



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

ALANA RODRIGUES DA FONSECA

INFLUÊNCIA DOS AGENTES DE ADESÃO NA ADESÃO BORRACHA-METAL
EM PNEUS DE CARGA

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Janaina da Silva Crespo

CAXIAS DO SUL, 2026

Alana Rodrigues da Fonseca

INFLUÊNCIA DOS AGENTES DE ADESÃO NA ADESÃO BORRACHA-METAL
EM PNEUS DE CARGA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, com a orientação da Prof^a. Dr^a. Janaina da Silva Crespo.

CAXIAS DO SUL, 2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

F676i Fonseca, Alana Rodrigues da

Influência dos agentes de adesão na adesão borracha-metal em pneus de carga [recurso eletrônico] / Alana Rodrigues da Fonseca. – 2026.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2026.

Orientação: Janaina da Silva Crespo.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Ciência dos materiais. 2. Materiais - Testes. 3. Resistência de materiais. 4. Pneus - Indústria. 5. Elastômeros. 6. Adesão. 7. Borracha. I. Crespo, Janaina da Silva, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 678.4.063:620.179.4

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

“INFLUÊNCIA DOS AGENTES DE ADESÃO NA ADESÃO BORRACHA-METAL
EM PNEUS DE CARGA”

Alana Rodrigues da Fonseca

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 31 de março de 2026

Banca Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Janaina da Silva Crespo
Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Gelsa Adriana Carpenedo
Borrachas Vipal S.A.

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Cristian Padilha Fontoura
Universidade de Caxias do Sul

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura e componentes do pneu.....	8
Figura 2 – Formação do poli(cis-1,4-isopreno), borracha natural, a partir do isopreno: estrutura química da borracha natural.....	11
Figura 3 – Mecanismo de adesão do cordão de aço revestido com latão em composto contendo cobalto	13
Figura 4 – Teoria da Atração Eletrostática na Interface Polímero-Metal.....	14
Figura 5 – Formação de Ligações Cruzadas de Enxofre na Vulcanização da Borracha	16
Figura 6 – Representação das estruturas químicas dos sais de cobalto utilizados como agentes de adesão.	30
Figura 7 – Valores de torque mínimo (ML), torque máximo (MH), diferença de torque (ΔM) e viscosidade Mooney (ML 1+4 100°C) obtidos na reometria a 140°C para as formulações com diferentes sais de cobalto.	35
Figura 8 – Tempos de pré-vulcanização (t_2) e de cura (t_{90}), e índice de taxa de cura (CRI) obtidos na reometria a 140°C para as formulações com diferentes sais de cobalto.	37
Figura 9 – Valores de módulo a 50%, tensão na ruptura e alongamento na ruptura obtidos para as formulações com diferentes sais de cobalto.	42
Figura 10 – Valores de resistência ao rasgamento e <i>peeling mass</i> obtidos para as formulações com diferentes sais de cobalto.	45
Figura 11 – Adesão borracha-metal (pull-out) das formulações com diferentes sais de cobalto, sem envelhecimento e após 5 e 15 dias de envelhecimento acelerado.	47
Figura 12– MEV-FEG (250×) da superfície do cabo metálico após ensaio de pull-out para as formulações com o teor T1 nas condições não envelhecidas e com 5 e 15 dias após envelhecimento acelerado.	49
Figura 13 – Retenção da tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 50% e resistência ao rasgamento após envelhecimento térmico.	55
Figura 14 – Retenção do <i>peeling mass</i> após envelhecimento.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das Formulações Base 1.....	28
Tabela 2 – Sais de cobalto utilizados no sistema de adesão e teores aplicados.....	29
Tabela 3 – Valores de dureza, densidade e dispersão das formulações com diferentes sais de cobalto.	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

6PPD	<i>N</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>N'</i> -fenil- <i>p</i> -fenilenodiamina
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ANOVA	Análise de Variância
B1	Base 1
BC	Boroacilato de Cobalto
BR	Borracha de Butadieno
BY	Banbury
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CRI	Índice de Taxa de Cura
DCBS	<i>N,N</i> -d ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida
EC	Estearato de Cobalto
ECM	Emborrachamento Cintura Metálica
EDS	Espectroscopia por Dispersão em Energia
MDR	<i>Moving Die Rheometer</i>
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
M_H	Torque Máximo
M_L	Torque Mínimo
NBC	Neodecanoato Borato de Cobalto

