PAULO HENRIQUE VISCHI CARVALHO

CARACTERIZAÇÃO DO ENVELHECIMENTO TERMOMECÂNICO DE COMPOSTOS DE BORRACHA UTILIZADOS EM PNEUS VISANDO A APLICAÇÃO EM SIMULAÇÕES PELO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Linilson Padovese

São Paulo
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Carvalho, Paulo Henrique Vischi
Caracterização do envelhecimento termomecânico de compostos de borracha utilizados em pneus visando a aplicação em simulações pelo método dos elementos finitos / P.H.V. Carvalho. -- São Paulo, 2006.
93 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Pneus (Comportamento estrutural) 2.Desenvolvimento de produtos 3.Desgaste dos materiais 4.Método dos elementos finitos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

Errata

Na página 4, linha 11, onde se lê **asfalto** leia-se **pavimento**.

Na página 31, linha 6, onde se lê **Equação 2** leia-se **Equação 3**.

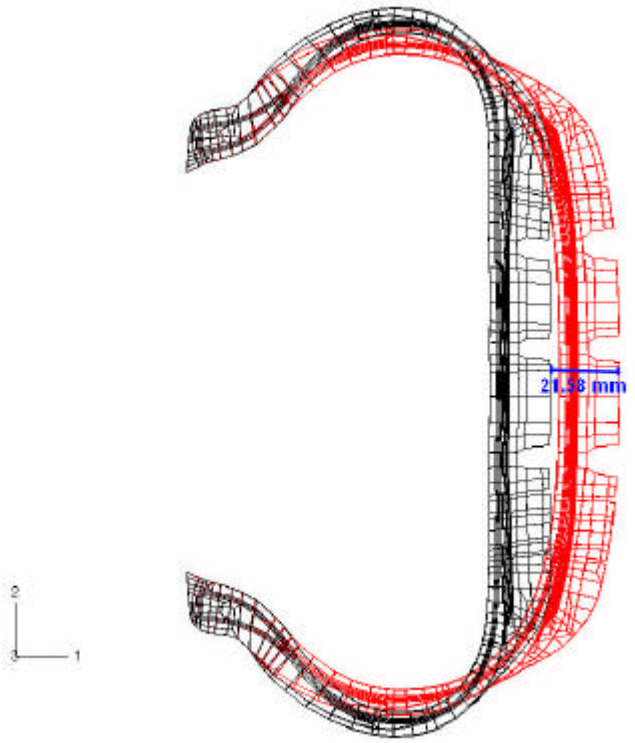
Na página 33, legenda da Figura 19, onde se lê **Módulo para amostra de 2mm de borracha nitrílica a 125, 110 e 95ºC** leia-se **Variação do módulo ao longo da espessura P de uma amostra de 2mm de borracha nitrílica a 125, 110 e 95ºC**.

Na página 34, linha 2, onde se lê **mercado** leia-se **mercado japonês**.

Na página 37, legenda da Figura 23, onde se lê **Shearografia de pneus: acompanhamento do surgimento de trincas** leia-se **Vista interna de uma shearografia de pneu: situação sem trinca (esquerda) e após surgimento de trincas nas extremidades de cintura (direita)**.

Na página 54, linha 1, onde se lê **mercado** leia-se **mercado brasileiro**.

Na página 64, figura 46, substituir pela figura abaixo.



Folha de Aprovação

Paulo Henrique Vischi Carvalho

Caracterização do Envelhecimento Termomecânico de Compostos de Borracha Utilizados em Pneus Visando a Aplicação em Simulações pelo Método dos Elementos Finitos

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Engenharia Mecânica

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição:_____Assinatura:_____

Prof. Dr. _____

Instituição:_____Assinatura:_____

Prof. Dr. _____

Instituição:_____Assinatura:_____

Aos meus pais, Paulo e Cleide

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Linilson Rodrigues Padovese, pelo incentivo, colaboração e amizade.

À Pirelli Pneus S.A. pelo apoio e oportunidade de desenvolver e publicar este trabalho.

Aos meus colegas da Pirelli, em especial Argemiro Costa, que me incentivaram e contribuíram com informações, apoio e sugestões na execução deste trabalho.

Aos meus pais, Paulo e Cleide, ao meu irmão, Rafael, e à minha namorada, Daniela, pelo carinho, apoio e incentivo nos momentos difíceis.

Resumo

Durante o desenvolvimento de um novo pneu, um dos maiores desafios enfrentados pelo engenheiro é assegurar sua integridade estrutural, pois o envelhecimento dos compostos de borracha é inevitável. Ele leva a mudanças na estrutura molecular e nas propriedades mecânicas dos materiais, resultando em mudanças indesejáveis no desempenho do pneu. Este trabalho apresenta uma metodologia para determinar o comportamento estrutural do pneu envelhecido a partir de análises de elementos finitos (FEA- Finite Element Analysis). É apresentada também uma investigação das condições de contorno, como temperatura, composição do ar e tempo de exposição, para reproduzir em laboratório o envelhecimento observado no mercado. Durante sua vida útil, o pneu sofre deformações cíclicas gerando calor devido ao fenômeno de histerese. A região mais crítica é a extremidade das cinturas, onde as temperaturas atingem valores de 70ºC para pneus de carros e 100ºC para caminhões. O ar permeia através dos componentes do pneu criando uma condição oxidativa propícia à fadiga e propagação de trincas. O envelhecimento está associado às condições operacionais do pneu, porém os engenheiros buscam acelerar os testes laboratoriais aumentando a temperatura, segundo a lei de Arrhenius. O trabalho de Ahagon é reproduzido aqui para interpretar os mecanismos de envelhecimento, o que é possível a partir da análise da relação entre o alongamento à ruptura e o módulo a 100% de deformação. O modelo de pneu proposto é capaz de avaliar concentrações de tensão e prever o comportamento dinâmico dos pneus envelhecidos. A correta caracterização dos compostos mostrou-se essencial para garantir uma correta modelagem e análise, o que leva a um melhor desenvolvimento do pneu e a uma vida útil maior.

Palavras-chave: pneus, envelhecimento, desempenho do pneu, elementos finitos

Abstract

During the development of a new tire one of the challenges the engineer must face is to assure tire structural integrity. Rubber compound aging is unavoidable and it changes material molecular structure and mechanical properties resulting in undesirable changes in tire performance. This work presents a methodology to assess the structural behavior of aged tires using the finite element analysis (FEA) with an aged rubber compound characterization. It also presents an investigation regarding the boundary conditions, such as temperature, air composition and time of exposure, to reproduce in laboratory the aging observed in the market. During service life, the tire undergoes repeated and complex stress cycles resulting in heat generation by hysteresis. It is critical in regions like belt edges where temperature measurements show values up to 70ºC for passenger car tires and more than 100ºC for trucks. The inflated air permeates through the tire components leading to oxidative conditions propitious to fatigue and crack propagation. Aging is related to the tire operational conditions but engineers usually accelerate the process in lab tests by increasing the temperature, following the Arrhenius law. Ahagon's previous work was reproduced here and used to interpret the aging mechanisms, by analyzing the relation between elongation to brake and the modulus at a hundred percent elongation for different aging conditions. The proposed tire model is able to analyze structural stress concentrations and predict the dynamic behavior of aged tires. The correct compound characterization showed to be essential to assure a good modeling and analysis, which leads to a better tire development and a longer service life.

Key words: tires, aging, tire performance, finite element

Sumário

Resumo.....v

Abstract.....vi

Lista de figuras.....x

Lista de tabelas.....xiii

Lista de abreviaturas.....xiv

Lista de símbolos.....xv

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 Histórico do pneu 4

1.2 Estrutura do pneu 6

1.3 Motivação, justificativa e objetivo da abordagem proposta..... 9

1.3.1 Motivação 9

1.3.2 Justificativa..... 12

1.3.3 Objetivo 14

2 TECNOLOGIA DA BORRACHA 15

2.1 Introdução 15

2.2 A borracha..... 15

2.3 Vulcanização..... 16

2.3.1 Densidade de ligações cruzadas (DLC)..... 18

2.3.2 Modelos de vulcanização para compostos de borracha 19

2.4 Compostos de borracha 21

2.5 Ensaios para determinação das propriedades mecânicas de compostos de borracha ... 24

3 ENVELHECIMENTO DOS COMPOSTOS DE BORRACHA 27

3.1 Introdução 27

3.2 Revisão Bibliográfica 29

3.2.1 Mecanismos de envelhecimento 29

3.2.2 Diffusion Limited Oxidation (DLO) 32

3.2.3 Análise de pneus de mercado 34

3.2.4 Teste acelerado de pneus 35

4 MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS APLICADO AO ESTUDO DE PNEUS 38

4.1 Introdução 38

4.2 Particularidades da modelagem de pneus 39

4.2.1 Não-linearidade dos materiais 39

4.2.2 Não-linearidade geométrica 40

4.2.3 Hiperelasticidade 40

4.2.4 Incompressibilidade 41

4.2.5 Anisotropia 42

4.2.6 Histerese 43

4.2.7 Viscoelasticidade 45

5 DESENVOLVIMENTO DE ENSAIOS LABORATORIAIS 47

5.1 Introdução 47

5.2 Ensaios laboratoriais 47

5.2.1 Materiais e métodos 47

5.2.2 Testes realizados 48

5.3 Resultados dos ensaios laboratoriais 49

5.3.1 Gráficos de Ahagon 49

5.3.2 Densidade de ligações cruzadas (DLC) 52

5.4 Análise de pneus de mercado 54

6 MODELOS NUMÉRICOS 56

6.1 Introdução 56

6.2 Modelo dos corpos de prova 56

6.3 Modelo do pneu 59

7 RESULTADOS E ANÁLISES DE SIMULAÇÕES 68

7.1 Introdução 68

7.2 Influência do envelhecimento no comportamento estrutural do pneu 68

8 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 72

8.1 Conclusões gerais 72

8.2 Sugestões para trabalhos futuros 73

9 REFERÊNCIAS 74

10 APÊNDICES 77

Lista de figuras

Figura 1- Exemplo de utilização extrema do pneu 1

Figura 2- Diversos tipos de pneus 2

Figura 3- Pneu inventado por Thomson 4

Figura 4- Teste realizado com o pneu inventado por Dunlop 5

Figura 5- Estrutura de um pneu para veículos comerciais 6

Figura 6- Pneu convencional ou diagonal 8

Figura 7- Pneu radial 8

Figura 8- Probabilidade de falha por descolamento de cinturas 11

Figura 9- Modelo de Elementos Finitos de pneu de transporte 13

Figura 10- Detalhe da região de extremidade de cinturas 14

Figura 11- Estrutura molecular da borracha natural 16

Figura 12- Processo de vulcanização 17

Figura 13- (a) Reômetro MDR 2000; (b) Gráfico resultante do ensaio 20

Figura 14- Fases da vulcanização 21

Figura 15- Reação de polimerização da borracha sintética 22

Figura 16- Resultado do ensaio de tração 26

Figura 17- Gráfico de Ahagon 30

Figura 18- Gráfico de Ahagon para amostras vulcanizadas a 3 temperaturas diferentes 31

Figura 19- Módulo para amostra de 2mm de borracha nitrílica a 125, 110 e 95ºC ... 33

Figura 20- Taxa de consumo de oxigênio ao longo de uma seção de pneu 33

Figura 21- Pneus de mercado submetidos ao envelhecimento do Tipo I 34

Figura 22- Pneus de mercado submetidos ao envelhecimento do Tipo II 34

Figura 23- Shearografia de pneus: acompanhamento do surgimento de trincas..... 37

Figura 24- Comportamento dos materiais..... 39

Figura 25- Ciclo de histerese..... 43

Figura 26- Efeito Mullin 44

Figura 27- Modelos de viscoelasticidade da borracha 46

Figura 28- Gravata ASTM D 412 Tipo C 48

Figura 29- Gráfico de Ahagon para o composto A em condições aeróbicas e anaeróbicas 50

Figura 30- Gráfico de Ahagon para o composto B em condições aeróbicas e anaeróbicas 50

Figura 31- M_{100} e taxa de mudança de λ_B para o composto A em função do tempo de envelhecimento..... 51

Figura 32- M_{100} e taxa de mudança de λ_B para o composto B em função do tempo de envelhecimento..... 52

Figura 33- Densidade de ligações cruzadas total e proporção de ligações polisulfídricas para o composto A em função do tempo de envelhecimento em condição aeróbica..... 53

Figura 34- Densidade de ligações cruzadas total e proporção de ligações polisulfídricas para o composto A em função do tempo de envelhecimento em condição anaeróbica..... 53

Figura 35- Densidade de ligações cruzadas total e proporção de ligações polisulfídricas para o composto B em função do tempo de envelhecimento em condição aeróbica..... 53

Figura 36- Densidade de ligações cruzadas total e proporção de ligações polisulfídricas para o composto B em função do tempo de envelhecimento em condição anaeróbica 54

Figura 37- Comparação de envelhecimentos laboratoriais e de mercado 55

Figura 38- Modelo do corpo de prova utilizado 56

Figura 39- Ajuste da curva tensão X deformação segundo os modelos de Money-Rivlin e Ogden para o composto A novo 57

Figura 40- Ajuste da curva tensão X deformação segundo os modelos de Money-Rivlin e Ogden para o composto A envelhecido em ambiente aeróbico 58

Figura 41- Curvas tensão X deformação para os compostos novo e envelhecido ajustadas pelo modelo de Money-Rivlin 58

Figura 42- Malha de elementos finitos do pneu 60

Figura 43- Discretização circunferencial do pneu 62

Figura 44- Modelo tridimensional do pneu 62

Figura 45- Comparativo do perfil experimental (vermelho) e simulado (malha) 63

Figura 46- Sobreposição do pneu inflado (vermelho) e amassado (preto), com o respectivo amassamento de 21,58 mm 64

Figura 47- Curva carga X amassamento experimental e simulada 64

Figura 48- Comparativo da pressão de contato experimental (a) e simulada (b) 65

Figura 49- Distribuição de tensão na extremidade de cintura para as condições de pneu inflado (a), amassado (b) e em deriva (c) 67

Figura 50- Gráfico esquemático: correlação dos testes laboratoriais e de mercado .. 69

Figura 51- Elemento 530, escolhido para comparação entre compostos da lista entre cinturas novos e envelhecidos 70

Lista de tabelas

Tabela 1- Energia de ligação 18

Tabela 2- Condições utilizadas na simulação do pneu 59

Tabela 3- Características do modelo estudado 61

Tabela 4- Tensão e deformação principal máxima no elemento 530 para compostos novos e envelhecidos 70

Lista de abreviaturas

NR - borracha natural, "natural rubber"

SBR - co-polímero de estireno e butadieno

BR - polibutadieno

IR - polisopreno

IIR - co-polímero de isobuteno e isopreno

DLC - densidade das ligações cruzadas, ou "crosslink density"

FEA - análises de elementos finitos

CAD - projeto auxiliado por computador

ABAQUS® - programa de Elementos Finitos comercial

SST - metodologia do programa ABAQUS, "**S**teady **S**tate **T**ransport"

NHTSA - National Highway Traffic Safety Administration

RMA - Rubber Manufacturer Association

SUV - Sport Utility Vehicle

ALAPA - Associação Latino Americana de Pneus e Aros

MEF - Método dos Elementos Finitos

ASTM - American Society for Testing and Materials

DLO - Diffusion Limited Oxidation

SUL - Stepped-Up-Load

EUA - Estados Unidos da América

Lista de símbolos

S'	-	resposta elástica do composto, medida em torque pelo reômetro
S''	-	resposta viscosa do composto, medida em torque pelo reômetro
S^*	-	resposta complexa do composto, medida em torque pelo reômetro
E'	-	módulo elástico de tração
E''	-	módulo viscoso, ou módulo de perda, de tração
E^*	-	módulo dinâmico, ou módulo complexo, de tração
G'	-	módulo elástico de cisalhamento
G''	-	módulo viscoso, ou módulo de perda, de cisalhamento
G^*	-	módulo dinâmico, ou módulo complexo, de cisalhamento
δ	-	ângulo de fase entre a tensão e a deformação, ou ângulo de perda
$tg\ \delta$	-	tangente do ângulo de perda
T	-	temperatura
F	-	força genérica
K	-	rigidez de mola
u	-	deformação de mola
λ	-	alongamento
L	-	comprimento final
L_0	-	comprimento inicial
ε	-	deformação logarítmica ou “True Strain”
σ	-	tensão de Cauchy, ou “True Stress”
E	-	módulo elástico de Young
W	-	função de densidade de energia de deformação
I_i	-	invariantes de deformação na direção principal “i”

λ_i	-	relação de deformação na direção principal "*i*"
C_{ij}	-	constantes experimentais para caracterização do material hiperelástico
υ	-	coeficiente de Poisson
K_b	-	módulo volumétrico, ou "bulk modulus"
G	-	módulo de cisalhamento
λ_B	-	alongamento à ruptura
M_{100}	-	módulo elástico para um alongamento de 100%
A	-	constante do material
ρ	-	densidade do material
t	-	tempo
J	-	jacobiano
f	-	gradiente de deformação
α	-	grau de vulcanização
S'_{min}	-	torque mínimo
S'_{max}	-	torque máximo
S'_t	-	torque no tempo t
V_r	-	volume reduzido
χ	-	parâmetro de interação polímero-solvente
V_1	-	volume molar do solvente puro

1 Introdução

Os pneus são componentes fundamentais dos veículos, influindo de maneira significativa no seu desempenho no que se refere ao conforto, economia de combustível, segurança, dirigibilidade, aceleração e frenagem. Os pneus devem ainda apresentar elevada aderência, resistência à fadiga e descolamentos de materiais e resistência ao desgaste e laceração. Na Figura 1 é mostrada uma condição extrema de utilização do pneu, onde o excesso de carga e temperatura leva a uma degradação mais acelerada.

O pneu interage com o veículo e a estrada, tendo suas propriedades influenciadas por fatores externos como:

- carga transportada
- características do veículo (potência, sistema de freio, alinhamento das rodas)
- dureza, textura e atrito do pavimento
- contaminação da superfície por água, gelo, lama
- temperatura

Figura 1- Exemplo de utilização extrema do pneu

Percebe-se, portanto, que os pneus devem ser projetados de maneira diferenciada para atender aos diversos segmentos e tipos de aplicação a que se destinam. Por exemplo, pneus para uso fora de estrada têm características muito diferentes de pneus para uso urbano e pneus de veículos de passeio devem atender requisitos de desempenho diferentes aos dos pneus de uso comercial. As propriedades dos pneus são provenientes de diversos fatores, dentre eles:

- tipo de construção
- tamanho e forma do pneu
- tamanho e forma da área de contato entre pneu e solo
- desenho da banda de rodagem
- pressão de inflação
- propriedades dos materiais, que é o foco deste trabalho

Na Figura 2 são mostrados pneus de uso comercial, urbano e "off-road", respectivamente, sendo possível notar a diferença existente no desenho da banda de rodagem.

Figura 2- Diversos tipos de pneus

O processo de envelhecimento dos pneumáticos é um assunto de grande interesse tanto para os usuários finais como para os fabricantes. Garantir que o pneu suporte as solicitações mecânicas durante toda sua vida útil requer provas externas, sob condições reais de operação em ruas e rodovias, que são longas e custosas. O veículo deve rodar milhares de quilômetros até que se chegue a alguma conclusão.

O pneumático é um produto bastante presente no cotidiano das pessoas. No capítulo 1 será apresentado um breve histórico do pneumático, bem como os diversos tipos e empregos existentes, informações que podem ser encontradas de maneira detalhada na publicação do NHTSA (National Highway Traffic Safety Administration) intitulada "The Pneumatic Tire"[20], considerada a melhor referência no universo dos pneus.

A fim de entender as modificações no comportamento do pneu envelhecido são apresentadas no capítulo 2 a definição dos compostos de borracha, sua composição, seu comportamento físico, mecânico e químico e quais são as limitações destes materiais quando expostos ao meio ambiente em condições operacionais diversas.

O capítulo 3 é destinado a uma revisão bibliográfica dos trabalhos no campo do envelhecimento dos compostos de borracha e suas implicações nos pneus.

No capítulo 4 são apresentadas as dificuldades para modelagem do comportamento mecânico dos elastômeros e outras particularidades para uso do MEF (Método dos Elementos Finitos) aplicados ao estudo dos pneus.

A caracterização dos compostos envelhecidos em laboratório segundo a metodologia desenvolvida por Ahagon é apresentada no capítulo 5.

O capítulo 6 apresenta o modelo numérico proposto para confronto do pneu novo e envelhecido, usando a caracterização realizada no capítulo 5. São abordados também a sua aferição, potencialidades, limitações e resultados obtidos.

Por fim, nos capítulos 7 e 8, faz-se uma revisão dos resultados obtidos até o momento com a abordagem proposta e as limitações do modelo atual, bem como sugestões para trabalhos futuros.

1.1 Histórico do pneu

O pneumático foi inventado e patenteado em 1845 por Robert William Thomson. Quando testado em uma carruagem, percebeu-se que o "invólucro de lona com uma banda de couro protegendo uma câmara de ar no seu interior" reduzia o esforço de tração do veículo e proporcionava um funcionamento mais suave, absorvendo as irregularidades do asfalto. Porém, por dificuldades de fabricação, o invento permaneceu esquecido por mais de 40 anos. Na Figura 3 pode-se ver uma representação do primeiro pneu, concebido por Thomson.

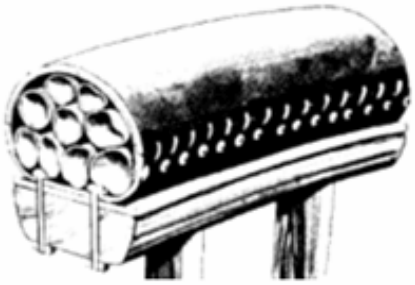


Figura 3- Pneu inventado por Thomson
(extraído do site http://www.blackcircles.com/general/history)

Em 1888, após diversas tentativas, o pneumático foi "reinventado" por John Boyd Dunlop, que aparentemente desconhecia a patente obtida por Thomson. Dunlop colocou, nas rodas de madeira de um triciclo, tubos de borracha protegidos por um

invólucro de lona com uma banda de borracha. O invento foi registrado em uma patente, posteriormente revogada devido à anterioridade da patente de Thomson, que já havia expirado. Deste modo, a patente do pneumático caiu em domínio público. A utilização do invento em bicicletas popularizou-o, viabilizando sua comercialização, o que levou Dunlop a fundar uma empresa, a Dunlop Rubber Corporation. A Figura 4 mostra o pneu inventado por Dunlop, mais parecido com os pneus atuais do que aquele inventado por Thomson, e um teste realizado com o invento.

