



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS**



Carlos Eduardo de Santo

**Estudo do Envelhecimento Simulado de Pneus em Estufa**

Limeira  
2021



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS**



Carlos Eduardo de Santo

## **Estudo do Envelhecimento Simulado de Pneus em Estufa**

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas como requisito parcial exigidos para título de Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura, na área de Manufatura de Materiais Avançados.

*Orientadora:* PROFA. DRA. LAÍS PELLIZZER GABRIEL

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA pelo aluno Carlos Eduardo de Santo, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. LAÍS PELLIZZER GABRIEL

Limeira  
2021

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas  
Renata Eleuterio da Silva - CRB 8/9281

Sa59e Santo, Carlos Eduardo de, 1959-  
Estudo de envelhecimento simulado pneu em estufa / Carlos Eduardo de Santo. – Limeira, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Laís Pellizzer Gabriel.  
Coorientador: Eder Sócrates Najar Lopes.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Aplicadas.

1. Borracha. 2. Envelhecimento. 3. Ciclo de vida do produto. 4. Propriedades termomecânicas. I. Gabriel, Laís Pellizzer, 1987-. II. Lopes, Eder Sócrates Najar, 1982-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Ciências Aplicadas. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of simulated aging tire in a greenhouse

**Palavras-chave em inglês:**

Rubber

Aging

Product life cycle

Thermomechanical properties

**Área de concentração:** Manufatura de Materiais Avançados

**Titulação:** Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura

**Banca examinadora:**

Laís Pellizzer Gabriel [Orientador]

Alessandra Cremasco

Caio Niitsu Campo

**Data de defesa:** 22-11-2021

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia de Produção e de Manufatura

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-2988-1122>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8747101152940757>

**Folha de Aprovação**  
**Autor: Carlos Eduardo de Santo**  
**Título: Estudo do Envelhecimento Simulado de Pneus em Estufa**  
**Natureza: Dissertação**  
**Área de Concentração: Manufatura de Materiais Avançados**  
**Instituição: Faculdade de Ciências Aplicadas – FCA/Unicamp**  
**Data da Defesa: Limeira - SP, 22 de Novembro de 2021.**

**BANCA EXAMINADORA:**  
Profa. Dra. Laís Pellizzer Gabriel (orientador)  
Faculdade de Ciências Aplicadas - FCA/Unicamp

Profa. Dra. Alessandra Cremasco (membro)  
Faculdade de Ciências Aplicadas - FCA/Unicamp

Prof. Dr. Kaio Niitsu Campo (membro externo)  
Universidade Federal de Goiás

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a DEUS e aos meus familiares que sempre estiveram comigo nesta jornada tornando possível minha caminhada e expresso meus agradecimentos.

A participação da empresa Prometeon Tyre Group, fundamental para ser possível esta pesquisa com o recurso do financiamento da mesma e todo apoio disponibilizado.

Ao auxílio e orientação da minha orientadora Profa. Dra. Laís Pellizzer Gabriel e meu co-orientador Prof. Dr. Eder Sócrates Najjar Lopes que foram fundamentais para o aprendizado e execução dos trabalhos durante a Pesquisa.

Também agradeço a todos os colegas do LPol FCA UNICAMP e em especial William di Salvi, que participaram do dia a dia no LPol e também remotamente, estando sempre presentes.

Enfim agradeço a todos que fizeram parte desta etapa decisiva de minha vida.

## **EPÍGRAFE**

**“A cultura está acima da diferença da condição social”  
Confúcio**

## RESUMO

Esta pesquisa busca a partir visão geral do pneumático como produto de larga aplicação e conhecer melhor seu processo inevitável de envelhecimento, com perdas de propriedades mecânicas, físico-químicas e térmicas, acarretando na redução do ciclo de vida do mesmo. Foi feita uma avaliação das propriedades da cintura de pneus através do envelhecimento simulado em estufa, com amostras submetidas ao envelhecimento por 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas, em condições de oxigênio e nitrogênio 50/50 com reposição do consumo de oxigênio/nitrogênio, em temperaturas estabilizadas de 70°C, e pressão constante de 80 Psi sem esforços mecânicos. As amostras foram caracterizadas através de suas propriedades mecânicas (por ensaios de tração, dureza, resiliência), físico-químicas (por calorimetria de varredura diferencial (DSC) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e densidade) e térmicas (por termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)), avaliando o efeito da permeabilidade do oxigênio e da temperatura na borracha da cintura do pneu e a decorrente oxidação das cadeias da borracha natural vulcanizada presentes e possíveis alterações nas propriedades mecânicas e químicas. Os ensaios mecânicos apresentaram as variações na Dureza IRHD e acompanharam os tipos de envelhecimento, baseados no gráfico de Ahagon. Os resultados do FTIR e RMN mostraram um envelhecimento constante com a temperatura e contínuo nos diversos tempos estudados, iniciada a partir de 2 semanas, indicando degradação termo oxidativa. Foi observada uma densidade homogênea nas amostras. Os resultados de resiliência mostraram queda em 8 semanas, e aumento em 10 semanas, sendo explicado pelo fato que o aumento da densidade de ligações cruzadas afeta o envelhecimento e a formação de novas ligações e rearranjo de outras aumenta a rigidez da borracha. Os resultados de TGA indicaram estabilidade térmica de todas as amostras até próximo de 300°C, com três estágios de perda de massa. Os resultados da análise de DSC confirmaram a temperatura de transição vítrea dentro da faixa literatura para borracha natural. Em resumo, a difusão de oxigênio foi o principal fator de envelhecimento encontrado em cinturas de pneus.

**Palavras-chave:** Pneus, Ciclo de Vida, Borracha, Vulcanização.

## ABSTRACT

This research seeks to give an overview of the tire as a product with wide application and to better understand its inevitable aging process, with loss of mechanical, physicochemical and thermal properties, resulting in a reduction in its life cycle. An evaluation of the belt properties tires was applied through simulated aging in a laboratory furnace, with samples submitted to aging in 2, 4, 6, 8, 10 and 12 weeks in an oven, under oxygen and 50/50 nitrogen with replacement of oxygen/nitrogen consumption, at stabilized temperatures of 70°C, and constant pressure of 80 Psi without mechanical efforts. The samples subjected to simulated aging were characterized by their mechanical properties (by tensile, hardness, resilience and density tests), physical-chemical (by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), density and resilience) and thermal (by thermogravimetry (TGA) and scanning differential calorimetry (DSC)) evaluating the effect of oxygen permeability and temperature on the inner lining rubber of the tire and the resulting oxidation of vulcanized natural rubber chains present with changes in mechanical, chemical and structural properties in the belt, characteristics of aging in the field. IRHD Hardness variation data track the types of aging found, based on the Ahagon plot. The FTIR and NMR results showed a constant aging with temperature and continuous in the different times studied, starting from 2 weeks, indicating thermo-oxidative degradation. A homogeneous density was observed in all samples. The resilience results showed a decrease in 8 weeks, and an increase in 10 weeks, being explained by the fact that the increase in crosslink density affects aging and the formation of new bonds and rearrangement of others increases the rubber stiffness. The TGA results indicated thermal stability of all samples up to close to 300 °C, with three stages of mass loss. The results of the DSC analysis confirmed the glass transition temperature within the literature range for natural rubber. In summary, oxygen diffusion was the main aging factor found in tire belts.

**Keywords:** Tires, Rubbers, Degradation, Aging, Vulcanized tires.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** O ciclo de Vida Pneu como Produto e o Meio Ambiente.
- Figura 2:** Estrutura básica dos pneus.
- Figura 3:** Características dimensionais de um pneu.
- Figura 4:** Cadeia Poli (cis, 1-4 isopreno) da borracha natural.
- Figura 5:** Isômeros cis e trans do isopreno.
- Figura 6:** Reação do poli-isopreno com enxofre formando a NR vulcanizada.
- Figura 7:** Comparativo entre a borracha não vulcanizada e vulcanizada.
- Figura 8:** Principais Aplicações da Borracha Natural.
- Figura 9:** Expansão da produtividade de borracha por região entre os anos de 1990 a 2014.
- Figura 10:** Importação de Borracha Natural pelo Brasil anualmente.
- Figura 11:** Gráfico de envelhecimento de Ahagon.
- Figura 12:** Evolução do estudo de envelhecimento da borracha e pneus a partir da década 1990.
- Figura 13:** Dependência relativa da permeabilidade e taxa de oxidação da temperatura relativa da borracha natural.
- Figura 14:** Temperatura x pressão no pneu.
- Figura 15:** Dependência da taxa de oxidação relativa da borracha em relação a temperatura do forno.
- Figura 16:** Corpo de prova ensaio resistência a tração norma DIN 53504:2017.
- Figura 17:** Esquema técnico do resiliômetro utilizado no ensaio.
- Figura 18:** Curva tensão-deformação das amostras de 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.
- Figura 19:** Gráfico de Ahagon obtido para as amostras de novo, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.
- Figura 20:** Resultados Dureza IRHD para 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.
- Figura 21:** Resultados de resiliência para 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.

**Figura 22:** *Overlay* Espectros de FTIR das amostras submetidas a envelhecimento 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.

**Figura 23:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 2 semanas.

**Figura 24:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 4 semanas.

**Figura 25:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 6 semanas.

**Figura 26:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 8 semanas.

**Figura 27:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 10 semanas.

**Figura 28:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 12 semanas.

**Figura 29:** Estrutura química do isopreno e identificação dos carbonos da estrutura química.

**Figura 30:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da amostra submetida a envelhecimento por 4 semanas.

**Figura 31:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da amostra submetida a envelhecimento por 6 semanas.

**Figura 32:** Comparação sulfídica para os carbonos C1 e C4.

**Figura 33:** Resultados de densidade para 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.

**Figura 34:** Termograma da amostra pneu novo.

**Figura 35:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 2 semanas.

**Figura 36:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 4 semanas.

**Figura 37:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 6 semanas.

**Figura 38:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 8 semanas.

**Figura 39:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 10 semanas.

**Figura 40:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 12 semanas.

**Figura 41:** *Overlay* dos resultados de calorimetria exploratória diferencial para 2, 4, 6 e 10 semanas.

**Figura 42:** Resultado de calorimetria exploratória diferencial para 8 semanas.

**Figura 43:** Resultado de calorimetria exploratória diferencial para 12 semanas.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

**FCA** - Faculdade de Ciências Aplicadas.

**FTIR** - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

**TGA** - Termogravimetria.

**RMN** - Ressonância magnética nuclear.

**IRHD** - *International Rubber Hardness Degrees*.

**NR** - Borracha natural.

**SBR** - Borracha sintética.

**DSC** - Calorimetria Exploratória Diferencial.

**DLC** - Densidade de Ligações Cruzadas.

**DLO** - Difusão Limitada por Oxigênio.

**T<sub>g</sub>** - Temperatura de Transição Vítrea.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Comparativo das semanas: Predominância de ligação por tempos referentes a figura 32.

**Tabela 2:** Comparação dos resultados de TGA obtidos por semanas.

**Tabela 3:** Resumo dos resultados obtidos dos ensaios de DSC.

## Sumário

1.	INTRODUÇÃO .....	15
2.	OBJETIVO .....	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	Composição do pneu .....	18
3.2	A borracha .....	21
3.3	O envelhecimento do Pneu .....	27
3.4	Envelhecimento simulado em estufa .....	28
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	Materiais.....	33
4.2	Métodos.....	33
4.2.1	Envelhecimento simulado em estufa .....	33
4.2.2	Ensaio mecânicos .....	33
4.3	Ensaio físico-químicos .....	35
4.3.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	35
4.3.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
4.3.3	Ensaio de densidade .....	36
4.4	Análise térmica .....	36
4.4.1	Análise termogravimétrica (TGA) .....	36
4.4.2	Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
5.1	Ensaio de Resistência à Tração.....	38
5.2	Dureza.....	40
5.3	Resiliência .....	41
5.4	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	43
5.5	Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	48
5.6	Ensaio de densidade.....	51
5.7	Análise termogravimétrica (TGA) .....	53
5.8	Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	58
6.	CONCLUSÃO .....	61
	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	62
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
	Apêndice 1.....	68

## 1. INTRODUÇÃO

O envelhecimento de pneumáticos é um processo de degradação da matriz polimérica, baseada majoritariamente de borracha natural, estando relacionado a estrutura química do material, e as reações de polimerização envolvidas, motivadas pela difusão de oxigênio na matriz polimérica, umidade, calor e radiação (RAJI *et al.*, 2019). O envelhecimento afeta as alterações nas propriedades mecânicas, físico-químicas e térmicas dos pneus.

A previsão de ciclo de vida do pneu tem sido foco de muitas pesquisas e discussões sendo foco de estudo da agência americana NHTSA (National Highway Traffic Safety Administration) (NHTSA, 2021) e de montadoras como a Ford (NORTHSIDE-FORD, 2021).

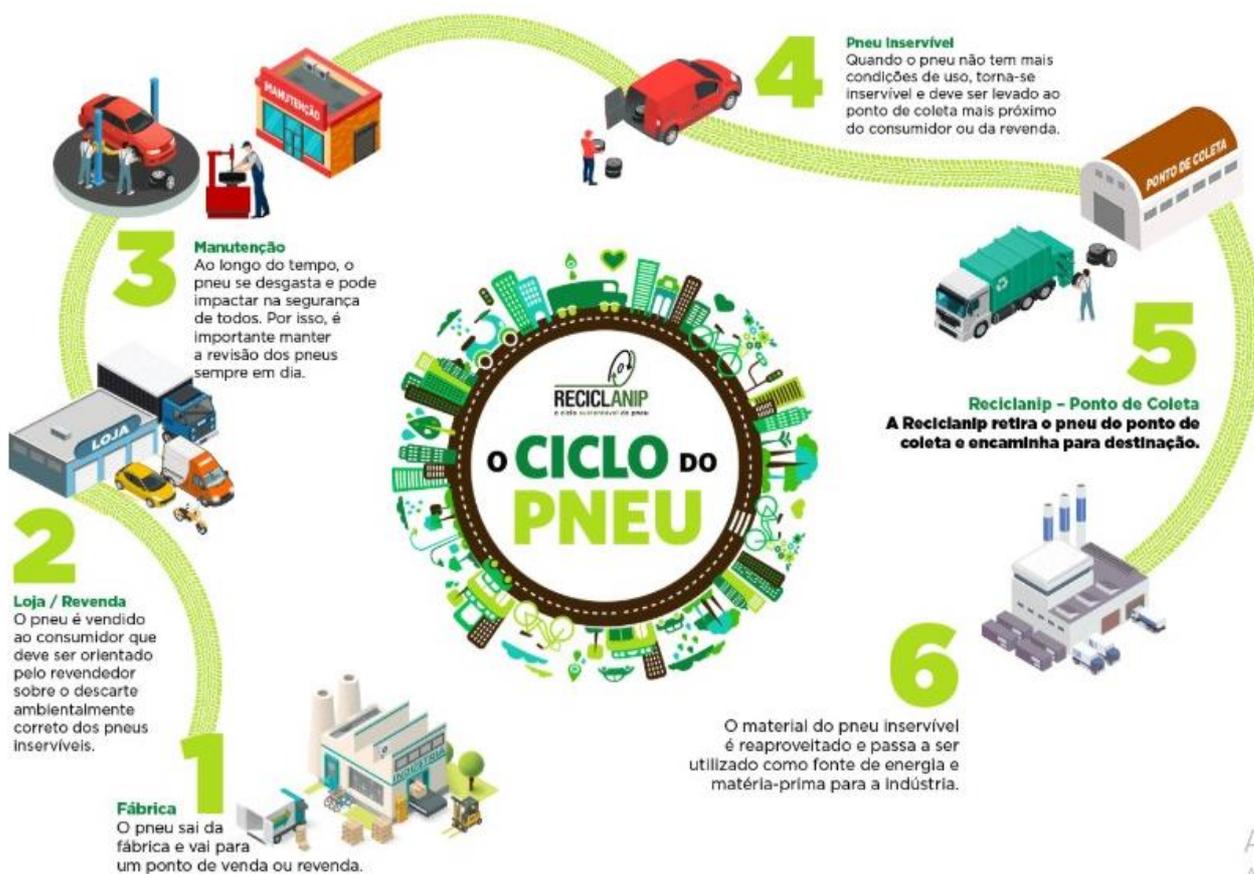
Alguns pesquisadores se destacaram nos estudos do envelhecimento de pneus, de forma a interpretar os mecanismos de envelhecimento através da modelagem entre o alongamento à ruptura e o módulo de deformação, dentre eles podemos citar: KAIDOU & AHAGON (1990) e BALDWIN & BAUER (2008). O conceito atual utilizado para prever a vida útil esperada para um pneu pode ser estimado em ensaios de rodagem em campo.

O estudo do ciclo de vida de um jogo de pneus é uma questão complexa. Embora a princípio uma simulação em ensaio de rodagem possa dar algumas respostas, na condução real do dia a dia, existem muitas variáveis em campo que podem suplantar todas as previsões possíveis. Considera-se aqui o “ciclo de vida” para o pneu como produto para rodagem e embora tenha-se como usual uma expectativa de quilometragem, depende muito da finalidade e condução, e a princípio os pneus sejam desenvolvidos para durar entre 40.000 e 50.000 km, podendo na realidade ser diferente e devendo ser seguido a especificação do fabricante (PIRELLI, 2021).

A região de estudo é a camada do forro interior conhecida como cintura do pneu comercial, responsável por estabilizar a banda de rodagem, com maior resistência ao impacto. O estudo do envelhecimento busca auxiliar em melhoras e novas formulações. Para o nosso estudo foram considerados a partir de referências e artigos, um período de envelhecimento em estufa a condições controladas e específicas considerando novo, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.

O pneu tem como base diversas matérias-primas como a borracha natural e sintética, derivados de petróleo, reforços estruturais, aditivos à base de enxofre, óxido de zinco, entre outros. Dessa forma, conhecer o processo de envelhecimento do pneu têm sido o objetivo de muitos pesquisadores que buscam criar uma visão simulada em laboratório para auxiliar nos novos desenvolvimentos e criar novas oportunidades diferenciais perante o mercado. Para termos uma visão do ciclo de vida como produto inserido no meio ambiente temos o ciclo da produção, reciclagem e remodelagem do pneu usado que recebe uma nova banda de rodagem. Ele passa por processos de reaproveitamento, como exemplo, abaixo.

**Figura 1:** O ciclo de Vida Pneu como Produto e o Meio Ambiente.



**Fonte:** Extraído de JMPNEUS (2021).

## **2. OBJETIVO**

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar o envelhecimento da cintura e degradação da banda de rodagem do pneu comercial Prometeon FR01 para ônibus e caminhões, submetido a envelhecimento em estufa em condições pré-estabelecidas de forma mecânica, físico-química e térmica para entender o envelhecimento da cintura do pneu. Para tal, as influências da difusão e oxidação, temperatura e pressão atuantes e seus efeitos nas cadeias poliméricas da borracha vulcanizada composta da cintura e qual processo determina o ciclo de envelhecimento.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Composição do pneu

A borracha presente nos pneus como conhecemos hoje foi descoberta acidentalmente por Charles Goodyear em 1839 (ANIP, 2021).

Estas borrachas se enquadram na classe de elastômeros, e são assim conhecidos por serem polímeros lineares e terem características de comportamento elástico durante a aplicação de elevadas deformações retornando rapidamente as suas condições iniciais após cessarem as forças aplicadas. Passam por reticulação decorrente do processo de vulcanização para obter as propriedades de resistência mecânica e estabilidade térmica (DE PAOLI, 2009). A estrutura dos elastômeros é caracterizada por alto peso molecular e longas cadeias flexíveis de emaranhados de macromoléculas de um ou mais monômeros. Também se destaca a baixa densidade de ligação cruzada do elastômero, o que resulta em baixa resistência mecânica.