NC	Neodecanoato de Cobalto
NE	Não Envelhecido
NR	Borracha Natural
RCAIT	<i>Rubber Cord Adhesion Inflation Test</i>
RSS1	<i>Ribbed Smoked Sheet Grade 1</i>
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
SE	Sem Envelhecimento
T1	Teor 1
T2	Teor 2
T3	Teor 3
t₂	Tempo de Pré-Vulcanização
t₉₀	Tempo de Cura
TG	Temperatura de Transição Vítrea
TMQ	2,2,4-trimetil-1,2-di-hidroquinolina
ΔM	Diferença de Torque (MH-ML)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL	3
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1. ESTADO DA ARTE NA ADESÃO BORRACHA-METAL EM PNEUS DE CARGA	4
3.1.2. Importância da Adesão Borracha-Metal em Pneus de Carga	5
3.2. LACUNAS DE PESQUISA E JUSTIFICATIVA	5
4. REFERENCIAL TEÓRICO	7
4.1. ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DOS PNEUS DE CARGA	7
4.1.1. Cintura Metálica	8
4.1.2. Componentes estruturais do pneu	9
4.2. INTRODUÇÃO AO CONTEXTO DA ADESÃO BORRACHA-METAL EM PNEUS DE CARGA	10
4.3. MECANISMOS DE ADESÃO BORRACHA-METAL	12
4.4. LIGANTES E ADITIVOS PARA MELHORIA DA ADESÃO	15
4.5. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E TRATAMENTO SUPERFICIAL	15
4.5.1. Processos de Vulcanização e sua Influência na Adesão Borracha-Metal	15
4.5.2. Considerações sobre o Processo de Mistura e Formulação dos Compostos de Borracha	17
4.6. TESTES E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE BORRACHA-METAL	18
4.6.1. Ensaios para Avaliar a Adesão Borracha-Metal	18
4.6.2. Ensaio de Resistência à Tração	19
4.6.3. Envelhecimento Acelerado	19
4.6.4. Resistência à Umidade	19
4.6.5. Parâmetros de Desempenho em Condições Operacionais Severas	20
4.6.6. Análise Estatística dos Dados Experimentais	20
4.7. IMPACTO DO ENVELHECIMENTO E CONDIÇÕES AMBIENTAIS	20
4.7.1. Influência do Envelhecimento Térmico e Exposição a Fatores Ambientais	21
4.7.2. Estratégias para Reduzir a Degradação da Adesão em Ambientes Extremos	21

4.7.3.	Revisão de Estudos Recentes sobre Adesão Borracha-Metal	22
4.7.4.	Comparação com Inovações em Outras Indústrias que Utilizam Sistemas Adesivos Semelhantes	23
5.	METODOLOGIA	24
5.1	REAGENTES UTILIZADOS	24
5.2	PROCESSAMENTO DOS COMPOSTOS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIOS	25
5.3	MÉTODOS DE ENSAIO E CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO.	26
5.4	DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES E VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS	27
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1	REOMETRIA – TORQUE MÍNIMO (ML), TORQUE MÁXIMO (MH), ΔM E VISCOSIDADE <i>MOONEY</i>	34
6.2	ANÁLISE DO TEMPO DE CURA (t_2 , t_{90}) E ÍNDICE DE TAXA DE CURA (CRI).....	36
6.3	PROPRIEDADES FÍSICO-ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS: DUREZA, DENSIDADE E DISPERSÃO.	38
6.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA AS FORMULAÇÕES COM DIFERENTES SAIS DE COBALTO.	41
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	61
8.	CONCLUSÃO	62
9.	REFERÊNCIAS	64
	ANEXO I - Análise estatística das propriedades dos compósitos por ANOVA (p-valores)	92
	ANEXO II - EDS da superfície do cabo metálico após ensaio de pull-out para as formulações com o teor T1 nas condições não envelhecidas e com 5 e 15 dias após envelhecimento acelerado.....	93
	Anexo III – Mapas de distribuição elementar por EDS da superfície do cabo metálico após ensaio de pull-out para as formulações com teor T1 nas condições não envelhecidas e após 5 e 15 dias de envelhecimento acelerado.	95