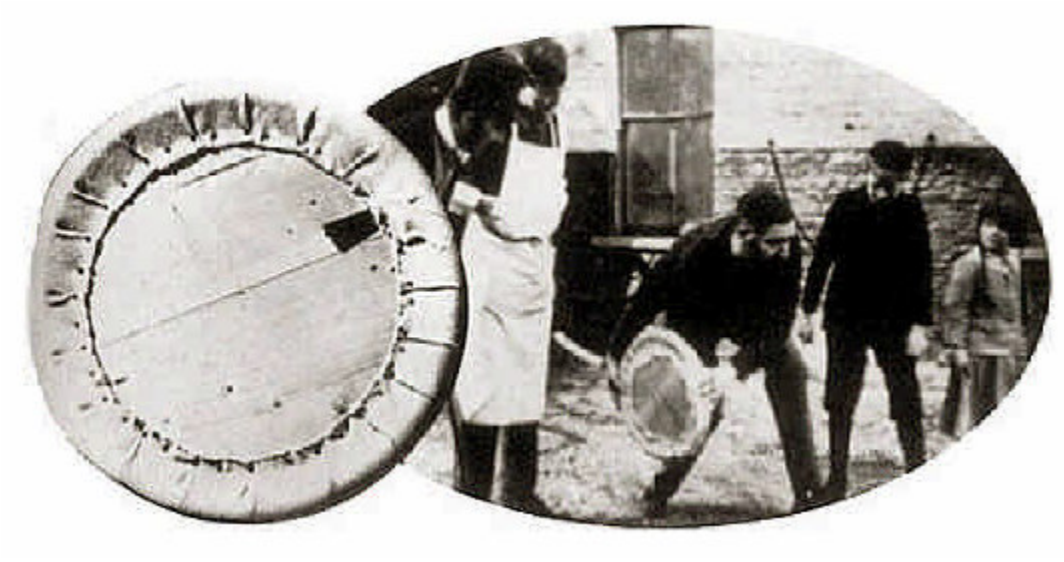


Figura 4- Teste realizado com o pneu inventado por Dunlop

No final do século XIX empresas européias como Dunlop (1889), Pirelli (1890), Michelin (1891) e Continental (1891) e empresas norte-americanas, como B.F. Goodrich (1895), Goodyear (1898) e Firestone (1903) começam a produzir pneus. Os primeiros pneus para automóveis foram produzidos em 1895 pelos irmãos André e Édouard Michelin, na França.

A evolução dos pneus no século XX foi significativa, ressaltando-se o advento da borracha sintética (1927-1931), o surgimento dos pneus com estrutura radial e mais recentemente os pneus “Run Flat”, capazes de rodar mesmo sem ar no seu interior.

1.2 Estrutura do pneu

Os pneus são estruturas pneumáticas, ou seja, que trabalham infladas por um fluido. Eles são responsáveis pelo contato do veículo com o solo, transmitindo os esforços impostos pelo motorista, e por sustentar a carga. A Figura 5 traz uma representação dos componentes do pneu, sendo fácil perceber que se trata de uma estrutura complexa, constituída de compostos de borracha e tecidos têxteis e metálicos.

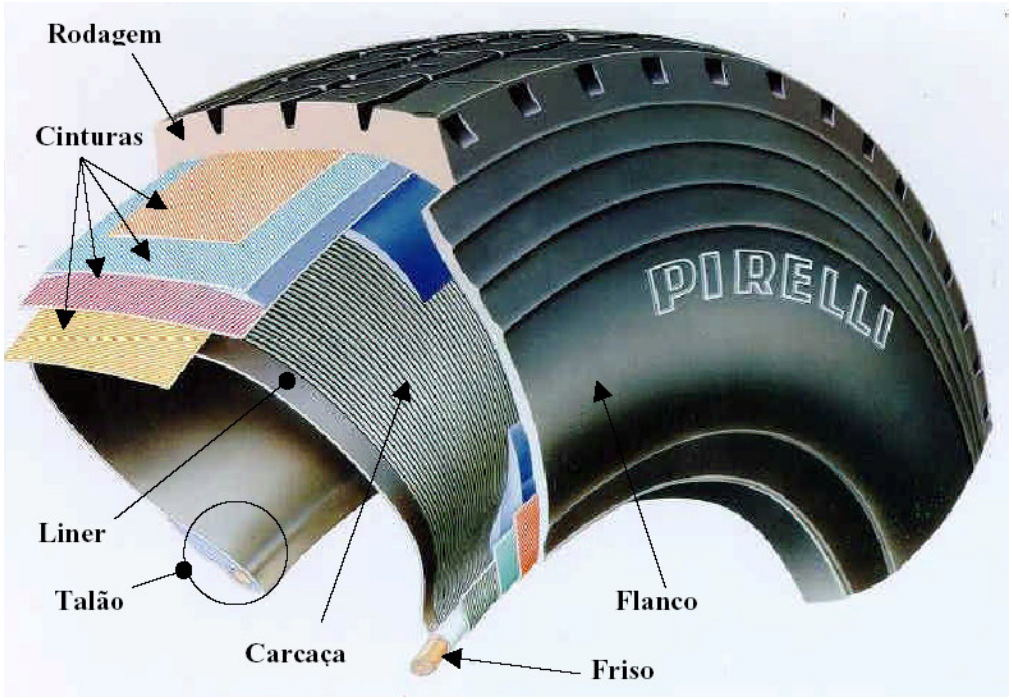


Figura 5- Estrutura de um pneu para veículos comerciais

O ar é mantido dentro do pneu por uma câmara de ar, ou, em pneus sem câmara, por uma camada de borracha butílica impermeável, o liner.

A estrutura do pneu é definida por um conjunto de lonas, também conhecido como carcaça e pelas cinturas, que são tecidos metálicos ou tecido têxteis, como nylon, polyester e rayon. São estas partes que suportam a carga e a pressão de inflação.

A carcaça é ancorada por fios metálicos na região do talão, os frisos, que garantem a fixação do pneu na roda.

A rodagem é a região do pneu que entra em contato com o solo e que possui um desenho especial, composto de sulcos, para garantir o desempenho do veículo em terrenos com camada de água.

Os pneus possuem diferentes desenhos de banda de rodagem, classificados conforme a aplicação a que se destinam, conforme já mostrado na Figura 2. Os desenhos da banda de rodagem existentes podem ser para pneus de uso urbano ou "off-road", em rodovias, lama ou neve e que priorizem a tratividade.

O composto da banda de rodagem é especialmente desenvolvido para resistir à laceração e garantir um alto rendimento quilométrico, bem como a perfeita aderência do veículo com o solo. Existem diversas formulações para o composto da banda de borracha, em que o tipo de polímero exerce papel fundamental no comportamento do pneu. Um exemplo é a mistura de 80% borracha natural (NR-Natural Rubber) com 20% de polibutadieno (BR-Butadiene Rubber), que garante boa aderência em pisos molhados. Os componentes envolvidos na formulação de um composto de borracha serão abordados no capítulo 2.

Finalmente, os flancos são as regiões do pneu sujeitas à flexão, devido ao amassamento a que o pneu é submetido quando entra em contato com o solo.

Pode-se perceber que os pneus são formados por diversos complexos de materiais, cada qual com um requisito diferente de propriedades termomecânicas. Além disso,

cabe ressaltar que existem 2 tipos diferentes de estruturas de pneus, os pneus convencionais ou diagonais e os pneus radiais. Os primeiros são compostos por diversas camadas de tecidos têxteis dispostas em ângulo, as lonas, enquanto o segundo possui as lonas dispostas em sentido radial, que podem ser tecidos têxteis ou metálicos e as cinturas, que são tecidos metálicos dispostos em ângulo. A Figura 6 ilustra a estrutura de um pneu convencional, enquanto a Figura 7 ilustra a estrutura de um pneu radial.

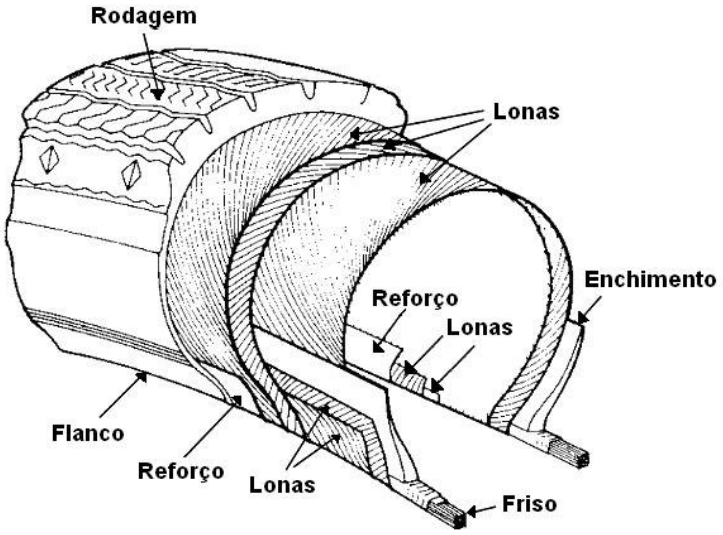


Figura 6- Pneu convencional ou diagonal

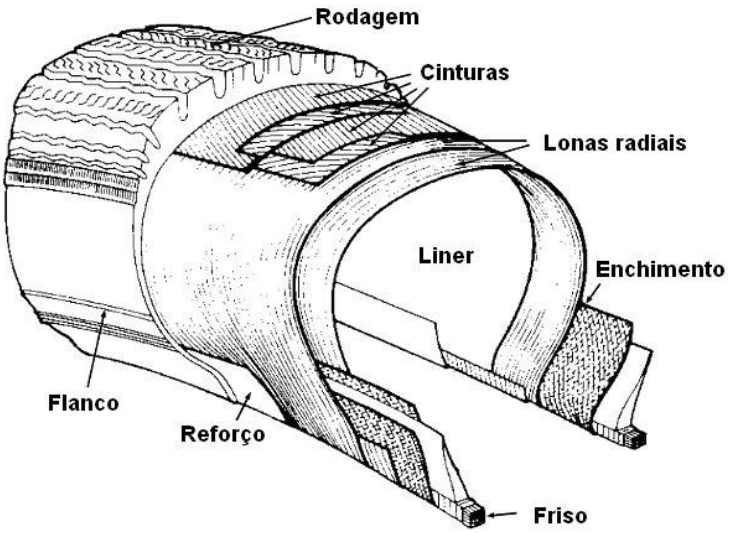


Figura 7- Pneu radial

1.3 Motivação, justificativa e objetivo da abordagem proposta

1.3.1 Motivação

O envelhecimento dos compostos de borracha é um fenômeno inevitável e, portanto, um assunto de grande interesse tanto para os usuários finais como para os fabricantes, que devem levá-lo em consideração no projeto dos pneus. O pneu deve, ao longo de toda a sua vida útil, suportar as solicitações a que está submetido, isto é, deve-se garantir uma alta integridade estrutural, o que requer conhecer as propriedades mecânicas dos compostos de borracha envelhecidos e assegurar que as solicitações mecânicas não superem os limites de resistência dos materiais. O envelhecimento leva a mudanças das propriedades mecânicas dos compostos, provocando uma perda de desempenho do pneu. Em simples testes de laboratório é possível verificar a aumento do módulo elástico e a diminuição do alongamento à ruptura em função de diversas condições de envelhecimento, como temperatura, presença de ar e tempo de exposição.

A realização de provas externas de mercado, com os veículos trafegando em ruas e rodovias sob condições reais de utilização, bastante usuais nos desenvolvimentos de produto, torna-se bastante longa e custosa, visto que é necessário percorrer dezenas ou até centenas de milhares de quilômetros durante períodos de tempo superiores a 5 anos. Um pneumático de transporte para caminhões e ônibus, por exemplo, dependendo da aplicação, do tipo de asfalto e da carga, pode durar de 50.000 a 300.000 quilômetros na primeira vida, isto é, antes da reconstrução, ou recauchutagem. Atualmente, os projetos de pneus de transporte supõem até 3

reconstruções, o que implica em uma utilização da carcaça por quase 1 milhão de quilômetros.

Um pneu está sujeito a tensões cíclicas durante sua operação, o que causa geração de calor e aumento de temperatura. Mais ainda, a região de extremidade de cinturas é crítica do ponto de vista de concentração de tensões, visto que sofre ciclos complexos de compressão e torção.

Medições mostram que a temperatura nesta região atinge aproximadamente 70ºC em pneus de passeio e mais de 100ºC em pneus comerciais. Sabe-se também que o ar que mantém o pneu inflado permeia através dos compostos de borracha, criando uma situação oxidativa.

Desde meados de 2000, o interesse pelo envelhecimento dos compostos de borracha empregados em pneus tem crescido. Em maio de 2000, diante do aumento no número de acidentes envolvendo o veículo Ford Explorer, um SUV (Sport Utility Vehicle) da montadora americana que utilizava pneus Firestone, o NHTSA (National Highway Traffic Safety Administration) enviou uma carta às duas empresas solicitando explicações. Foram registrados mais de 250 incidentes, resultantes do descolamento do pacote de cinturas dos pneus e de sua sucessiva explosão, a qual provocava a perda da estabilidade do veículo.

A Figura 8 mostra um acompanhamento das reclamações de mercado feito pela Firestone e Goodyear quanto à probabilidade de descolamento do pacote de cinturas, apresentado em um relatório do NHTSA[21]. Pode-se observar que as curvas dos pneus da Firestone apresentam um comportamento exponencial, o que é um sinal claro de defeito intrínseco ao produto e de potencial risco ao usuário. Pode-se observar também que os dois pneus da Goodyear (identificados por GY na legenda)

de medidas semelhantes não apresentaram o mesmo comportamento, ficando abaixo do nível de segurança estabelecido de 100 falhas por 1 milhão de pneus em um intervalo de tempo de cerca de 6 anos.

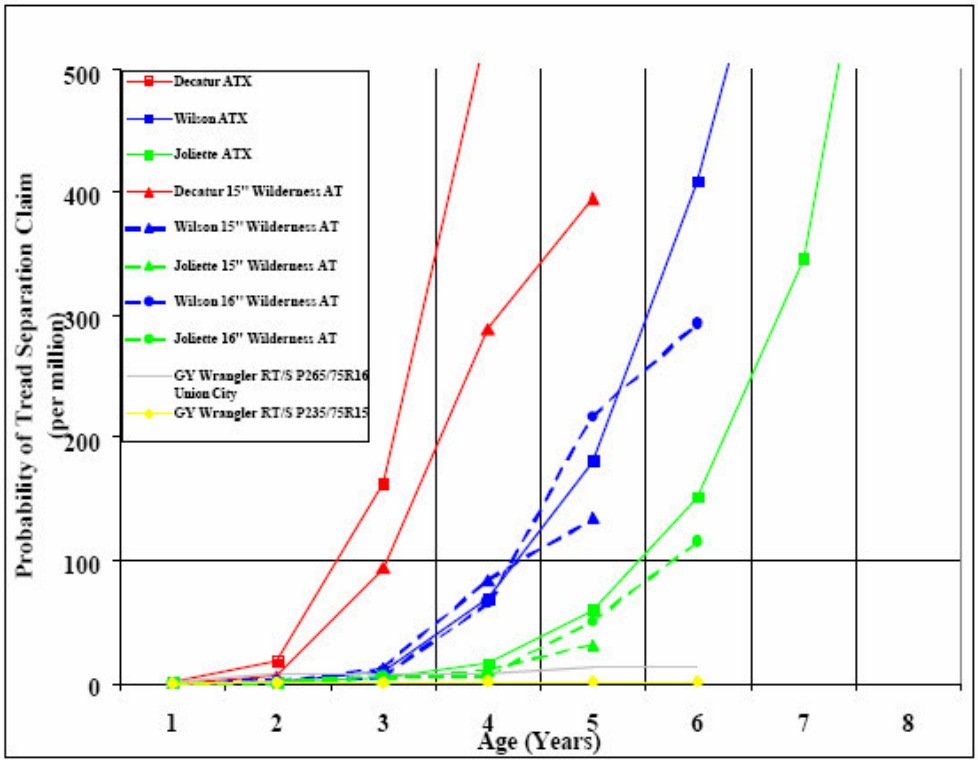


Figura 8- Probabilidade de falha por descolamento de cinturas (extraído do relatório da NHTSA[21])

Em agosto de 2000, Ford e Firestone optaram por um recall que envolveu mais de 14 milhões de veículos produzidos, dos quais 6,5 milhões ainda estavam com os pneus originais do carro em uso. O prejuízo calculado com o recall girou em torno de 3 bilhões de dólares. A partir de então a Ford criou um grupo, conduzido pelo pesquisar John Baldwin com o intuito de entender o fenômeno de envelhecimento dos pneus, que resultou nas falhas catastróficas ocorridas, e de estabelecer um teste de integridade de pneu, a ser aplicado a todos os fornecedores para homologação do produto junto à montadora. Em março de 2006 foram apresentados resultados do estudo, que culminaram com a solicitação da Ford junto ao NHTSA de um limite

máximo de tempo de 6 anos para utilização dos pneus. Em resposta à solicitação, o RMA (Rubber Manufacturer Association), associação dos fabricantes de artigos de borracha que tem indústrias de pneus como membros, conduziu um outro estudo[25] com pneus recolhidos de mercado, tentando refutar qualquer correlação entre a retirada do pneu do mercado e eventuais falhas estruturais decorrentes do envelhecimento dos compostos de borracha usados nos pneus.

Em face aos dois pontos de vistas distintos e da possibilidade do NHTSA acatar o pedido da Ford de imposição de uma validade de 6 anos para os pneus, bem como de um teste acelerado para avaliação da resistência do pneu ao fenômeno de envelhecimento, os fabricantes de pneus intensificaram seus estudos para acelerar a compreensão do fenômeno de envelhecimento e do teste proposto pela Ford.

1.3.2 Justificativa

O desenvolvimento dos pneus sempre foi baseado na cultura da tentativa e erro e na realização de testes de mercado, com os pneus rodando em veículos e trajetos, sejam urbanos ou rodoviários, de maior criticidade à integridade estrutural. O auxílio dos computadores no projeto é algo relativamente recente.

Diante das tendências de redução de custo e diminuição dos ciclos de projeto, aliados aos avanços tecnológicos e a maior competitividade entre empresas do setor de pneumáticos, a utilização de ferramentas para o desenvolvimento virtual do produto tem se tornado um grande diferencial no desenvolvimento de novos pneus.

O uso de modelos de elementos finitos está amplamente consolidado e validado e será, portanto, utilizado para a avaliação da integridade estrutural dos pneumáticos novos em confrontos com os envelhecidos. Deste modo é possível avaliar regiões com concentração de tensão e propícias ao surgimento de trincas e defeitos, bem

como analisar o ciclo de solicitação de tensão em uma região, que ora encontra-se inflada, ora amassada, levando à falhas por fadiga. A Figura 9 mostra a representação de um modelo de elementos finitos de um pneu, que será desenvolvido neste trabalho.

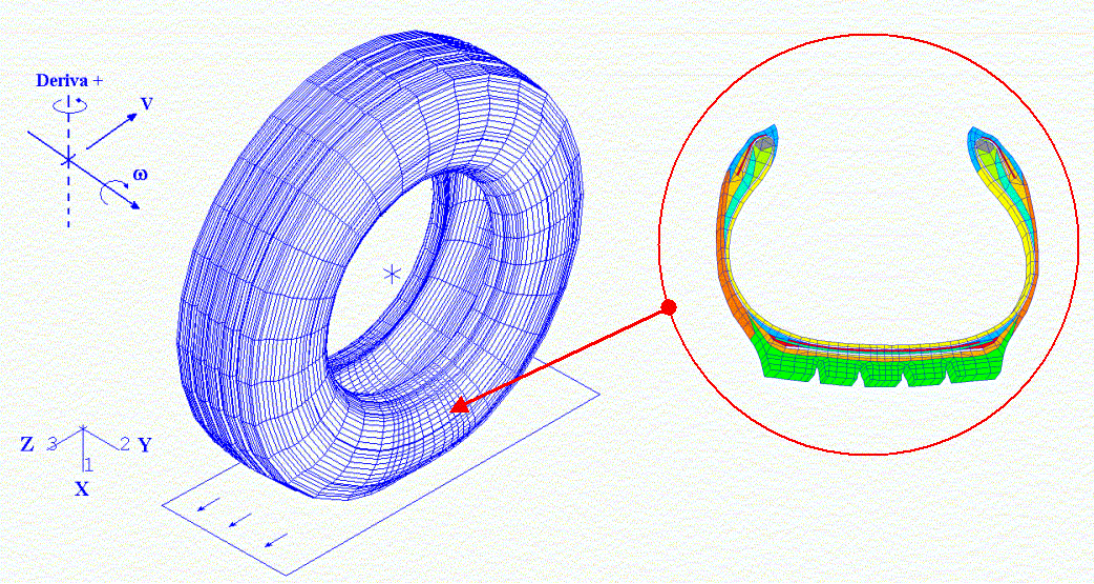


Figura 9- Modelo de Elementos Finitos de pneu de transporte

Para construir um modelo numérico de pneu, que represente adequadamente o comportamento estrutural de um pneu real, é fundamental utilizar modelos de materiais que levem em conta o envelhecimento dos compostos. Embora o envelhecimento esteja relacionado às condições operacionais do pneu e envolva diversas variáveis, os engenheiros de desenvolvimento tentam usualmente acelerá-lo aumentando apenas a temperatura. Sabe-se da Lei de Arrhenius que um aumento de 10ºC na temperatura dobra a velocidade de envelhecimento. Entretanto, este teste acelerado deve representar adequadamente o envelhecimento ocorrido em pneus de mercado, o que é o objetivo de pesquisas recentes na indústria de pneumáticos.

1.3.3 Objetivo

O objetivo deste trabalho é determinar as condições operacionais, isto é, temperatura, tempo de exposição e presença ou ausência de oxigênio, em que se reproduz em laboratório o envelhecimento observado no mercado. A metodologia apresentada por Ahagon permite identificar o tipo de envelhecimento a que o pneu está submetido. De posse destas condições de contorno, pode-se construir um modelo de elementos finitos que simule o comportamento do pneu envelhecido e permita o confronto com o comportamento do pneu novo.

A região de extremidade de cinturas foi escolhida para este estudo, sendo os componentes de interesse a lista separadora de cinturas e a massa de emborrachamento das cinturas metálicas. A Figura 10 mostra de maneira detalhada em uma seção do pneu a região de interesse.

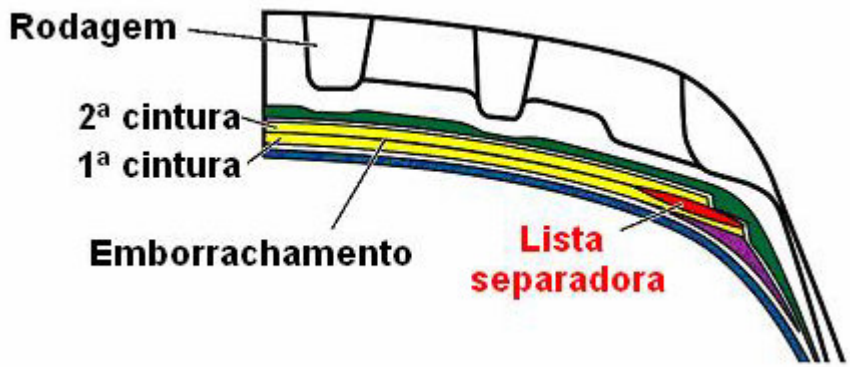


Figura 10- Detalhe da região de extremidade de cinturas

2 Tecnologia da Borracha

2.1 Introdução

No capítulo anterior foi apresentado o histórico do pneumático, bem como uma descrição dos diversos tipos de pneus existentes, cada um adequado a uma aplicação distinta. Os pneumáticos têm como matéria-prima básica a borracha e, portanto, quando se fala em propriedades dos pneus é necessário também abordar a tecnologia existente na utilização da borracha, já que este material é diferente dos metais, cuja ciência é bastante difundida. Por isso, o capítulo 2 é destinado a uma breve descrição da tecnologia da borracha e à explicação de conceitos, como formulação de compostos de borracha, vulcanização e conseqüente determinação da densidade de ligações cruzadas, que serão fundamentais para a compreensão dos ensaios conduzidos neste trabalho e estão relacionados à resistência ao fenômeno de envelhecimento.