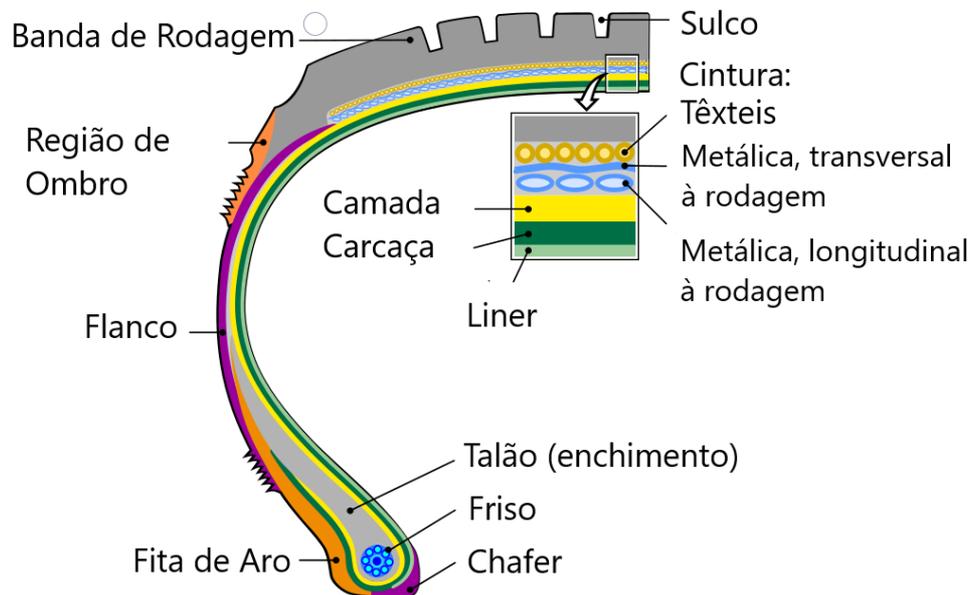
Pneus são estruturas compósitas que tem por finalidade suportar cargas que um veículo transmite, de modo a assegurar a absorção de impactos e irregularidades do pavimento, bem como permitir mudanças de direção com o maior grau de estabilidade possível em relação a quaisquer restrições encontradas em uma determinada condição de pavimento ou por questões ambientais, como influência do vento, chuva e demais agentes externos (GENT; WALTER, 2006). São comumente constituídos da mistura entre borracha natural (NR) e sintética (SBR), e reforço estrutural mecânico a base de aços ou nylon e cargas como poliésteres, enxofre, negro de fumo, entre outros (GENT; WALTER, 2006). Os percentuais de borrachas na constituição do pneu podem variar conforme aplicação final do mesmo ficando em torno de 50% cada tipo: NR e outros, exceto para aplicações fora de estradas.

Junto com a composto de borracha no pneu são usados também fios de aço e nylon entre outros materiais para uma maior resistência mecânica do produto final pneu. (GENT; WALTER, 1898). São ainda adicionadas cargas, como o negro de fumo, dando poder de pigmentação e resistência mecânica. Para aplicações industriais, o elastômero não possui as características ideais para o processamento. A mistura é então colocada em um molde para ser

submetida a vulcanização, um processo químico com adição de óxido de zinco, um ativador de aceleração química do processo de vulcanização. Após isso o produto é aditivado com enxofre, como agente de vulcanização, óleos modificados e aceleradores que compõem juntamente com o enxofre uma proporção de 4% da matéria-prima da borracha. A vulcanização permite elevar a reticulação nos elastômeros, aumentando a sua resistência mecânica para aplicações em áreas que sejam submetidas a grandes esforços em rigidez e grandes deformações cíclicas, como ocorre nos pneus comerciais.

Diversas estruturas compõem o pneu, como o piso, a capa, a subcapa, a parede lateral, a cintura, entre outros, cada estrutura com sua função. Especificamente a cintura do pneu está indicada na Figura 2, tendo a função de estabilizar a banda de rodagem, com maior resistência ao impacto. A figura 2 apresenta um esquema da estrutura básica dos pneus.

**Figura 2:** Estrutura básica dos pneus.



**Fonte:** Adaptado de Creative Commons (2020).

O foco deste estudo está na região da cintura do pneu radial. A cintura é composta majoritariamente pelo poli-isopreno natural e apresenta um pequeno percentual de poli-isopreno sintético. O poli-isopreno natural apresenta elevada

quantidade de insaturações ao longo de sua cadeia polimérica, o que acarreta alta sensibilidade à oxidação devido à instabilidade química. Estas insaturações associadas as elevadas temperaturas aceleram mecanismo de envelhecimento (LUNA et al., 2019). Como consequência, a resistência mecânica diminui em nível molecular com o aumento da degradação termo-oxidativa, uma vez que os processos difusionais de gases contidos nos pneus, como o oxigênio, são acelerados a altas temperaturas. A estrutura química é composta ainda por hidrogênios ligados ao carbono alílico da insaturação. Estes hidrogênios, altamente reativos, são substituídos por radicais compostos de oxigênio, que atacam a cadeia polimérica e podem levar a sua total degradação causando a ruptura do material (ÖNCEL; KURTOĞLU; KARAAĞAÇ, 2018).

Visualmente, as informações na lateral dos pneus fornecem dados sobre as características do mesmo. A figura 3 apresenta as características dimensionais dos pneus.

**Figura 3:** Características dimensionais de um pneu.



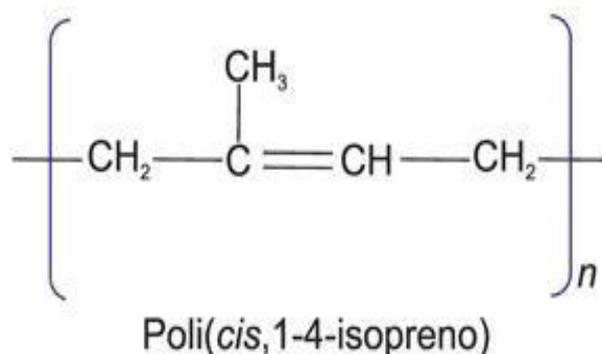
**Fonte:** Extraído de CTBORRACHA (2021).

### 3.2 A borracha

Em 1926, Faraday determinou a fórmula do isopreno como cadeia Poli (cis, 1-4 isopreno) (figura 4) (CTBORRACHA, 2021).

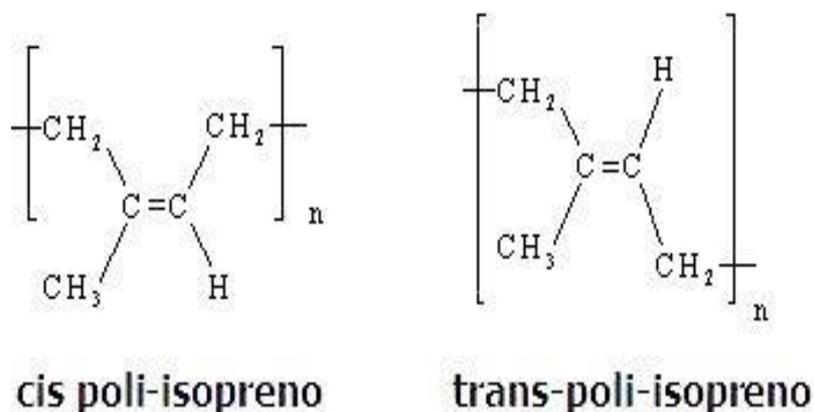
O látex, matéria-prima da borracha natural é coletado da árvore *Hevea Brasiliensis* e a Borracha Natural (NR) é constituída de um polímero extraído do látex, composto de isopreno, com a existência dos isômeros cis e trans (Figura 5). Em termos de composição, o látex fresco contém cerca de 60% de água, 35% de cis-1,4-poliisopreno e 5% de moléculas não isopreno (BOTTIER, 2020). Em 1955 foi sintetizado pela primeira vez o cis 1,4-poliisopreno utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Este sistema permitia obter poli isopreno com a configuração cis 1,4 praticamente pura.

**Figura 4:** Cadeia Poli (cis, 1-4 isopreno) da borracha natural.



**Fonte:** Extraído de CTBORRACHA (2021).

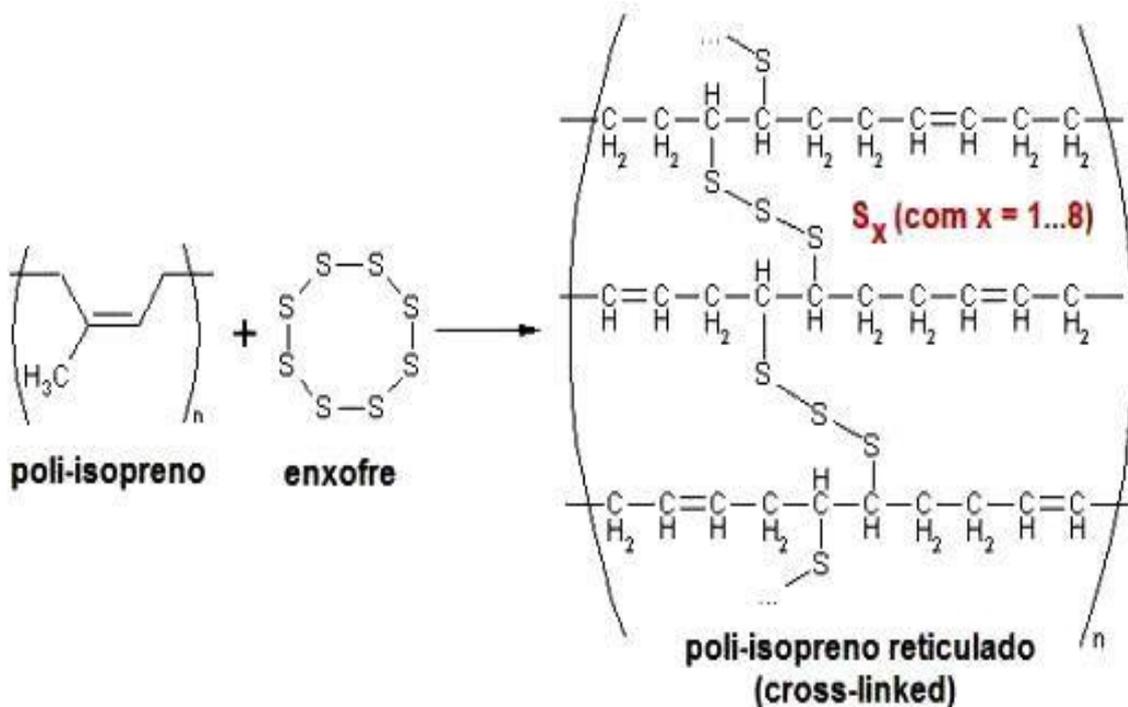
**Figura 5:** Isômeros cis e trans do isopreno.



**Fonte:** Extraído de CRQ4 (2021).

O mecanismo de vulcanização acelerada por enxofre é complexo, existem muitas reações paralelas e simultâneas presentes e ainda não está totalmente definido na literatura, dependentes das conversões de cadeias mono (-C-S-C-), di (-C-S-S-C-) e polissulfídica (-C-S<sub>x</sub>-C-) pela atuação da vulcanização (KRUŽELÁK et al., 2016). Basicamente, a ligação dupla entre os átomos de carbono do poli-isopreno é aberta na presença do enxofre, e após se ligarem, formam a borracha vulcanizada (Figura 6). Desta forma, o enxofre atua como agente de vulcanização.

**Figura 6:** Reação do poli-isopreno com enxofre formando a NR vulcanizada.



**Fonte:** Extraído de CTBORRACHA (2021).

Quanto à cadeia molecular, a NR é composta majoritariamente por ligações duplas, que são suscetíveis ao ataque por oxigênio e cisão da cadeia polimérica, influenciadas principalmente pela temperatura. A vulcanização modifica o grau de liberdade das ligações químicas, produzindo estruturas ramificadas, enrijecendo as cadeiras moleculares, acarretando na formação de ligações cruzadas (DLC), ou crosslinks, que produzem polímeros tridimensionais com alta massa molar. A DLC é um dos principais parâmetros que caracterizam a rede do polímero, onde o tipo e predominância de ligações cruzadas, para a

qual as propriedades mecânicas e térmicas estão diretamente relacionadas. Os elastômeros apresentam resistência à deformação proporcional a densidade de ligações cruzadas, definido como o número de reticulações da cadeia polimérica por unidade de volume (RODRIGUES, 2010). A figura 7 mostra uma comparação genérica das propriedades entre a borracha antes e depois da vulcanização onde observa-se a decorrente melhora do comportamento de propriedades mecânicas e elásticas; resistência a solventes seja em solubilidade ou ataque químico e seus comportamentos antes e após a vulcanização.

A vulcanização torna a borracha mais resistente e mais elástica, assim como mais resistente à ataques químicos e menos solúveis a solventes.

**Figura 7:** Comparativo entre a borracha não vulcanizada e vulcanizada.

<b>NÃO VULCANIZADO</b>	<b>➔</b>	<b>VULCANIZADO</b>
Fraco	➔	Forte
Plástico	➔	Elástico
Solúvel	➔	Insolúvel
Pegajoso	➔	Não Pegajoso

**Fonte:** Introdução a CRQ4 (2021).

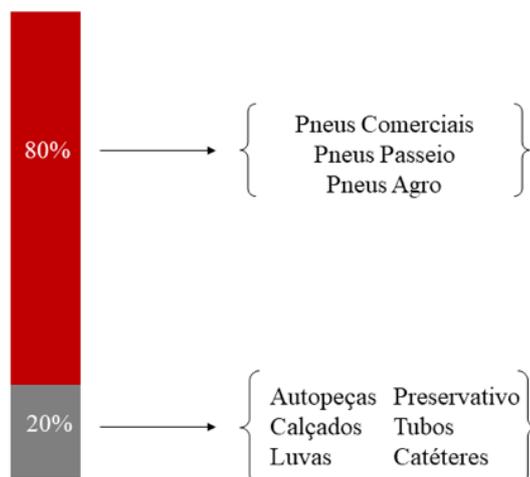
A NR é aplicada principalmente na produção de pneus, representado em torno de 80%, porém também é encontrada em outros segmentos, como autopeças, calçados e preservativos (Figura 8).

**Figura 8:** Principais Aplicações da Borracha Natural.

### COMPOSIÇÃO DO PNEU TRUCK



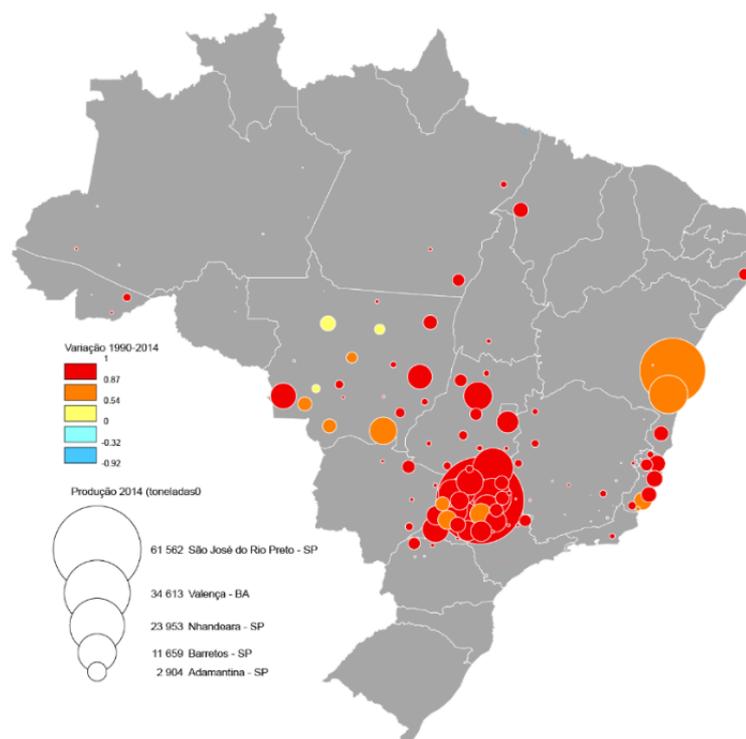
### DESTINO DA BORRACHA NATURAL



**Fonte:** Adaptado de SOMAIN; DROULERS (2016).

No Brasil, 56% da produção de NR encontra-se na região do noroeste paulista, enquanto o restante é dividido entre Bahia (16%), Mato Grosso (9%), Minas Gerais (6%), Goiás (5%), Espírito Santo (4%) e nos estados do Acre, Amazonas, Tocantins e Pará (FERREIRA, 2017). A Figura 9 apresenta o crescimento da produção de borracha em função das regiões no Brasil entre os anos de 1990 a 2014.

**Figura 9:** Expansão da produtividade de borracha por região entre os anos de 1990 a 2014.

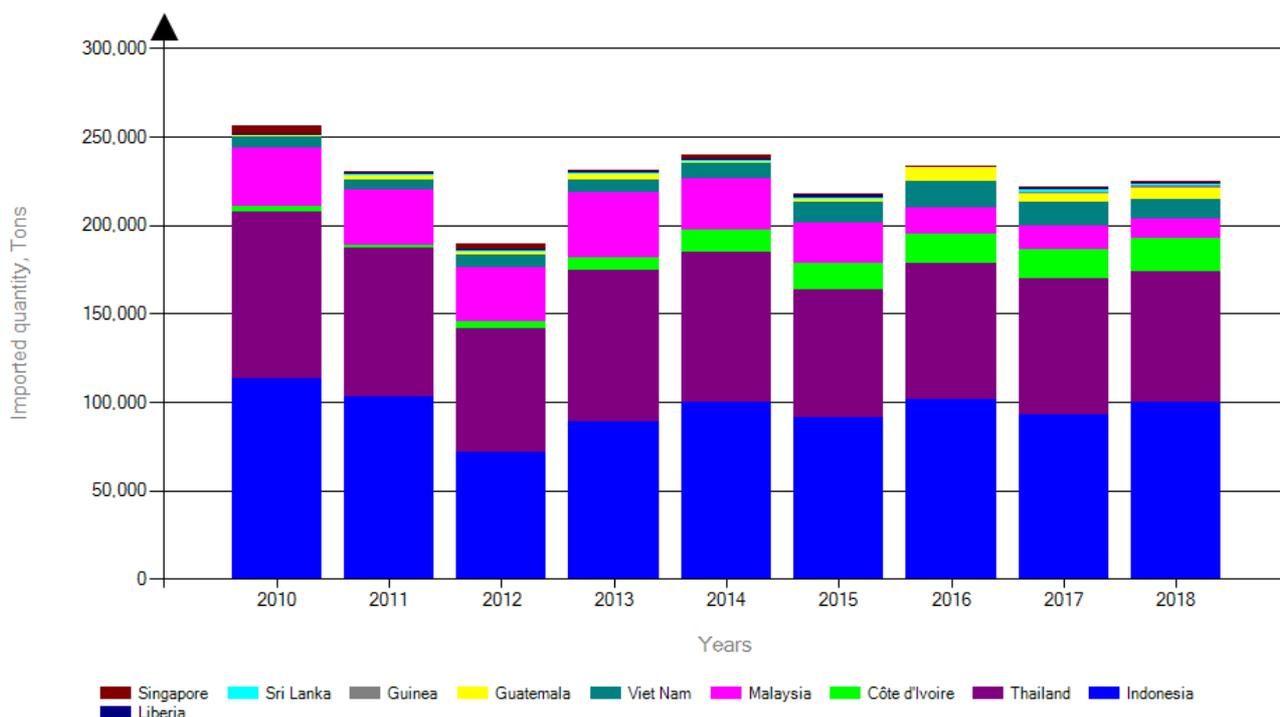


**Fonte:** Adaptado de SOMAIN; DROULERS (2016)

Pode-se notar que a produção está majoritariamente no estado de São Paulo. No entanto, a quantidade produzida não é suficiente para acompanhar o consumo interno, sendo necessário sua importação. O Brasil apresenta uma demanda média superior a 300 mil toneladas de NR por ano, sendo que apenas 36% deste valor é produzido no país (FERREIRA, 2017).

O modelo de expansão da produtividade no Brasil é altamente sensível a variação cambial. Este cenário é potencializado em função da alta oferta e baixo consumo dos países do sudoeste asiático, principais fornecedores mundiais de NR. Embora a área produtiva nacional tenha aumentado em cinco vezes nos últimos 25 anos, a produtividade apenas duplicou apesar da fixação da taxa de importação da borracha em 14% (ABRABOR, 2017).

No tocante ao volume de importação de NR pelo Brasil, anualmente, de 2010 a 2018, a Figura 10 evidencia a dependência em relação a Indonésia e Tailândia, que representam 70% das importações brasileiras. É possível notar a tendência da diminuição de comércio com a Malásia, enquanto há um aumento progressivo com a Costa do Marfim e Vietnã, motivado pelo custo logístico como também pelo custo por quilograma.

**Figura 10:** Importação de Borracha Natural pelo Brasil anualmente.

**Fonte:** Elaborado pelo Autor – Dados Extraídos do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (2019)

Essa alternância entre fornecedores pode ser observada por outro viés. A forma pela qual a competitividade no extrativismo da borracha acontece, pode configurar um conceito de *dumping* socioambiental, considerando que os países produtores que mais crescem em exportação apresentam as maiores taxas de desmatamento e os menores índices de remuneração relacionados à mão-de-obra (ABRABOR, 2017);

Frente a este cenário, além da taxa de importação como medida de protecionismo, o governo federal instituiu mudanças no Código Florestal de 2012. Segundo o artigo 74, referente a Lei nº 12.651, a Câmara de Comércio Exterior é autorizada a adotar medidas de restrição às importações de bens de origem agropecuária ou florestal produzidos em países que não observem normas e padrões de proteção ao meio ambiente compatíveis com as estabelecidas pela legislação brasileira (EMBRAPA, 2016).