RESUMO

A adesão entre borracha e cordões metálicos é um fator determinante para o desempenho e a durabilidade de pneus de carga, especialmente em aplicações submetidas a elevadas solicitações mecânicas e térmicas. Nesse contexto, os sais de cobalto atuam como agentes de adesão fundamentais, influenciando a formação da interface borracha-metal e a estabilidade da rede elastomérica ao longo do tempo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes sais de cobalto, com distintas estruturas químicas, tipos de ligantes e teores de Co^{2+} , sobre as propriedades reológicas, mecânicas e de adesão de compostos de borracha natural aplicados à região da cintura metálica de pneus de carga. Foram estudados sais de cobalto baseados em neodecanoato borato de cobalto (NBC), boroacilato de cobalto (BC), neodecanoato de cobalto (NC) e estearato de cobalto (EC), em três teores distintos de Co^{2+} , além de uma formulação padrão industrial para a cintura metálica (ECM_Padrão) e de uma formulação sem adição de cobalto (Branco). As formulações foram caracterizadas por ensaios de reometria, viscosidade *Mooney*, resistência a tração, dureza, densidade, dispersão, resistência ao rasgamento, *peeling mass* e adesão. Algumas propriedades foram avaliadas antes e após envelhecimento em estufa a 85°C por 7 dias, com o objetivo de analisar a estabilidade dos compostos sob exposição térmica. A adesão borracha-metal foi avaliada antes e após envelhecimento acelerado em câmara climática, conduzido a 85°C e 90% de umidade relativa, nos períodos de 5 e 15 dias. Os resultados mostraram que a presença dos sais de cobalto promoveu aumento da rigidez inicial dos compostos e alterações significativas no comportamento mecânico e adesivo quando comparados à formulação sem cobalto. As diferenças observadas entre os sistemas estiveram associadas principalmente à estrutura química dos sais e à polaridade dos ligantes, bem como à presença de grupos borato, que influenciam a cinética de liberação do Co^{2+} e a uniformidade da rede de ligações cruzadas. Após o envelhecimento térmico, verificou-se redução da capacidade de deformação e da adesão superficial em todas as formulações, embora com intensidades distintas, indicando diferentes níveis de estabilidade da interface borracha-metal conforme o tipo de sal e o teor de cobalto empregado. Os resultados indicam que a escolha do sistema de sal de cobalto exerce papel central no equilíbrio entre rigidez, resistência mecânica e desempenho adesivo, tanto em condição inicial quanto após envelhecimento térmico.

Palavras-chave: adesão borracha-metal; sais de cobalto; pneus de carga; envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

Adhesion between rubber and steel cords is a determining factor for the performance and durability of truck tires, particularly in applications subjected to high mechanical and thermal stresses. In this context, cobalt salts act as essential adhesion promoters, influencing the formation of the rubber–metal interface and the stability of the elastomeric network over time. Thus, the objective of this study was to evaluate the influence of different cobalt salts, with distinct chemical structures, ligand types, and Co^{2+} contents, on the rheological, mechanical, and adhesion properties of natural rubber compounds applied to the steel belt region of truck tires. Cobalt salts based on cobalt boron neodecanoate (NBC), cobalt boroacylate (BC), cobalt neodecanoate (NC), and cobalt stearate (EC) were investigated at three different Co^{2+} contents, in addition to an industrial standard formulation for the steel belt region (ECM_Standard) and a formulation without cobalt addition (Blank). The formulations were characterized through rheometry, Mooney viscosity, tensile strength, hardness, density, dispersion, tear resistance, *peeling mass*, and adhesion tests. Some properties were evaluated before and after aging in an oven at 85°C for 7 days in order to analyze the stability of the compounds under thermal exposure. Rubber–metal adhesion was evaluated before and after accelerated aging in a climatic chamber conducted at 85°C and 90% relative humidity for periods of 5 and 15 days. The results showed that the presence of cobalt salts promoted an increase in the initial stiffness of the compounds and significant changes in mechanical and adhesive behavior when compared to the cobalt-free formulation. The differences observed among the systems were mainly associated with the chemical structure of the salts and the polarity of the ligands, as well as the presence of borate groups, which influence the Co^{2+} release kinetics and the uniformity of the crosslink network. After thermal aging, a reduction in deformation capacity and surface adhesion was observed in all formulations, although with different intensities, indicating different levels of stability of the rubber–metal interface depending on the type of salt and the cobalt content employed. The results indicate that the choice of the cobalt salt system plays a central role in balancing stiffness, mechanical strength, and adhesive performance, both in the initial condition and after thermal aging.

Keywords: rubber–metal adhesion; cobalt salts; truck tires; accelerated aging.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por transportes de carga resistentes e de alto rendimento tem impulsionado avanços na indústria de pneus, especialmente na otimização da adesão entre borracha e componentes metálicos, como os reforços de aço presentes na cintura metálica. Nesse contexto, os agentes de adesão desempenham um papel crucial garantindo uma boa estabilidade estrutural, resistência à fadiga e aumento da vida útil dos pneus. Problemas de adesão podem causar descolamento ou rupturas, comprometendo a segurança e elevando os custos de manutenção no transporte (Fulton, 2005; Datta, 2007; Buytaert *et al.*, 2009; Kasperovich *et al.*, 2016; Amino e Kakubo, 2017; Weerakoon; Jayawarna, 2017; Nakajima *et al.*, 2019).