2.2 A borracha

O estado borracha está associado a um material elástico e flexível que pode sofrer grandes deformações sob carga e retornar a suas dimensões originais quando descarregado. Materiais que se encontram neste estado borracha à temperatura ambiente são geralmente chamados elastômeros.

Os elastômeros são polímeros, substâncias com alto peso molecular compostos por longas cadeias de moléculas emaranhadas formadas pela repetição de um ou mais tipos de monômeros. O único elastômero disponível na natureza é a borracha natural, que é um cis-1,4-polisopreno, polímero formado a partir da repetição de monômeros

de isopreno e obtido a partir do látex da árvore *Hevea brasiliensis*. A Figura 11 é uma representação da estrutura molecular da borracha natural.

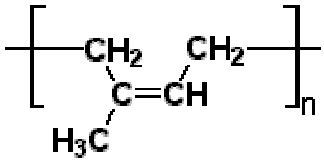


Figura 11- Estrutura molecular da borracha natural

A Segunda Guerra Mundial é um marco na indústria da borracha, que antes processava apenas borracha natural e passou a processar também borrachas sintéticas, obtidas a partir da polimerização de um ou mais monômeros.

Atualmente, o termo borracha adquiriu um significado mais abrangente e é utilizado como sinônimo para os elastômeros que podem ser vulcanizados por meio de ligações cruzadas, sejam eles naturais ou sintéticos.

Antes da vulcanização, as propriedades mecânicas da borracha são insatisfatórias ao processamento, por ser um material plástico, extremamente sensível à mudança de temperatura e por se dissolver em determinados líquidos.

Quando ocorre a formação de ligações cruzadas pela vulcanização, a borracha se torna capaz de sofrer grandes deformações sem se deformar plasticamente e, na presença de líquidos não se dissolve, ficando intumescida.

2.3 Vulcanização

Desde seu aparecimento na Europa no final do século 18 e até meados do século 19 a borracha não encontrou aplicação no ambiente industrial, tendo sido usada sempre em pequenos volumes, pois se degradava facilmente em seu estado natural.

Nathaniel Hayward descobriu, em 1838, que, ao expor uma mistura de enxofre à luz solar, ocorria um processo que eliminava a pegajosidade da superfície. Após a descoberta de Hayward, Charles Goodyear e Thomas Hancock estudaram o fenômeno e patentearam em 1856 e 1857, respectivamente, um processo de aquecimento da mistura de borracha com enxofre, que ficou conhecido como cura ou vulcanização, uma alusão ao deus do fogo Vulcano.

A vulcanização é um processo químico em que as cadeias poliméricas se unem, transformando a borracha de um estado plástico para um estado elástico. Estas ligações são denominadas ligações cruzadas ou "crosslinks" e conferem maior dureza, resistência à fadiga e abrasão, além de maior resistência mecânica ao material, conseqüência do aumento do módulo de elasticidade. O processo de vulcanização está ilustrado na Figura 12.

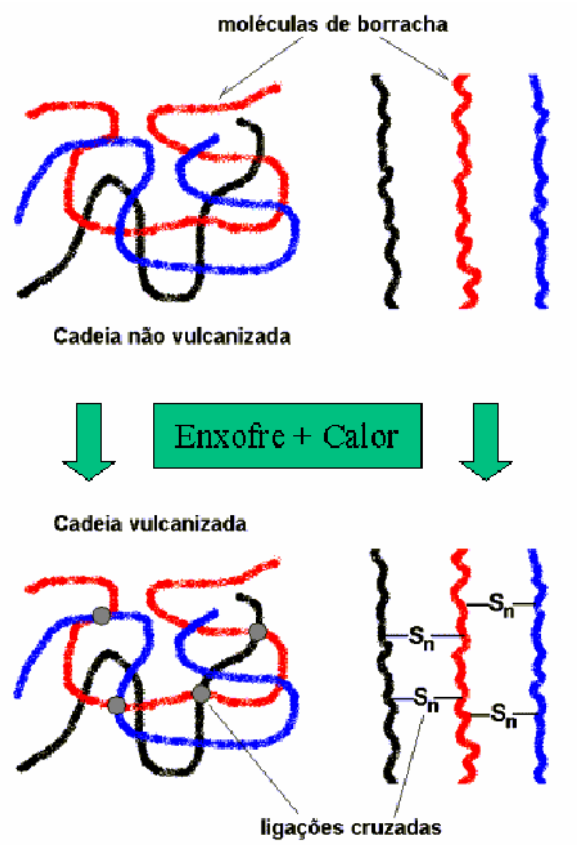


Figura 12- Processo de vulcanização

2.3.1 Densidade de ligações cruzadas (DLC)

As ligações cruzadas podem ser classificadas em 3 tipos, polisulfídricas, disulfídricas e monosulfídricas, conforme o número de átomos de enxofre que se ligam aos átomos de carbono de cadeias poliméricas distintas, unindo-as.

A energia necessária para formar cada tipo de ligação cruzada varia, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1- Energia de ligação

Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
Monossulfídrica	280
Dissulfídrica	262
Polissulfídrica	< 262

A densidade de ligações cruzadas é dada pela soma dos 3 tipos de ligações presentes no composto, conforme mostra a Equação 1.

$$DLC = Lig.Polisulfidricas + Lig.Disulfidricas + Lig.Monosulfidricas \quad \textbf{(1)}$$

Em função do tipo e, conseqüentemente, da densidade de ligação cruzadas (DLC) presente no composto obtêm-se propriedades mecânicas diferentes. Em geral, o aumento da DLC provoca aumento do módulo elástico, dureza, resiliência e resistência à abrasão e fadiga. Por outro lado, leva à diminuição da carga de ruptura, alongamento, fluência e relaxação.

A DLC pode ser calculada através do intumescimento de amostras da borracha em tolueno ou outros reagentes químicos e posterior utilização do Método de Flory-

Rehner[22]. Embora fora do escopo deste trabalho, uma descrição mais detalhada do método pode ser encontrada no Apêndice A.

2.3.2 Modelos de vulcanização para compostos de borracha

Na indústria de borracha é muito importante prever o grau de vulcanização que um composto de borracha irá alcançar, pois todas as propriedades mecânicas do material são influenciadas pela formação das ligações cruzadas. Mais ainda, após atingir um ótimo de vulcanização, onde as propriedades mecânicas atingem o valor máximo, observa-se, em geral, uma retrocessão das propriedades, que é similar ao processo de envelhecimento dos compostos de borracha.

O grau de vulcanização dos compostos de borracha pode ser determinado por 3 métodos distintos, conforme apresentado no trabalho de Pinheiro[14]. O método químico baseia-se na resistência ao intumescimento, pois como a borracha vulcanizada apresenta maior insolubilidade a solventes, quanto menor o inchamento maior o grau de vulcanização. O método físico consiste na medição de uma propriedade mecânica de interesse, como, por exemplo, a resistência à tração, e na sua correlação com o grau de vulcanização. Em geral se observa o máximo valor da propriedade mecânica no valor ótimo de vulcanização. O método contínuo é baseado nas medições de um equipamento conhecido como reômetro. Neste método, a vulcanização ocorre ao longo do teste devido à aplicação de um torque contínuo. À medida que o grau de vulcanização aumenta, o torque também aumenta, passando pelo ótimo de vulcanização. A Figura 13 ilustra um reômetro bastante utilizado na indústria de borrachas e as curvas características obtidas com o ensaio. O torque medido S*, é o torque complexo, podendo ser dividido em uma componente elástica S’, em fase com a deformação e uma componente viscosa S’’, fora de fase com a

deformação, plotadas em conjunto com a tangente do ângulo de perda tgδ. Esta propriedade dos compostos de borracha, conhecida como viscoelasticidade, será melhor explicada no capítulo 4.

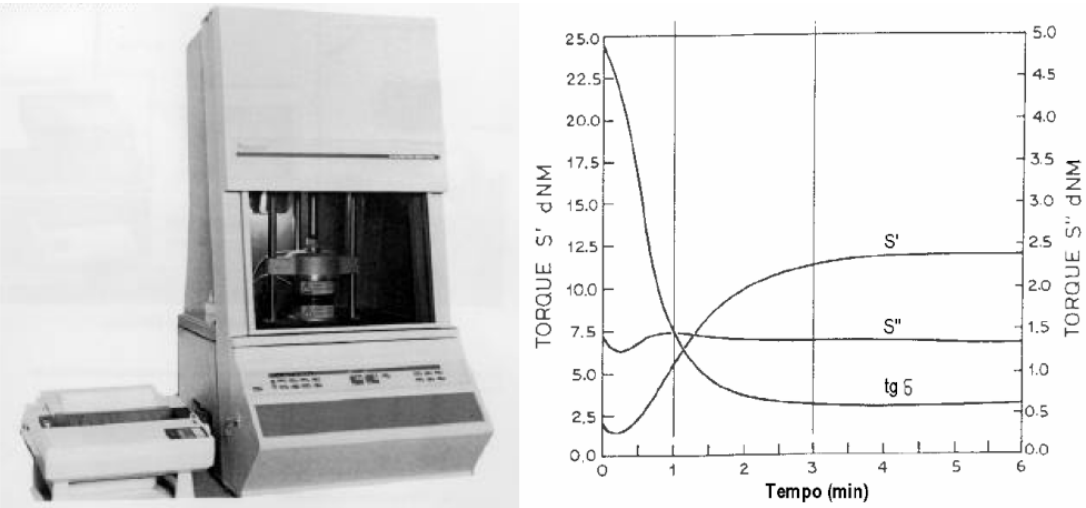


Figura 13- (a) Reômetro MDR 2000; (b) Gráfico resultante do ensaio

Pode-se dividir a curva do torque elástico S', mostrada na Figura 14, em 3 fases, indução, cura ou vulcanização e retrocessão.

Na fase de indução não ocorre mudança do torque elástico, ou seja, não ocorrem ligações envolvendo o enxofre. Este tempo é muito importante para o processamento do composto, sem que haja vulcanização prematura.

A fase de cura é onde ocorre propriamente a mudança do torque elástico sendo possível definir a o grau de vulcanização conforme a Equação 2,

$$\alpha(t) = \frac{S'_t - S'_{\min}}{S'_{\max} - S'_{\min}} \qquad \textbf{(2)}$$

onde, S'_{min} é o torque mínimo, S'_{max} o torque máximo e S'_t o torque no tempo t.

A fase de retrocessão apresenta 3 comportamentos distintos, mostrados na Figura 14. Pode ocorrer a retrocessão ou reversão do torque S' propriamente dita (R), a

permanência em um valor constante (P- plateau) ou, após a curva aparentemente ter atingido um máximo, pode ocorrer um aumento gradativo do torque S' (M- marching).

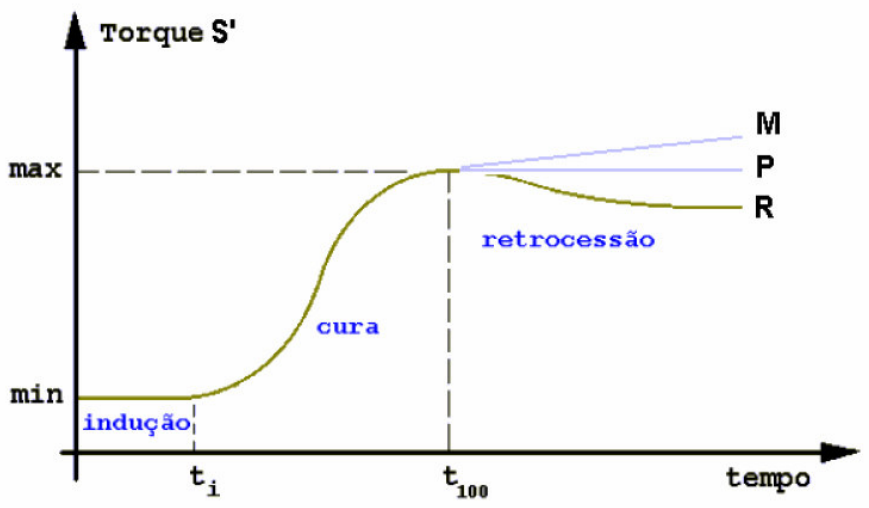


Figura 14- Fases da vulcanização

A análise do grau de vulcanização através do uso do reômetro é a mais difundida na indústria da borracha e, sob o ponto de vista da resistência ao envelhecimento, permite avaliar a estabilidade das ligações cruzadas do composto ao longo do tempo. Desta maneira, busca-se conceber compostos de borracha que garantam maior resistência ao envelhecimento, através da correta seleção dos diversos componentes que farão parte da formulação, conforme será mostrado na seção seguinte.

2.4 Compostos de borracha

A formulação de um composto de borracha envolve a correta seleção dos ingredientes que permitirão o processamento e vulcanização e propiciarão diferentes propriedades físicas e químicas ao composto, especialmente após o envelhecimento. Os elastômeros sozinhos não apresentam características adequadas ao processamento

e, portanto, são adicionados diversos ingredientes na formulação, cada um com uma função específica.

Os principais ingredientes utilizados na formulação de um composto de borracha são:

Elastômeros: são o principal ingrediente do composto de borracha. Elastômeros específicos são escolhidos para cada tipo de propriedade que se deseja alcançar, como, por exemplo, resistência à abrasão, fadiga.

São listados, a seguir, alguns dos principais elastômeros utilizados na indústria de pneumáticos:

- **Borracha natural** (NR, "Natural Rubber"): foi descoberta pelos europeus por volta de 1490, durante as expedições de Cristóvão Colombo, porém tornou-se largamente conhecida apenas na metade do século 18.

- **Polisopreno** (IR, "Isoprene rubber"): É um polímero do isopreno. As primeiras tentativas de sintetizar um composto com características semelhantes à borracha natural foram feitas por F. Hoffmann em 1909. Porém, somente em 1945 Goodrich, usando a catalisação de Ziegler-Natta (Figura 15), conseguiu sintetizar a "borracha natural sintética", chamada desta maneira pela semelhança química e estrutural com a borracha natural (NR). As propriedades do polisopreno são também semelhantes à da borracha natural, apresentado uma pequena redução no alongamento à ruptura e resistência ao rasgo.

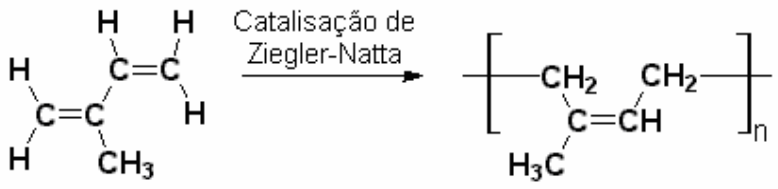


Figura 15- Reação de polimerização da borracha sintética

• **Estireno-butadieno** (SBR, "Styrenebutadiene rubber"): Co-polímero de estireno e butadieno na proporção de 3 para 1, respectivamente. É a borracha sintética de maior consumo, podendo substituir total ou parcialmente a borracha natural. Possui como vantagem uma boa resiliência e resistência ao impacto. Possui propriedades equiparáveis à borracha natural, com a vantagem de um baixo custo.

• **Polibutadieno** (BR, "Butadiene Rubber"): É obtido por polimerização em solução do butadieno. Possui propriedades semelhantes à borracha natural, especialmente em baixas temperaturas, com uma resistência à abrasão superior. Apresenta boa resistência à abrasão, baixa histerese, porém sua processabilidade é baixa, sendo utilizada normalmente em blendas com borracha natural (NR) e estireno-butadieno (SBR).

• **Borracha butílica (**IIR, "Isobutylene Isoprene Rubber"): Co-polímero de isobuteno e isopreno. Apresenta como característica principal a excepcional impermeabilidade aos gases e, por isso, a sua principal aplicação é na fabricação de câmaras de ar. Apresenta ainda uma grande resistência à oxidação por oxigênio e ozônio e boa resistência ao calor.

Cargas reforçantes: são utilizadas para reforçar ou melhorar certas propriedades do composto e reduzir seu custo. Utiliza-se como reforçante negro de fumo, sílica e carbonato de cálcio.

Agentes de processo: são utilizados para facilitar o processamento (mistura, calandragem, extrusão) através da redução da viscosidade do composto. Os óleos e plastificantes são exemplos de agentes de processo.

Antidegradantes: são utilizados para proteger os compostos de borracha de ataques por ozônio e da oxidação, que é a principal causa do envelhecimento, estendendo, portanto, a vida do produto. Os antidegradantes têm como princípio de funcionamento reagir previamente com as substâncias que degradariam a borracha.

Agentes vulcanizantes: durante o aquecimento, realizam a ligação cruzada das cadeias poliméricas, propiciando maior estabilidade e melhora das propriedades mecânicas do composto de borracha. O agente vulcanizante mais utilizado é o enxofre.

Acelerantes: aceleram o processo de vulcanização através do aumento da taxa de formação de ligações cruzadas, pois o enxofre sozinho é um agente de vulcanização lento, sendo necessárias grandes quantidades, altas temperaturas e longos períodos de aquecimento para ainda assim obter uma vulcanização insatisfatória.

Ativantes: reagem com os acelerantes formando produtos mais complexos que ativam o processo de vulcanização. Os ativantes mais utilizados são o ácido esteárico e óxido de zinco.

Retardantes: retardam a vulcanização prematura, propiciando o tempo necessário ao processamento do composto.

2.5 Ensaios para determinação das propriedades mecânicas de compostos de borracha

Os ensaios para determinação das propriedades mecânicas dos compostos de borracha podem ser divididos em 2 tipos, os estáticos e os dinâmicos.

Os testes estáticos mais comuns são a determinação da densidade e dureza, determinação da tensão e deformação à tração ou compressão e determinação da tensão de cisalhamento e da resistência ao rasgamento. Estes testes são denominados testes estáticos para diferenciá-los do testes dinâmicos, ou cíclicos, que tem por princípio desprezar o comportamento do material em longos períodos de tempo.

Os testes dinâmicos ou cíclicos consistem na aplicação de uma deformação, em geral senoidal, e na medição da tensão. Desta forma, consegue-se evidenciar o comportamento viscoelástico da borracha, em que ocorre um atraso de fase entre deformação e tensão, bem como a geração de calor por histerese. Existem também testes para determinação do comportamento da borracha em longos intervalos de tempo. Ao se aplicar, por exemplo, uma deformação constante na borracha, percebe-se, ao longo do tempo uma relaxação de tensões. Inversamente, ao se aplicar uma tensão constante, observa-se um aumento na deformação, conhecido como fluência.

O ensaio de tração é o teste mais comum realizado na indústria de borrachas. A capacidade da borracha de sofrer grandes deformações, como pode ser vista na Figura 16, é uma das características preponderantes para sua utilização como matéria-prima em diversos produtos. O ensaio de tração permite avaliar a qualidade do composto de borracha, visto que variações na quantidade dos ingredientes de uma formulação ou no grau de vulcanização do composto, por exemplo, causam mudanças no comportamento da curva tensão X deformação.

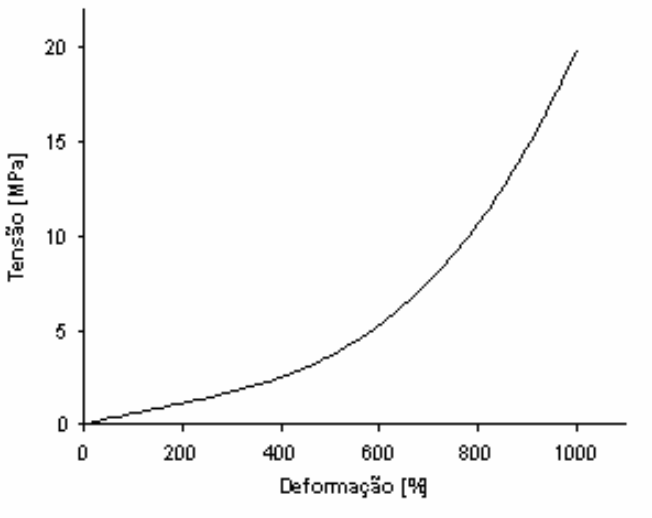


Figura 16- Resultado do ensaio de tração

3 Envelhecimento dos compostos de borracha

3.1 Introdução

No capítulo 2 foram discutidos aspectos relevantes à utilização da borracha como uma matéria-prima para a indústria, tais como o processo de vulcanização, a formulação de compostos de borracha e as propriedades mecânicas desejadas. Este capítulo abordará, de maneira mais detalhada, o material presente na literatura referente ao envelhecimento dos compostos de borracha, que é um assunto de grande interesse das indústrias que lidam com este tipo de matéria-prima. Uma das aplicações que mais motiva estudos sobre o fenômeno de envelhecimento é o desenvolvimento de pneus. Existem na literatura diversos estudos relacionados ao comportamento dos compostos de borracha e pode-se dizer que a ciência da borracha, incluindo os comportamentos físicos e químicos do material, é bem conhecida.

Entretanto, embora se conheçam as propriedades de um composto de borracha envelhecido, é difícil prever o comportamento do pneu quando submetido às condições de mercado. Mais difícil ainda é o desenvolvimento de um teste que acelere o envelhecimento do pneu novo a níveis compatíveis aos observados em pneus usados.

Atualmente, os testes disponíveis nas indústrias de pneu consistem em rodar o pneu em máquinas de ensaio, aumentando a velocidade ou a carga a fim de acelerar o seu envelhecimento e, conseqüentemente, a falha. Porém, o que se observa é um fenômeno de envelhecimento estritamente térmico, com degradação excessiva do composto de borracha em função de altas temperaturas.

Um trabalho apresentado no início da década de 90 por Ahagon, Kida e Kaidou[1], pesquisadores do departamento de materiais da Yokohama, teve por objetivo correlacionar a propriedade dos compostos de borracha envelhecidos em forma de corpos de prova com as dos compostos de borracha extraídos de pneus usados no mercado. Este estudo permitiu classificar os tipos de envelhecimento a que os compostos de borracha estão submetidos e as condições operacionais (tempo, temperatura, concentração de oxigênio) necessárias para obter, nos corpos de prova envelhecidos em estufas, as mesmas propriedades observadas nos pneus.

Mais recentemente, na busca de um teste que acelere o envelhecimento do pneu, Baldwin[6]-[13] propôs o envelhecimento do pneu novo em uma estufa. Obtidas as mesmas propriedades mecânicas dos pneus usados, pode-se testar o pneu em máquinas de ensaio e avaliar seu comportamento.

A idéia da realização de um envelhecimento prévio do pneu vem da constatação de que a degradação dos compostos de borracha nos testes conduzidos atualmente na indústria de pneus não representa satisfatoriamente o fenômeno observado no mercado.