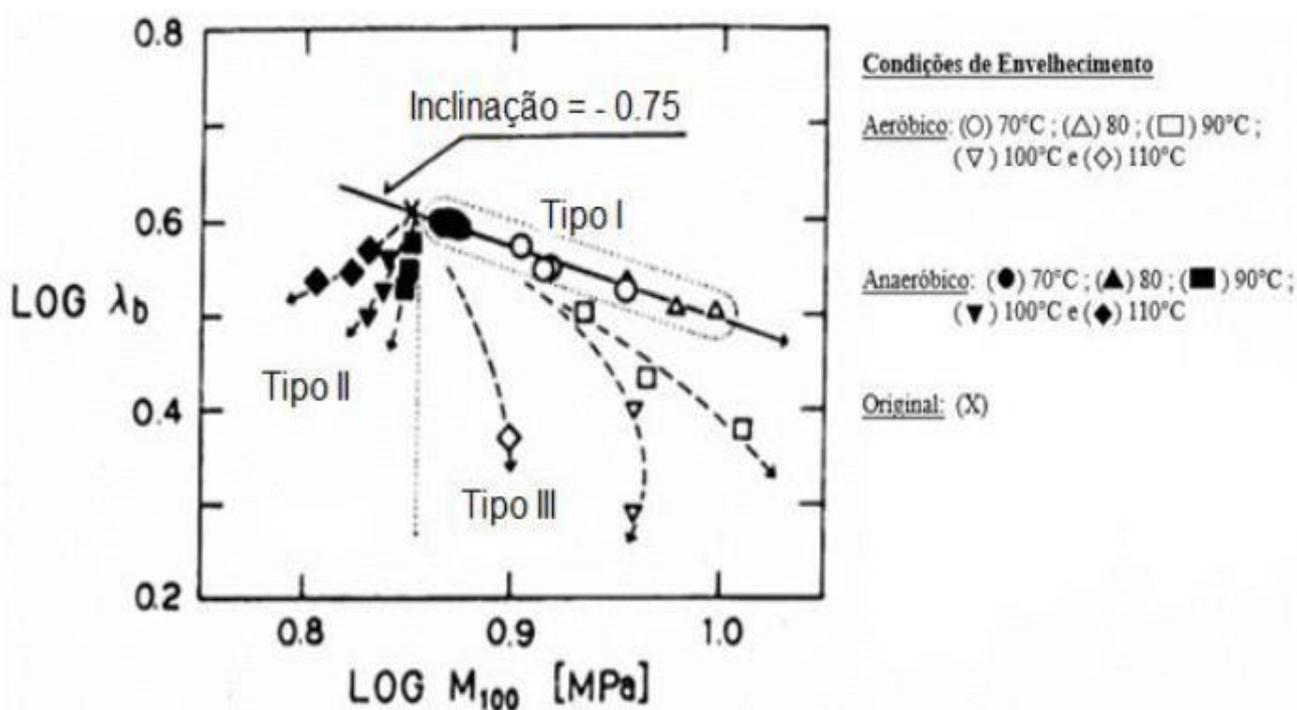
### 3.3 O envelhecimento do Pneu

O grau de envelhecimento dos pneumáticos está intimamente relacionado à resistência a oxidação caracterizada pela difusão do oxigênio através da cintura do pneu, como também com o tipo de ligações cruzadas poli e trans criadas na vulcanização e a interação do oxigênio com as mesmas.

Além disso, as energias de ligação influenciam diretamente na quebra pela ação do oxigênio difundido para as camadas do pneu. A quebra de ligações e o rearranjo de átomos de enxofre causam mudança nas estruturas, envelhecimento do pneu diminuindo o ciclo de vida do mesmo.

Existem três tipos de mecanismos de envelhecimento (tipos I, II e III), os quais foram descritos na literatura por KAIDOU & AHAGON (1990), baseados nas variações do módulo a 100% ( $M_{100}$ ), que descreve a tensão necessária para produzir deformações de 100%, alongamento à ruptura ( $\lambda_B$ ), apresentados na figura 11.

**Figura 11:** Gráfico de envelhecimento de Ahagon.



**Fonte:** Adaptado de KAIDOU e AHAGON (1990).

O envelhecimento tipo I acontece em condições tanto aeróbicas quanto anaeróbicas, a baixas temperaturas. Ocorre a quebra das cadeiras insaturadas, com diminuição do alongamento à ruptura e aumento da rigidez da borracha, e está diretamente associado a densidade de ligações cruzadas (DLC) (KAIDOU; AHAGON, 1990).

O envelhecimento tipo II é função da difusão limitada por oxidação (DLO) que limita a concentração do oxigênio em diferentes pontos da região da cintura em pneus de caminhões e ônibus (KAIDOU; AHAGON, 1990). Este tipo II de envelhecimento acontece em condições anaeróbicas e causado pelo aumento da temperatura interna do pneumático, que causa modificações na cadeia química principal, através da formação de sulfetos cíclicos. Quimicamente se destaca pela maior cisão e menor rearranjo das ligações insaturadas com o agente de vulcanização presentes, promovendo a alta taxa de degradação do polímero neste tipo de envelhecimento (KAIDOU; AHAGON, 1990).

O envelhecimento tipo III ocorre em condições aeróbicas, a altas temperaturas. É observado oxigênio distribuído por toda a superfície da borracha, de forma homogênea. Quimicamente, ocorre simultaneamente a cisão e reticulação das cadeias poliméricas, com quebra das cadeias poliméricas insaturadas e rearranjo em condições energéticas mais favoráveis (KAIDOU; AHAGON, 1990).

Os mecanismos de envelhecimento tipos I, II e III são acelerados com o aumento da temperatura e da concentração de oxigênio na cadeia polimérica. Os comportamentos tipos I (reta); II e III (curvas características) são delimitados pelas condições de envelhecimentos aplicados as curvas resultantes pelos tratamento dos dados de tensão deformação obtidos (KAIDOU; AHAGON, 1990).

### **3.4 Envelhecimento simulado em estufa**

O envelhecimento com a degradação da borracha é inevitável pelas condições normais do trabalho em campo do produto que nesse caso é o pneu e devido a isso acontecem alterações em suas propriedades mecânicas,

químicas e estruturais que impactam diretamente a vida útil ou “ciclo de vida” do pneu.

Por meio de testes laboratoriais, aplicados com amostras em ambientes com temperatura controlada busca-se ser possível avaliar o envelhecimento em tempo de exposição e relacioná-lo a quilometragem de rodagem em campo. O envelhecimento de forma simulada na estufa busca entender e referenciar o processo químico com simulações, seja em campo considerando tempos de rodagem e em estufa com condições pré-estabelecidas, relatadas nos resultados deste estudo com tempos obtidos separadamente.

O efeito da temperatura no envelhecimento causado pela oxidação da borracha da cintura do pneu foi relatado como diretamente proporcional por OSSWALD et al. (2019), que o processo de difusão de oxigênio sofre impacto crescente direto com aumento da temperatura, podendo também impactar na difusão do oxigênio na “cintura do pneu e na oxidação pelo oxigênio na borracha.

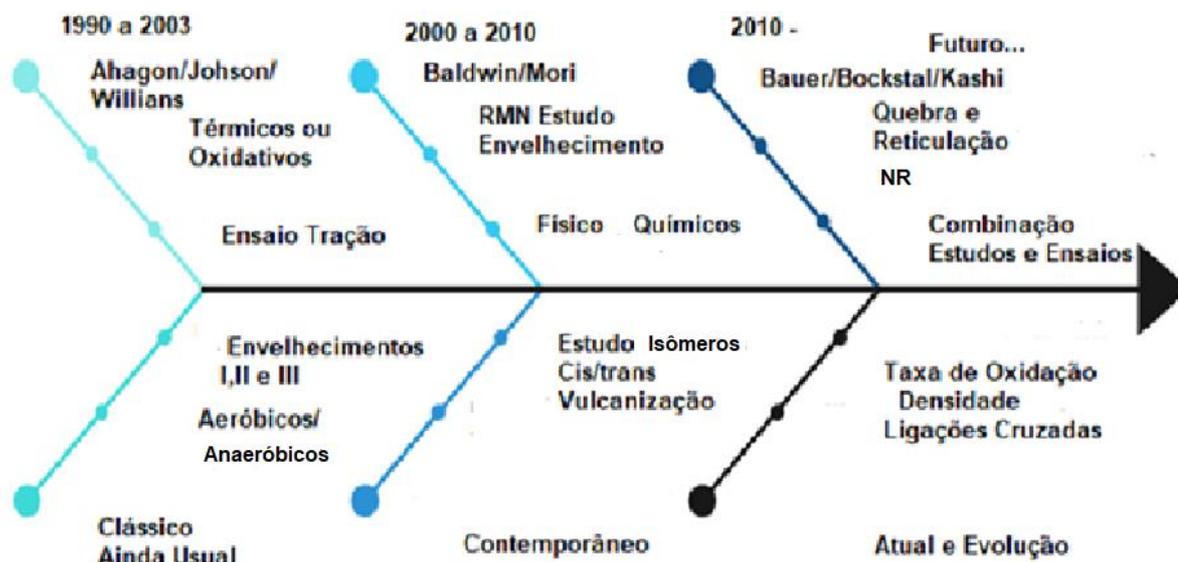
Os pneus em campo sofrem um envelhecimento maior devido a sua exposição a condições variáveis aplicadas na borracha, tais como esforços mecânicos e processos dinâmico-estacionários (rodagem-paradas).

A lei de Arrhenius mostra que um aumento de 10°C leva ao dobro da velocidade de envelhecimento (MOTT; ROLAND, 2001). Dados de fabricantes mostram que para pneus de automóveis, a temperatura na região da cintura do pneu chega a cerca de 70°C e para pneus de caminhões mais de 100°C. Também é conhecido que o ar de inflação permeia o pneu criando uma condição oxidativa (CARVALHO et al., 2005).

Dessa forma, a realização de ensaios mecânicos, físico-químicos e térmicos para a simulação de envelhecimento dos pneumáticos tem sido estudada como mostrado na figura 12 abaixo e está constante evolução.

A figura 12 apresenta um resumo dos estudos e autores correspondentes referenciados em décadas a partir de 1990 até o momento atual e futuro ainda a ser construído. Tais autores tem demonstrado a necessidade de novos requisitos de ensaios e combinações físico-químicas, construindo um melhor entendimento do processo de envelhecimento da borracha e dos pneus, com novas e combinações de análises disponíveis atualidade.

**Figura 12:** Evolução do estudo de envelhecimento da borracha e pneus a partir da década 1990.

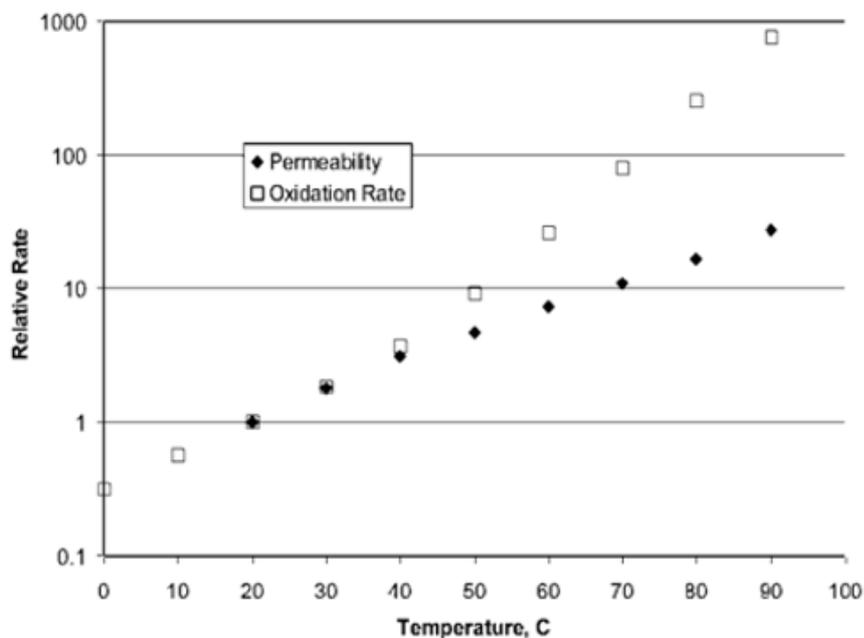


**Fonte:** Figura adaptada de MOTT& ROLAND (2001).

Este trabalho busca entender a oxidação das cadeias poliméricas (borracha vulcanizada) e conseguinte quebra e reconstrução das cadeias com o envelhecimento. Para isso, parâmetros como taxa de difusão de oxigênio na borracha, temperatura, pressão foram avaliados.

Sabe-se que o processo de difusão de oxigênio tem impacto crescente direto com aumento da temperatura, podendo também impactar na oxidação pelo oxigênio na borracha (OSSWALD et al., 2017), como mostrado na figura 13.

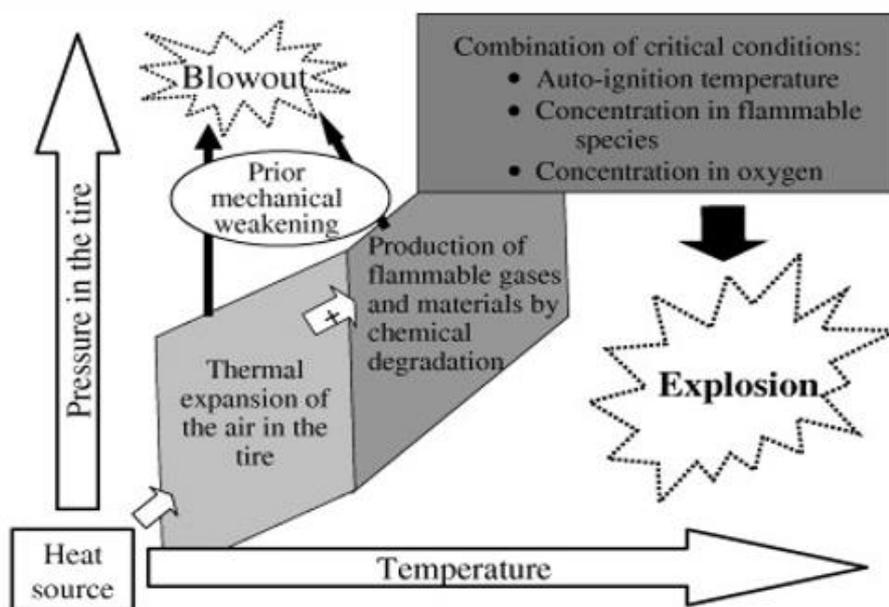
**Figura 13:** Dependência relativa da permeabilidade e taxa de oxidação da temperatura relativa da borracha natural.



**Fonte:** (BALDWIN; BAUER, 2008).

A Figura 14 apresenta um panorama da temperatura com a pressão no pneu, provocada pelo aquecimento. Sabe-se que o aquecimento provoca expansão do ar no pneu, e a produção de gases inflamáveis, e a combinação de condições críticas pode provocar temperaturas de autoignição, concentração de espécies inflamáveis e concentração de oxigênio, acarretando em explosão.

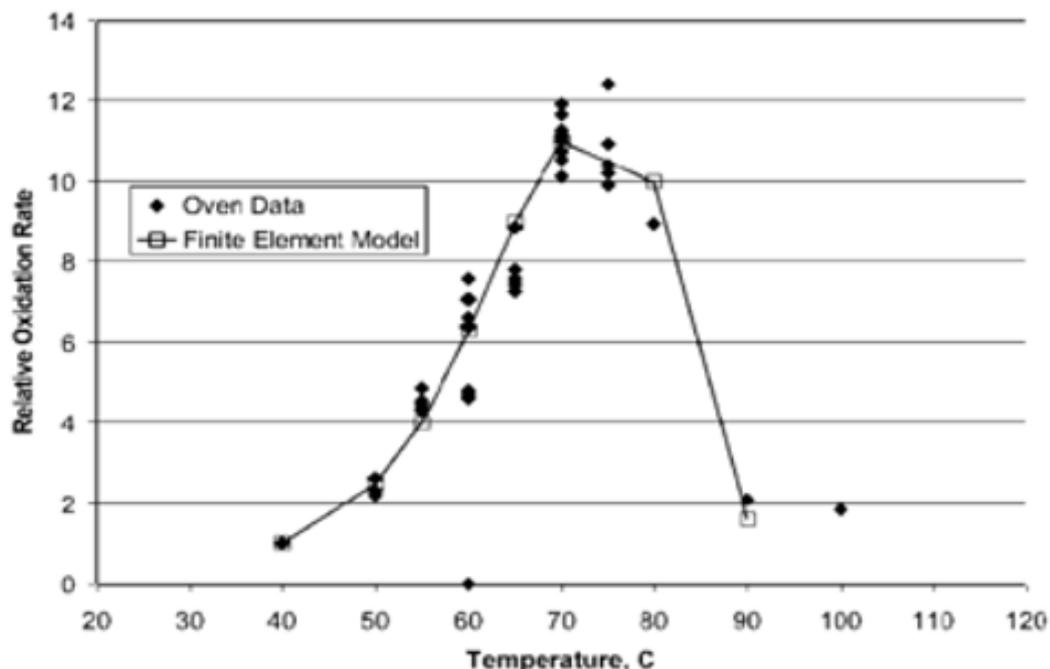
**Figura 14:** Temperatura x pressão no pneu.



**Fonte:** (BALDWIN; ELLWOOD, 2007).

A Figura 15 mostra a dependência da taxa de oxidação da borracha, em um processo de envelhecimento simulado em estufa.

**Figura 15:** Dependência da taxa de oxidação relativa da borracha em relação a temperatura do forno.



**Fonte:** (BALDWIN; BAUER, 2008).

É observado que em temperaturas de 70 °C têm-se a maior taxa de oxidação relativa. Dessa forma, a temperatura ideal de estudo do envelhecimento simulado de amostras de cinturas de borrachas vulcanizadas com exposição ao oxigênio, pressão e calor deve ser em torno de 70 °C. Além disso, considerando o risco de falhas e explosões, e considerando os dados apresentados acima, o envelhecimento deve ocorrer em temperaturas abaixo de 80 °C.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais**

As amostras de cintura de borrachas vulcanizadas de pneu Prometeon (modelo FR:01 para rodagem de caminhões e ônibus) foram disponibilizadas pela empresa na forma de tiras de amostras retiradas da região da cintura de pneu e utilizadas como amostras para o presente estudo.

### **4.2 Métodos**

#### **4.2.1 Envelhecimento simulado em estufa**

Foi proposta uma avaliação das propriedades mecânicas e químicas dos pneus Prometeon (FR:01) através da simulação do envelhecimento de cintura de pneus em estufa através de ensaios de laboratório, com amostragens de 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas de estufa. As condições simuladas do envelhecimento estudado foram a concentração de oxigênio e nitrogênio 50/50 com reposição, temperaturas de estufa a 70°C e pressão de 80 Psi sem esforços mecânicos. Para limpeza após envelhecimento e antes de análises, as amostras foram submetidas a uma solução de tolueno a 3% (m/v) em excesso de etanol durante 24 h. A secagem das amostras ocorreu em uma estufa à vácuo (Ethik modelo EST.440) durante 24 h, submetidas a temperatura de 50°C. Após envelhecimento e limpeza, as amostras seguiram para caracterização.

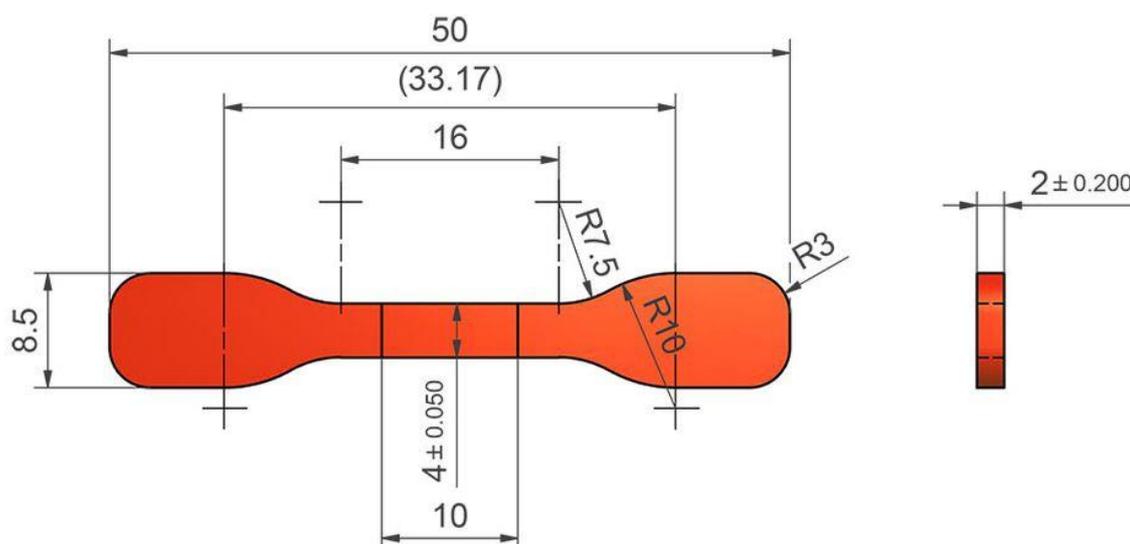
#### **4.2.2 Ensaio mecânicos**

Os corpos de prova específicos para cada ensaio foram moldados por compressão para as diferentes semanas, considerando o tempo de ensaio 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas aplicados em estufa no laboratório com as condições preestabelecidas citadas acima. Foram realizados os seguintes ensaios, seguindo as respectivas normas técnicas: ensaio de resistência à tração (norma DIN 53504:2017), dureza IRHD (*International Rubber Hardness Degrees* - norma ISO7619) e resiliência DIN 53512:2000-04.