As falhas de adesão borracha-metal estão entre as principais causas de descarte prematuro de pneus, em conjunto com outros tipos de falhas estruturais e podem contribuir para reduções de até 30% na vida útil, além de gerar custos expressivos com garantias e retrabalho. Essas falhas geram prejuízos econômicos diretos e indiretos, afetando tanto a eficiência operacional quanto a reputação das fabricantes. Por isso, a estabilidade e durabilidade da adesão não são apenas exigências técnicas, mas fatores estratégicos para competitividade e sustentabilidade (Wennekes; Noordermeer; Datta, 2007; Rudawska, 2019; Morera *et al.*, 2021; Mistry; Patel, 2022; Kutlubay; Sekercioğlu, 2024; Strelbitskyi, 2025; Yadav *et al.*, 2025).

A otimização da adesão borracha-metal enfrenta desafios relacionados tanto a formulações químicas quanto a condições ambientais e operacionais. Desenvolver compatibilidade ideal entre borracha e agentes de ligação requer resistência mecânica e estabilidade térmica, enquanto fatores como umidade, altas temperaturas e cargas variáveis afetam a durabilidade e o desempenho dos pneus (Erçin e Berber, 1992; Buytaert *et al.*, 2009; Darwish *et al.*, 2012; Abou-Kandil *et al.*, 2013; Kasperovich *et al.*, 2016; Weerakoon; Jayawarna, 2017; Morozov *et al.*, 2018; Roshanaei *et al.*, 2019). Um dos principais desafios é a perda de adesão em condições ambientais e operacionais, agravada pelo envelhecimento dos materiais e pela escolha inadequada de ligantes. A interação química e física dos ligantes com os compostos de borracha ainda é pouco compreendida (Sharp, 1988; Chandra *et al.*, 1996; Barbotin *et al.*, 2004; Sajith *et al.*, 2005; Kasperovich *et al.*, 2016; Krotova *et al.*, 2017). Apesar dos avanços já descritos na literatura sobre adesão borracha-metal e sobre o uso de promotores à base de cobalto, ainda permanecem limitações quanto à definição de combinações de aditivos e bases de borracha capazes de manter o desempenho adesivo sob condições severas, como envelhecimento acelerado, calor e umidade (Hamed e Huang, 1991;

Fulton, 2005; Datta, 2007; Buytaert et al., 2010). Uma lacuna específica está na comparação direta entre diferentes sais de cobalto considerando o teor efetivo de Co disponível em cada estrutura química. Em muitos estudos, o desempenho adesivo é avaliado a partir da massa adicionada do sal, sem separar claramente se as diferenças observadas decorrem do tipo de ligante, do contra-ânion ou apenas da maior ou menor quantidade de Co metálico presente na formulação. Nesse sentido, este trabalho contribui ao comparar diferentes sais de cobalto em uma base equalizada de teor metálico e ao relacionar essa variável com a adesão inicial e com a retenção da adesão após envelhecimento termo-úmido na região de cintura metálica de pneus de carga.

Esta pesquisa tem como objetivo avaliar e desenvolver formulações que otimizem a adesão borracha-metal em pneus de carga, especialmente na região de cintura metálica, analisando combinações eficazes de ligantes e compostos de borracha. As formulações estudadas buscam aumentar a resistência mecânica, reduzir o risco de descolamento e prolongar a vida útil dos pneus, promovendo melhorias para a indústria e os consumidores.

Dessa forma, o presente estudo contribui para o avanço do conhecimento sobre adesão borracha-metal, fornecendo subsídios para o desenvolvimento de formulações mais duráveis e eficientes, alinhadas às demandas do setor industrial.

2. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar formulações com diferentes agentes de adesão que otimizem a adesão borracha-metal em pneus de carga, com foco na região de cintura metálica, visando melhorar o desempenho e a durabilidade dos componentes em condições de operação.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer um protocolo para igualar o teor de cobalto nas formulações de diferentes sais, neodecanoato borato de cobalto, boroacilato de cobalto, neodecanoato de cobalto e estearato de cobalto, garantindo condições de comparação equivalentes entre as composições.
- Após a equalização do teor de cobalto para fins comparativos, avaliar o efeito de diferentes teores de cobalto nas propriedades de adesão e desempenho mecânico das formulações aplicadas à região de cintura metálica.
- Comparar o desempenho de diferentes ligantes (neodecanoato, boroacilato e estearato) quanto à adesão borracha-metal, com foco na durabilidade e resistência.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. ESTADO DA ARTE NA ADESÃO BORRACHA-METAL EM PNEUS DE CARGA

3.1.1. Contexto Histórico e Tecnológico de Pneus de Carga

O desenvolvimento dos pneus teve início no final do século XIX, com a invenção do primeiro modelo inflável por John Boyd Dunlop, que trouxe maior conforto e eficiência ao transporte terrestre. Inicialmente projetados para bicicletas, os pneus rapidamente evoluíram para atender às demandas dos veículos automotivos, acompanhando o progresso da industrialização e consolidando-se como componentes essenciais na logística global (Anderson, 1988; Yamashita, 2009; Bradford; Lilienfeld, 2018; Wing, 2019).