Os pneus são testados em uma roda-estrada, um tambor que usualmente tem 1,7m de diâmetro, sob condições normais de pressão, com presença de sobrecarga e com passos variáveis de velocidade ao longo do ensaio. Embora este tipo de teste apresente limitações, tais como ausência de uma superfície abrasiva e ausência de carregamentos variáveis que reproduzam acelerações, frenagens e superação de obstáculos, consegue-se solicitar de forma cíclica o pneu e de maneira mais incisiva a região da extremidade de cinturas, o que é ocasionado pela curvatura do tambor em relação à superfície plana. Entretanto, o que se observa é a formação de um gradiente

de temperatura muito grande na seção, levando a um envelhecimento desigual dos diversos compostos. Desta maneira, pode-se iniciar uma trinca na extremidade das cinturas que não irá se propagar. Em função do perfil de temperatura, outro ponto a ser considerado é a ocorrência do fenômeno conhecido como Diffusion Limited Oxidation (DLO), que resulta em um envelhecimento anaeróbico na extremidade de cintura. Este fenômeno não é comum no mercado para pneus de passageiros e, portanto, deve ser evitado nos testes.

3.2 Revisão Bibliográfica

3.2.1 Mecanismos de envelhecimento

Existem 3 tipos de envelhecimento químico da borracha. O primeiro é o envelhecimento anaeróbico, que está relacionado a altas temperaturas e é caracterizado pela quebra e rearranjo das duplas ligações com enxofre. Os outros 2 tipos são aeróbicos e diferem entre si pelo esquema cinético. Ambos envolvem a clivagem das cadeias poliméricas insaturadas, porém, se o radical formado propaga através de outras ligações cruzadas, há aumento no módulo elástico e diminuição do alongamento à ruptura. Por outro lado, se não há propagação e sim um rearranjo em produtos mais estáveis há uma diminuição do módulo e do alongamento à ruptura. À medida que a temperatura e/ou a concentração de oxigênio aumenta a cisão de cadeias é maior que a formação de duplas ligações.

Ahagon, Kida e Kaidou mostraram em seu trabalho que é possível distinguir entre os 3 mecanismos de envelhecimento a partir da análise da relação entre o alongamento à ruptura (λ_B) e o módulo elástico para um alongamento de 100% (M_{100}), que é plotado

em um gráfico log λ_B vs. log M_{100}, que ficou conhecido no campo dos pneus como Gráfico de Ahagon. Os mecanismos de envelhecimento são:

- Tipo I - envelhecimento aeróbico ou anaeróbico a baixas temperaturas
- Tipo II - envelhecimento anaeróbico a altas temperaturas
- Tipo III – envelhecimento aeróbico a altas temperaturas

A Figura 17 mostra um Gráfico de Ahagon esquemático com os 3 mecanismos de envelhecimento propostos.

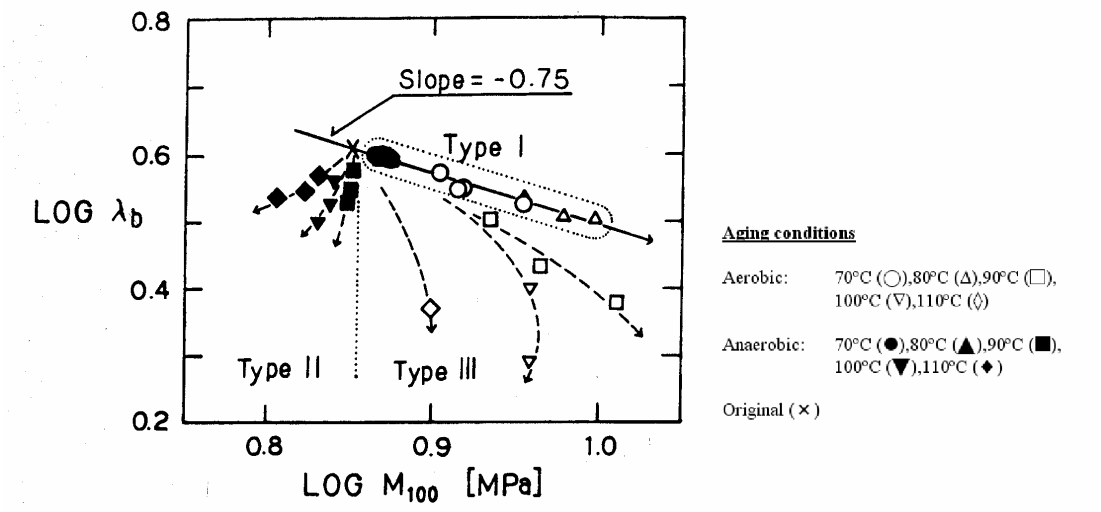


Figura 17- Gráfico de Ahagon
(extraído de Ahagon, Kida e Kaidou[1])

No envelhecimento do tipo I o processo é semelhante ao observado durante a vulcanização, em que ocorre um aumento na densidade de ligações cruzadas. Ahagon também mostrou que no envelhecimento do tipo I o M_{100} aumenta e o λ_B diminui seguindo a Equação 3,

$$\lambda_B = A * (M_{100})^{-0.75} \quad \textbf{(3)}$$

,onde A é uma constante de proporcionalidade que varia com o grau de vulcanização do composto.

A Figura 18 ilustra o comportamento do composto de borracha vulcanizado por 30 minutos em 3 temperaturas diversas, 148ºC, 160ºC e 180ºC, e envelhecidos a 70ºC em condições aeróbicas. Pode-se perceber que ocorre uma translação da curva em função da variação do parâmetro A.

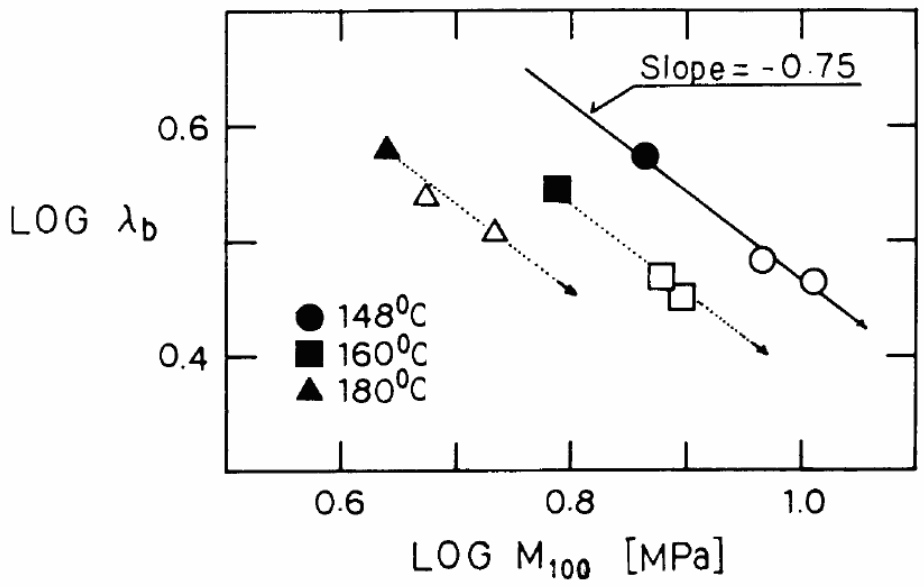


Figura 18- Gráfico de Ahagon para amostras vulcanizadas a 3 temperaturas diferentes (extraído de Ahagon, Kida e Kaidou[1])

No envelhecimento do tipo II é observado uma diminuição ou ligeiro aumento do M_{100}, mas uma redução significativa do λ_B, fazendo a curva desviar da Equação 2. Este fenômeno ocorre em uma condição anaeróbica à alta temperatura. Portanto, é este tipo de envelhecimento é comum no interior dos pneus, especialmente naqueles espessos na região dos ombros, como é o caso dos pneus para uso comercial. Kaidou e Ahagon[2], mostroram em seu trabalho que a região da extremidade das cinturas são, às vezes, envelhecidas em uma condição anaeróbica para pneus de caminhões, mas o mesmo não acontece para pneus de veículos de passageiros, relativamente mais esbeltos que os primeiros. A razão para isto é a ocorrência de um fenômeno conhecido como Diffusion Limited Oxidation (DLO).

Finalmente, o envelhecimento do tipo III não é comum em pneus. Ele ocorre em altas temperaturas e na presença de oxigênio. Seu comportamento também foge ao da equação 3, porque o M_{100} aumenta ou até diminui ligeiramente, enquanto o λ_B tem uma redução severa.

3.2.2 Diffusion Limited Oxidation (DLO)

A existência de um gradiente de concentração de oxigênio no interior do pneu, que diminui das extremidades para o centro, leva a casos de envelhecimento anaeróbico no interior de pneus com seções muito espessas, como explicado anteriormente para o mecanismo de envelhecimento do tipo II. O oxigênio se difunde através dos compostos de borracha e, ao mesmo tempo, é consumido em uma reação conhecida como oxidação. Quando a taxa de consumo de oxigênio é maior que a taxa de reposição de oxigênio por difusão, forma-se um gradiente de concentração, mecanismo conhecido como Diffusion Limited Oxidation (DLO)[3]. A Figura 19 apresenta o módulo elástico ao longo de uma amostra de 2mm de borracha nitrílica em função da variação de temperatura e do tempo de exposição. A variação no módulo está diretamente relacionada ao perfil de distribuição de oxigênio no interior de compostos de borracha, que apresenta um gradiente mais elevado em temperaturas maiores.

À medida que aumenta a oxidação, os compostos de borracha sofrem um endurecimento e, conseqüentemente, redução na permeabilidade, o que acentua ainda mais o gradiente de concentração de oxigênio ao longo da espessura da borracha.

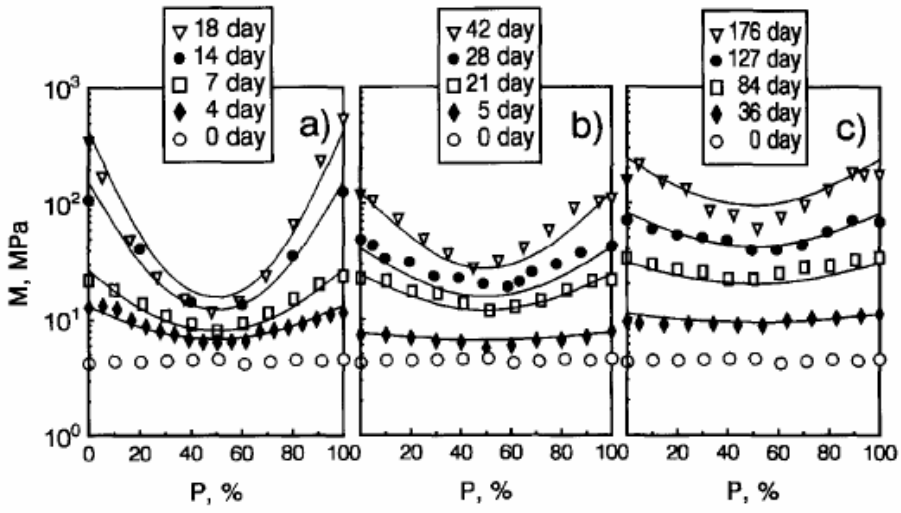


Figura 19- Módulo para amostra de 2mm de borracha nitrílica a 125, 110 e 95ºC (extraído de Wisen, Gillen e Clough[3])

Os perfis para a amostra são simétricos, o que não acontece ao longo da seção dos pneus, pois o ar que infla o pneu está sob pressão e usa-se uma primeira camada de borracha butílica. Desta maneira, a concentração de oxigênio e, conseqüentemente, o módulo variam conforme a pressão e a espessura da camada de borracha impermeável utilizados. A Figura 20 mostra a taxa de consumo de oxigênio ao longo de uma seção, evidenciando uma oxidação maior nas regiões mais externas do pneu.

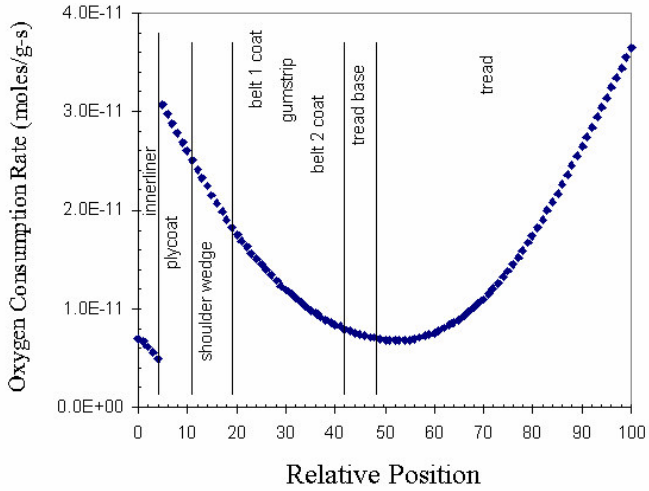


Figura 20- Taxa de consumo de oxigênio ao longo de uma seção de pneu (extraído de Terril, Karmarkar e Pannikottu[16])

3.2.3 Análise de pneus de mercado

A Figura 21 e a Figura 22 apresentam os resultados obtidos da avaliação de pneus recolhidos do mercado, com diversos históricos de solicitação, tanto em quilometragem rodada, quanto em condições ambientes a que estiveram submetidos. Na Figura 21 percebe-se claramente que os pneus sofreram um envelhecimento do Tipo I. Já na Figura 22 percebe-se a ocorrência de um envelhecimento do tipo II, em que houve desvio da Equação 3. Não foram encontrados pneus no mercado em que tenham ocorrido envelhecimento do tipo III.

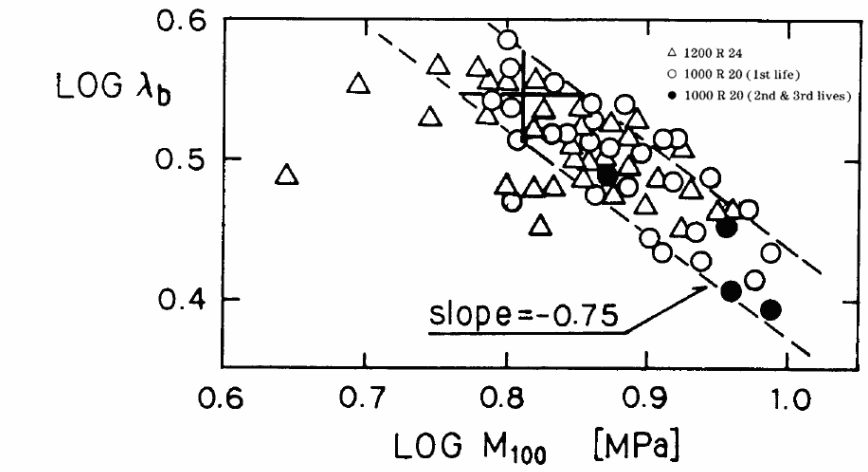


Figura 21- Pneus de mercado submetidos ao envelhecimento do Tipo I (extraído de Ahagon, Kida e Kaidou[1])

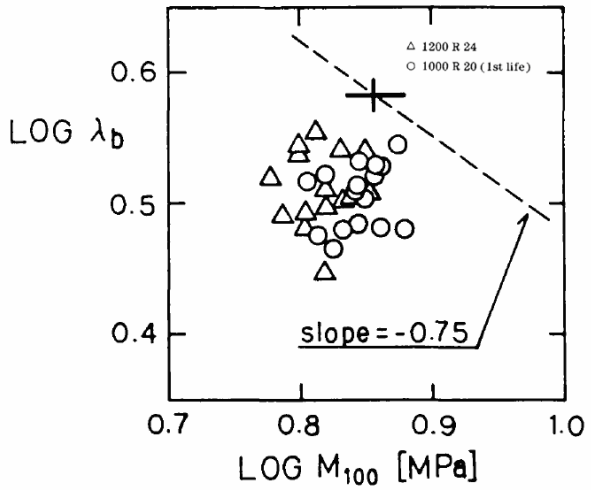


Figura 22- Pneus de mercado submetidos ao envelhecimento do Tipo II (extraído de Ahagon, Kida e Kaidou[1])

3.2.4 Teste acelerado de pneus

A fim de determinar as condições ambientais, como temperatura e presença de oxigênio, necessárias para envelhecer pneus em estufas, o grupo coordenado por Baldwin analisou amostras em diversas temperaturas e presença ou ausência de oxigênio. Determinadas as condições que conferem aos pneus propriedades semelhantes àquelas encontradas em diversas localidades dos EUA, foi possível envelhecê-los e testá-los em máquinas. Desta forma, o objetivo maior da Ford era estabelecer um teste que permitisse avaliar pneus envelhecidos e estabelecer limites de aceitação para sua utilização, garantindo a qualidade e segurança dos produtos enviados para o mercado.

O estudo conduzido pelo grupo da Ford consistiu em recolher pneus de mercado com diferentes tipos de solicitação no que se refere à quilometragem percorrida e tempo de exposição em diferentes localidades dos EUA. Os pneus foram recolhidos pelo NHTSA (National Highway Traffic Safety Administration), órgão que regulamenta as rodovias americanas e parceiro da Ford no estudo, nas cidades de Los Angeles, Phoenix, Hartford, Miami, Denver e Detroit, que possuem diferentes médias anuais de temperatura e concentração de ozônio. Esta variedade de condições ambientais, somado ao fato de terem sido recolhidos pneus usados em 6 tipos de veículos (carros compactos, grandes, esportivos, camionetes, caminhões abaixo e acima de 8,5 toneladas) de 3 marcas diferentes, permitiu criar uma matriz de análise com mais de 3600 pneus, dos quais 2160 foram dissecados para extração de corpos de provas. Foram então conduzidos diversos testes para determinação das propriedades mecânicas e químicas dos compostos de borracha da região da extremidade de cinturas, tais como tensão e alongamento à ruptura, densidade de ligações cruzadas e

“peel strength”, este último um teste comum na avaliação de descolamentos entre os componentes do pacote de cinturas. O “peel strength” consiste na medição da adesividade entre duas camadas de borracha e, desta maneira, pode-se avaliar, a partir de testes com corpos de provas vulcanizados, a tendência à separação da primeira e segunda cintura do pneu.

Os resultados foram avaliados segundo o método proposto por Ahagon, sendo observado envelhecimento oxidativo em todos os pneus, independente da região. Foram também correlacionados os resultados de “pell strength” e alongamento à ruptura com a densidade de ligações cruzadas, demonstrando que mudanças na estrutura dos compostos levam a mudanças nas propriedades mecânicas.

No estudo, pneus usados como estepe também foram analisados, apresentando comportamento estatístico idêntico aos pneus usados. Deste modo foi possível concluir que o trabalho mecânico não altera o mecanismo de envelhecimento, apenas gera mais calor, contribuindo para acelerar o processo. Assim, é possível envelhecer os pneus em estufas de maneira estática, conferindo propriedades idênticas às observadas em pneus recolhidos do mercado.

O trabalho do grupo da Ford estabeleceu Phoenix como a cidade de referência para encontrar o limite de resistência do pneu. Concluiu-se que ao se envelhecer o pneu inteiro, montado na roda e inflado com 50% de oxigênio e 50% de nitrogênio por 8 semanas a uma temperatura de 65 a 70ºC, foi possível reproduzir o envelhecimento do pneu por 6 anos em Phoenix. A realização de testes de “peel strength”, tendo como limite de aceitação uma retenção de apenas 25% entre as duas cinturas, ao longo da extensão de um corpo de prova extraído diretamente do pneu, sinalizou que, caso o pneu exceda 34 horas no teste SUL (Stepped-Up-Load) proposto pela Ford[13],

ele estará apto a ser lançado no mercado. O teste consiste em calibrar o pneu com uma pressão pré-determinada, que varia conforme o seu emprego e vale, por exemplo, 26 psi para pneus de carro. Em seguida, deve-se rodá-lo com 85%, 90% e 100% da carga nominal por, respectivamente, 4, 6 e 14 horas e, então, a cada intervalo de 4 horas, aumentar a carga em 10%.

A realização do teste de shearografia, que consiste na inspeção do pneu com a técnica da interferometria a laser, permite avaliar o surgimento da trinca, conforme mostrado na Figura 23, e até mesmo sua evolução.

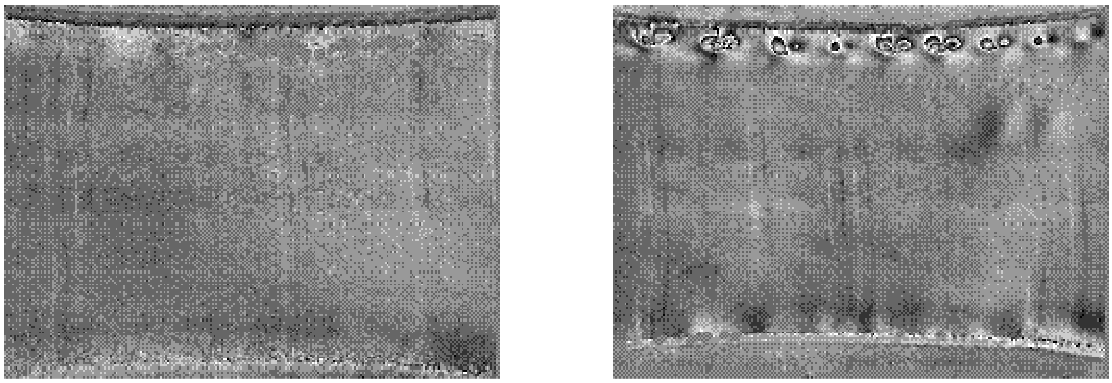


Figura 23- Shearografia de pneus: acompanhamento do surgimento de trincas

4 Método dos elementos finitos aplicado ao estudo de pneus

4.1 Introdução

O método dos elementos começou a ser utilizado na indústria de pneus na década de 70. Inicialmente, os modelos eram bidimensionais e construídos com elementos triangulares, estado plano de tensão, mas que já incorporavam a anisotropia e o conceito de não-linearidade[4]. Os modelos de elementos finitos evoluíram rapidamente nestas últimas décadas e, atualmente, as simulações tridimensionais são comuns. Para simular o pneu em dinâmica foi desenvolvido um procedimento no software ABAQUS[18], utilizado neste trabalho, que permite análises em regime permanente. Tal procedimento é conhecido pelo nome SST (Steady State Tranport) e está disponível na versão Standard, que é baseada em métodos implícitos. É possível também realizar simulações em dinâmica e em regime transite, utilizando a versão Explicit, que é baseada em métodos explícitos. Este tipo de simulação permite, por exemplo, simular a superação de um obstáculo, mas esta abordagem está fora do escopo deste trabalho.

Existem diversas particularidades do método dos elementos finitos aplicado a simulações de pneus e à modelagem dos elastômeros, conforme já apresentado no trabalho de Costa[5],[15] e do MARC Analysis Reserach Corporation[17]. Neste capítulo serão discutidas mais detalhadamente estas particularidades e como elas são abordadas nos softwares de elementos finitos e, mais especificamente, no software ABAQUS, já que são correlacionadas com a modelagem do fenômeno de envelhecimento.

4.2 Particularidades da modelagem de pneus

4.2.1 Não-linearidade dos materiais

A borracha é um material não-linear, ou seja, que não obedece à lei de Hooke. Para um metal que sofre pequenas deformações, a lei de Hooke é dada pela Equação 4, onde a força F é obtida da multiplicação da rigidez K pelo deslocamento u.

$$F = Ku \tag{4}$$

Quando se realiza um teste uniaxial em um corpo de prova de borracha observa-se um comportamento não-linear da força F em relação ao alongamento λ, que é definido como a relação entre o comprimento final L e o comprimento inicial L_0 da amostra, como visto na equação 5.

$$\lambda = L/L_0 = (L_0 + u)/L_0 = 1 + u/L_0 \tag{5}$$

As diferenças de comportamento entre um material linear e um não-linear são mostradas na Figura 24.