#### 4.2.2.1 Ensaio de Resistência à Tração

As amostras da região de cintura foram extraídas dos pneus de mercado e cortadas na forma de gravata, segundo a norma DIN 53504:2017 (Figura 16). Os corpos de prova tiveram as espessuras entre 1,80 – 1,95 mm atendendo a faixa demonstrada na figura 16. Os resultados obtidos, a partir de 10 replicatas, incluíram valores de módulo de 100% e alongamento à ruptura. Os ensaios foram realizados no laboratório de Ensaios de Materiais da empresa Pirelli Pneus S/A localizado em Santo André (SP).

**Figura 16:** Corpo de prova ensaio resistência a tração norma DIN 53504:2017.



**Fonte:** (Q-TEC-GMBH, 2021).

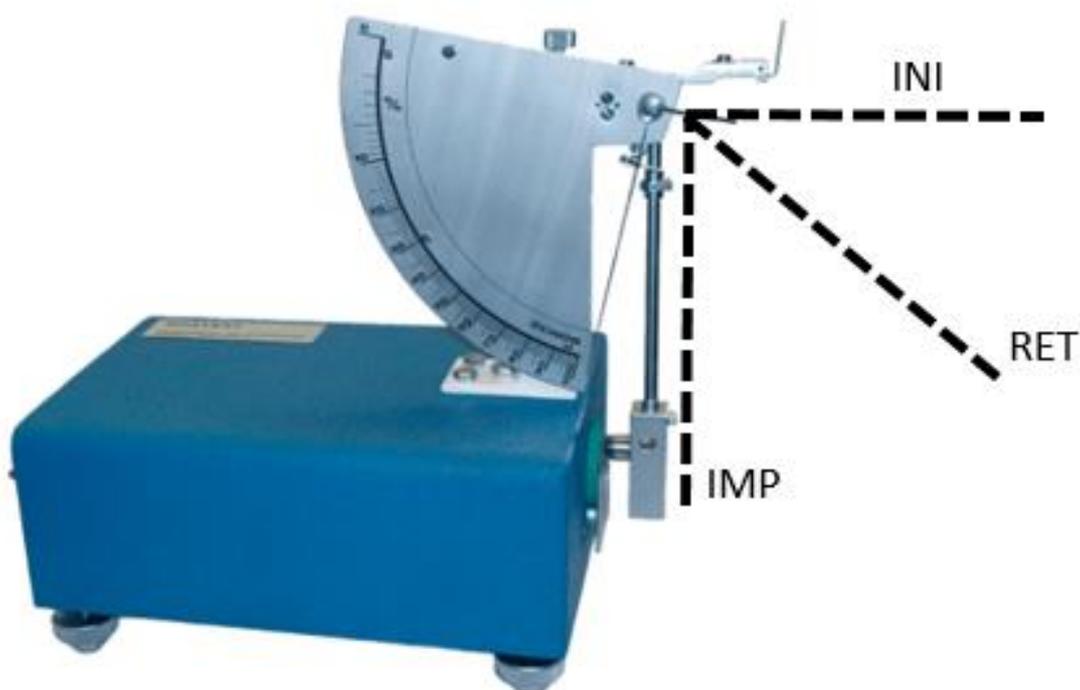
#### 4.2.2.2 Dureza

A dureza das amostras foi determinada em um durômetro IRHD, o qual é utilizado para amostras flexíveis, operando através da introdução de um penetrador mediante um peso. A norma ISO 7619 foi utilizada como base nesta análise. Os resultados foram fornecidos em unidades de IRHD.

### 4.2.2.3 Resiliência

Medidas de resiliência foram determinadas de acordo com a norma DIN 53512:2000-04 e foram analisadas no resiliômetro Maqtest modelo ASTM no laboratório de Ensaios de Materiais da empresa Pirelli Pneus S/A localizado em Santo André (SP). Para a análise, foram consideradas 3 replicatas para cada semana e a resiliência foi expressa em porcentagem.

**Figura 17:** Esquema técnico do resiliômetro utilizado no ensaio.



Fonte: Adaptado de MAQTEST (2021).

## 4.3 Ensaio físico-químicos

### 4.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram cortadas em formato retangular. O espectrofotômetro utilizado foi o FTIR-ATR (Perkin Elmer modelo Spectrum 100), situado no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), em Campinas (SP). Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda entre 4000 - 650  $\text{cm}^{-1}$  a

partir de 32 varreduras e uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . A finalidade deste ensaio foi indicar os picos oxidativos e o pico indicativo borracha vulcanizada e suas ocorrências nas semanas analisadas.

#### **4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

Os ensaios de RMN foram realizados utilizando a técnica de RMN de carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) no estado sólido, com aplicação de um pulso e sem rotação da amostra no ângulo mágico, em um espectrômetro de 400 MHz Avance III HD, Bruker. As condições para aquisição do espectro consideraram uma rotação de ângulo mágico a 10 KHz a temperatura ambiente. O programa de pulso usado foi o HPDEC. A largura da janela espectral foi de 300 ppm. O número de scans foi de 1056 e o campo magnético foi de 9,39 T. Com os resultados dessa análise de RMN e o auxílio do software TopSpin 4.1.1 foi possível calcular as integrais relativas referentes as áreas dos picos contidos na estrutura trans (borracha vulcanizada) e mensurar por semanas o tipo de ligação predominante, mono ou poli

#### **4.3.3 Ensaio de densidade**

Os ensaios de densidade das amostras foram realizados de acordo com a norma ISO 2781:2018 e analisadas com equipamento Mettler Toledo – modelo XS104, no laboratório de Ensaio de Materiais da empresa Pirelli Pneus S/A localizado em Santo André (SP). Para a análise, foram consideradas 3 replicatas para cada semana.

### **4.4 Análise térmica**

#### **4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica das amostras foi determinada em um equipamento Mettler Toledo – Modelo TGA/DSC1/ID1575/SF1100, utilizando uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 50

mL/minuto, de 65°C até 550°C, e sob atmosfera oxidante com fluxo de 50 mL/minuto, de 550°C a 650°C. A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg. Foi utilizado o software STARe SW 12.10 para o cálculo da porcentagem de extratos voláteis, negro de fumo, polímero e cinzas.

#### **4.4.2 Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

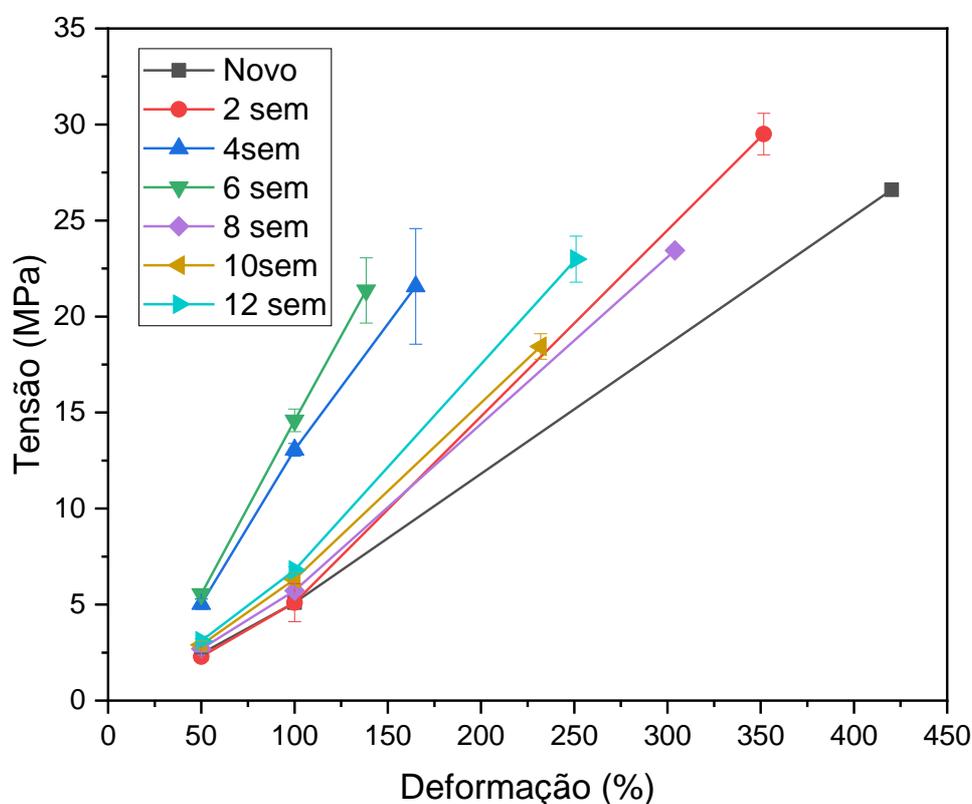
A calorimetria exploratória diferencial foi realizada em um equipamento da marca Mettler Toledo (Modelo DSC1/ID2342/700). As curvas de DSC foram obtidas utilizando atmosfera dinâmica de nitrogênio (N<sub>2</sub>), a uma vazão de 50 mL/min. As amostras de borracha, com massa 10 ± 0.5 mg, foram inseridas em suporte de alumina. O intervalo de varredura dinâmica utilizado foi entre -100°C a 650°C, a taxa de 10°C/min. A transição vítrea (T<sub>g</sub>) foi determinada utilizando-se o método da segunda derivada. O termograma fora gerado através do software STARe SW 12.10.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Ensaio de Resistência à Tração

A curva tensão-deformação é um teste mecânico obtido a partir de ensaio de tração para determinar os parâmetros de resistência e ductilidade dos materiais até a fratura. Os resultados de 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas estão apresentados na figura 18.

**Figura 18:** Curva tensão-deformação das amostras de 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.

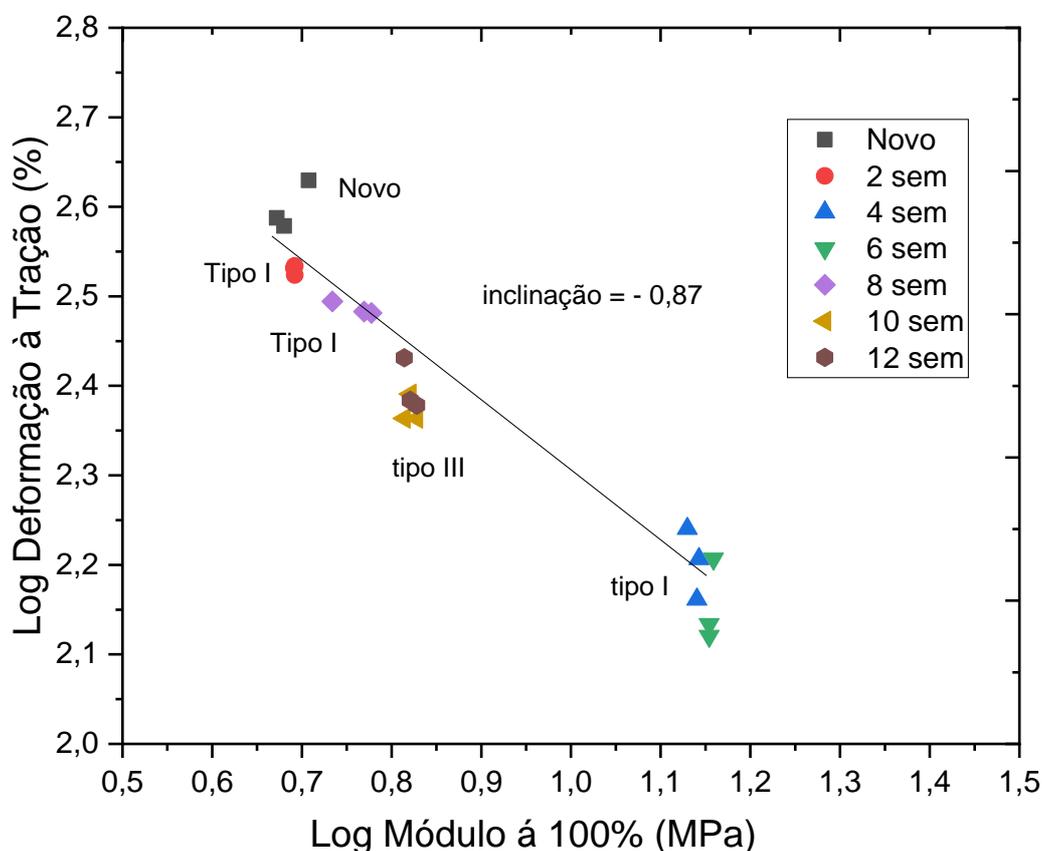


Foi observada perda de resistência mecânica com o envelhecimento em estufa em 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas quando comparados com o pneu novo. Foi observada um maior alongamento para a amostra de 0 e 2 semanas comparadas as demais semanas do envelhecimento em estufa, e queda em 4 e 6 semanas, perfil esperado uma vez que há reticulação e quebra de ligações presentes, acarretando em diminuição do alongamento a ruptura e aumento da rigidez da borracha. Em 10 e 12 semanas é observada uma maior deformação que em 4 e

6 semanas, indicando endurecimento e fragilidade da borracha, seguindo perfil de envelhecimento. Este efeito ocorre devido a ação do envelhecimento tipo III, no qual há maior quebra de ligações em relação à formação de novos grupos reticulantes devido ao intenso calor gerado nas amostras.

A figura 19 apresenta os resultados obtidos plotados na forma de envelhecimento de Ahagon para as amostras pneu novo, 2, 4, 6, 10 e 12 semanas, relacionando com o tipo de envelhecimento.

**Figura 19:** Gráfico de Ahagon obtido para as amostras de novo, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.



É possível observar pela figura que em 2, 4, 6 e 8 semanas têm-se o envelhecimento do tipo I. E em 10 e 12 semanas têm-se o envelhecimento do tipo III envolvendo uma condição aeróbica, porém em alta temperatura, tanto o módulo de resistência à tração, quanto o alongamento diminuem continuamente com o envelhecimento (KAIDOU; AHAGON, 1990).

O envelhecimento do tipo I é caracterizado por envelhecimento aeróbico ou anaeróbico a baixas temperaturas, onde o envelhecimento é função do aumento na DLC, à baixas temperaturas. Já o envelhecimento tipo II é função da ocorrência do fenômeno difusão limitada por oxidação (DLO) e pela queda acentuada das propriedades mecânicas (BALDWIN; BAUER, 2008).

O envelhecimento do tipo III é caracterizado pela ocorrência simultânea de quebras e reticulações das ligações cruzadas e formação de ligações de enxofre.

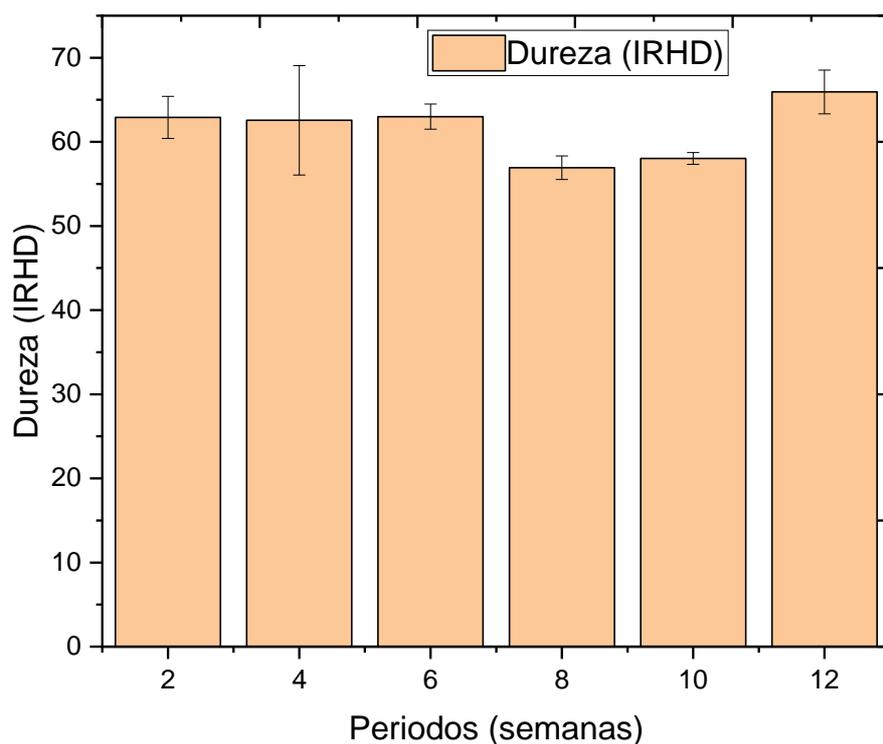
Nos resultados obtidos para 2, 4 e 6 semanas é caracterizado por envelhecimento tipo I, com inclinação da reta encontrada de -0,87, seguindo o valor de inclinação de envelhecimento de KAIDOU e AHAGON (1990), indicando quebra das cadeias insaturadas da borracha.

Em 10 e 12 semanas é possível notar que o comportamento de envelhecimento corresponde ao tipo III, onde podemos afirmar pelos resultados que ocorreu a quebra e reticulação das ligações cruzadas e formação das ligações de enxofre e cadeias mono, com alteração das propriedades mecânicas para condições energéticas mais favoráveis. Não foi observado comportamento tipo II (anaeróbico) no ensaio em estufa, uma vez que os comportamentos são delimitados pelas condições de envelhecimento estacionárias no ensaio estufa (ou seja, em regime controlado, desprezando os efeitos de campo) e sem esforços mecânicos, diferentemente do envelhecimento em mercado.

## **5.2 Dureza**

A análise de dureza reflete a resistência do material quando submetido a deformação plástica e está associada a rigidez do material. Representa a variação da DLC, importante parâmetro de envelhecimento (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012). Em elastômeros pode ser utilizada para avaliar os efeitos quanto a degradação e grau de envelhecimento. A figura 20 abaixo apresenta os resultados do ensaio de dureza IRHD para as amostras envelhecidas.

**Figura 20:** Resultados Dureza IRHD para 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.



Os resultados de 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas obtidos são de respectivamente 63,1 ± 6 IRHD, 62,9 ± 2,5 IRHD, 62,6 ± 6,5 IRHD, 63,0 ± 1,5 IRHD, 56,9 ± 1,4 IRHD e 58,0 ± 0,7 IRDH e 65,9 ± 2,5 IRHD.

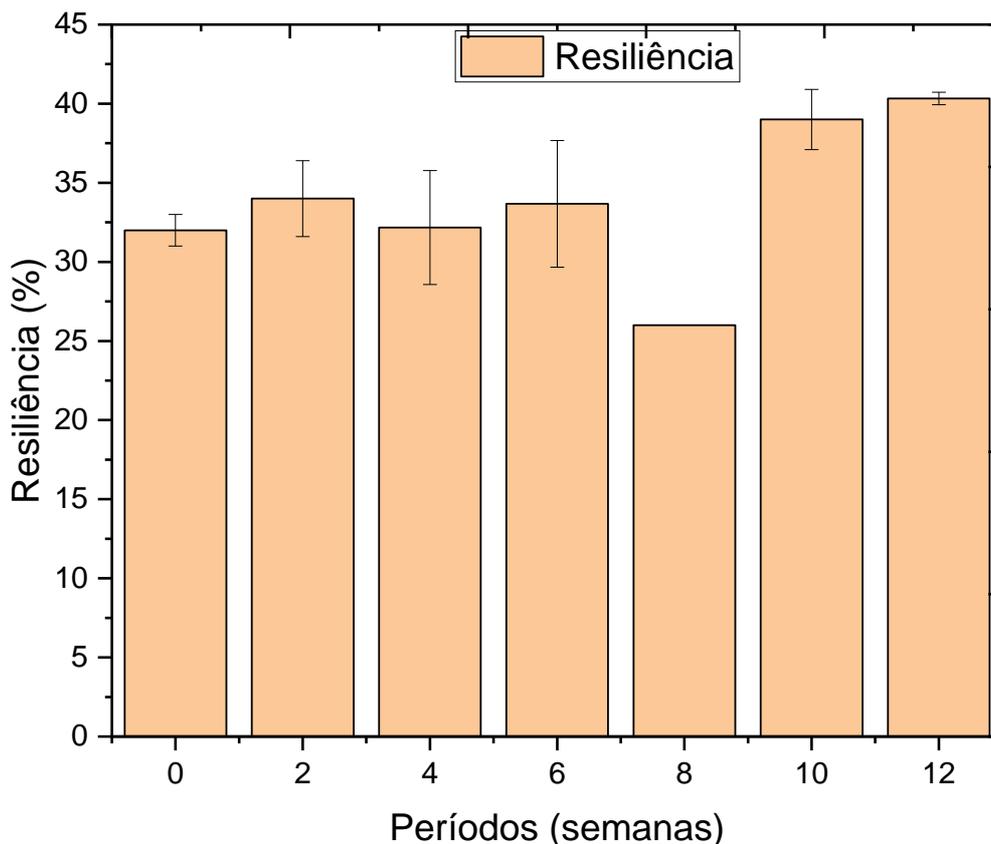
É observado comportamento estável em 0, 2, 4 e 6 semanas não ocorrendo mudança considerável na dureza, seguido por uma queda em 8 semanas, devido à quebra de cadeias das reações oxidativas e diminuição de ligações cruzadas na borracha, devido a ação do envelhecimento e reações oxidativas. Em 10 e 12 semanas é observado um aumento na dureza, indicando que houve um aumento da densidade de ligações cruzadas (DLC) por reticulação ou por novas ligações com enxofre ativadas pelo residual do processo de vulcanização (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012). Com a mudança de predominância de cadeias poli para mono gerando um encurtamento das cadeias sulfídicas na borracha vulcanizada.