Avanços em materiais, como borracha sintética e reforços metálicos, redefiniram a indústria, melhorando a resistência à abrasão e o desempenho dinâmico. A introdução dos pneus radiais na década de 1940 marcou uma revolução tecnológica, oferecendo maior durabilidade, menor resistência ao rolamento e melhor distribuição de tensões, estabelecendo novos padrões de segurança e eficiência (Li *et al.*, 2009; Kwak *et al.*, 2012; Xu Xiao-jing, 2012; Al-Alkawi *et al.*, 2013; Ghosh *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2016; Lonca *et al.*, 2018). A resistência ao rolamento pode ser definida como a força que se opõe ao deslocamento de um corpo durante a rolagem sobre uma superfície. No caso dos pneus, ela está relacionada à energia dissipada no contato com o solo e influencia o esforço necessário para manter o movimento (Vieira; Sandberg; Erlingsson, 2020; Ydrefors *et al.*, 2021; Biffi; Gobbi; Mastinu, 2025).

A introdução de cintas de aço e compostos mais avançados ampliou ainda mais o desempenho operacional. Recentemente, iniciativas sustentáveis, como o uso de materiais reciclados e processos de menor impacto ambiental, reforçam a importância de alinhar eficiência com sustentabilidade. Nesse cenário, otimizações nos sistemas de adesão entre borracha e reforços metálicos representam um papel importante, contribuindo não apenas para a durabilidade e desempenho dos pneus, mas também para a redução do consumo de matéria-prima e da geração de resíduos (Medvedev *et al.*, 2016; Moisescu e Anghelache, 2017; Sharma, 2019; Kledrowetz *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2021).

3.1.2. Importância da Adesão Borracha-Metal em Pneus de Carga

A adesão borracha-metal representa um papel essencial no desempenho de pneus de carga, especialmente em regiões críticas como cintura metálica e da tela carcaça, que suportam altas tensões e esforços cíclicos (Ooij, 1979; Hamed; Huang, 1991; Ikeda; Halpin, 2001; Darwish *et al.*, 2012; Rezaeian *et al.*, 2012; Abou-Kandil *et al.*, 2013; Labaj *et al.*, 2017; Yazici *et al.*, 2021). Falhas adesivas em condições extremas de operação, como altas temperaturas, umidade e cargas variáveis, continuam sendo um desafio para a durabilidade dos pneus. A literatura destaca a necessidade de compreender melhor os mecanismos químicos e físicos que governam essa interação, assim como os fatores ambientais e operacionais que afetam a adesão a longo prazo (Hamed; Huang, 1991; Adamenko; Fetisov, 2007; Darwish *et al.*, 2012; Rezaeian *et al.*, 2012; Abou-Kandil *et al.*, 2013; Shi *et al.*, 2013; Kasperovich *et al.*, 2016; Marques *et al.*, 2020; Nasreen *et al.*, 2021).

Apesar dos avanços relevantes presentes na literatura, existem lacunas relevantes no entendimento dos mecanismos que regem a adesão borracha-metal, especialmente em formulações destinadas a pneus de carga que são submetidos a condições extremas. Fatores como o tipo de ligante metálico, a estabilidade térmica e a resistência à umidade ainda necessitam maior aprofundamento experimental e correlação com o desempenho em campo. Essas lacunas fundamentam a justificativa do presente estudo, como será discutido na próxima seção.

3.2. LACUNAS DE PESQUISA E JUSTIFICATIVA

Embora a literatura apresente importantes avanços no entendimento da adesão borracha-metal, ainda persistem lacunas significativas que limitam a aplicação eficiente e duradoura desses sistemas em pneus de carga. Essas lacunas estão distribuídas em três frentes principais de investigação.