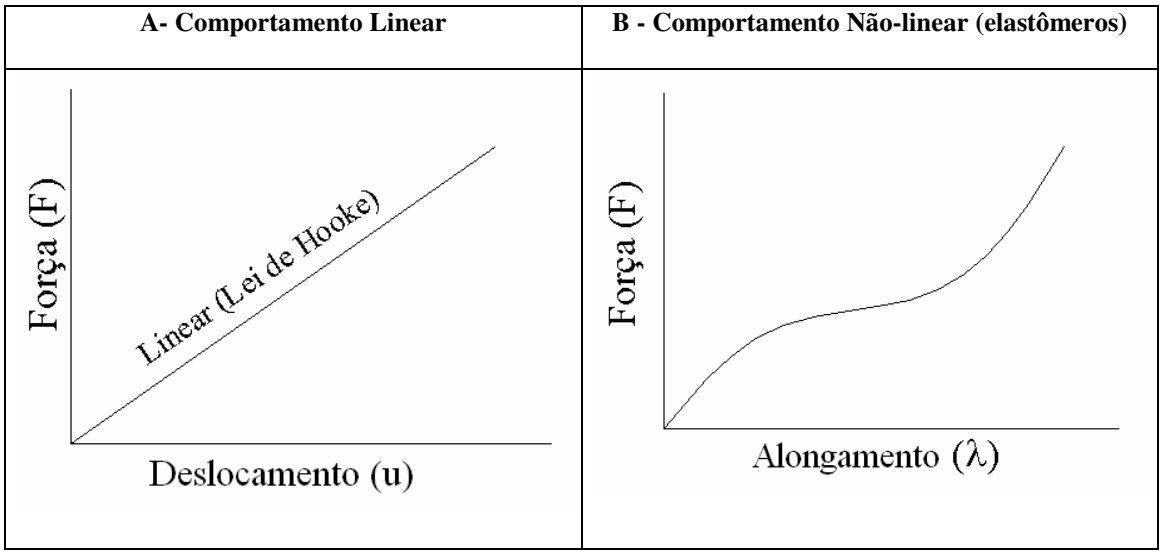


Figura 24- Comportamento dos materiais

4.2.2 Não-linearidade geométrica

O pneu é um toróide, ou seja, apresenta dupla curvatura, tanto no sentido radial quanto no circunferencial. Quando submetido a uma carga, o pneu se deforma de maneira semelhante a uma viga curva bi-apoiada, o que resulta em um comportamento não-linear. Tal característica, assim como o comportamento dos materiais, requer um "solver" de elementos finitos capaz de lidar com análises não-lineares.

4.2.3 Hiperelasticidade

A borracha é um material que pode sofrer grandes deformações sem romper, sendo conhecido como um material hiperelástico. Portanto, os modelos de materiais utilizados nas simulações devem reproduzir deformações de até 800% e são caracterizados por diferentes funções de energia de deformação (W). Estas funções de energia de deformação são representadas em termos dos invariantes de deformação, definidos segundo as Equações 6 a 8.

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad \textbf{(6)}$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad \textbf{(7)}$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \quad \textbf{(8)}$$

O modelo mais simples para descrever o comportamento da borracha é o de Neo-Hookean, dado pela Equação 9, e reproduz a curva de tensão X deformação para um limite de até 40% de deformação.

$$W = C_{10}(I_1 - 3) \quad \textbf{(9)}$$

Outro modelo existente para modelar o comportamento das borrachas é o modelo de Mooney-Rivlin, cuja função de energia de deformação é dada pela Equação 10. Este modelo tem boa correlação com resultados experimentais até 100% de deformação.

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad \textbf{(10)}$$

Os modelos de Neo-Hookean e o de Mooney-Rivlin podem ser vistos como simplificações do modelo de Ogden, descrito pela Equação 11.

$$W = \sum_{n=1}^{N} \frac{\mu_n}{\alpha_n} J^{-\frac{\alpha_n}{3}} \left(\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3\right) + 4.5K\left(J^{-\frac{1}{3}} - 1\right)^2 \quad \textbf{(11)}$$

,onde J é o jacobiano, determinante do gradiente de deformação f. O modelo de Ogden reproduz o comportamento das borrachas para um limite de até 800% de deformação.

4.2.4 Incompressibilidade

Tratar um material como incompressível significa dizer que ele não sofre variação de volume quando submetido a uma pressão hidrostática. Neste caso o material apresenta um coeficiente de Poisson igual a 0.5.

Uma incompressibilidade perfeita é uma idealização feita para facilitar a obtenção de soluções analíticas, já que na realidade os elastômeros são levemente compressíveis, ou seja, quase incompressíveis. Isto implica em coeficientes de Poisson variando de 0,49 a 0,49999, que, se utilizados em programas de elementos finitos não previamente preparados para tratar a incompressibilidade, resultarão em sérios problemas numéricos por causa do mau-condicionamento da matriz numérica, que conterá valores obtidos pela divisão por números muito próximos de zero.

Uma maneira simples de entender os problemas causados é observar a relação expressa pela Equação 12.

$$\frac{K_b}{G} = \frac{2(1+\upsilon)}{3(1-2\upsilon)} \qquad \textbf{(12)}$$

Quando o coeficiente de Poisson é próximo a 0,5, o módulo volumétrico (K_b) torna-se muito maior que o módulo de cisalhamento (G), não sendo possível, neste caso limite, determinar completamente as tensões somente a partir das deformações.

A incompressibilidade foi considerada pela primeira vez em análises por elementos finitos por Herrmann[26] em 1965, encontrando-se implementada nos programas de elementos finitos comercias destinados às análises não-lineares.

4.2.5 Anisotropia

Materiais anisotrópicos são aqueles que apresentam propriedades mecânicas diferentes nas diferentes direções. Os compostos de borracha utilizados em pneus adquirem esta característica devido à presença de cargas reforçantes, como negro de fumo e sílica, que, além de aumentar o módulo elástico, tornam, por exemplo, a taxa de relaxação independente da tensão.

Os pneus possuem tecidos têxteis e metálicos, cujos fios variam em ângulo e espaçamento ao longo da seção, o que também causa anisotropia, além de uma não-homogeneidade. O friso apresenta valores distintos de rigidez nas direções transversal e circunferencial. Estes componentes são de difícil modelagem, porque além de existir uma adesão dos fios à borracha, processo conhecido como emborrachamento, a diferença de rigidez entre a borracha e o tecido pode levar a problemas de mau-condicionamento numérico.

4.2.6 Histerese

Devido à histerese, a borracha dissipa energia quando submetida a tensões cíclicas. Na Figura 25, é mostrado o ciclo de histerese típico de um elastômero. Nesta figura podem-se definir algumas grandezas importantes na caracterização das borrachas: ***E'*** como sendo o módulo elástico à tração, ***E''*** o módulo viscoso à tração e ***E**** como sendo o módulo dinâmico, ou módulo complexo, à tração. A área da elipse é proporcional à perda por histerese.

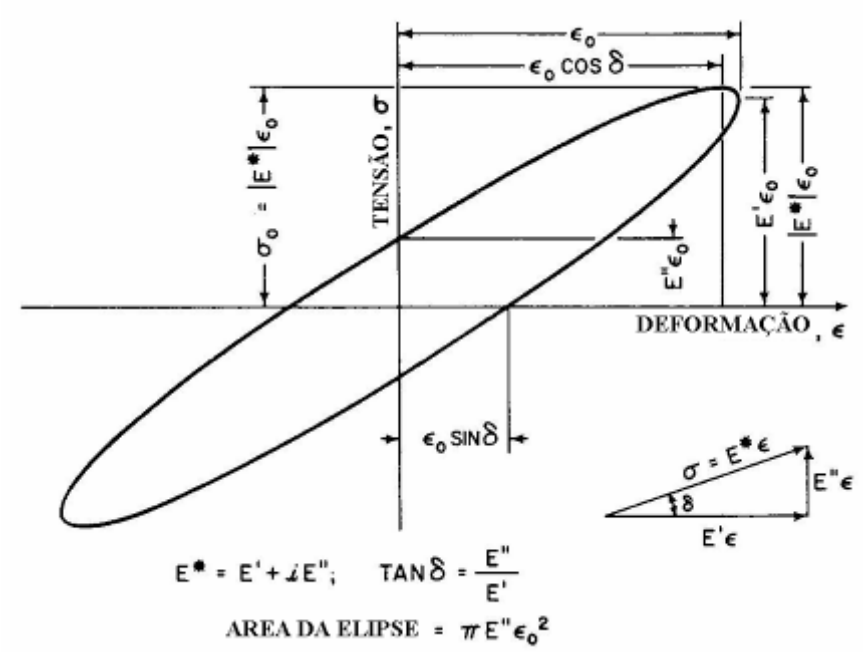


Figura 25- Ciclo de histerese

Os 5 mecanismos primários, responsáveis pela histerese da borracha, são:

Atrito interno: é o resultado do rearranjo estrutural das moléculas com a aplicação da carga, uma vez que ocorre o escorregamento das cadeias poliméricas. Este fenômeno é altamente dependente da temperatura, sendo que um aumento de

temperatura leva a um aumento de mobilidade, diminuição da viscosidade e à redução da histerese.

Cristalização induzida por deformação: grandes deformações, tanto de extensão como de retração, possibilitam o surgimento de regiões cristalizadas, que contribuem para o fenômeno de histerese.

Efeito Mullin: alterações estruturais da borracha nos primeiros estágios de carregamento causam diminuições na rigidez e amortecimento do material. O alívio de tensões induzido pela deformação da borracha é conhecido como Efeito Mullin e pode ser visto na Figura 26. Em um teste cíclico, partindo de um ponto inicial a, o material é deformado até um ponto b' pelo caminho b. Ao descarregá-lo o caminho B é seguido até atingir novamente o ponto a. Em um próximo carregamento a curva tensão X deformação seguirá o caminho B até atingir novamente o ponto de deformação b', o que significa uma perda de rigidez do material. Se for aplicado um novo carregamento, até um maior valor de deformação c', o caminho C passará a ser seguido, resultando em uma perda ainda maior de rigidez.

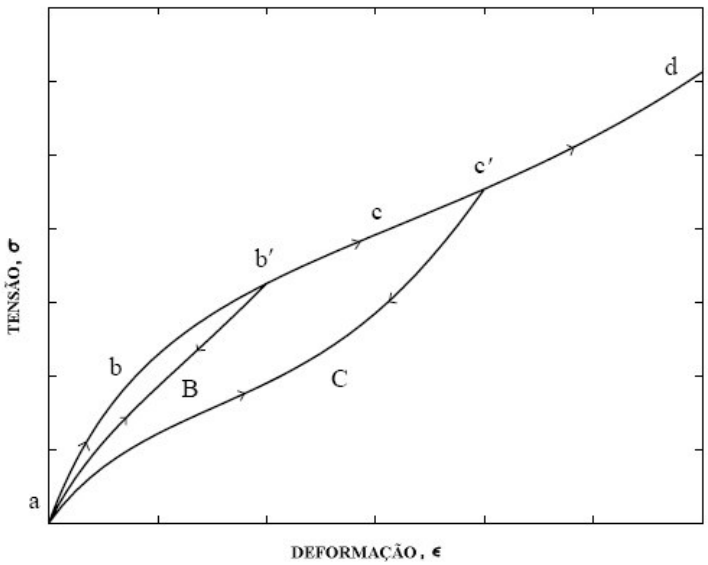


Figura 26- Efeito Mullin

Quebras estruturais: a adição de negro-de-fumo aos compostos de borracha possibilita a formação de retículos, devido à atividade superficial ou interação mútua. A quebra destes retículos de carga reforçante leva à geração de calor por histerese.

Deformação de domínios: em um sistema bifásico, podem existir domínios dispersos de inclusões inelásticas. Estes domínios podem ser formados por um polímero que exibe uma componente plástica elevada, o que resulta em deformações permanentes e altos níveis de histerese.

4.2.7 Viscoelasticidade

A borracha, quando submetida a tensões cíclicas, apresenta um comportamento peculiar, que é uma mistura de um comportamento elástico e viscoso, conhecido como viscoelasticidade, dependente do tempo e da temperatura.

Quando a borracha é submetida a uma tensão constante ocorre fluência ("creep") e resulta em uma deformação plástica permanente. Quando submetida à deformação constante, a tensão decresce com o tempo, fenômeno conhecido com relaxação de tensões ("relaxation lenght").

Os fenômenos de fluência e relaxação de tensões podem ser modelados em simulações usando o MEF. A Figura 27 ilustra os 3 modelos mais utilizados para reproduzir o comportamento viscoelástico das borrachas, o modelo de Maxwell, o Modelo de Kelvin (Voigt) e o modelo Sólido Linear. Nestes 3 modelos, a componente elástica é modelada pelo elemento mola e a componente viscosa pelo elemento amortecedor. As funções de fluência representam a resposta dos modelos à aplicação de uma força constante, sendo claro o atraso da deformação em atingir o valor compatível à solicitação aplicada. Por outro lado, as funções de relaxamento

mostram a resposta dos modelos à aplicação de uma deformação constante, com a esperada diminuição da tensão com o aumento do tempo.

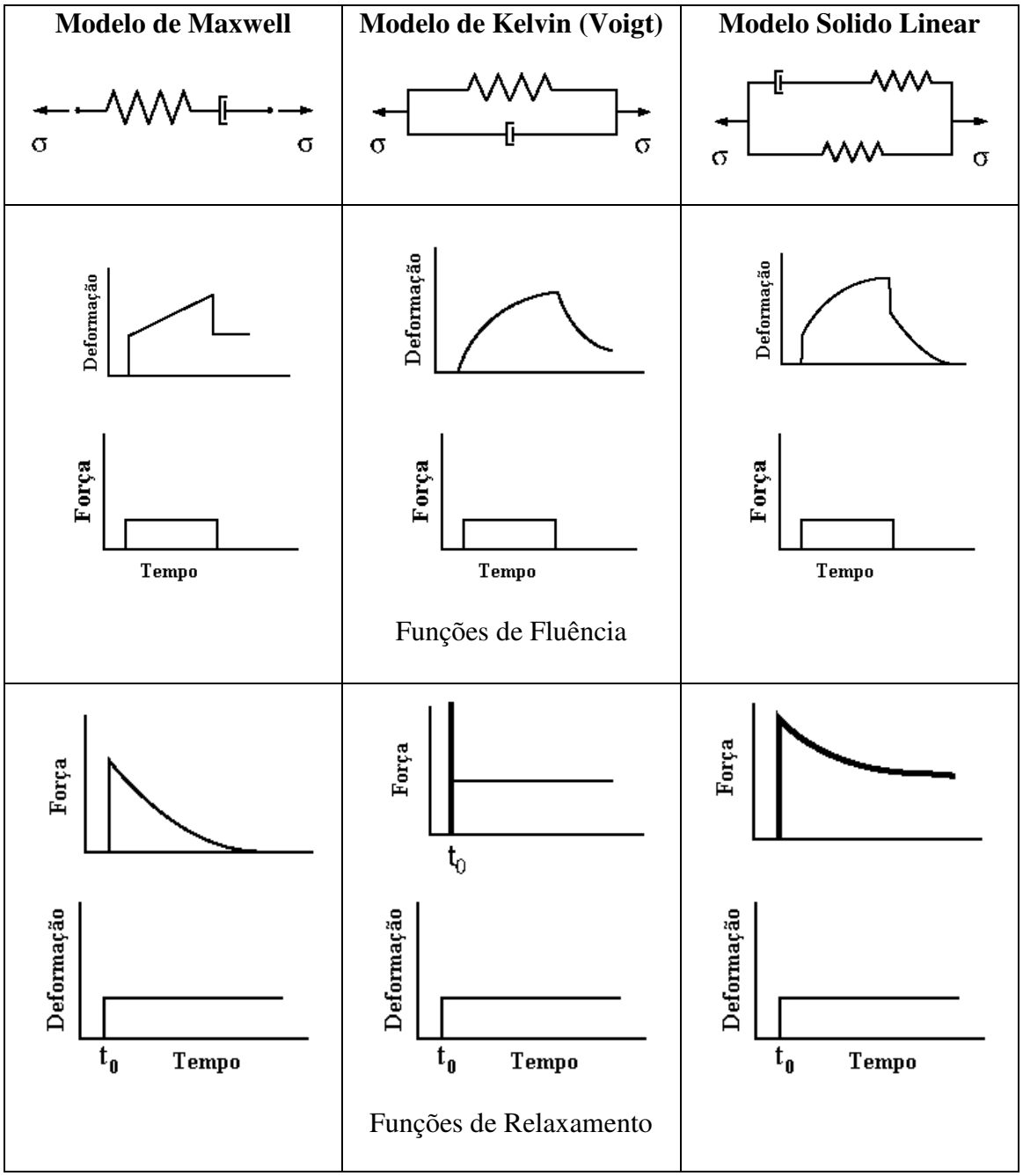


Figura 27- Modelos de viscoelasticidade da borracha

5 Desenvolvimento de ensaios laboratoriais

5.1 Introdução

Tendo em vista os trabalhos disponíveis na literatura sobre envelhecimento de compostos de borracha, apresentados no capítulo 3, e com o objetivo de avaliar o comportamento destes compostos, foi desenvolvido um plano de ensaios experimentais que permitisse a caracterização dos diversos tipos de envelhecimento através da construção do Gráfico de Ahagon. Foram envelhecidos em laboratório dois tipos de compostos de borracha, A e B, em diversas condições de temperatura, tempo de exposição e na presença ou ausência de oxigênio. Tais resultados são comparados ao comportamento de pneus recolhidos do mercado, a fim de determinar as condições de envelhecimento laboratorial que permitem reproduzir o envelhecimento dos pneus sob real condição de uso.

5.2 Ensaios laboratoriais

5.2.1 Materiais e métodos

Dois tipos de compostos de borracha utilizados na região de extremidade de cinturas foram envelhecidos em estufas laboratoriais por 1, 2 , 3 e 4 semanas a 40ºC, 60ºC, 80ºC e 100ºC em condições aeróbicas e anaeróbicas. Para reproduzir a condição anaeróbica os corpos de prova foram envelhecidos em embalagens de alumínio fechadas a vácuo.

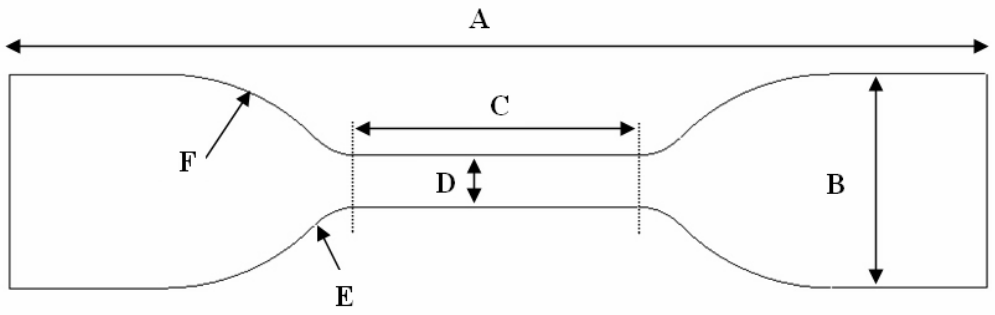
Para as condições aeróbicas a 80ºC e 100ºC os testes tiveram que ser repetidos por 1, 2, 3 e 4 dias, porque os testes originais conduzidos por até 4 semanas provocaram degradação excessiva dos corpos de prova, tornando-os quebradiços e inviabilizando

atingir 100% de deformação no ensaio de tração, que é o valor escolhido como referência para comparar o envelhecimento dos diversos corpos de prova através dos Gráficos de Ahagon.

O composto A é usado no emborrachamento dos fios metálicos da cintura e o composto B é usado como lista separadora entre cinturas. Ambos são compostos a base de borracha natural com grande quantidade de enxofre, o que assegura uma boa adesividade às cordas metálicas.

5.2.2 Testes realizados

Ensaio de tração: Amostras de compostos de borracha utilizadas na extremidade de cinturas foram coletadas na fábrica e vulcanizadas em placas em uma prensa de laboratório. Os corpos de prova foram cortados em forma de gravatas do tipo C segundo a norma ASTM D 412 [23] (Figura 28) e testados segundo a mesma norma. Os resultados levantados foram a tensão a cada intervalo de 10% de deformação até 100% de deformação e, daí em diante, a tensão a cada 100% de deformação, a tensão de ruptura e o alongamento à ruptura. Os valores de tensão foram obtidos através da média aritmética de três medições. Atenção especial é dada neste trabalho para o alongamento à ruptura (λ_B) e para o módulo a 100% de alongamento (M_{100}).



Gravata Tipo C: A=115mm; B=25mm; C=33mm; D=6mm; E=14mm; F=25mm

Figura 28- Gravata ASTM D 412 Tipo C

Densidade de ligações cruzadas: A densidade de ligações cruzadas foi medida em amostras intumescidas por 24 horas em toluenoe outros reagente específicos, segundo o método de Flory-Rehner ("Solvent swelling method"). Os resultados obtidos foram a quantidade total de ligações cruzadas (mono-, di- e polisulfídricas) e a porcentagem de ligações polisulfídricas.

5.3 Resultados dos ensaios laboratoriais

5.3.1 Gráficos de Ahagon

A Figura 29 e a Figura 30 trazem os Gráficos de Ahagon para os compostos A e B. Pode-se notar que os três tipos de envelhecimento descritos por Ahagon, tipo I – aeróbico ou anaeróbico a baixa temperatura, tipo II - anaeróbico a alta temperatura e tipo III - aeróbico a alta temperatura, foram reproduzidos com sucesso nos testes laboratoriais realizados.

É possível notar que a fim de reproduzir de maneira acelerada em laboratório o envelhecimento aeróbico do tipo I a máxima temperatura do teste deve ser 80ºC. A partir desta temperatura o comportamento da curva desvia da reta esperada. Para uma temperatura de 40º em condição aeróbica o envelhecimento foi muito lento e, portanto, requer longos ciclos de estufa para envelhecer o composto.

Para reproduzir o envelhecimento do tipo II (anaeróbico a altas temperaturas) a temperatura mínima é de 100ºC. Para temperaturas inferiores, observa-se um crescimento do módulo durante as 2 primeiras semanas de ensaio, ocorrendo, em seguida, uma inversão neste comportamento.