### 5.3 Resiliência

O parâmetro resiliência é uma propriedade interpretada como resultado da aptidão da borracha para restituir uma recuperação elástica. A energia que

provocou a deformação aplicável no estudo do envelhecimento termo oxidativo dos compostos elastoméricos, é devida a diminuição da elasticidade decorrente da modificação da estrutura e das mudanças nas cadeias poliméricas presentes. A figura 21 apresenta os resultados de resiliência para as amostras de 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.

**Figura 21:** Resultados de resiliência para 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.



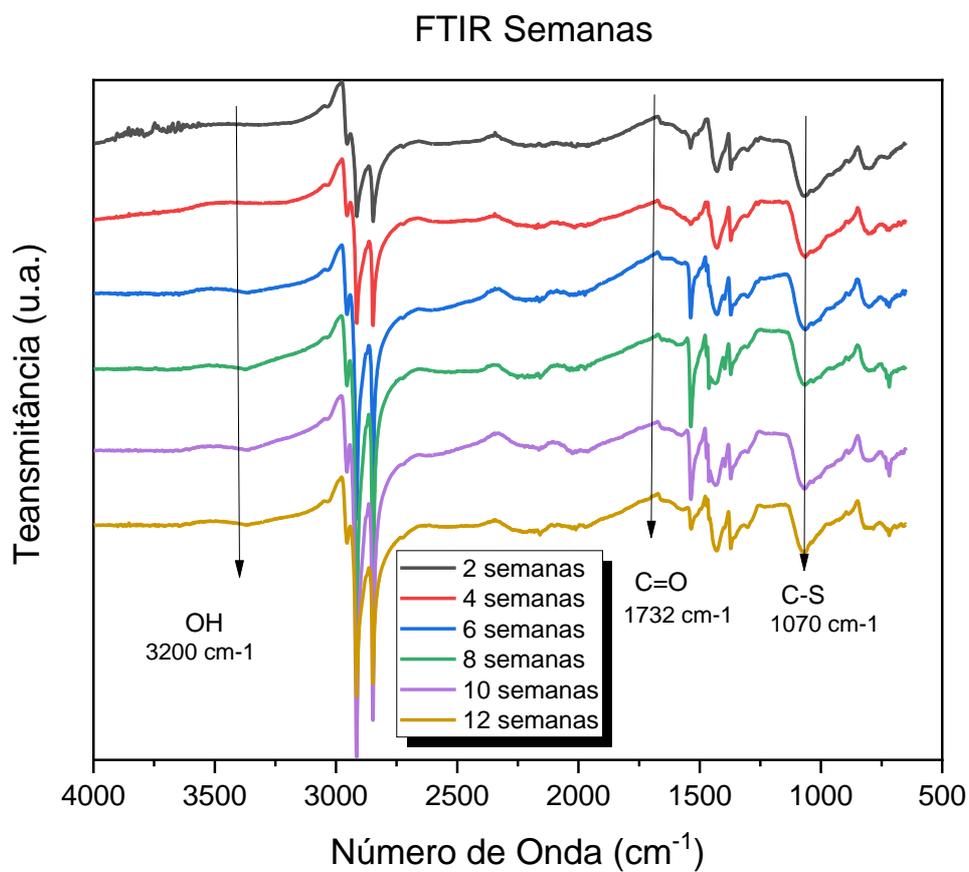
Os resultados mostram que com novo, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas foram observados  $32,5 \pm 1\%$ ,  $34 \pm 2,4\%$ ,  $32 \pm 3,9\%$ ,  $34 \pm 4\%$ ,  $26 \pm 0\%$ ,  $39 \pm 1,9\%$  e  $40 \pm 0,4\%$ , respectivamente.

Os resultados são constantes até 6 semanas, seguidos de uma queda em 8 semanas e aumento da resiliência em 10 semanas. O aumento da densidade de ligações cruzadas causada pelo envelhecimento sem esforços mecânicos da borracha, causa um aumento na resiliência (LI et al., 2020).

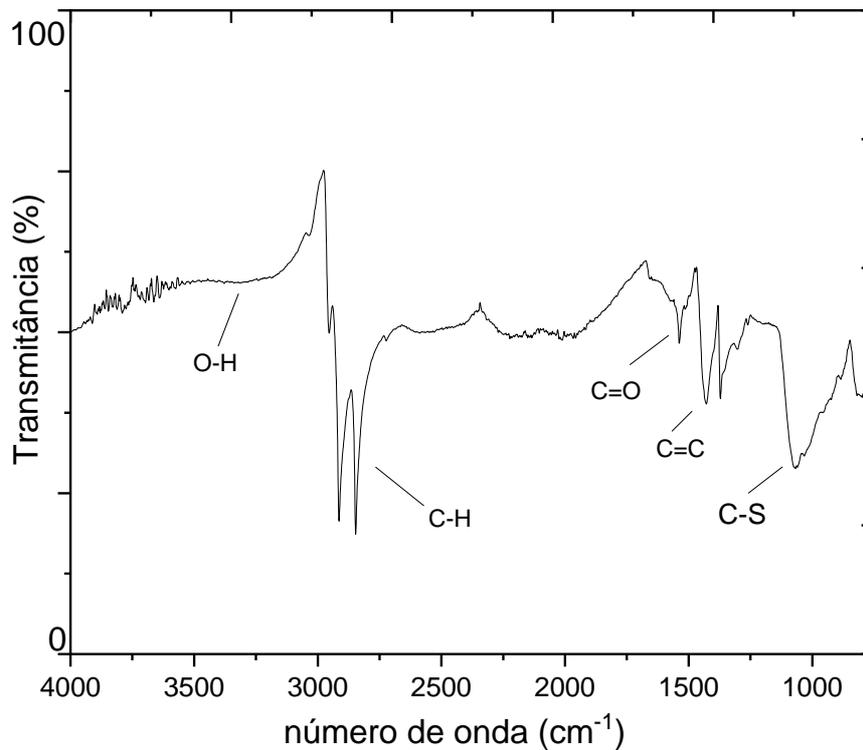
#### 5.4 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho para as amostras de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas estão apresentados. A figura 22 resume os resultados de FTIR para todas as amostras.

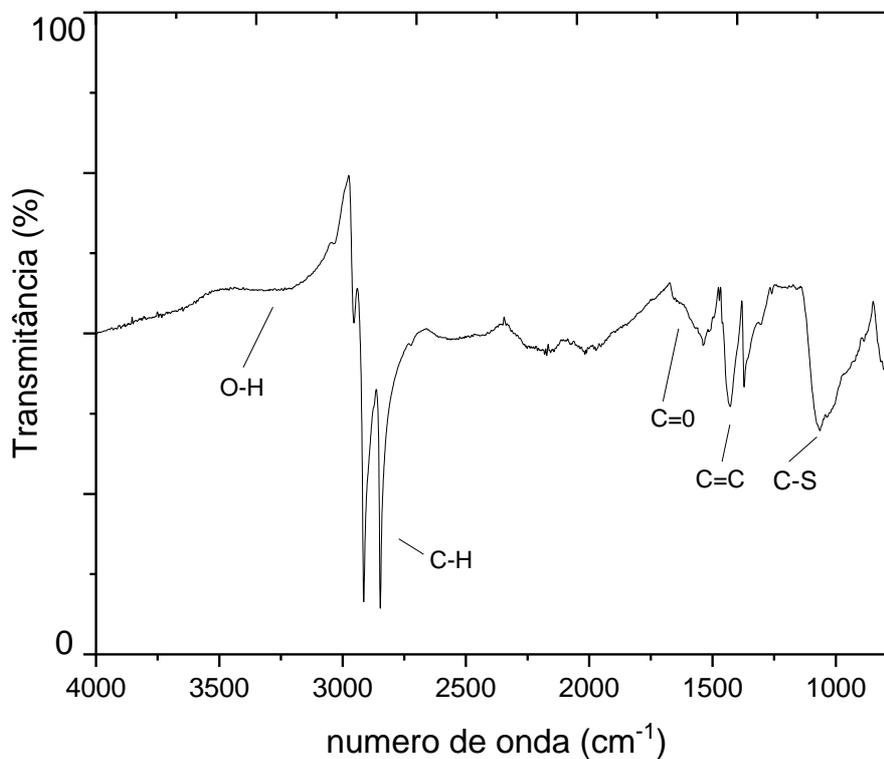
**Figura 22:** *Overlay* Espectros de FTIR das amostras submetidas a envelhecimento 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.



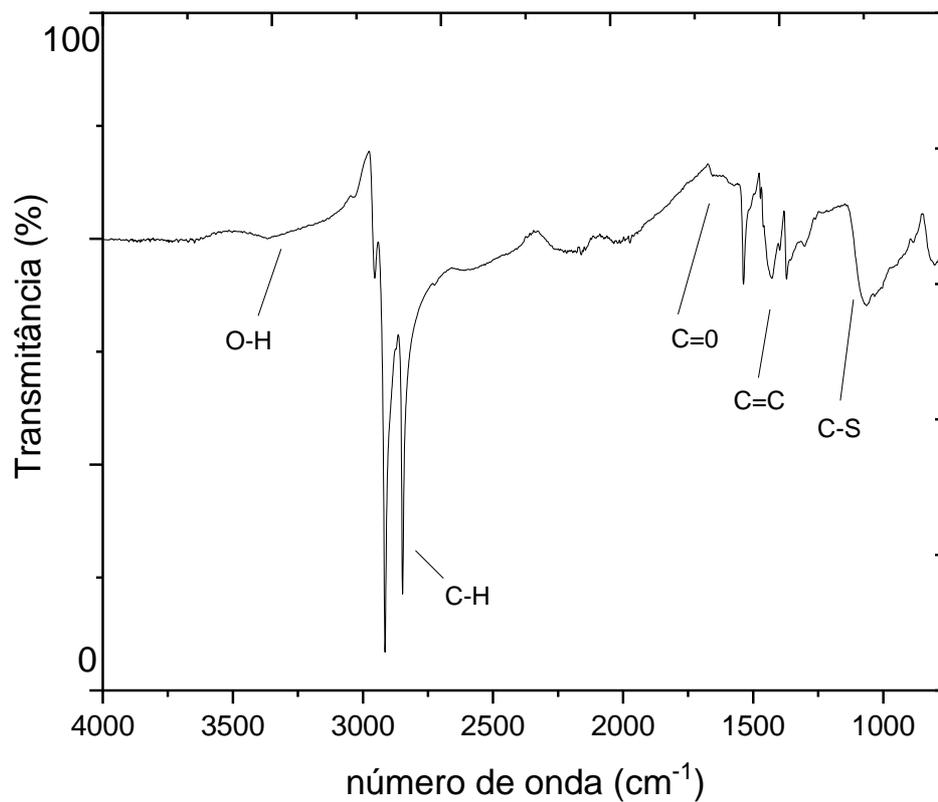
**Figura 23:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 2 semanas.



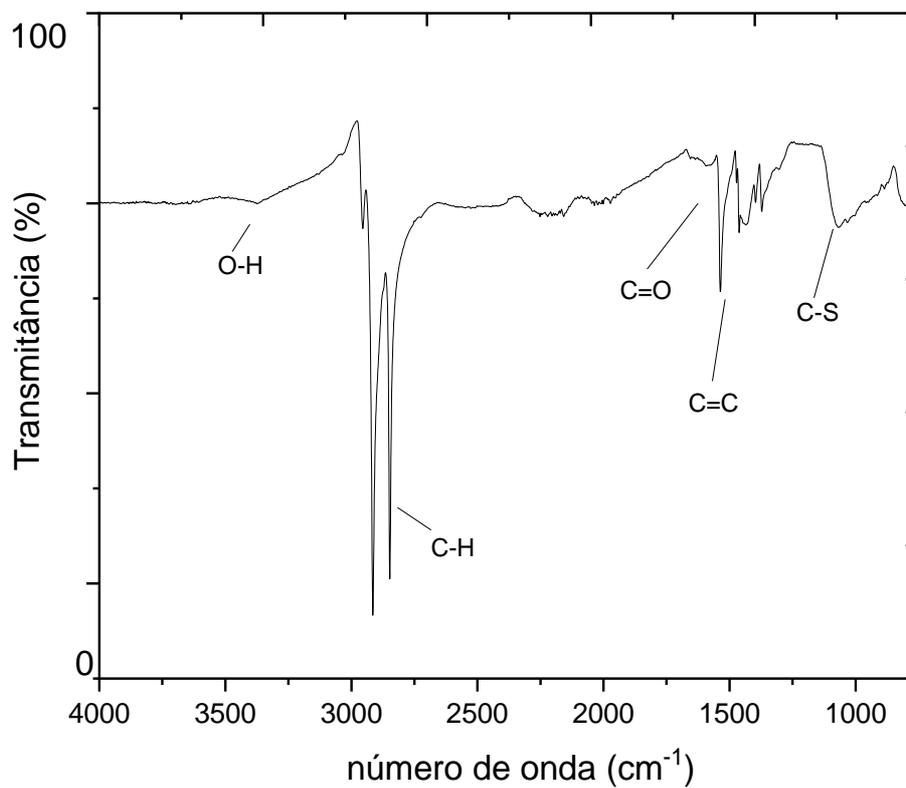
**Figura 24:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 4 semanas.



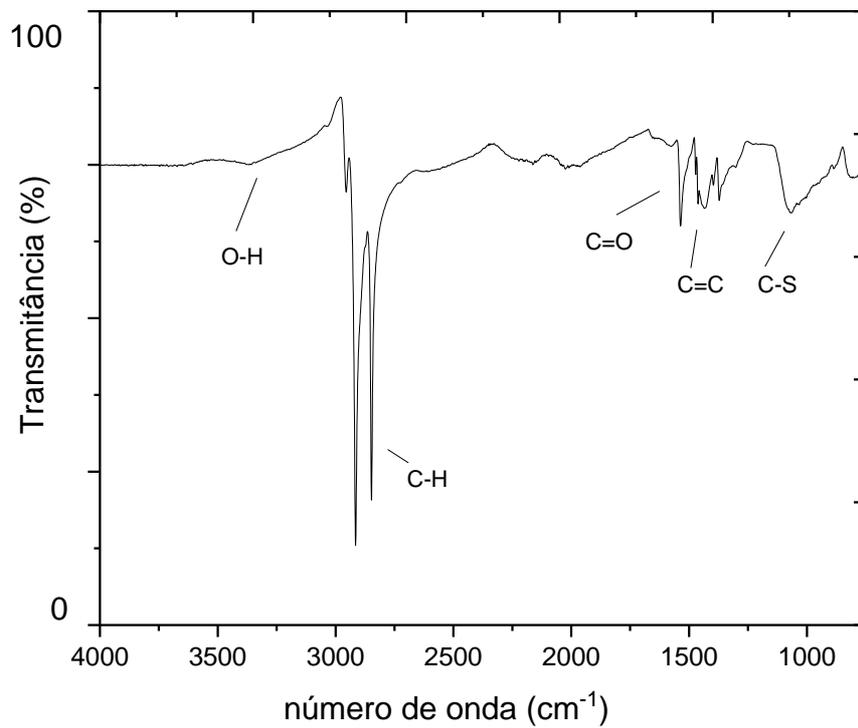
**Figura 25:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 6 semanas.



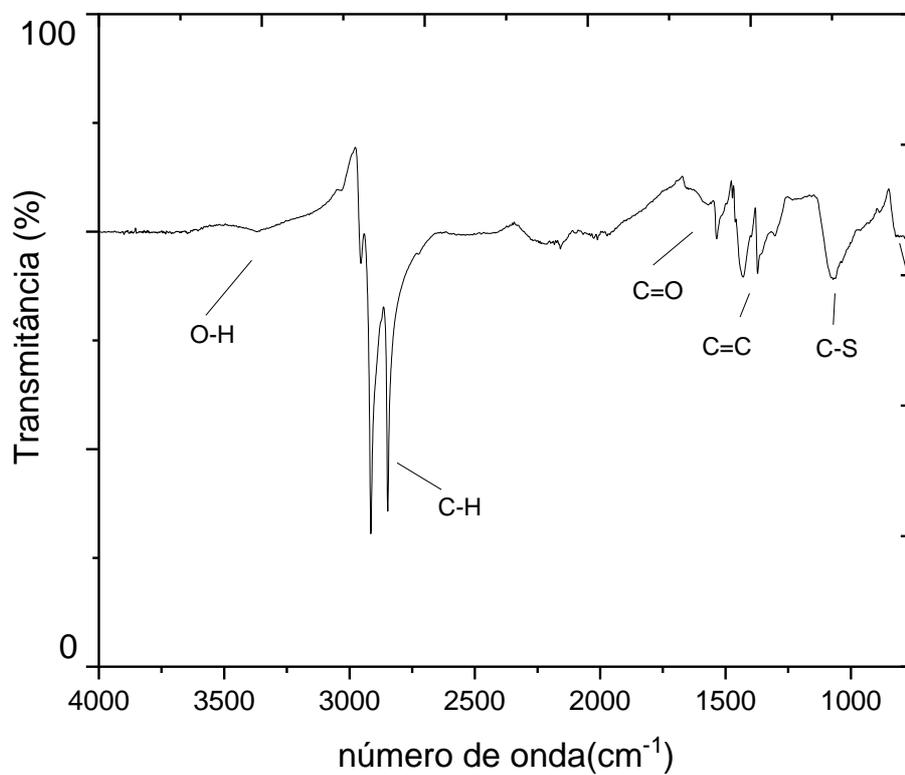
**Figura 26:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 8 semanas.



**Figura 27:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 10 semanas.



**Figura 28:** Espectro de FTIR da amostra submetida a envelhecimento por 12 semanas.



Os espectros mostraram unidades poliméricas idênticas para os tempos de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas, geradas pelo envelhecimento nas condições aplicadas em estufa.

Grupos cetona (carbonila C=O), presentes em torno de  $1732\text{ cm}^{-1}$ , e álcool (hidroxilas -OH) indicam a presença de sinais de degradação oxidativa presentes em todas semanas, sendo mais marcantes nas semanas 2, 4 e 6. Isto ocorre em decorrência das quebras de cadeias polissulfídica, e em 8 semanas ocorre o início da reticulação em cadeias mono, bi-sulfídicas e poli para o enxofre e em 10 e 12 semanas observa-se a degradação em menor intensidade.

A ligação carbono - enxofre (C-S) próximo ao número de onda de  $1070\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída ao grupo C-S-C simétrico característico da vulcanização por enxofre (GUNASEKARAN; NATARAJAN; KALA, 2007), e estando presente em todas semanas analisadas.

A ligações C-H, com alongamento assimétrico ( $v_{\text{ass}}\text{ CH}_2$ ) e simétrico ( $v_s\text{ CH}_2$ ) presentes na borracha natural foi observada no número de onda de  $2915$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$  (MANOHAR *et al.*, 2017), indica a quebra da cadeia da borracha vulcanizada pelo oxigênio, indicados pela presença dos grupos aldeídos ou cetonas. Um movimento simétrico da molécula é aquela caracterizada por movimento simétrico, sendo igual em ambos os lados do plano; já movimento assimétrico é aquele que possui um movimento diferente entre as ligações das moléculas.

Nos espectros de compostos de borracha, que contêm grupos metila ( $\text{CH}_3$ ), é comum ocorrer vibrações em torno de  $2960$ ,  $1440$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  (DALL'ANTONIA *et al.*, 2009). A presença de uma ligação C-H típica de grupos aldeídos transitórios, coincide com o mecanismo sobre a cisão de poli-isopreno em grupos aldeídos ou cetonas na presença de  $\text{O}_2$  com oscilações térmicas (DALL ANTONIA, 2003).

