behavior of NBR and FKM grade elastomers for oilfield applications. *Engineering Failure Analysis, Selected papers from the 17th European Conference on Fracture*. v. 17, n. 3, p. 701–711, abr. 2010.

MAJOR, Z.; LEDERER, K.; MOITZI, M.; MITTERHUBER, M.; SCHWARZ, T.; LANG, R. W. Development of a test and failure analysis methodology for elastomeric seals exposed to explosive decompression. *Oilfield Engineering with Polymers Conference: 5th MERL Conference Exploring the Limits of Materials Technology*, 29 mar. 2006.

MODY, R.; GERRARD, D.; GOODSON, J. Elastomers in the oil field. *Rubber Chemistry and Technology*, v. 86, n. 3, p. 449–469, 13 ago. 2013.

MORGAN, G. Challenges of temperature extremes for elastomer materials. *High Performance Polymers for Oil & Gas*, 15 abr. 2014.

NORSOK STANDARD M710 Qualification of non-metallic sealing materials and manufacturers Rev.02 Norwegian Technology Centre, out. 2001.

NORSOK STANDARD M710 Qualification of non-metallic sealing materials and manufacturers Rev.03 Norwegian Technology Centre, set. 2014.

ROGERS, J.; WALKER, J. Achieving RGD resistance to meet current oilfield needs. *Sealing Technology*, v. 2011, n. 10, p. 9–12, out. 2011.

SCHRITTESSER, B.; PINTER, G.; SCHWARZ, T.; KADAU, Z.; NAGY, T. Rapid Gas Decompression Performance of elastomers - A study of influencing testing parameters. In: *Catânia, Italia. Presented at 21ST EUROPEAN CONFERENCE ON FRACTURE, ECF21. Catânia, Italia: jun. 2016.*

SILVA TELLES, P. C. *Vasos de pressão*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

Trocadores de calor: Vedação é uma questão de segurança, economia e proteção ambiental. Petro & Química, Maio 2001.

UM POUCO DA HISTÓRIA DA BORRACHA. Mucambo, , [s.d.]. Disponível em: <<http://www.mucambo.com.br/pdfs/historiadaborracha.pdf>>.

VAN AMERONGEN, G. J. Diffusion in elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, p. 1065–1148, 1964.