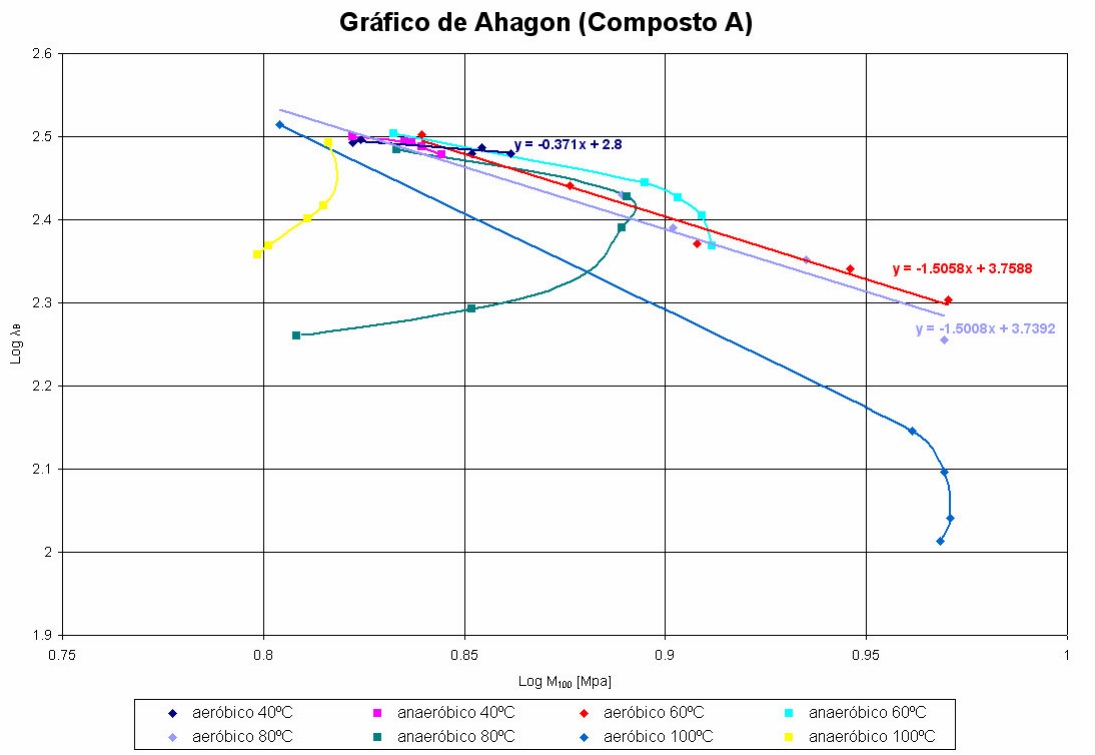


Figura 29- Gráfico de Ahagon para o composto A em condições aeróbicas e anaeróbicas

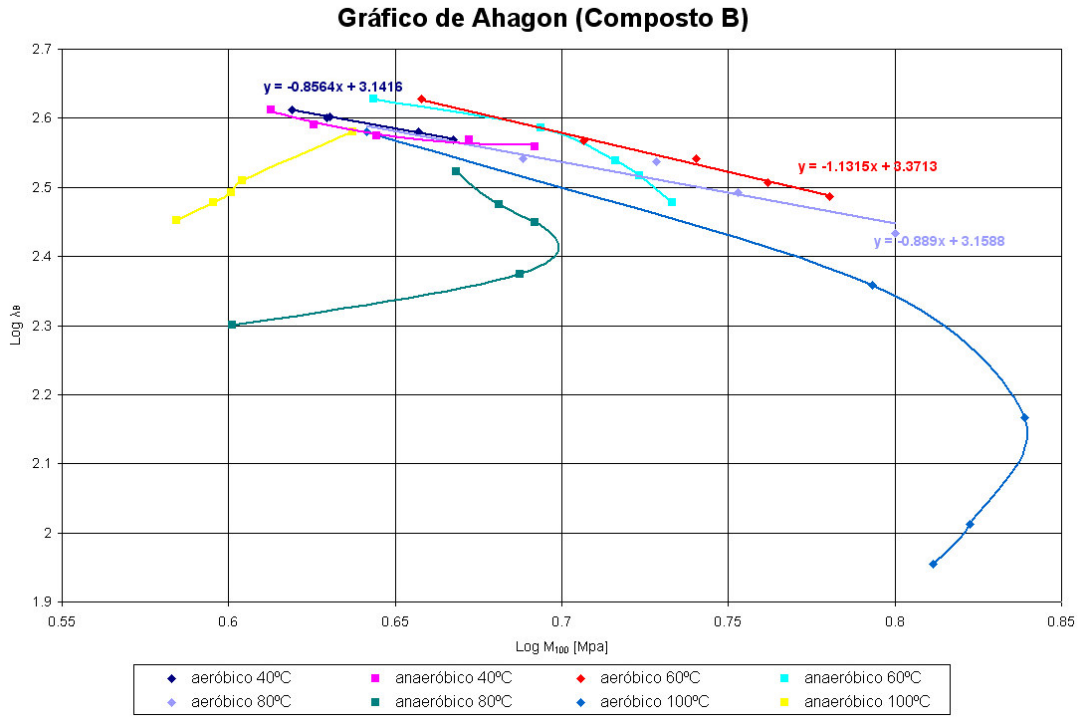


Figura 30- Gráfico de Ahagon para o composto B em condições aeróbicas e anaeróbicas

Analisando a taxa de mudança do M_{100} em função da raiz quadrada do tempo de envelhecimento na Figura 31 e Figura 32, nota-se que é possível envelhecer as espécies a um nível equivalente aquele encontrado em pneus de mercado. Como o envelhecimento oxidativo está relacionado à difusão, espera-se obter neste gráfico uma reta, em que a declividade da curva representa a taxa de variação da densidade de ligações cruzadas.

Para uma condição aeróbica a baixas temperaturas, o M_{100} aumenta ao longo do tempo, representando o aumento na densidade de ligações cruzadas. Quando a temperatura é aumentada acima de 80ºC o envelhecimento torna-se aeróbico a altas temperaturas (tipo III) e o M_{100} e, conseqüentemente, a densidade de ligações cruzadas atinge um máximo.

Por outro lado, λ_B diminui ao longo do tempo. A Figura 31 e a Figura 32 indicam que para altas temperaturas, a taxa de mudança do λ_B, que estava aumentando, começa a diminuir.

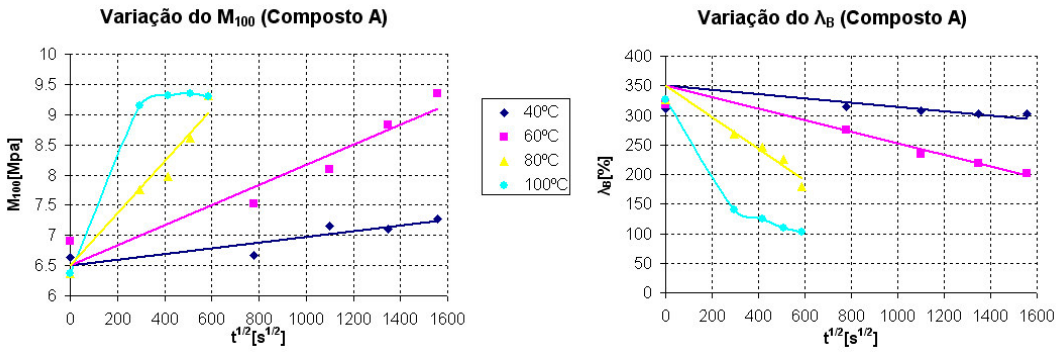


Figura 31- M_{100} e taxa de mudança de λ_B para o composto A em função do tempo de envelhecimento

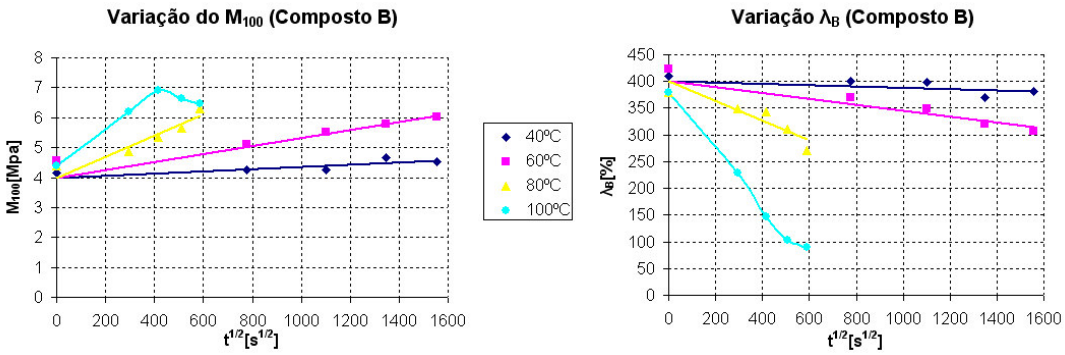


Figura 32- M_{100} e taxa de mudança de λ_B para o composto B em função do tempo de envelhecimento

5.3.2 Densidade de ligações cruzadas (DLC)

É possível observar da Figura 33 e da Figura 35 que para uma condição aeróbica ocorre um aumento do total de ligações cruzadas (mono-, di-, polisulfídricas) e diminuição da relação de ligações polisulfídricas. A altas temperaturas, a densidade de ligações cruzadas aumenta rapidamente, implicando na quebra de ligações polisulfídricas em ligações mais curtas.

Já na Figura 34 e na Figura 36 observa-se que o comportamento para uma condição anaeróbica a altas temperaturas é diverso, com redução tanto do total de ligações cruzadas como da relação de ligações polisulfídricas.

Os resultados confirmam aqueles obtidos do ensaio para determinação da tensão e alongamento. Como esperado, para o envelhecimento do tipo I (aeróbico ou anaeróbico a baixas temperaturas), a taxa de mudança da densidade de ligações cruzadas está associada à mudança no M_{100}.

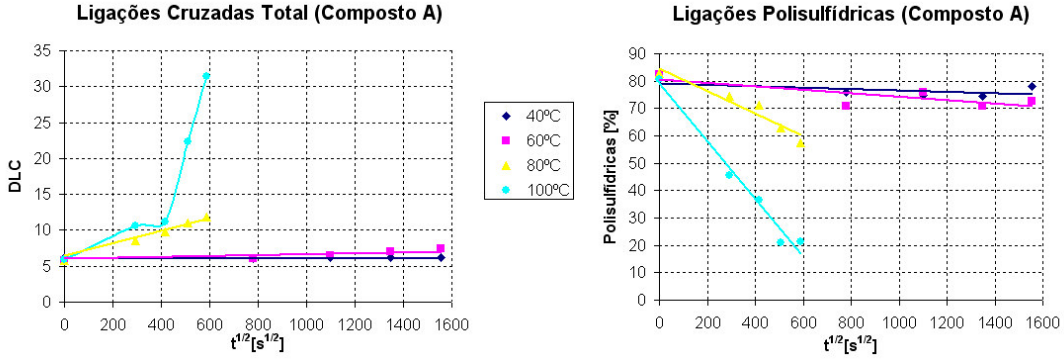


Figura 33- Densidade de ligações cruzadas total e proporção de ligações polisulfídricas para o composto A em função do tempo de envelhecimento em condição aeróbica

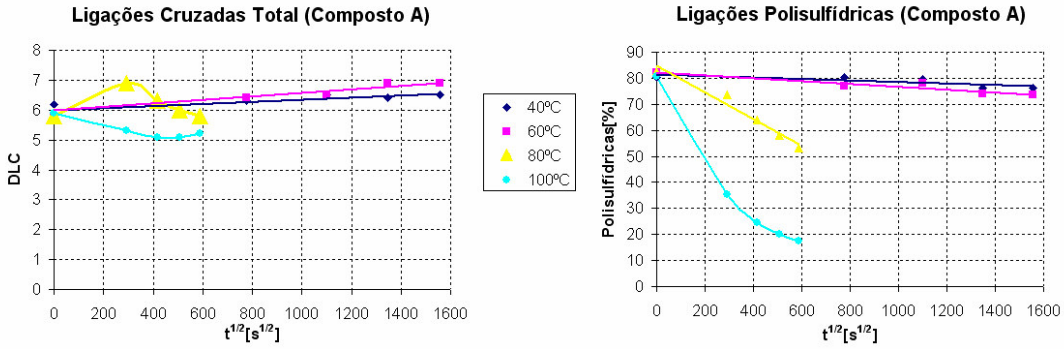


Figura 34- Densidade de ligações cruzadas total e proporção de ligações polisulfídricas para o composto A em função do tempo de envelhecimento em condição anaeróbica

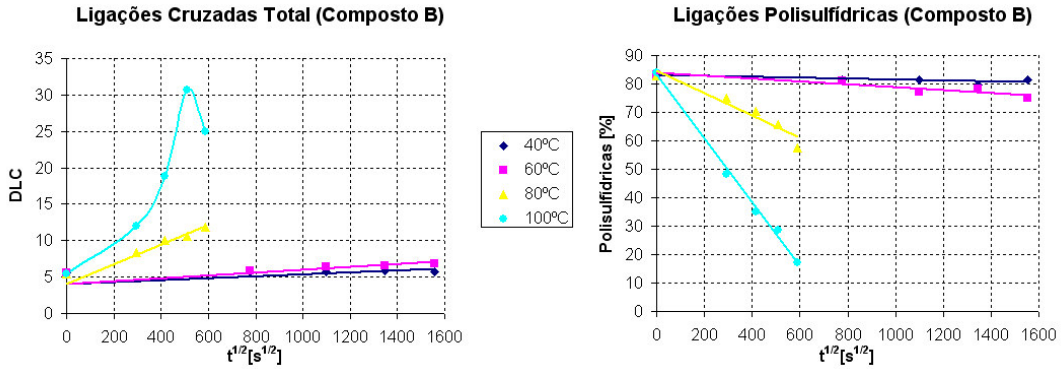


Figura 35- Densidade de ligações cruzadas total e proporção de ligações polisulfídricas para o composto B em função do tempo de envelhecimento em condição aeróbica

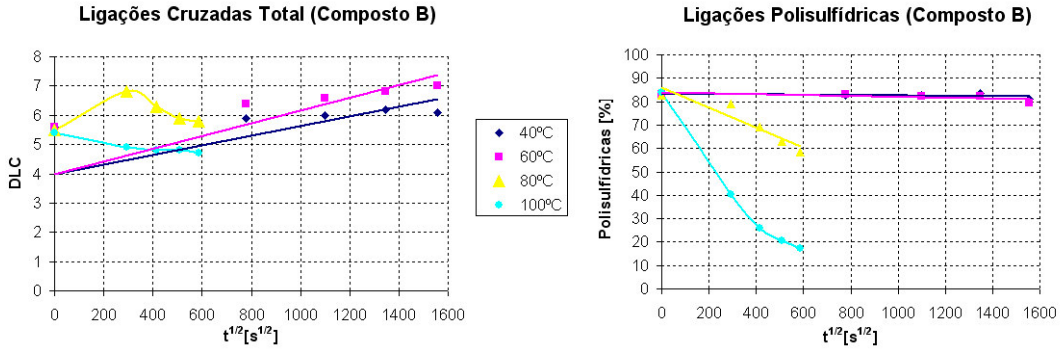


Figura 36- Densidade de ligações cruzadas total e proporção de ligações polisulfídricas para o composto B em função do tempo de envelhecimento em condição anaeróbica

5.4 Análise de pneus de mercado

A partir de análises laboratoriais de pneus de mercado, é possível caracterizar os compostos de borracha de pneus recolhidos após o uso.

A extração dos corpos de prova do tipo gravata C, utilizados para os envelhecimentos laboratoriais apresentados anteriormente, mostrou-se inviável, devido ao seu tamanho. Para pneus de veículos comerciais seria possível extrair gravatas de menor tamanho. Entretanto, para pneus de carro foi possível extrair somente corpos de prova menores, que permitem a realização do ensaio para determinação da DLC. Os pneus escolhidos para a caracterização utilizam os mesmos compostos caracterizados neste trabalho.

A Figura 37 permite comparar os envelhecimentos feitos em laboratório com os dados coletados de um pneu de mercado durante sua vida, em medições realizadas a cada 20000 km, percorridos em intervalos de tempo controlados. Pode-se perceber uma boa correlação dos resultados obtidos a 80ºC com os dados de mercado, um forte indício que esta é a temperatura média da região da extremidade de cinturas quando em uso.

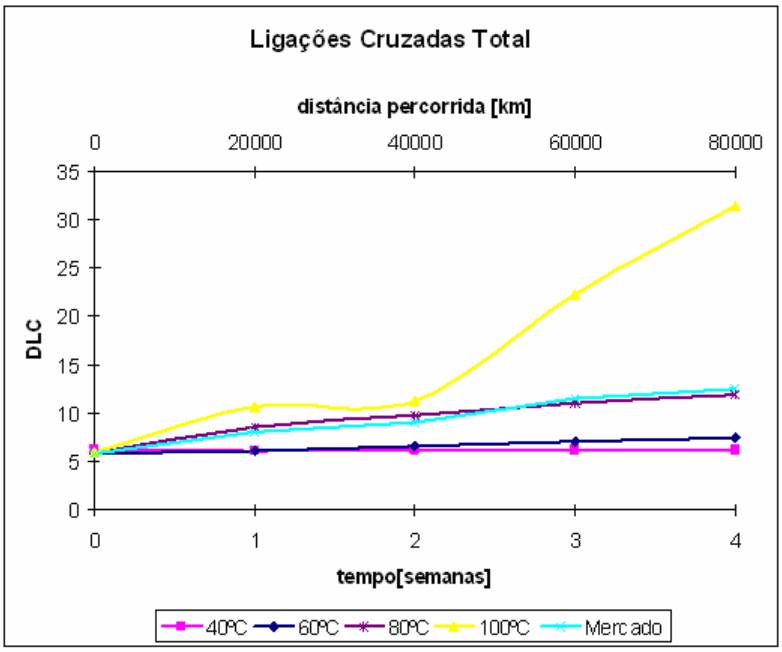


Figura 37- Comparação de envelhecimentos laboratoriais e de mercado

Desta maneira foi possível confirmar os resultados apresentados no capítulo 3. Entretanto, esta abordagem possibilita, também, avaliar o grau de envelhecimento dos compostos para as condições climáticas brasileiras, uma vez que fatores como temperatura, exposição aos raios solares, umidade são preponderantes no envelhecimento.

Embora custoso, vale a pena criar um banco de dados com informações coletadas de diversas regiões brasileiras, a fim de se constatar qual o tipo de envelhecimento observado e, conseqüentemente, quais as melhores condições laboratoriais a serem empregadas para reproduzí-lo.

6 Modelos numéricos

6.1 Introdução

No capítulo 5, foi realizada a caracterização dos compostos de borracha em função do tipo de envelhecimento a que estavam submetidos. Tal caracterização dos materiais é a base para o desenvolvimento do modelo de elementos finitos apresentado neste capítulo.

6.2 Modelo dos corpos de prova

Inicialmente, a fim de modelar adequadamente o comportamento dos materiais, foi construído um modelo do corpo de prova utilizado nos ensaios experimentais, apresentado na Figura 38. Este modelo possui 348 nós e 268 elementos do tipo bidimensional, estado plano de tensão, com 4 nós (CPS4).

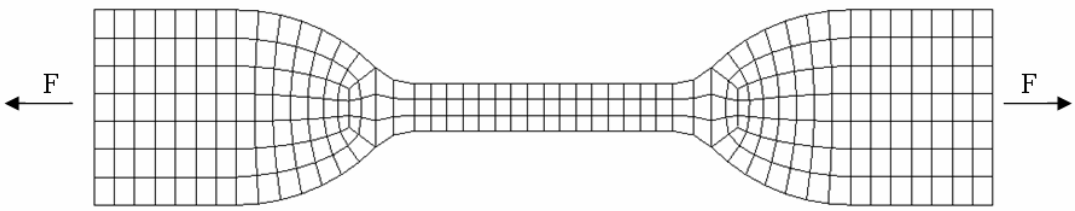


Figura 38- Modelo do corpo de prova utilizado

Utilizando os dados experimentais do ensaio de tração, foi feito um ajuste das curvas de tensão X deformação para o composto de borracha novo, usando o modelo de Money-Rivlin e Ogden, segundo, respectivamente, a Equação 10 e Equação 11, já apresentadas no capítulo 4. A Figura 39 apresenta o ajuste da curva experimental pelos dois modelos. Para simulações de pneus, as deformações, em geral, não superam 100%, faixa para a qual o modelo de Money-Rivlin reproduz

satisfatoriamente o comportamento da borracha. Desta forma, este modelo de materiais foi utilizado nas simulações que serão apresentadas a seguir.

Repetiu-se o ajuste para o composto envelhecido nas diversas condições em que foram caracterizados, conforme apresentado no capítulo 5. Na Figura 40 é mostrado, como exemplo, o ajuste para o composto envelhecido em condições aeróbicas. Também neste caso o ajuste segundo o modelo de Money-Rivlin será usado nas simulações com o pneu de veículos de passageiro, que apresenta envelhecimento do tipo aeróbico, conforme discutido no capítulo 3.

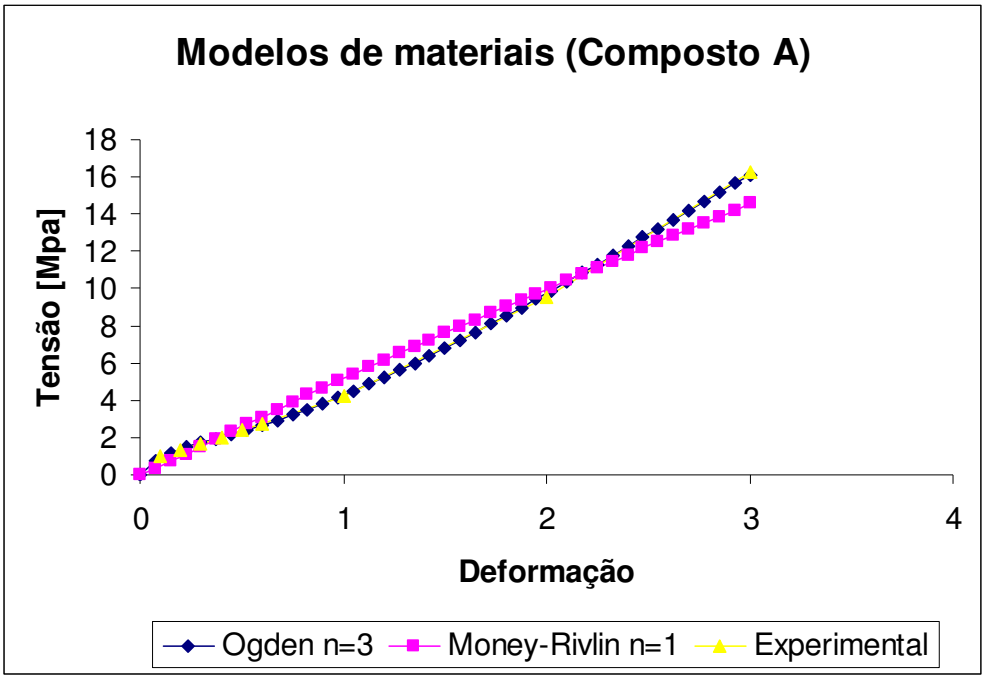


Figura 39- Ajuste da curva tensão X deformação segundo os modelos de Money-Rivlin e Ogden para o composto A novo

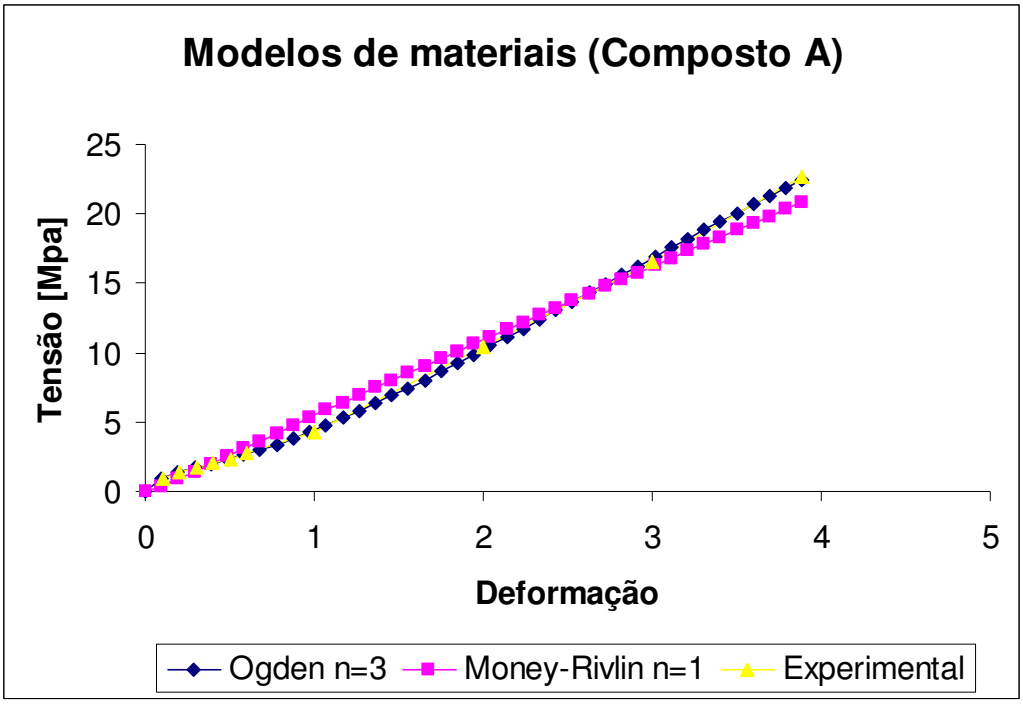


Figura 40- Ajuste da curva tensão X deformação segundo os modelos de Money-Rivlin e Ogden para o composto A envelhecido em ambiente aeróbico

A Figura 41 mostra um confronto entre as curvas de tensão X deformação para o composto novo e envelhecido aerobicamente, já levando em conta o ajuste pelo modelo de Money-Rivlin.