A primeira está relacionada ao desenvolvimento de sistemas adesivos mais eficientes e sustentáveis. Rahmaniar *et al.* (2022) exploraram o papel de diferentes tipos de borracha natural em gomas de amortecimento, propondo ajustes na formulação para melhorar a adesão em recapagens. Kane *et al.* (2020) apresentaram o protocolo RCAIT (*Rubber Cord Adhesion Inflation Test*), uma abordagem inovadora para avaliar o comportamento interfacial borracha-metal. Já Tolpekina e

Persson (2019) avançaram no entendimento dos mecanismos de adesão em condições práticas, destacando o impacto das propriedades viscoelásticas na interface.

A segunda frente de pesquisa foca na influência de condições de processo, como cura e envelhecimento, no desempenho adesivo. Rahmaniar *et al.* (2022) investigaram como parâmetros de cura e o uso de pré-tratamentos otimizam a adesão. Annas *et al.* (2021) analisaram a elasticidade de materiais em pneus sem ar, mostrando que a variação da dureza é crucial para garantir máxima adesão. Li; Steif, (2000) e Oh *et al.* (2019) destacaram a importância de histerese e propriedades interfaciais no comportamento de frenagem, revelando a importância da combinação entre adesão e histerese.

Por fim, a terceira frente de pesquisa avalia o impacto de fatores ambientais, como umidade e temperatura, na durabilidade a longo prazo. Khrol (2020) ressaltou a necessidade de padronizar métodos de teste para avaliar a adesão sob condições adversas. Sarlin *et al.* (2020) demonstraram que a exposição a ambientes quentes e úmidos afeta significativamente a adesão borracha-metal, mesmo com melhorias na rugosidade superficial. Kanbargi e Lesser (2017) destacaram pré-tratamentos em condições controladas com CO₂ supercrítico, que aumentaram a durabilidade e a adesão em até 100% em relação a sistemas convencionais.

Outras pesquisas têm explorado novas combinações de elastômeros naturais e sintéticos, buscando resistência ao desgaste e estabilidade térmica dos compostos. O uso de antioxidantes e antiozonantes também tem sido eficaz na prevenção de falhas por envelhecimento acelerado, oferecendo soluções promissoras para aplicações críticas (Ding *et al.*, 2013; Kasperovich *et al.*, 2016; Labaj *et al.*, 2017; Dev; Parwal, 2021; Nasreen *et al.*, 2021).

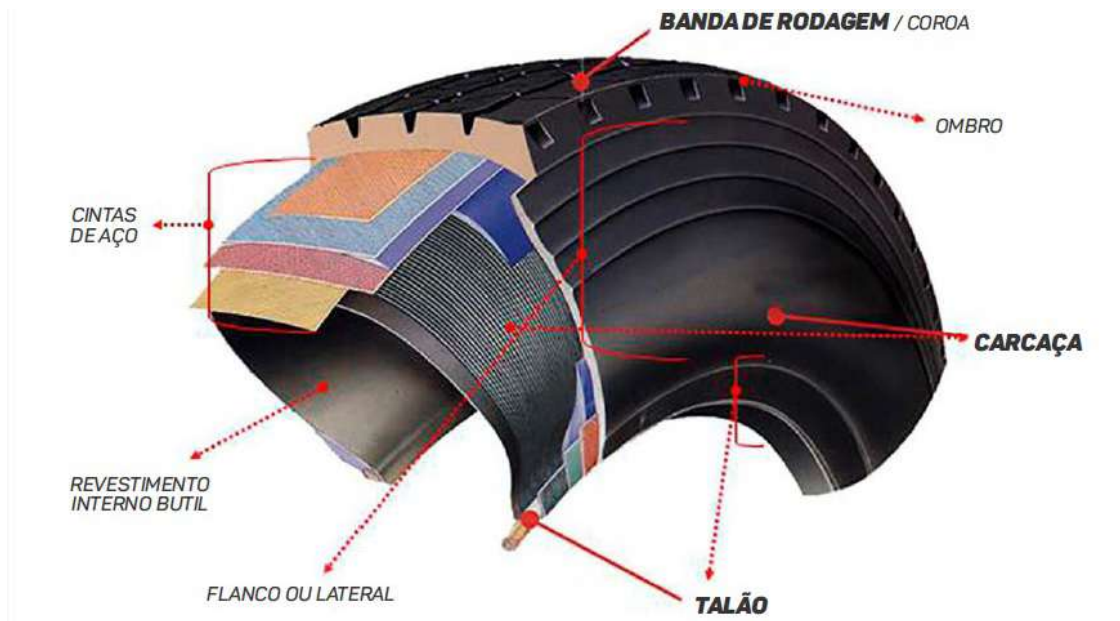
Diante das lacunas identificadas na literatura, é necessário compreender com mais profundidade os fatores que influenciam a adesão borracha-metal em pneus de carga. O referencial teórico apresentado a seguir traz os fundamentos técnicos e científicos que sustentam essa temática, com foco nos mecanismos de adesão, nos materiais envolvidos e nas condições de operação que impactam diretamente o desempenho dos sistemas adesivos.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DOS PNEUS DE CARGA