A ligação dupla entre Carbonos (C=C) característica que identifica a borracha natural vulcanizada pela ligação da *cis* 1,4-poli-isopreno aparece nas regiões a  $1540$  e  $1660\text{ cm}^{-1}$  (DALL'ANTONIA *et al.*, 2009).

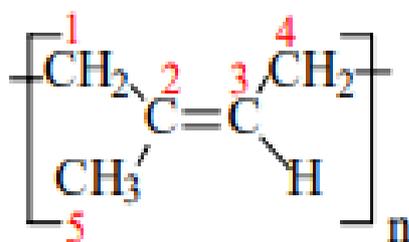
Em resumo, foi observada a relação do envelhecimento no decorrer do tempo com a temperatura, os resultados indicam uma degradação termo oxidativa na região de cintura, iniciada a partir de 2 semanas onde os grupos oxidativos se mantém, após iniciado o mecanismo oxidativo.

## 5.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A caracterização da estrutura química de materiais também pode ser realizada pela espectroscopia de RMN, onde dados da estrutura química são analisados.

Os cinco carbonos principais de unidades de isopreno na borracha natural foram denotados de C-1 a C-5 conforme figura 29, e foram considerados os carbonos C1, C4 *trans* para entender o comportamento presente na cadeia carbônica da borracha durante o ciclo do envelhecimento.

**Figura 29:** Estrutura química do isopreno e identificação dos carbonos da estrutura química.

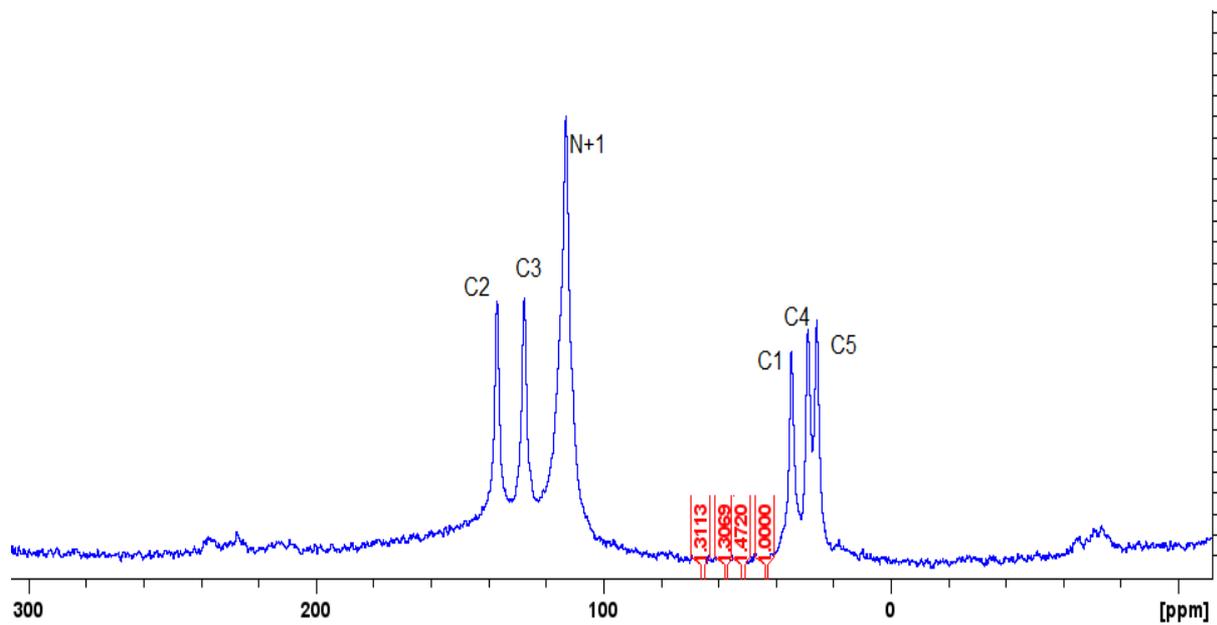


**Estrutura química do cis-1,4-poli-isopreno.**

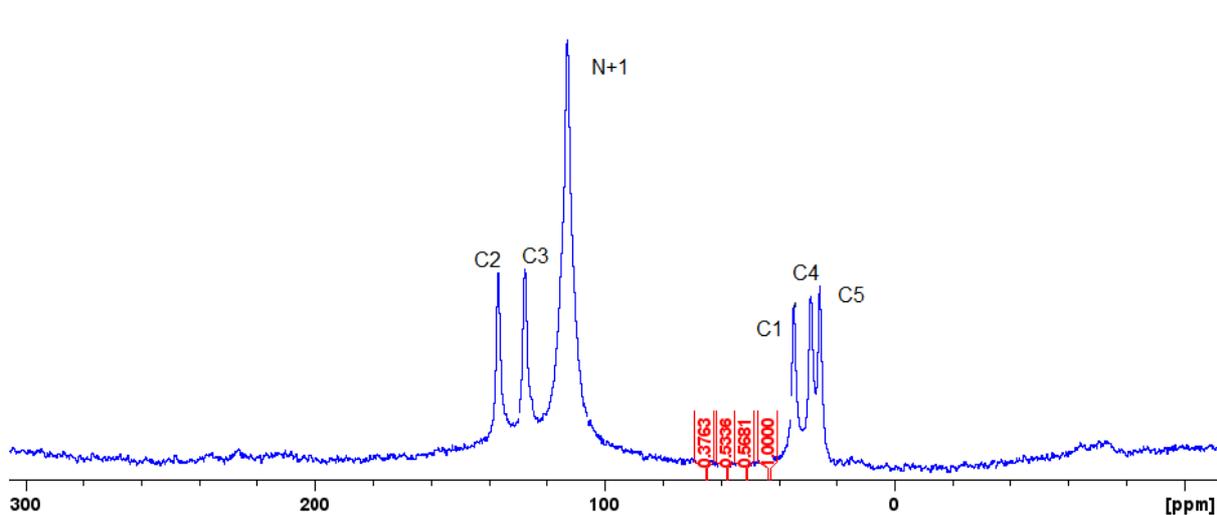
Segundo MORI (2003) os carbonos cis alifáticos C<sub>1</sub> – metileno, C<sub>4</sub> – metileno e C<sub>5</sub> – metil ressoam aproximadamente em 32.5, 26 e 23 ppm, respectivamente. Os carbonos na configuração *trans*, o C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> ressoam em 40, 26 e 16 ppm, respectivamente. Já os carbonos insaturados C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> não apresentam sulfuração (ligações com enxofre), com deslocamento químico em 135 ppm e 126 ppm, respectivamente (SILVA, 2014). Aos carbonos C<sub>1</sub> e C<sub>4</sub> com sulfuração o deslocamento químico é acrescido de um parâmetro de blindagem. A blindagem dos carbonos do tipo <sup>13</sup>C para ligações mono-sulfídicas é +17.9 ppm, enquanto para ligações poli-sulfídicas é +25.2 ppm (KAWAHARA; YAMAMOTO; SAITO, 2019).

Os espectros de RMN <sup>13</sup>C da amostra submetida a envelhecimento por 4 e 6 semanas estão apresentados nas figuras 30 e 31.

**Figura 30:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da amostra submetida a envelhecimento por 4 semanas.



**Figura 31:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da amostra submetida a envelhecimento por 6 semanas.

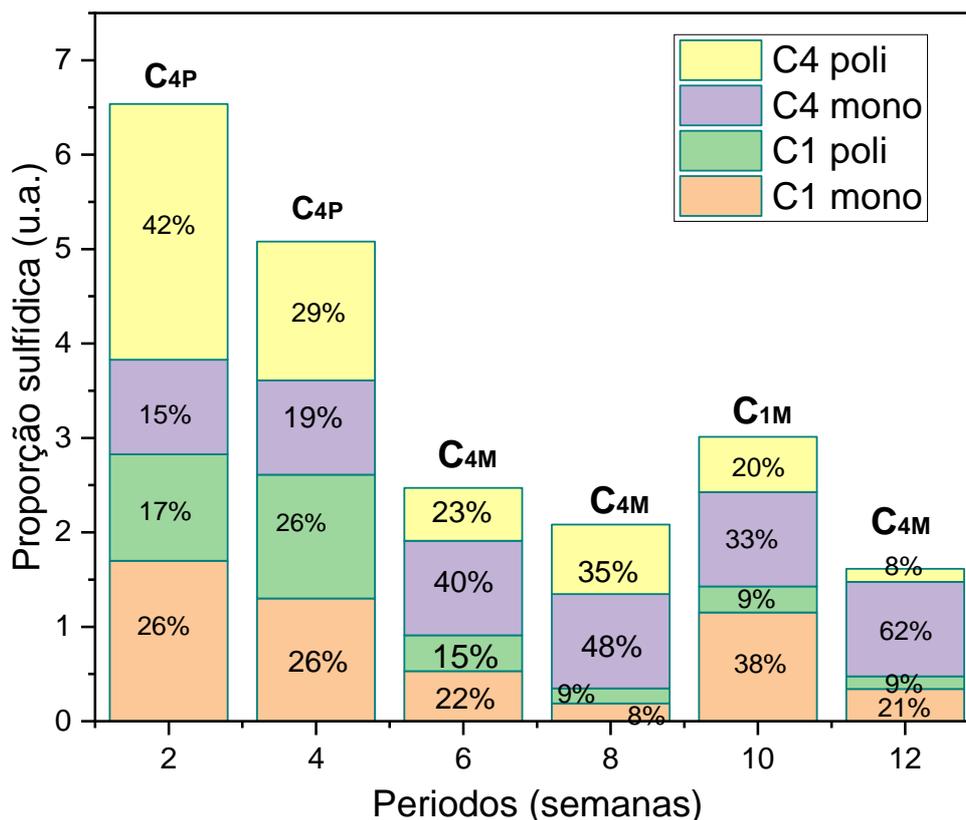


As integrais dos picos na análise de RMN  $^{13}\text{C}$  foram obtidas a partir da isomerização cis-trans para fins quantitativos das ligações sulfídicas e a figura 32 foi construída comparando as proporções sulfídicas para cada tempo. Foram consideradas ligações poli-sulfídicas aquelas com dois ou mais átomos de enxofre.

Os resultados e análise comparativa referente as semanas 2, 4, 6, 8, 10

e 12 estão indicados na Figura 32, onde temos a comparação das integrais das ligações mono e poli sulfídica para os carbonos C1, C4 trans para entender o comportamento presente na cadeia carbônica da borracha durante o ciclo do envelhecimento (MORI, 2003).

**Figura 32:** Comparação sulfídica para os carbonos C1 e C4.



**Tabela 1:** Comparativo das semanas: Predominância de ligação por tempos referentes a figura 32.

Semanas	Predominância de ligação
Predominante (Somatória de Porcentagem)	
2	Poli (59%)
4	Poli (55%)
6	Mono (62%)
8	Mono (56%)
10	Mono (71%)
12	Mono (83%)

Podemos observar o comparativo dos percentuais de ligações mono e polissulfídicas predominantes nas respectivas semanas. É observado que em 2 e 4 semanas a predominância das ligações C1 e C4 poli decorrente da vulcanização da borracha natural, indicando uma vulcanização eficiente. O caráter polissulfídico é predominante para o envelhecimento tipo I nestas semanas. A partir das 6 semanas observa-se o início da predominância das ligações C4 mono.

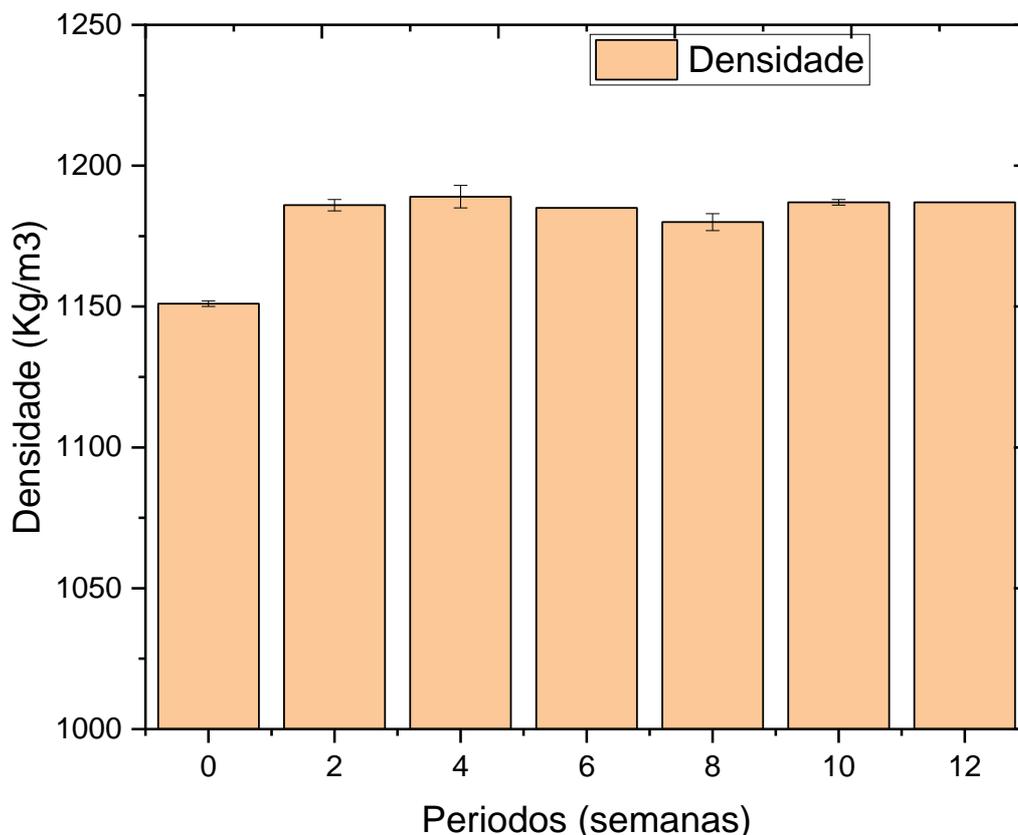
O caráter mono é crescente também em 10 e 12 semanas, indicando o envelhecimento e degradação da borracha vulcanizada, predominando em 10 e 12 semanas as ligações C1 mono e C4 mono, respectivamente, resultando em enrijecimento da borracha e encurtamento das ligações. Além disso, em 12 semanas ocorre redução da presença do comprimento polissulfídico de C4 devido ao envelhecimento tipo III, que se converte rapidamente em C4 monossulfídico (83% de C1, C4 trans mono total).

Foi assumido com base no estudo de MORI (2003) que a maioria das unidades de isopreno sulfuradas foram isomerizadas cis-para-trans durante a vulcanização e complementado no envelhecimento por calor. Foi postulado que tal isomerização cis-para-trans é um fator principal que governa uma degradação química em temperatura elevada de cura, sobrecuração e envelhecimento por calor (BERNAL et al., 2002).

## **5.6 Ensaio de densidade**

A avaliação da alteração da densidade das borrachas pelo decorrer do tempo é uma forma simples e eficaz como indicativo de envelhecimento. A figura 33 apresenta os resultados obtidos para os diversos tempos.

**Figura 33:** Resultados de densidade para 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas.



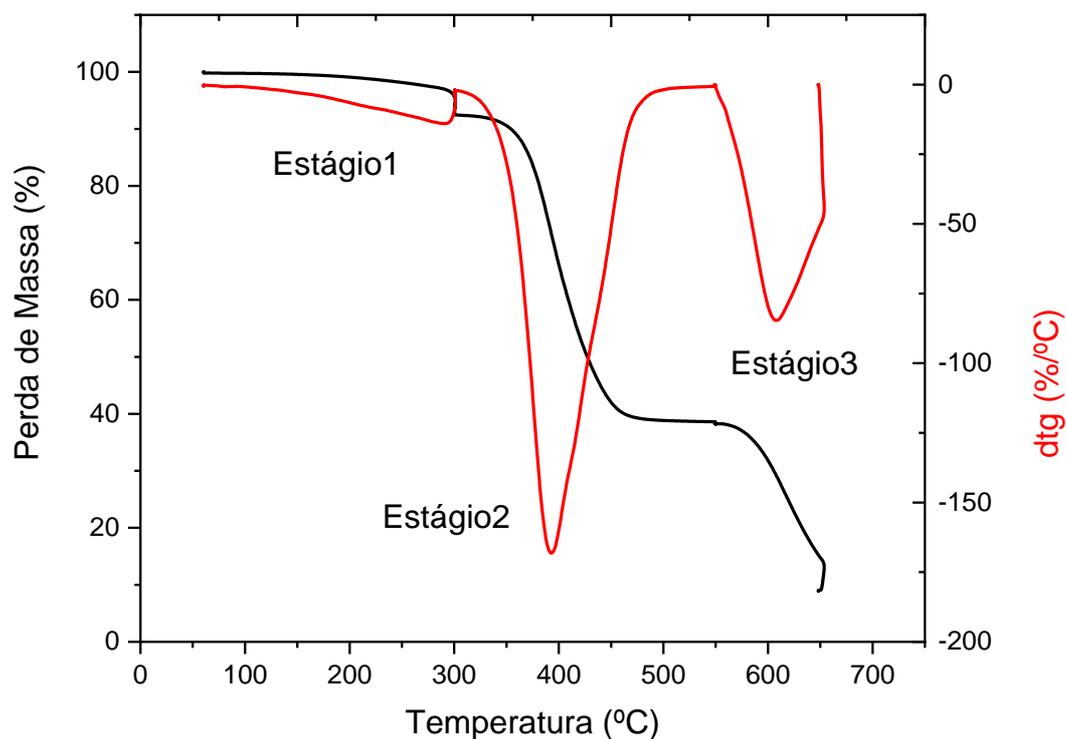
É observada uma densidade homogênea em 2, 4, 6, 10 e 12 semanas e variação pouco significativa em 8 semanas com perda de densidade, devido a oxidação e quebra das ligações acarretando em aumento de volume com massa total constante, devido à sistema fechado no envelhecimento. Em 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas apresentam os seguintes resultados e desvios,  $1151 \pm 1$ ,  $1188 \pm 2$ ,  $1190 \pm 4$ ,  $1186 \pm 0$ ,  $1180 \pm 3$ ,  $1188 \pm 1$  e  $1188 \pm 0$  kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

Podemos observar que a variação da densidade com o envelhecimento em estufa a 70°C, principalmente entre 8 e 10 semanas, indicou alterações não significativas da mesma devido a ter reações oxidativas durante o envelhecimento. Tal envelhecimento é devido principalmente à eliminação de elementos voláteis presentes, uma vez que o peso relativo das cargas de maior densidade é aumentado e ocorre diminuição do volume livre da região amorfa. Têm-se também o fato do consumo de moléculas de oxigênio como elementos mais pesados durante a oxidação ou encolhimento devido à reticulação da rede de elastômeros.

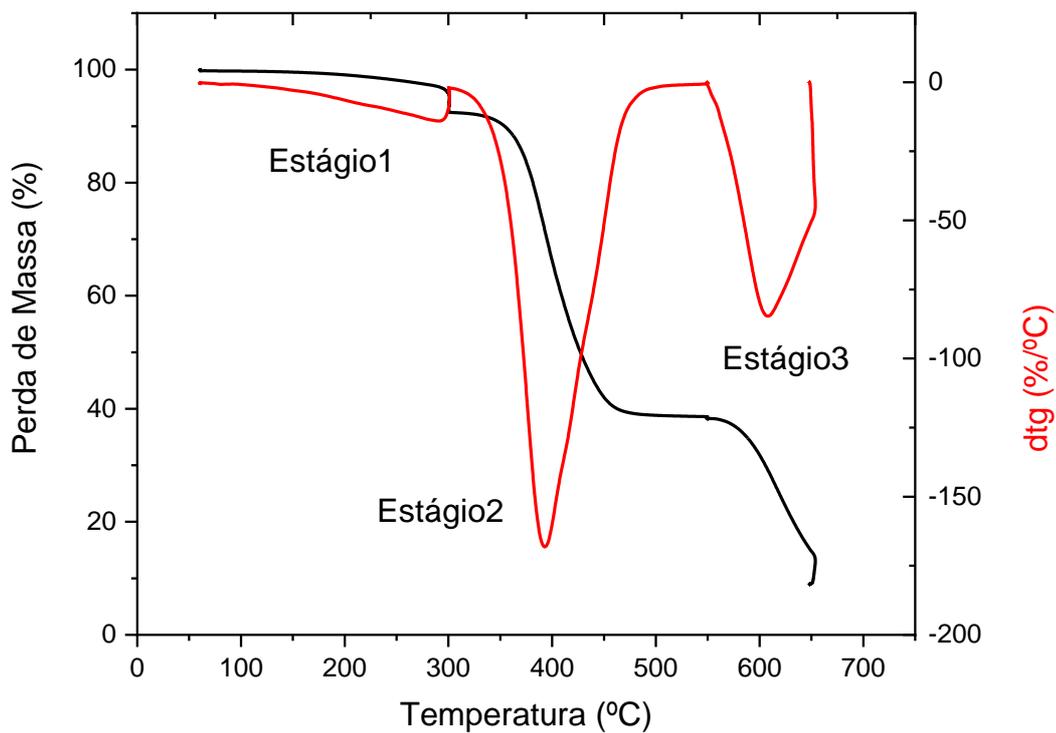
## 5.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem como objetivo caracterizar a estabilidade térmica da borracha. O TGA das amostras de Novo, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas estão apresentados nas figuras abaixo, respectivamente.