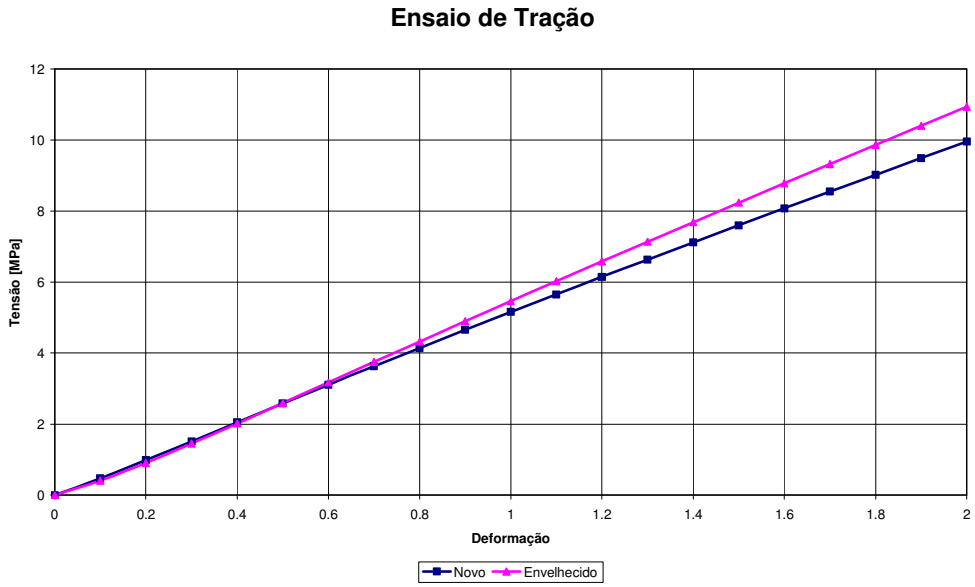


Figura 41- Curvas tensão X deformação para os compostos novo e envelhecido ajustadas pelo modelo de Money-Rivlin

6.3 Modelo do pneu

A fim de avaliar a influência do envelhecimento no comportamento estrutural foi construído um modelo de elementos finitos de um pneu de passeio, na medida 175/65R14. As condições simuladas foram escolhidas tendo como base um veículo comum no mercado brasileiro e que utiliza pneus nesta medida, a fim de melhor reproduzir o comportamento do mercado. A carga, pressão e aro de montagem estão dentro dos padrões máximos determinados na norma da ALAPA (Associação Latino Americana de Pneus e Aros)[24], conforme a Tabela 2, ou seja, o pneu não está sendo usado fora das condições previstas em projeto.

A análise de elementos finitos foi baseada no procedimento SST ("Steady State Transport"), disponível no software ABAQUS. O pneu foi simulado em uma condição dinâmica de deriva até um ângulo de escorregamento de 10º.

Tabela 2- Condições utilizadas na simulação do pneu

	Condições ALAPA	Condições utilizadas
Carga	475 Kgf	381 Kgf
Pressão	36 psi ou 2,5 bar	32 psi ou 2,0 bar
Aro de Montagem	5J14"	5J14"

A simulação foi dividida em três análises distintas. Na primeira, modela-se a inflação do pneu através de uma pressão interna uniformemente distribuída. Devido à anisotropia, surge uma componente circunferencial de deformação. Por este motivo, empregam-se elementos axissimétricos com torção (CGAX). Somente meio pneu é modelado quando há simetria em relação à linha vertical que passa pelo eixo de centro da seção pneu. Entretanto, como o pneu escolhido é assimétrico, foi

necessário modelar toda a seção transversal. Os aros são modelados como superfícies rígidas e o contato entre o pneu e os aros é modelado por elementos de contato na região do talão.

A Figura 42 ilustra a malha de elementos finitos utilizada, onde cada componente do pneu encontra-se representado por uma cor diferente.

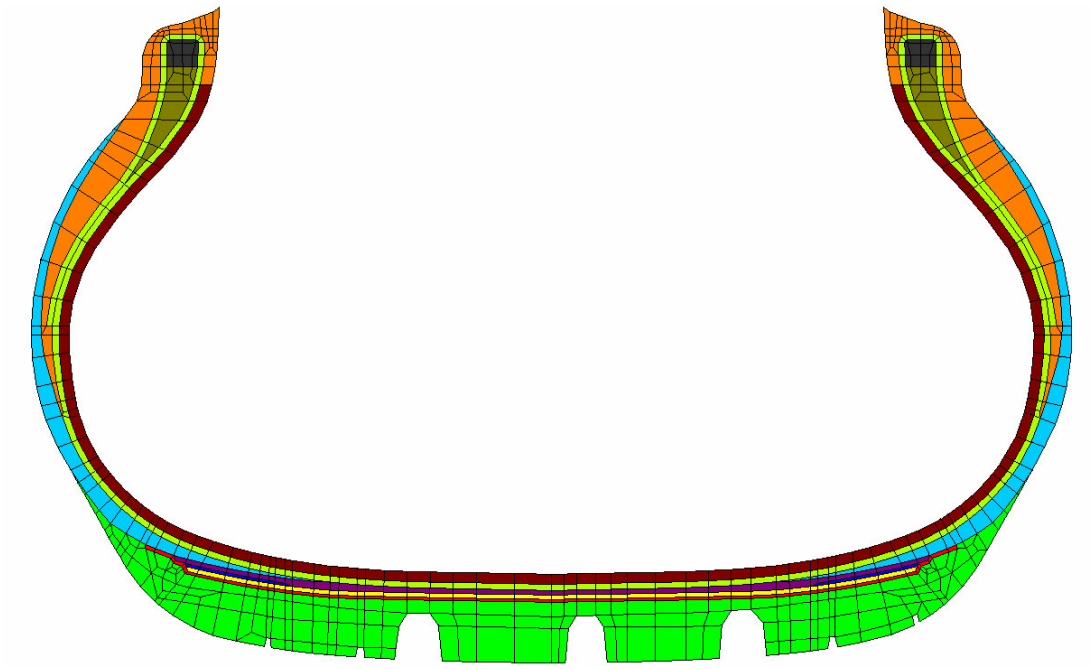


Figura 42- Malha de elementos finitos do pneu

Na segunda parte da análise, em que se pretende modelar o comportamento do pneu devido à ação da carga, emprega-se um modelo tridimensional, obtido a partir da revolução da seção axissimétrica em torno do eixo de centro. A utilização de um modelo tridimensional é necessária, pois a carga, diferentemente da pressão, não é simétrica ao longo do circunferencial do pneu, mas concentrada na região de contato com o solo. Esta é também a razão pela qual se emprega uma discretização não uniforme ao longo do circunferencial, com maior concentração de elementos na região de contato com o solo, sendo escolhidos elementos do tipo “brick” (hexaédros

C3D8H). Já nas regiões do pneu que não estão em contato com o solo podem-se utilizar elementos “brick” ou cilíndricos. Os elementos cilíndricos conferem ganho de tempo de processamento, pois são construídos para modelar extensões circunferenciais maiores dos que os elementos “brick”, o que resulta em um menor número de nós, elementos e graus de liberdade no modelo. A Tabela 3 traz um resumo das características do modelo tridimensional.

Tabela 3- Características do modelo estudado

Discretização da Seção	
Quantidade de nós na seção	1375
Quantidade de elementos na seção	1209
Discretização Circunferencial	
Fatias de elementos cilíndricos	4 em 150º
Fatias de elementos “brick”	16 em 30º
Graus de liberdade modelo tridimensional	385151

O solo é modelado como uma superfície rígida e o contato entre o pneu e o solo por elementos de contato na região da banda de rodagem.

A Figura 43 ilustra a discretização circuferencial adotada para obtenção do modelo completo tridimensional, mostrado na Figura 44. Cabe-se ressaltar que o modelo tridimensional leva em conta apenas os sulcos circunferenciais e não o desenho completo da banda de rodagem, o que inviabilizaria utilizar a técnica de revolução da seção e exigiria a criação de uma malha diretamente em um modelo CAD tridimensional. Devido à complexidade envolvida esta metodologia ainda não é amplamente difundida na modelagem de pneus usando o MEF.

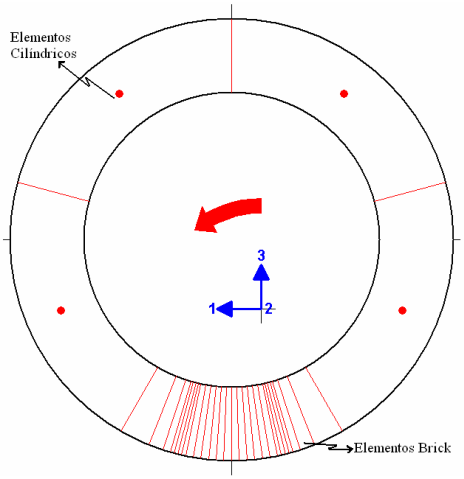


Figura 43- Discretização circunferencial do pneu

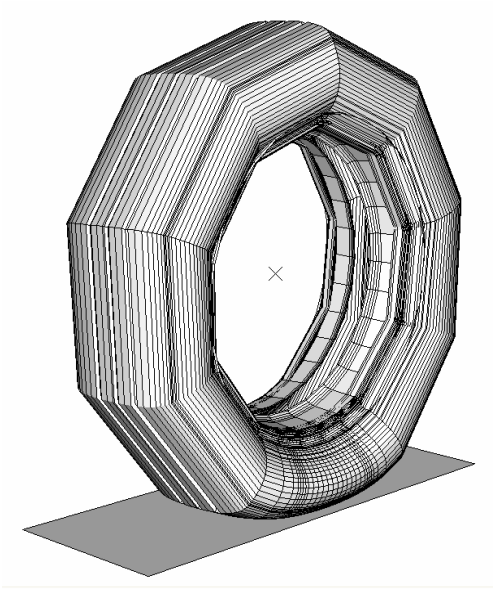


Figura 44- Modelo tridimensional do pneu

Finalmente, na terceira parte da análise coloca-se o pneu para girar em regime permanente ("steady-state") a uma velocidade de 60 Km/h, e impõe-se um ângulo de deriva de 10º, que representa uma manobra em situação de emergência, como desvio de um obstáculo através de uma rápida mudança de faixa[19]. Embora esta terceira análise seja dinâmica, o uso do método implícito é ainda possível pela mudança de um sistema lagrangeano para um sistema eureliano, com a conseqüente centrifugação dos elementos ao longo da geometria obtida na análise estática anterior sob carga.

Para o modelo de materiais foi utilizada a caracterização dos compostos de borracha realizada nos laboratórios da Pirelli Pneus. Para o composto da lista separadora de cinturas, que é a região mais crítica do pneu, foi utilizada a caracterização do composto novo em confronto com o envelhecido, conforme mostrado na Figura 41.

A fim de validar o modelo de pneu foram realizados testes laboratoriais com o pneu novo, como perfilômetro laser, determinação da curva carga X amassamento e medição das pressões de contato entre o pneu e o solo, e os resultados destes testes foram confrontados com os resultados das simulações.

Na Figura 45 observa-se a sobreposição do perfil do pneu inflado, obtido através de um perfilômetro laser, em confronto com os resultados obtidos com a simulação, existindo uma excelente correlação dos resultados.

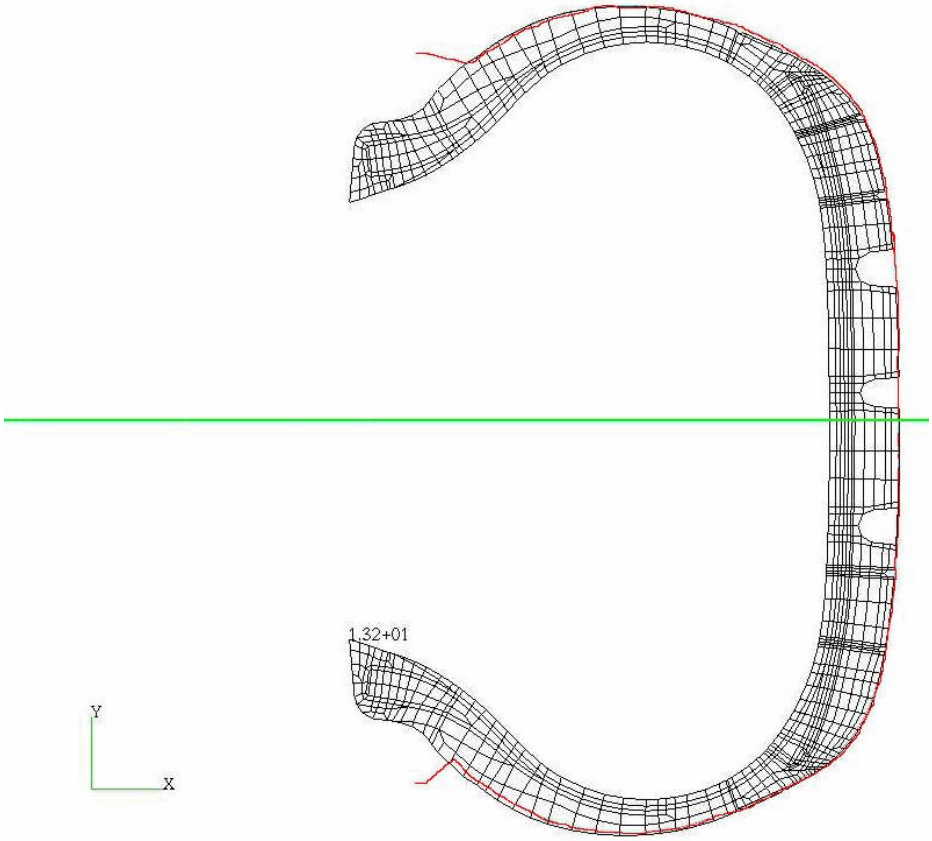


Figura 45- Comparativo do perfil experimental (vermelho) e simulado (malha)

A Figura 46 mostra uma sobreposição do perfil do pneu inflado e amassado, ambos obtidos a partir da simulação. O amassamento de 21,58mm pode ser comparado ao amassamento obtido na curva carga X amassamento, obtida em laboratório, conforme pode ser visto na Figura 47.

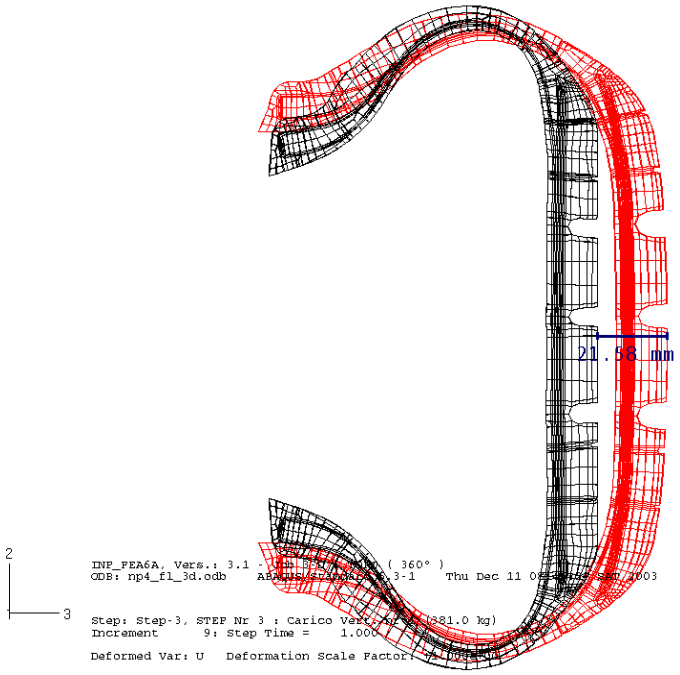


Figura 46- Sobreposição do pneu inflado (vermelho) e amassado (preto), com o respectivo amassamento de 21,58 mm

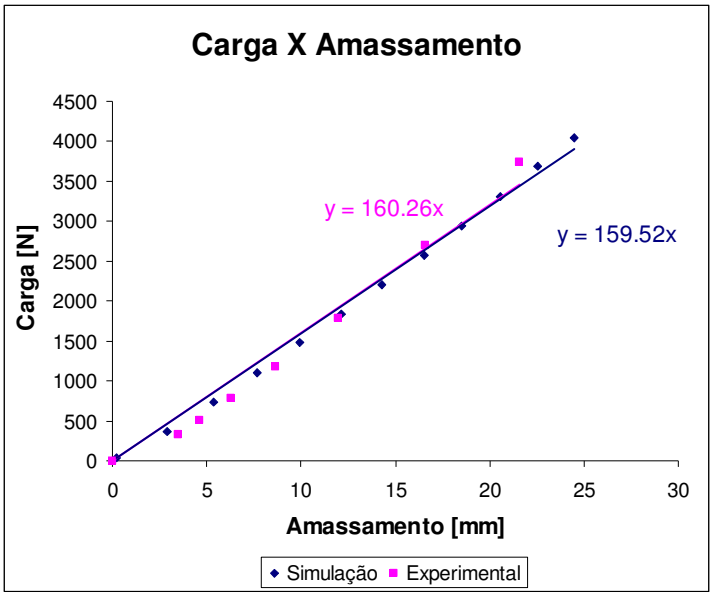


Figura 47- Curva carga X amassamento experimental e simulada

Finalmente, ainda para validar o modelo numérico, a Figura 48 mostra a área de contato obtida com o equipamento Tekscan e a área de contato obtida com a simulação. É possível notar a excelente correlação da forma (tamanho e comprimento) da área de contato. A comparação da distribuição de contato apresenta algumas limitações, pois o modelo numérico não possui o desenho da banda de rodagem, somente os sulcos circunferenciais.

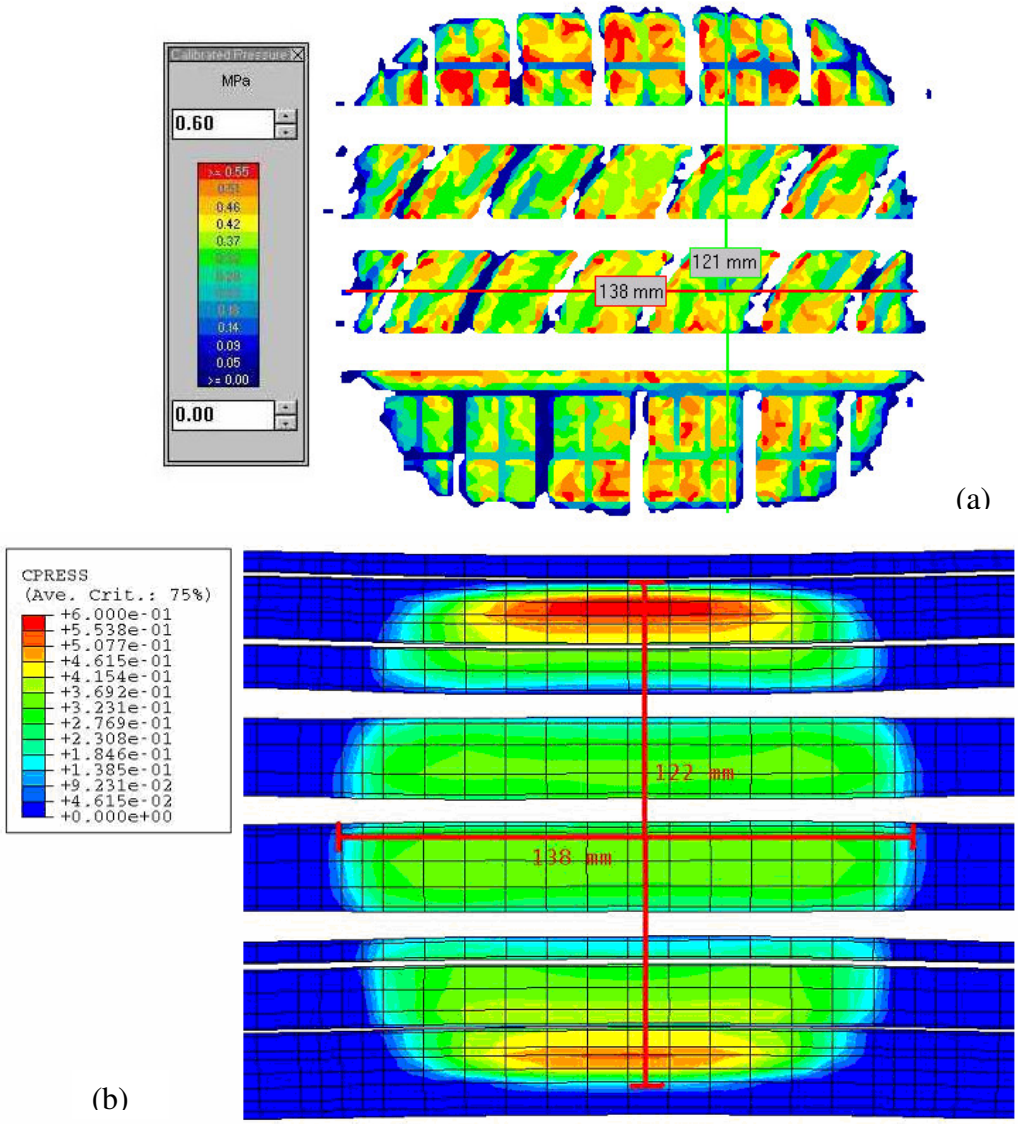


Figura 48- Comparativo da pressão de contato experimental (a) e simulada (b)

A Figura 49 mostra a tensão principal na seção do pneu inflado, deformado sob carga e em deriva, permitindo ver o aumento de solicitação em função da manobra de deriva. Como esperado, o pneu é mais solicitado quando simulada uma condição dinâmica, sendo a região de extremidade de cinturas, região escolhida para estudo, aquela sujeita a maior concentração de tensões.