Os pneus de carga apresentam uma estrutura complexa, desenvolvida para suportar grandes cargas mesmo em cenários de uso extremo, tais como operação contínua sob carga, ciclos repetidos de aceleração e frenagem, rodagem em curvas com o veículo carregado, trajetos mistos, asfalto e estrada não pavimentada, e variações térmicas, muitas vezes associadas à presença de água e alta umidade. Entre seus principais componentes estão a banda de rodagem, responsável por garantir tração e resistência ao desgaste, a cintura metálica, que aumenta a rigidez e a estabilidade, além de contribuir para a redução da resistência ao rolamento e a tela carcaça, que oferece suporte à pressão interna e flexibilidade estrutural. Além desses, outros elementos também exercem funções essenciais, como talão, que assegura a fixação do pneu à roda, enquanto as camadas internas mantêm a pressão adequada e atuam como barreira contra a entrada de corpos estranhos. Todos esses componentes trabalham em conjunto para garantir o desempenho e a segurança do pneu. Dentre essas regiões, a adesão borracha-metal se destaca como um fator crítico, especialmente nas áreas da cintura metálica e da tela carcaça, que estão sujeitas a elevadas tensões dinâmicas e a condições ambientais agressivas. Nessas áreas as falhas de adesão podem comprometer seriamente a integridade do pneu e sua vida útil (Lindemuth, 2006; NHTSA, 2008; Hyttinen, 2022; Valentini; Pegoretti, 2022). Uma estrutura característica de um pneu de carga é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura e componentes do pneu



Fonte: (Am Pneus Recapagem, 2024).

Os elementos apresentados na Figura 1 desempenham funções específicas dentro da estrutura, com características distintas e essenciais para o desempenho e a durabilidade do pneu (Lindemuth, 2006; Hyttinen, 2022; Gali, 2015).

4.1.1. Cintura Metálica

A cintura metálica é composta por camadas de cordões de aço posicionados em ângulos específicos, cuja função é reforçar a estrutura do pneu e garantir sua estabilidade em movimento. Esses cordões são revestidos por compostos adesivos que promovem uma ligação eficaz com a matriz de borracha, possibilitando a transferência uniforme das forças aplicadas durante o uso. Esse sistema também contribui para reduzir a resistência ao rolamento e melhorar a eficiência energética do pneu. Apesar desses benefícios, a adesão entre a borracha e o metal nesta região enfrenta diversos desafios. O uso intenso somado à exposição contínua a condições ambientais severas, como flexões repetidas, tensões cíclicas e variações térmicas, tende a comprometer a estabilidade da interface ao longo do tempo. Por isso, são necessários sistemas adesivos mais robustos capazes de preservar a integridade estrutural mesmo sob essas exigências (Segel; Ervin, 1981; Akasaka; Kabe; Sako, 1985; Chen; Ma; Cui, 2005; Lee; Han; Batzer, 2010; Cha; Jeong, 2011; Li; Wang, 2012; Medvedev *et al.*, 2016; Krmela; Krmelova, 2017; Mistry; Patel, 2022; Mujdeci *et al.*, 2025).

4.1.2. Componentes estruturais do pneu

A banda de rodagem é a camada externa de borracha em contato direto com o solo, formulada para entregar tração, frenagem e resistência ao desgaste. Sua geometria (sulcos, canais e blocos) contribui para escoamento de água e estabilidade durante a rodagem, enquanto o composto precisa equilibrar aderência e durabilidade. Por estar continuamente submetida à abrasão, ao cisalhamento e à geração de calor, a banda de rodagem é uma região em que o controle da histerese e do desgaste é determinante para o desempenho do pneu. Nesse contexto, a histerese corresponde à energia dissipada pela borracha durante os ciclos de deformação e recuperação que ocorrem na rodagem. Como a borracha é um material viscoelástico, parte da energia aplicada durante a deformação não é totalmente recuperada, sendo convertida principalmente em calor. Esse fenômeno influencia diretamente a resistência ao rolamento, a geração de calor e o desgaste do pneu. (Maghami, 2016; Löwer *et al.*, 2020; Indriasari, 2021; Mao *et al.*, 2022; Shenvi *et al.*, 2022; Fathi *et al.*, 2024; Nosko *et al.*, 2024; Xu *et al.*, 2024; Mujdeci *et al.*, 2025).