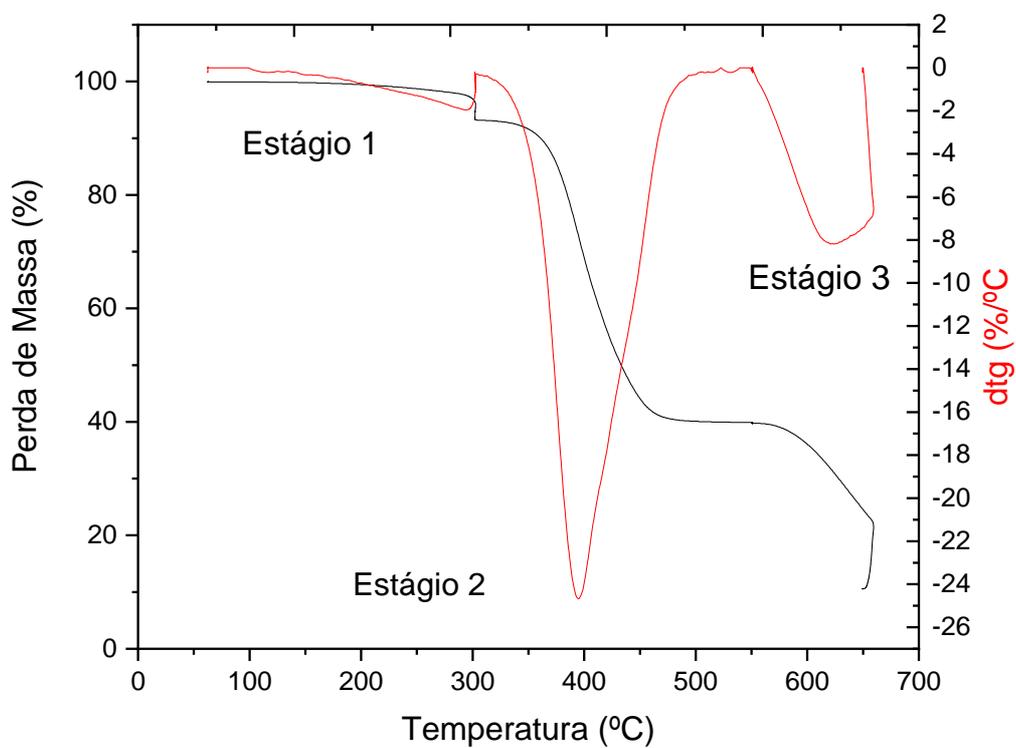
**Figura 34:** Termograma da amostra pneu novo.



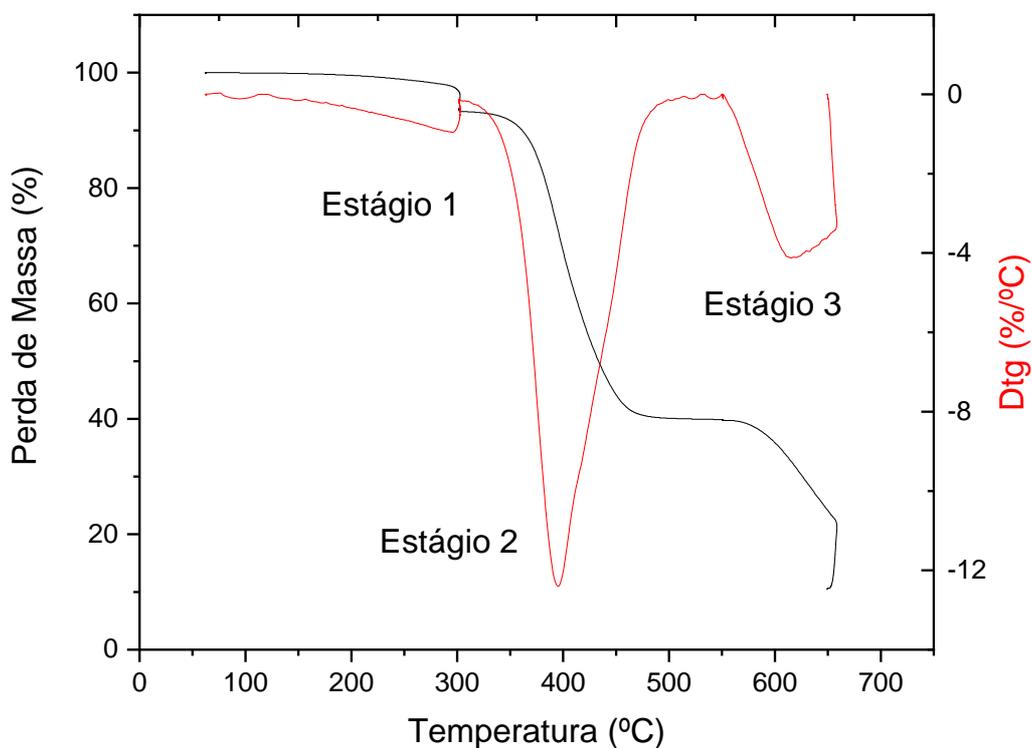
**Figura 35:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 2 semanas.



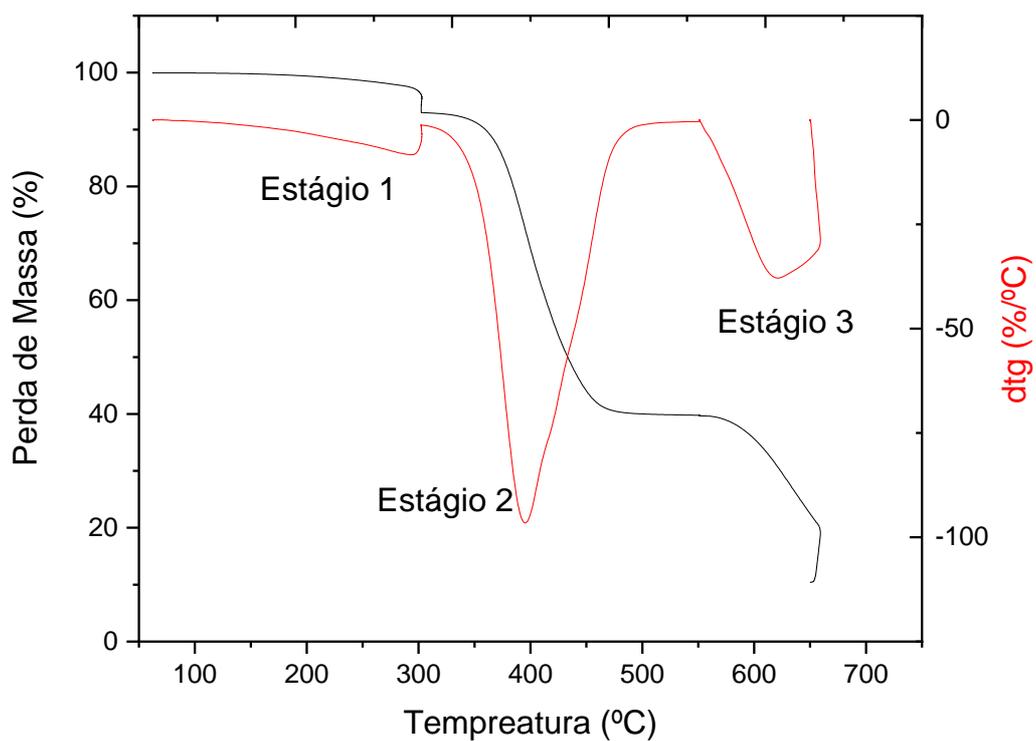
**Figura 36:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 4 semanas.



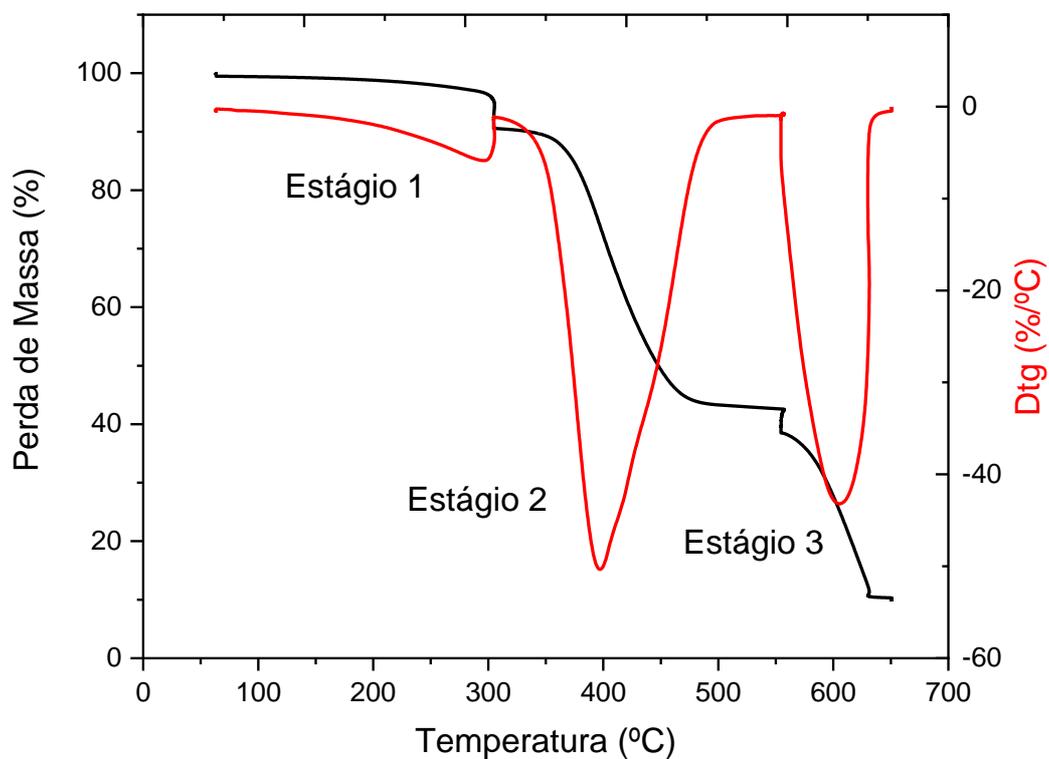
**Figura 37:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 6 semanas.



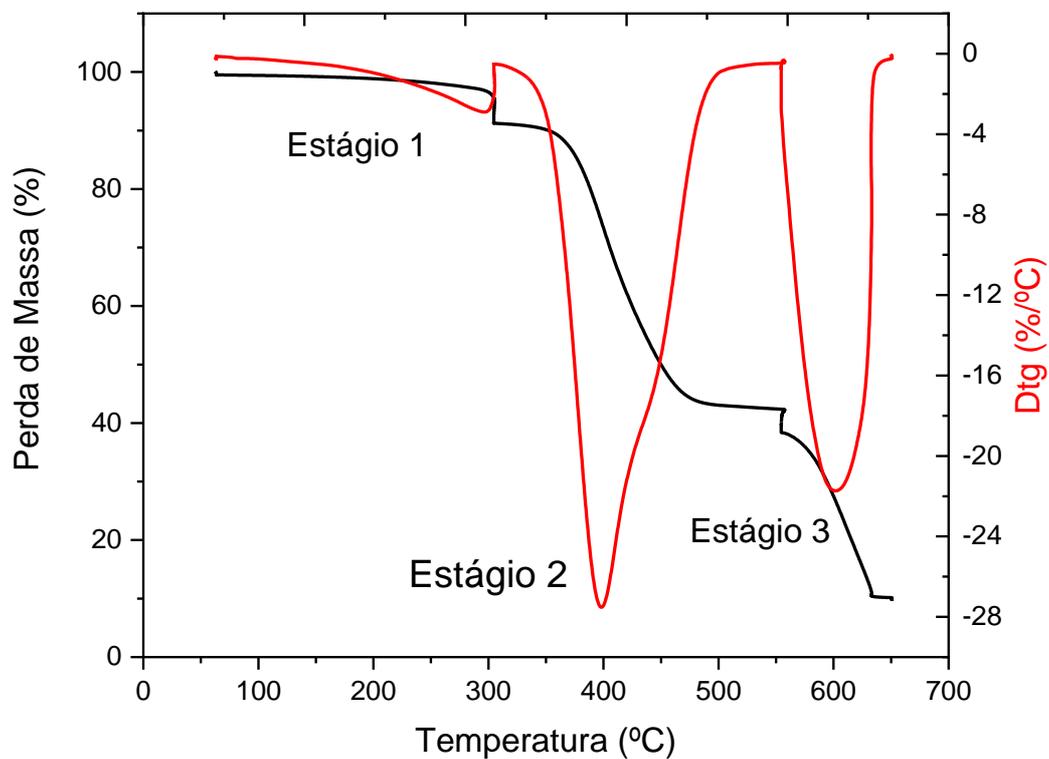
**Figura 38:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 8 semanas.



**Figura 39:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 10 semanas.



**Figura 40:** Termograma da amostra submetida ao envelhecimento por 12 semanas.



A Tabela abaixo apresenta os resultados de tga dtg por faixa de perda de massa e temperaturas picos ao decorrer do tempo de envelhecimento.

**Tabela 2:** Comparação dos resultados de TGA obtidos por semanas.

Semana Estágios	0	2	4	6	8	10	12	Média Perda Massa %	Desvios
1 (°C)	295	290	294	299	287	297	298	7	0,5
2 (°C)	396	392	395	395	393	397	397	57	3
3 (°C)	641	606	622	616	626	606	601	26	3

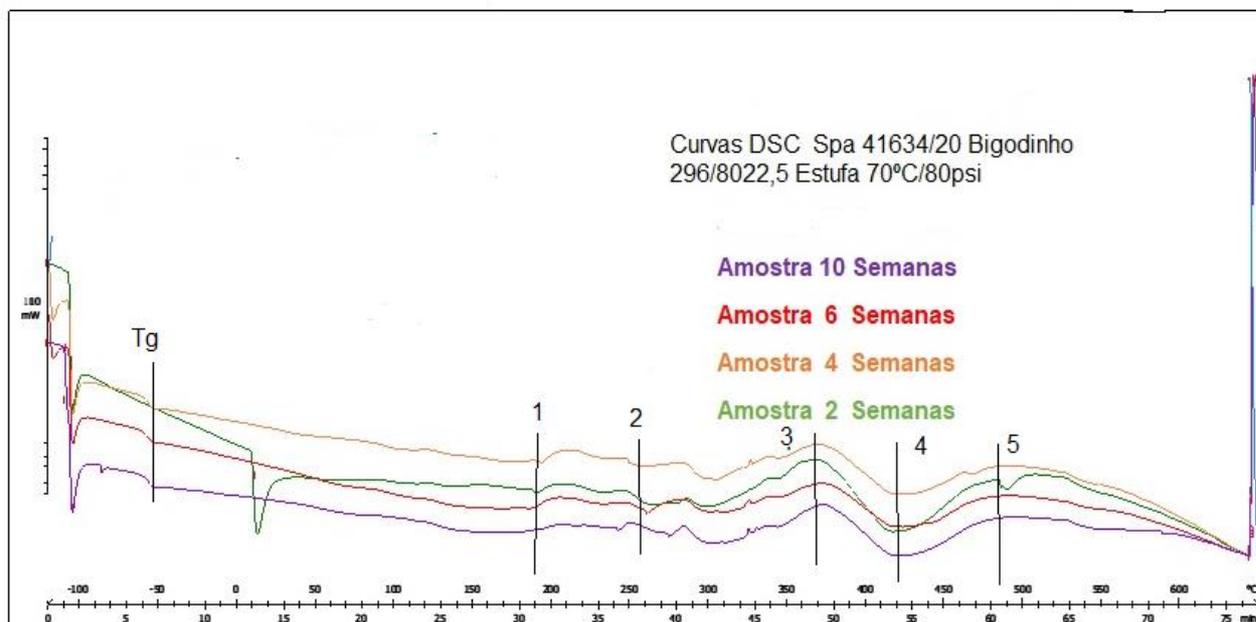
Os ensaios de TGA/DTG indicam estabilidade térmica das amostras até em torno de 287 °C, com três estágios de perda de massa. O primeiro, está relacionado a evaporação dos elementos voláteis e eliminação de água adsorvida (DALL'ANTONIA et al., 2009; NABIL; ISMAIL; AZURA, 2013). O segundo estágio de perda de massa é mais acentuado, inicia-se em torno de 392 °C, está relacionada a eliminação de hidrocarbonetos voláteis presentes na borracha natural (DOLEZ et al., 2008). O terceiro estágio inicia-se em torno de 605 °C, e está relacionado ainda a hidrocarbonetos voláteis que possuem maior ponto de ebulição, como também ao óxido de zinco presente, como a decomposição dos subprodutos formados a partir da oxidação dos resíduos carbonáceos gerados no segundo estágio de degradação (DOLEZ et al., 2008; JANUSZEWICZ et al., 2017). É possível observar que, em todas as amostras analisadas, a estabilidade térmica permaneceu inalterada nos Estágios 1 e 2 em todas as semanas de envelhecimentos embora se observa uma mudança no Estágio 3, onde a estabilidade térmica diminuiu de 641,9°C do pneu novo para 601,2°C em 12 semanas de envelhecimento, decorrente de produtos das cadeias poli-sulfídicas degradadas e não reticuladas, e a decomposição dos subprodutos formados a partir da oxidação dos resíduos carbonáceos gerados no segundo estágio de degradação (DOLEZ et al., 2008).

## 5.8 Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

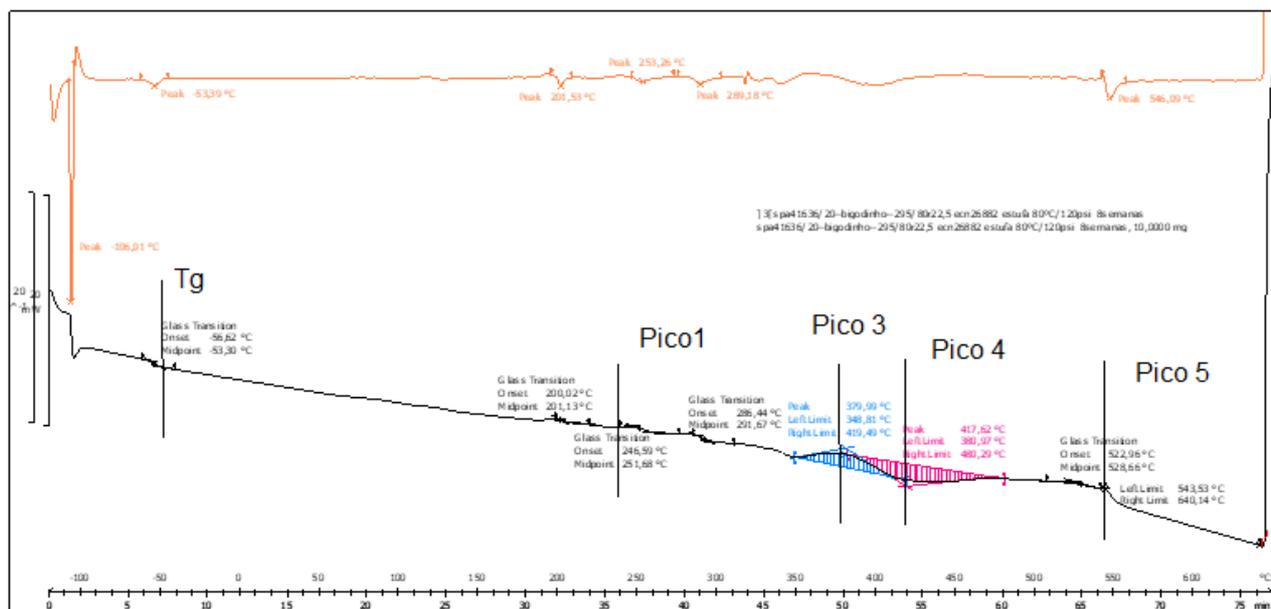
Para conhecimento dos eventos térmicos da borracha, devemos observar as temperaturas em que ocorrem as transições do estado sólidos pois afetam diretamente as propriedades específicas e seu modo de uso e aplicações.