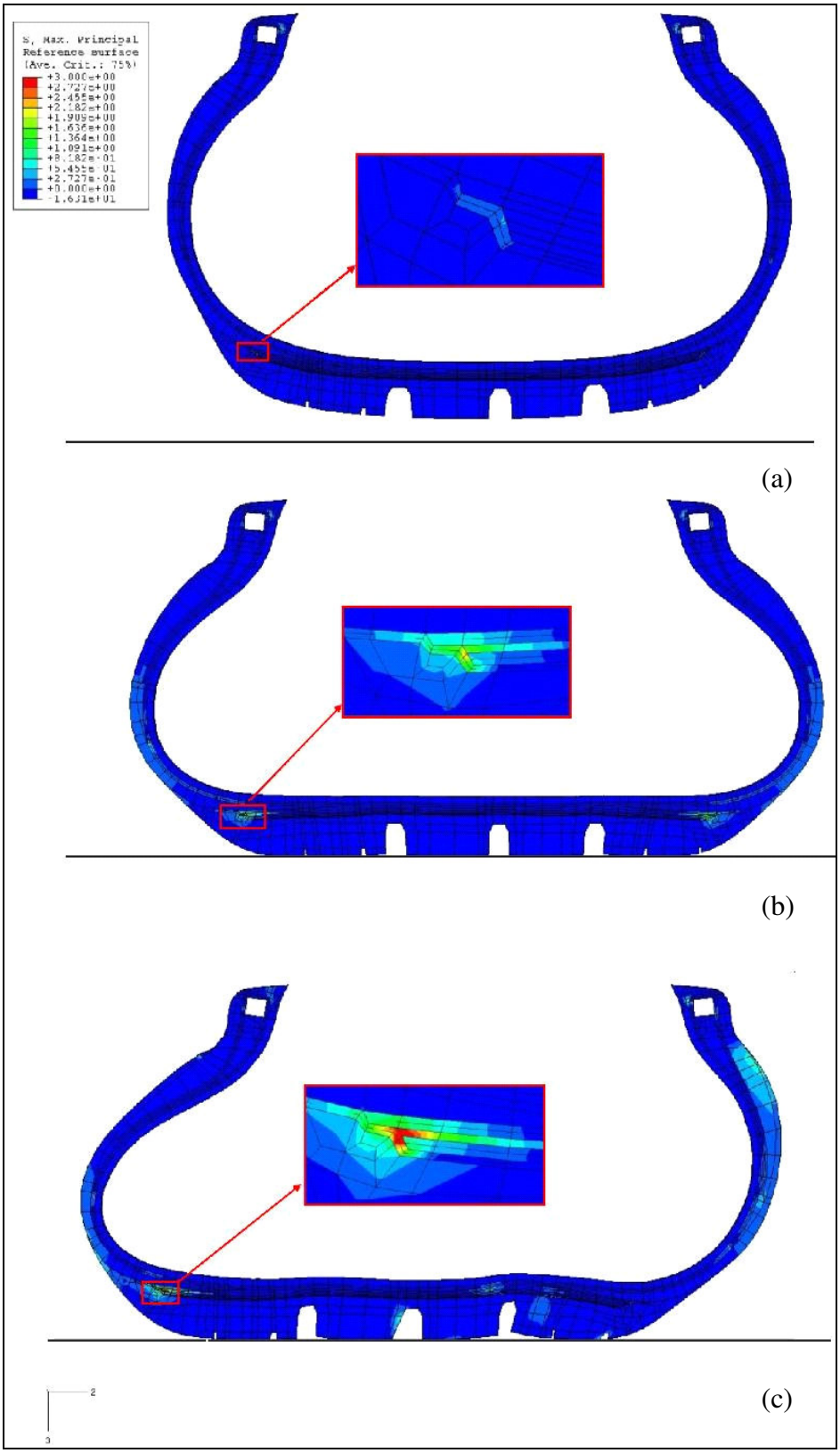


Figura 49- Distribuição de tensão na extremidade de cintura para as condições de pneu inflado (a), amassado (b) e em deriva (c)

7 Resultados e análises de simulações

7.1 Introdução

Através da caracterização dos compostos de borracha realizada no capítulo 5 foi possível modelar o comportamento tanto do composto novo quanto envelhecido em aerobiose e anaerobiose. Foi possível, ainda, perceber a variação do módulo elástico e do alongamento à ruptura, o que resulta em uma menor resistência do pneu envelhecido às solicitações a que ele está submetido. Utilizando o modelo numérico apresentado no capítulo 6, podem-se conduzir simulações com os compostos envelhecidos em diversas condições de temperatura e presença de oxigênio, a fim de avaliar sua influência no comportamento estrutural do pneu. A vantagem da utilização de um modelo virtual é que se pode prever o comportamento estrutural do pneu sem a necessidade de realização de testes laboratoriais de integridade estrutural.

7.2 Influência do envelhecimento no comportamento estrutural do pneu

A fim de simular o comportamento do pneu envelhecido, o composto da lista separadora entre cinturas foi modelado diferentemente em função da caracterização previamente conduzida. Para o modelo envelhecido em condição aeróbica foram utilizados os dados obtidos a 80ºC durante 4 semanas de envelhecimento, que é a temperatura máxima em que se consegue reproduzir o fenômeno de aerobiose e que, por coincidência, resulta em uma condição semelhante à condição de mercado, conforme mostrado na Figura 37. Já para a condição anaeróbica, foram utilizados os dados a 100ºC. A Figura 50 ilustra, a título de exemplo, como é feita a correlação

entre os dados obtidos de pneus de mercado e os testes feitos em laboratório. A abordagem consiste em, escolhida a condição do pneu, determinar sua propriedade mecânica (passo 1), através de um fator de translação ("shift factor"), mudar para a curva do teste laboratorial (passo 2) e, então, determinar o tempo t de envelhecimento na estufa para reproduzir a mesma condição observada no mercado (passo 3). A condição de mercado escolhida é baseada na quilometragem percorrida durante um intervalo de tempo controlado.

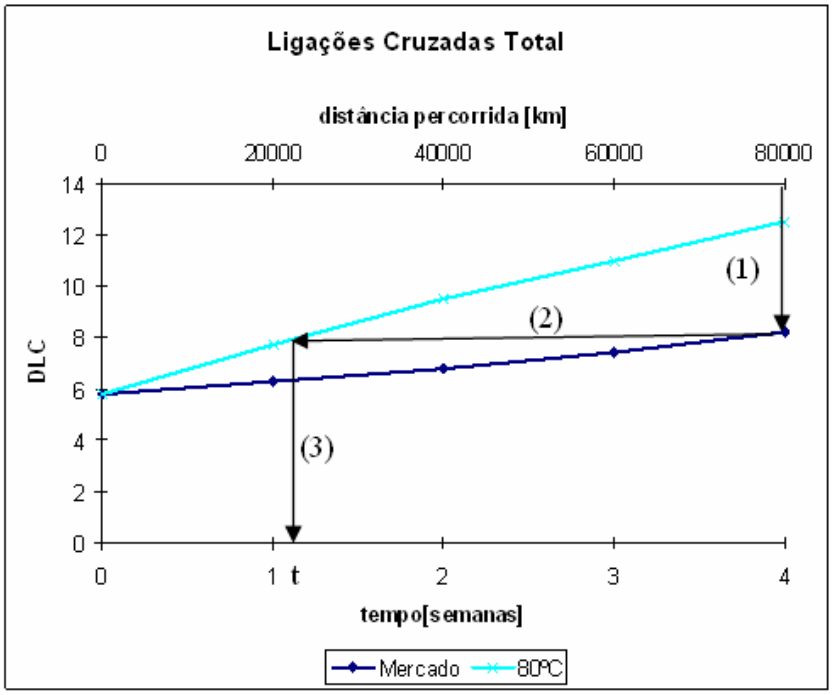


Figura 50- Gráfico esquemático: correlação dos testes laboratoriais e de mercado

Um elemento na região da extremidade das cinturas (elemento 530) foi escolhido para a comparação entre o pneu novo e com os compostos envelhecidos. Na Figura 51 é possível ver em detalhes a malha utilizada e o elemento 530.

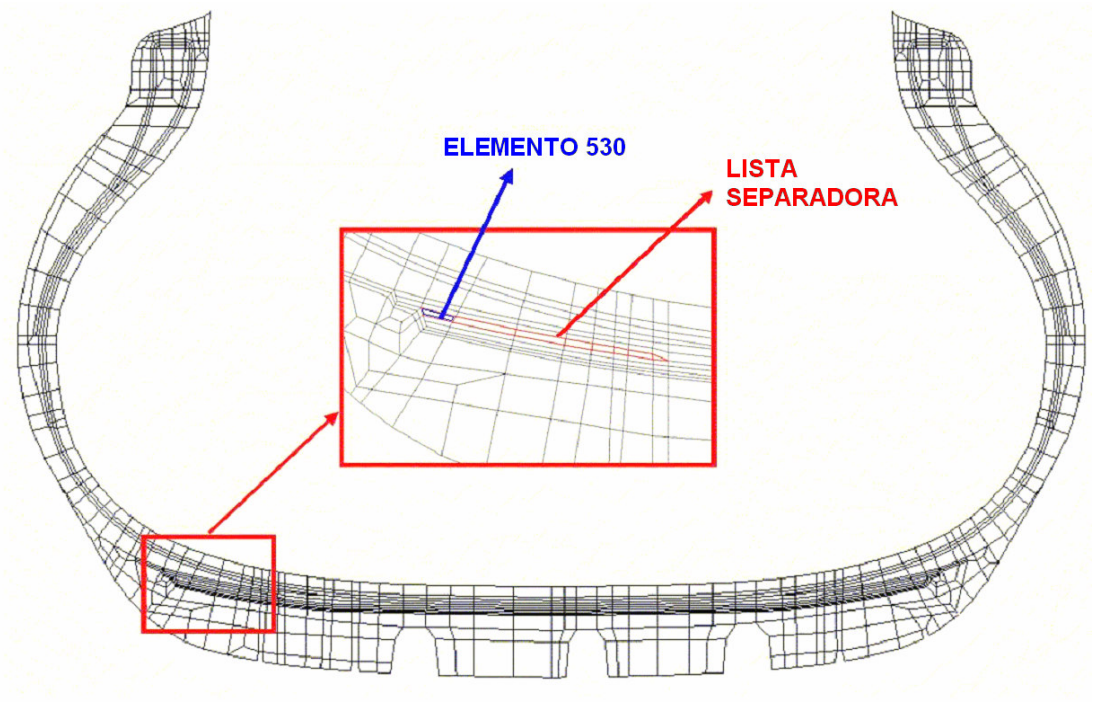


Figura 51- Elemento 530, escolhido para comparação entre compostos da lista entre cinturas novos e envelhecidos

Na Tabela 4 é possível ver os resultados de tensão principal máxima e deformação principal máxima para o composto novo e os compostos envelhecidos em meio aeróbico e anaeróbico.

Tabela 4- Tensão e deformação principal máxima no elemento 530 para compostos novos e envelhecidos

ELEMENTO 530		Deriva	Amassado	Inflado
Novo	Tensão [Mpa]	1,94	1,21	0,11
	Deformação [%]	71,58	45,87	7,68
Envelhecido Aeróbico	Tensão [Mpa]	2,21	1,31	0,12
	Deformação [%]	59,78	39,99	6,44
Envelhecido Anaeróbico	Tensão [Mpa]	2,10	1,26	0,11
	Deformação [%]	64,98	42,74	7,05

O envelhecimento, seja ele aeróbico ou anaeróbico, reduz a capacidade de resistência dos materiais, tornando o pneu mais sujeito à falhas.

Para o pneu submetido a um envelhecimento aeróbico ocorre aumento do módulo elástico e diminuição do alongamento à ruptura. Desta maneira, mantidas as mesmas condições de carga e pressão para o pneu, foi observado um aumento da tensão e uma diminuição da deformação na região da extremidade de cinturas. Como demonstrado no capitulo 5, a perda de alongamento à ruptura dos compostos de borracha é acentuada, o que ocasiona uma diminuição dos limites de resistência e acelera a falha.

Para o pneu submetido a um envelhecimento anaeróbico ocorre diminuição tanto do módulo elástico quanto do alongamento à ruptura. Como a variação de módulo é menos acentuada do que em condições aeróbicas, os valores de tensão e deformação são mais próximos ao do pneu novo. Entretanto, nesse tipo de envelhecimento a falha também é observada, devido à diminuição do alongamento à ruptura do composto de borracha. Para a mesma condição de carga e pressão do pneu, foi possível observar um aumento da tensão e diminuição da deformação, embora para uma condição anaeróbica seja esperada uma redução do módulo e, conseqüentemente, diminuição da tensão. Tal situação pode ter ocorrido em função do ajuste pelo modelo de Money-Rivlin, que deveria ser baseado em um maior número de testes, a fim de reduzir a variabilidade, já que foi notada uma mudança das propriedades mecânicas menos acentuada na condição anaeróbica do que na condição aeróbica.

8 Conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros

8.1 Conclusões gerais

Este trabalho apresentou um estudo sobre o envelhecimento dos compostos de borracha e os conceitos necessários para interpretar sua influência nas falhas do pneu.

O objetivo principal foi determinar as condições operacionais em que se poderia reproduzir em laboratório as condições de envelhecimento de mercado. Desta maneira, consegue-se caracterizar os compostos de borracha para posterior utilização em modelos de elementos finitos, trazendo ganhos de eficiência e auxiliando no projeto de um produto mais robusto do ponto de vista estrutural.

A metodologia apresentada por Ahagon foi utilizada na determinação dos tipos de envelhecimento e para verificação de sua reprodutibilidade em laboratório. Foi visto que o envelhecimento do tipo I, aeróbico a baixas temperaturas, pode ser reproduzido até um limite de 80ºC. Utilizando esta temperatura, obtém-se o envelhecimento em estufa da maneira mais acelerada possível. Já o envelhecimento do tipo II, anaeróbico a altas temperaturas, deve ser conduzido em temperaturas superiores a 100ºC. A principal implicação desta constatação é a impossibilidade da realização dos tipos de envelhecimento no mesmo ciclo de estufa.

De posse das caracterizações dos compostos de borracha obtidas nas condições operacionais determinadas previamente, construiu-se um modelo de elementos finitos que simulasse o comportamento do pneu envelhecido, permitindo o confronto com o comportamento do pneu novo. Esta predição da integridade estrutural do pneu

auxilia no projeto de um produto mais robusto e com um melhor desempenho no mercado.

8.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se destacar:

- Criação de um banco de dados de análises de mercado com pneus de várias regiões brasileiras, a fim de determinar os tipos de envelhecimento observados em função da grande diversidade climática observada no país.
- Envelhecimento de pneus inteiros em estufas, a fim de levá-los a uma condição semelhante à observada no mercado após um certo intervalo de tempo em uso. Desta maneira, estes pneus poderiam ser testados em roda-estradas de laboratório para determinar sua integridade estrutural, o que possibilitaria testes mais rápidos e mais fiéis às solicitações a que estão submetidos.
- Comparação entre os resultados obtidos em testes acelerados e as simulações apresentadas neste trabalho, que permitiriam validar a metodologia de desenvolvimento virtual, sem dúvida mais ágil e econômica.
- Implementação de critérios de fratura nos modelos de elementos finitos, que permitiriam prever de maneira mais precisa o surgimento e propagação de trincas. A determinação de critérios de falha em compostos de borracha é um campo pouco explorado no universo das borrachas e carece de estudos aprofundados. Este trabalho demonstrou a influência da degradação das propriedades mecânicas dos compostos de borracha na integridade estrutural do pneu e, seguramente, como os limites de resistência à propagação de trincas também são influenciados pelo tipo de envelhecimento, caberia uma investigação mais detalhada deste assunto.

9 Referências

[1] AHAGON, A.; KIDA, M.; KAIDOU, H. Aging of tire parts during service. **Rubber Chemistry Technology**, v. 63, n. 5, pt.1, p. 683-697, 1990.

[2] KAIDOU, H.; AHAGON, A. Aging of tire parts during service. **Rubber Chemistry Technology**, v. 63, n. 5, pt.2, p. 698-712, 1990.

[3] WISE, J.; GILLEN, K.T.; CLOUGH, R.L. Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles. **Polymer**, v. 38, n. 8, p. 1929-1944, 1997.

[4] ROBECCHI, E.; TAVAZZA, G.; CERVI, E. Finite elements techniques to design tires. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AUTOMOTIVE TECHNOLOGY & AUTOMATION,1980, Turin, Italy. **ISATA 80**: proceedings. [S.l. : s.n.], v.1, p. 277-295, 1980.

[5] COSTA, A.; INGLESE, M.; NATALINI, M.; XAVIER, O. Study of tire bead overheating verified on urban buses and trucks using drum bake systems. In: The Tire Society, Akron, OH, 1997.

[6] BALDWIN, J.M. Accelerated aging of tires. In: MEETING OF THE RUBBER DIVISION, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2003, San Francisco. **Separate papers .** Cleveland : American Chemical Society, 2003. pt. 1

[7] BALDWIN, J.M.; DAWSON, M.A.; HURLEY, P.D. Field aging of tires. In: MEETING OF THE RUBBER DIVISION, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2003, San Francisco. **Separate papers.** Cleveland : American Chemical Society, 2003. pt. 1

[8] BALDWIN, J.M.; BAUER, D.R.; ELLWOOD, K.R. Accelerated aging of tires. In: MEETING OF THE RUBBER DIVISION, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 165 th, Columbus, OH, 2004. **Separate papers**. [S.l.] : American Chemical Society, 2004. pt.2

[9] BALDWIN, J.M.; BAUER, D.R.; ELLWOOD, K.R. Accelerated Effects of nitrogen inflation on tire aging and performance. In: MEETING OF THE RUBBER DIVISION, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 165 th, Columbus, OH, 2004. **Separate papers**. [S.l.] : American Chemical Society, 2004.

[10] BALDWIN, J.M.; BAUER, D.R.; ELLWOOD, K.R. Field aging of tires. In: MEETING OF THE RUBBER DIVISION, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 165 th, Columbus, OH, 2004. **Separate papers**. [S.l.] : American Chemical Society, 2004. pt.2

[11] BALDWIN, J.M.; BAUER, D.R.; ELLWOOD, K.R. Accelerated aging of tires. In: MEETING OF THE RUBBER DIVISION, AMERICAN CHEMICAL

SOCIETY, 165 th, Columbus, OH, 2004. **Separate papers**. [S.l.] : American Chemical Society, 2004. pt.3

[12] BALDWIN, J.M.; BAUER, D.R.; ELLWOOD, K.R. Correlation of rubber properties between field aged tires and laboratory aged tires. In: MEETING OF THE RUBBER DIVISION, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 165 th, Columbus, OH, 2004. **Separate papers**. [S.l.] : American Chemical Society, 2004.

[13] BALDWIN, J.M. Tire aging test development. In: INTERNATIONAL TIRE EXPOSITION AND CONFERENCE, Akron, Oh, 2004. [s.n.t.]

[14] PINHEIRO, E. G.; **Modelos numéricos aplicados à vulcanização de pneus.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

[15] COSTA, A. L. A. **Estudo do desgaste de pneus de caminhões e ônibus utilizando-se o método dos elementos finitos.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

[16] TERRIL, E.R.; KARMARKAR, U.; PANNIKOTTU, A. Field tire aging studies using modulus mapping and the diffusion limited oxidation model. In: MEETING OF THE RUBBER DIVISION, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2003, San Francisco. **Separate papers.** Cleveland : American Chemical Society, 2003.

[17] MARC ANALYSIS RESEARCH CORPORATION. **Non linear finite element analysis of elastomers.** [S.l.: s.n.] 1996.

[18] ABAQUS INCORPORATION. **ABAQUS user's manual,** versão 6.5. [S.l. : s.n.] , 2005.

[19] GILLESPIE, T.D. **Fundamentals of vehicle dynamics**. Warrendale, PA : Society of Automotive Engineers, c1992.

[20] GENT A.N.; WALTER, J.D. (Ed.). **The pneumatic tire.** Washington : National Highway Traffic Safety Administration, 2005.

[21] NATIONAL HIGHWAY TRAFFIC SAFETY ADMINISTRATION. **Engineering analysis report and initial decision regarding.** [S.l.] : Firestone Wilderness AT Tires , 2001. (EA00-023)

[22] FLORY, P.J.; RHENER JUNIOR, J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. **Journal of Chemical Physics**, v.11, n.11, p-511-520, 1942.

[23] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 412:** tensile test Rubber**.** [S.l.], 2003.

[24] ASSOCIAÇÃO LATINO AMERICANA DE PNEUS E AROS. **Manual de normas técnicas**. São Paulo , 2004.

[25] RUBBER MANUFACTURER ASSOCIATION. **Tire Service Life: Results from a RMA Study of Scrap Tires**. In: SAE GOVERNMENT-INDUSTRY MEETING. [S.l.],2006.

[26] HERRMANN, L.R, J. Elasticity Equations for Nearly Incompressible Materials by a Variational Theorem. **Journal American Institute of Aeronautics and Austronautics**, v.3, p-1896-1900, 1965.

10 Apêndices

Apêndice A- Determinação da DLC segundo o Método de Flory-Rhener

A Densidade de Ligações Cruzadas (DLC) pode ser obtida através do intumescimento da amostra por 12 horas no solvente *n-Heptano* e por mais 24 horas em tolueno. O valor da DLC é calculado segundo a Equação 13, sendo necessário a pesagem da amostra antes e após o intumescimento.

$$DLC = -[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^{\,2}] / \rho V_1 (V_r^{\frac{1}{3}} - V_r/2) \qquad \textbf{(13)}$$

onde, V_r é o volume reduzido (volume da amostra seca/volume da amostra inchada), χ o parâmetro de interação polímero-solvente, V_1 o volume molar do solvente puro e ρ a densidade do polímero.

Para obtenção das ligações polisulfídricas utiliza-se uma solução de *Propano-2-tiol/piperidina*. que quebra este tipo de ligação. Desta forma, determina-se por pesagem antes e após o intumescimento a soma das ligações mono e disulfídricas. Utilizando a Equação 1, apresentada no capítulo 2, é possível determinar a quantidade de ligações polisulfídricas por uma operação aritmética simples.

Do mesmo modo, através da utilização de uma solução de n-Hexano-tiol/piperidina quebram-se as ligações poli e disulfídricas, restando apenas as monosulfídricas. Novamente, através do uso da Equação 1, determina-se a quantidade de ligações disulfídricas.

Desta maneira, através do uso de solventes e reagentes específicos, torna-se possível determinar a DLC total e a participação de cada tipo de ligação em uma amostra de interesse.