Dessa forma, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) indica o intervalo de temperatura de mudança do comportamento vítreo (mais rígido) para o estado mais borrachoso elastomérico. Sabe-se que os elastômeros tem valores e  $T_g$  abaixo da temperatura ambiente (DA SILVA; IHA, 2010). A Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ ) pode ser obtida no DSC para compreensão do seu comportamento e identidade da borracha. Os valores encontrados para  $T_g$  nas amostras de borrachas naturais compostas ou não, na literaturas disponíveis ocorrem de  $-73\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-55\text{ }^\circ\text{C}$  (BERNAL et al., 2002; MORI, 2003). As figuras 41, 42 e 43 apresentam os resultados de DSC para as diferentes semanas.

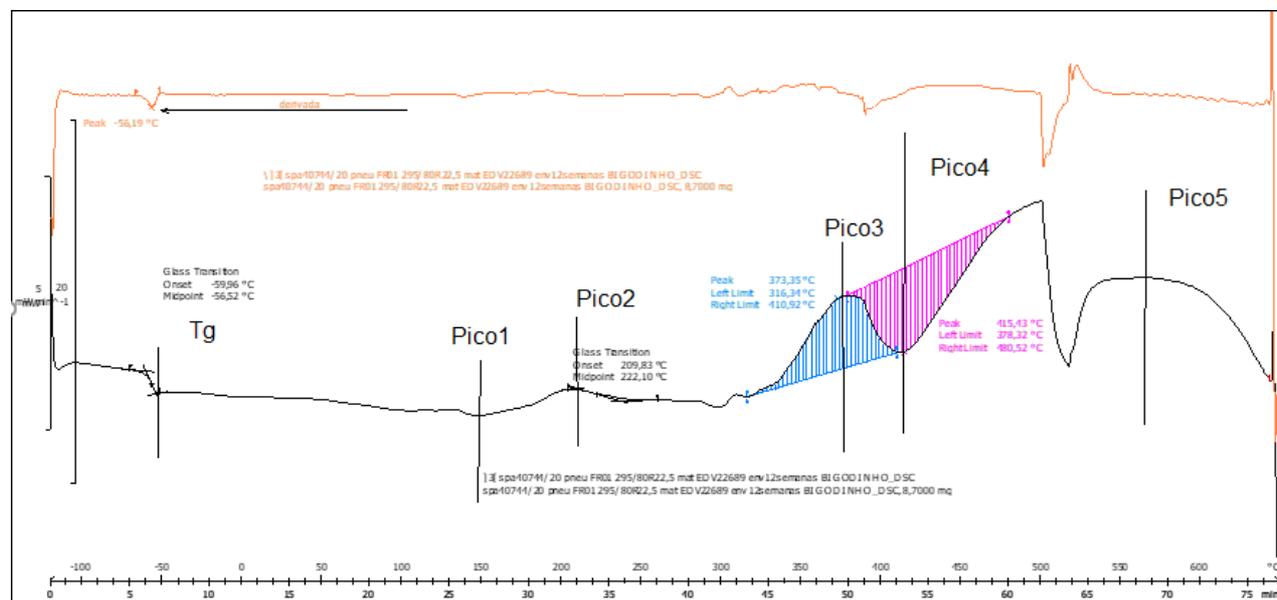
**Figura 41:** Overlay dos resultados de calorimetria exploratória diferencial para 2, 4, 6 e 10 semanas.



**Figura 42:** Resultado de calorimetria exploratória diferencial para 8 semanas.



**Figura 43:** Resultado de calorimetria exploratória diferencial para 12 semanas.



A tabela 3 apresenta um resumo dos principais eventos térmicos obtidos para as diferentes semanas.

**Tabela 3:** Resumo dos resultados obtidos dos ensaios de DSC.

Semanas	Tg	Pico 1 Endotérmico	Pico 2	Pico 3 Exotérmico	Pico 4 Endotérmico	Pico 5 Endotérmico
2	-	10 °C Cristalização	-	391 °C Degradação	416 °C Degradação	484°C Resíduo
4	-57°C	-	248- 295°C Recristali zação	369 °C Degradação	416 °C Degradação	464 °C Resíduo
6	-60°C	185 °C Vaporização	-	373 °C Degradação	418°C Degradação	Resíduo
8	-56°C	-	246 °C Recristali zação	379 °C Degradação	417°C Degradação	522 °C Resíduo
10	-57°C	165 °C Vaporização	-	374 °C Degradação	419 °C Degradação	524°C Resíduo
12	-56°C	-	222 °C Recristali zação	373 °C Degradação	415 °C Degradação	515 °C Resíduo

Podemos destacar a Tg em torno de -57 °C, como também observado no pneu novo, o primeiro estágio de degradação térmica, em torno de 246 °C, o segundo estágio de degradação a partir de 369°C e o terceiro estágio de degradação a partir de 464 °C.

## 6. CONCLUSÃO

Neste estudo de envelhecimento simulado de cinturas de pneus em estufa buscou-se conhecer a relação entre o envelhecimento nas diversas semanas de amostragens (novo, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 semanas) e correlacioná-las com o envelhecimento termo oxidativo, propriedades mecânicas, físico-químicas e térmicas.

Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram pelo gráfico de Ahagon que as amostras de novo, 2, 4 e 6 semanas apresentaram envelhecimento tipo I, e que as amostras de 10 e 12 semanas, apresentaram envelhecimento tipo III, com perda nas propriedades a partir de 2 semanas.

Os resultados dos ensaios físico-químicos corroboraram com os tipos de envelhecimento encontrados, observando quebra nas cadeias insaturadas para as amostras com envelhecimento tipo I, e ocorrência simultânea de cisão e reticulação das cadeias poliméricas para as amostras com envelhecimento tipo III, indicando degradação termo oxidativa a partir de 2 semanas. Os ensaios térmicos mostraram estabilidade térmica das amostras até 292 °C.

Em resumo, o estudo permitiu caracterizar os mecanismos de envelhecimento termo oxidativo (mudanças de estruturas e propriedades) em função das semanas dentro da estufa, e em futuro estudo ser possível analisar e correlacioná-los com o envelhecimento em campo. A difusão de oxigênio na camada de cintura do pneu é o principal fator de envelhecimento, sua decorrente oxidação devido a presença do oxigênio e causa as perdas de propriedades mecânicas, físico-químicas e térmicas das amostras, reduzindo o ciclo de vida dos pneumáticos.

## SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Simular o envelhecimento das amostras em temperaturas iguais a 65°C, para moderar as transições entre os tipos de envelhecimento no ensaio tração e Gráfico de Ahagon;
- Incluir um estudo do ensaio de permeabilidade/avaliação de efeitos difusivos e permeabilidade do oxigênio na borracha cintura pneu;
- Estudar a adição nano cargas como nano argilas e nano celuloses (esta como controlador da possível segregação da nano argila) na formulação da borracha na região da cintura do pneu como cargas, para melhor desempenho e menor permeabilidade do oxigênio;
- Pesquisar e estudar o processo de difusão do oxigênio ocorrente durante as semanas de envelhecimento em estufa, buscando manter constante o processo de oxidação durante as diferentes semanas. Também verificar a presença dos envelhecimentos tipo I, II e III; conforme esperado nos experimentos de Ahagon.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRABOR. **ABRABOR - Associação Brasileira de Produtores e Beneficiadores de Borracha Natural**. Disponível em:

<<http://www.abrabor.org.br/>>. Acesso em: 20 out. 2020.

ANIP. **HISTÓRIA DO PNEU**<https://www.anip.org.br/historia-e-fabricacao/>, 2021. Disponível em: <<https://www.anip.org.br/historia-e-fabricacao/>>. Acesso em: 22 mar. 2021

BALDWIN, J. M.; ELLWOOD, K. R. Rubber aging in tires. Part 2: Accelerated oven aging tests. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 1, p. 110–117, 2007.

BALDWIN, O. M.; BAUER, D. R. Rubber oxidation and tire aging - A review. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 81, n. 2, p. 338–358, 2008.

BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, 2002.

BOTTIER, C. Biochemical composition of Hevea brasiliensis latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents. **Advances in Botanical Research**, v. 93, p. 201–237, 2020.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

CARVALHO, P. H. V et al. **Rubber Compound Aging Characterization Applied To Finite Element Tire Models**. (A. B. de Polímeros, Ed.) Águas de Lindóia, SP: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005

CRQ4. **Borrachas - química e tecnologia - Conselho Regional de Química - IV Região**. Disponível em:

<[https://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva\\_borrachas](https://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva_borrachas)>.

Acesso em: 5 out. 2021.

CTBORRACHA. **Ciência e Tecnologia da Borracha | Mário Caetano partilha o seu conhecimento e longa experiência no domínio da Borracha com os**

**técnicos de hoje e de amanhã...Ciência e Tecnologia da Borracha.**

Disponível em: <<https://www.ctborracha.com/>>. Acesso em: 3 out. 2021.

DA SILVA, G.; IHA, K. Polimorfismo: Caracterização e estudo das propriedades de uma fase cristalina. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 2, n. 3, p. 331–338, 2010.

DALL'ANTONIA, A. C. et al. Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600. **Polimeros**, v. 19, n. 1, p. 63–71, 2009.

DALL ANTONIA, A. C. Estudo do desempenho mecânico e térmico de compostos de borracha natural (NR) de diferentes clones. **Tese de mestrado apresentada na Universidade de São Paulo**, p. 104, 2003.

DE PAOLI, M.-A. **Degradação E Estabilização De Polímeros**. 2009. ed. [s.l: s.n.].

DOLEZ, P. I. et al. Exploring the chemical aspects of truck tire blowouts and explosions. **Safety Science**, v. 46, n. 9, p. 1334–1344, 2008.

EMBRAPA. **Sobre a Lei 12.651/2012 - Portal Embrapa**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/codigo-florestal/entenda-o-codigo-florestal>>. Acesso em: 20 out. 2020.

FERREIRA, E. DOS S. **Perspectivas para a heveicultura no Brasil**. [s.l.] Instituto Federal de São Paulo - Campus Barretos, 2017.

GENT, A. N.; WALTER, J. D. Pneumatic tire. 2006.

GENT, E. A. N.; WALTER, J. D. The Pneumatic Tire. **Scientific American**, v. 45, n. 1152supp, p. 18408–18409, jan. 1898.

GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R. K.; KALA, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 68, n. 2, p. 323–330, 2007.

JANUSZEWICZ, K. et al. Thermogravimetric analysis/pyrolysis of used tyres and waste rubber. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 53,

n. 2, p. 802–811, 2017.

JMPNEUS. **ciclo-do-pneu – JM Pneus**. Disponível em:

<<https://jmpneus.com.br/pneu-inservivel/ciclo-do-pneu/>>. Acesso em: 4 out. 2021.

KAIDOU, H.; AHAGON, A. Aging of tire parts during service. II. Aging of belt-skim rubbers in passenger tires. **Rubber chemistry and technology**, v. 63, n. 5, p. 698–712, 1990.

KAWAHARA, S.; YAMAMOTO, Y.; SAITO, T. Rubber-state NMR Spectroscopy. **NMR Methods for Characterization of Synthetic and Natural Polymers**, v. 20, p. 156, 2019.

LI, C. et al. Compressive stress-thermo oxidative ageing behaviour and mechanism of EPDM rubber gaskets for sealing resilience assessment. **Polymer Testing**, v. 84, n. December 2019, p. 106366, 2020.

LUNA, C. B. B. et al. Influence of thermo-oxidative aging on the mechanical and yellowing properties of polystyrene blends with recycled styrene-butadiene rubber (SBR). **Revista Materia**, v. 24, n. 3, 2019.

MANOHAR, N. et al. A unique application of the second order derivative of FTIR–ATR spectra for compositional analyses of natural rubber and polychloroprene rubber and their blends. **Polymer Testing**, v. 62, p. 447–453, 2017.

MAQTEST. **Maqtest Controle e Automação Ltda**. Disponível em: <<http://www.maqtest.com.br/>>. Acesso em: 10 out. 2021.

MORI, M. Study of vulcanization and degradation chemistry in natural rubber by solid-state<sup>13</sup>C NMR and physical property measurements. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 76, n. 5, p. 1259–1275, 2003.

MOTT, P. H.; ROLAND, C. M. Aging of Natural Rubber in Air and Seawater. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 74, n. 1, p. 79–88, mar. 2001.

NABIL, H.; ISMAIL, H.; AZURA, A. R. Comparison of thermo-oxidative ageing and thermal analysis of carbon black-filled NR/Virgin EPDM and NR/Recycled EPDM blends. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 631–639, 2013.

NHTSA. **National Highway Traffic Safety Administration**. Disponível em: <<https://www.nhtsa.gov/>>. Acesso em: 4 ago. 2021.

NORTHSIDE-FORD. **Northside Ford Truck Sales Inc. | Portland, Oregon Ford Dealer**. Disponível em: <<https://www.northsideford.net/>>. Acesso em: 4 ago. 2021.

ÖNCEL, Ş.; KURTOĞLU, B.; KARAAĞAÇ, B. An alternative antioxidant for sulfur-vulcanized natural rubber: Henna. **Journal of Elastomers and Plastics**, 2018.

OSSWALD, K. et al. Aspects of the ageing of elastomeric materials. **International Polymer Science and Technology**, v. 44, n. 12, p. T1--T10, 2017.

OSSWALD, K. et al. Influence of different types of antioxidants on the aging behavior of carbon-black filled NR and SBR vulcanizates. **Polymer Testing**, v. 79, n. August, p. 1–8, 2019.

PIRELLI. **Quantos quilômetros um pneu pode percorrer?** Disponível em: <<https://www.pirelli.com/global/pt-br/road/quantos-quilometros-um-pneu-pode-percorrer>>. Acesso em: 10 out. 2021.

Q-TEC-GMBH. **DIN 53504 S3A - Q-tec GmbH**. Disponível em: <<https://q-tec-gmbh.de/en/products/cutting-die/din-53504/din-53504-s3a/>>. Acesso em: 3 dez. 2021.

RAJI, M. et al. 5 - Durability of composite materials during hydrothermal and environmental aging. In: JAWAID, M. et al. (Eds.). . **Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2019. p. 83–119.

RODRIGUES, E. B. **Estudo da Estabilidade das Propriedades Químicas de Compostos de Borracha Vulcanizada com Enxofre após Envelhecimento Térmico e Oxidativo**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Dissertação (Mestrado), 2010.

SILVA, L. M. A. **Estudo da interação entre borrachas comerciais e misturas de biodiesel/diesel por espectroscopia de ressonância magnética nuclear**.

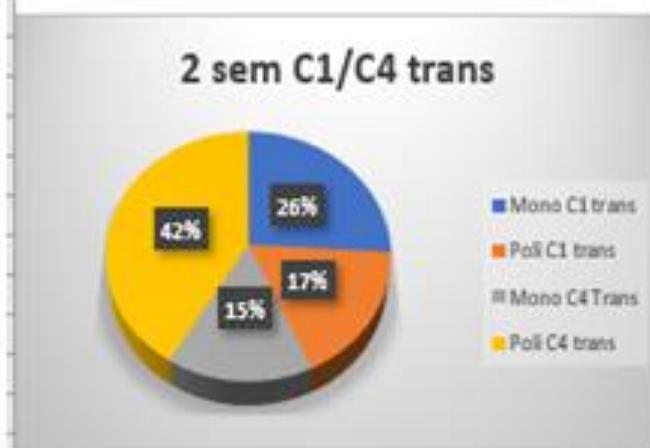
[s.l.] Departamento de Química. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2014.

SOMAIN, RENÉ; DROULERS, M. A seringueira agora é paulista. **Revue franco-brésilienne de géographie**, p. 1–12, 2016.

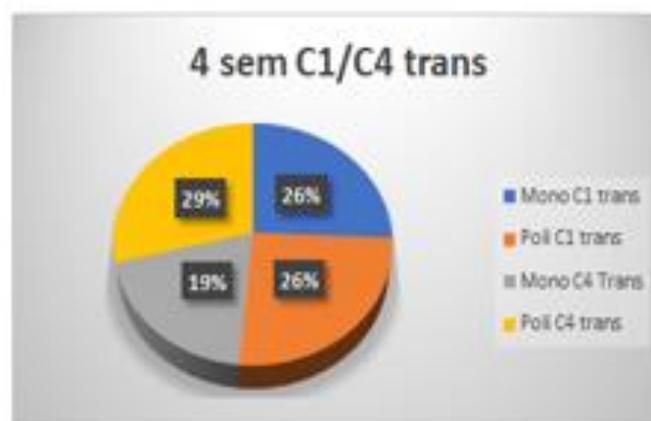
## Apêndice 1

RMN – integrais das áreas / Semanas 2, 4, 6, 8, 10 e 12.

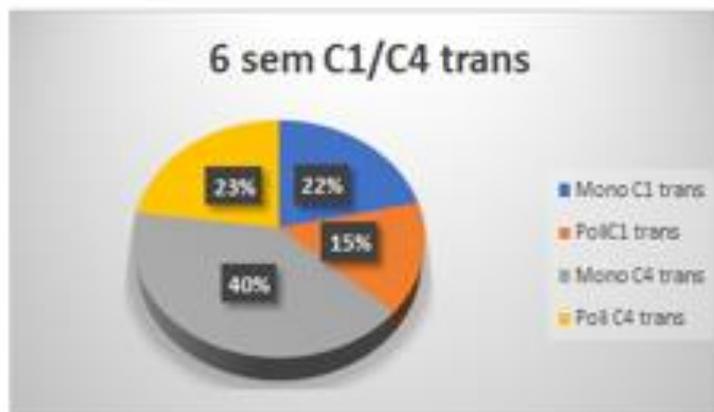
Integrais		2 sem
Gráficos		C1/C4 trans
1	Mono C1 trans	1,6988
2	Poli C1 trans	1,1290
3	Mono C4 Trans	1
4	Poli C4 trans	2,7089



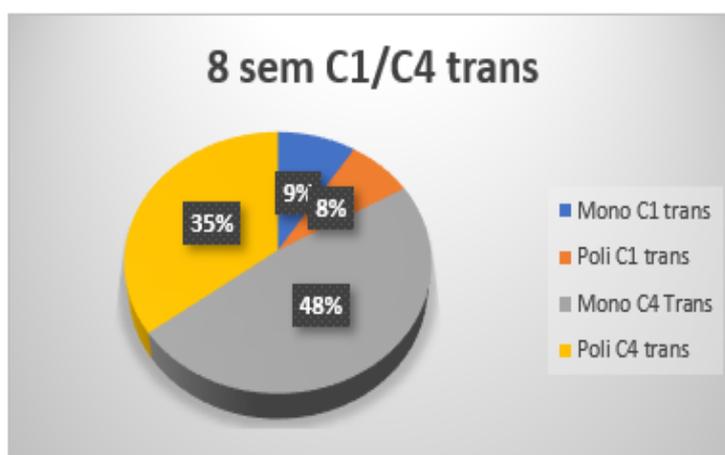
Integrais		4 sem
		C1/C4 trans
1	Mono C1 trans	1,3069
2	Poli C1 trans	1,3113
3	Mono C4 Trans	1
4	Poli C4 trans	1,472



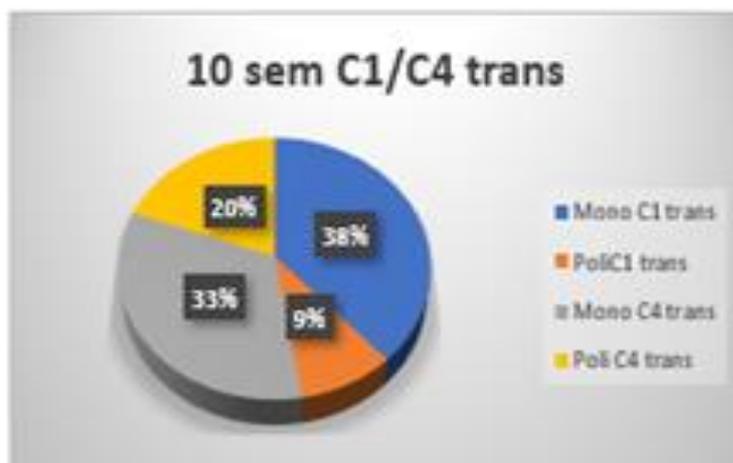
		6 sem
		C1/C4 trans
Mono C1 trans		0,5336
Poli C1 trans		0,3763
Mono C4 trans		1
Poli C4 trans		0,5681



		8 sem
		C1/C4 trans
<b>1</b>	Mono C1 trans	0,1885
<b>2</b>	Poli C1 trans	0,1587
<b>3</b>	Mono C4 Trans	1
<b>4</b>	Poli C4 trans	0,7351



10sem	
C1/C4 trans	
Mono C1 trans	1,1525
PoliC1 trans	0,2750
Mono C4 trans	1
Poli C4 trans	0,5849



12sem	
C1/C4 trans	
Mono C1 trans	0,3411
Poli C1 trans	0,1349
Mono C4 trans	1
Poli C4 trans	0,1349