O ombro é a região de transição entre a banda de rodagem e o flanco, com papel importante na estabilidade em curvas e na dirigibilidade, pois conecta a área de contato ao elemento que mais flexiona lateralmente. Por concentrar tensões em manobras e variar de carga ao longo do uso, pode estar associado a maior solicitação térmica e mecânica local, o que reforça a necessidade de desenho e composto adequados para evitar degradações prematuras (Hayichelaeh, 2018; Dahham, 2021; Indriasari, 2021; Mirizzi *et al.*, 2021; Abdullah; Abd Wahid, 2023; Fathi *et al.*, 2024; Mujdeci *et al.*, 2025).

O flanco é a porção lateral de borracha que vai da banda até o talão, atuando como parede externa do pneu e contribuindo para a estabilidade lateral e proteção das camadas internas. Por trabalhar em flexão contínua durante a rodagem, ele precisa ser suficientemente espesso e resistente para suportar deformações repetitivas e agressões do ambiente, sendo também uma região típica de preocupação com envelhecimento por fatores externos, como intempéries (Carpenedo *et al.*, 2020; Pelc, 2020; Mistry; Patel, 2022; Kong *et al.*, 2023; Mujdeci *et al.*, 2025).

A carcaça pode ser entendida como o esqueleto estrutural do pneu, formada por lonas com cordões emborrachados de borracha, responsáveis por manter a forma e suportar as solicitações associadas à pressão interna e às cargas em serviço. Essa arquitetura confere integridade ao conjunto e influencia diretamente a capacidade de suporte de carga e a resistência à fadiga estrutural sob

ciclos de deformação (Jeong, 2016; Jeong; Kim; Kim, 2019; Liang *et al.*, 2021; Tchuigwa; Krmela; Pokorny, 2021; Mistry; Patel, 2022; Chen *et al.*, 2023; Feng *et al.*, 2023; Tian *et al.*, 2024; Torggler *et al.*, 2024; Mujdeci *et al.*, 2025).

O talão é o conjunto responsável por fixar o pneu à roda, garantindo assentamento e retenção no aro, tipicamente por meio de um núcleo/feixe de arames de aço de alta resistência. Além de ancorar as lonas da carcaça, essa região precisa suportar elevadas tensões locais e manter a estabilidade do encaixe com o aro sob pressão e variações de carga. Por isso, danos no talão ou na sua vizinhança tendem a ser críticos, pois podem comprometer vedação e segurança (Jeong, 2016; Pelc, 2020; Drozd *et al.*, 2022; Mistry; Patel, 2022; Fathi *et al.*, 2024; Mujdeci *et al.*, 2025; Ryabtsev; Yaskovets; Trukhanovich, 2025).

O revestimento interno (*innerliner*) é uma camada interna formulada para atuar como barreira à permeação de ar, substituindo a função da câmara em pneus sem câmara. Em geral, utiliza borrachas do tipo butil, halobutil por sua baixa permeabilidade, ajudando a manter a pressão de inflação estável ao longo do tempo. Como a pressão é determinante para segurança e desempenho, a integridade dessa camada tem impacto direto na confiabilidade do pneu em serviço (Banerjee *et al.*, 2021; Sushmitha *et al.*, 2021; Dasgupta, 2022; Li *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2024; Mnyango *et al.*, 2025).

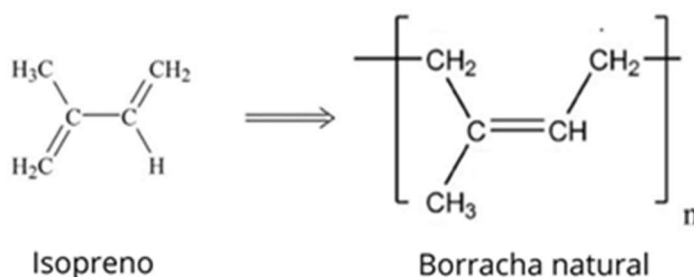
4.2. INTRODUÇÃO AO CONTEXTO DA ADESÃO BORRACHA-METAL EM PNEUS DE CARGA

A adesão borracha-metal é essencial na engenharia de pneus de carga, unindo a matriz de borracha aos cordões metálicos nas regiões de cintura metálica. Essa ligação garante integridade estrutural, resistência mecânica e durabilidade, prevenindo falhas como descolamento e rompimentos que comprometem a segurança e aumentam custos operacionais (Fulton, 2005; Datta, 2007; Abu-Abdeen *et al.*, 2008; Buytaert *et al.*, 2009; Darwish *et al.*, 2012; Abou-Kandil *et al.*, 2013; Amino e Kakubo, 2017; Ambriško *et al.*, 2017; Mistry; Patel, 2022).

A adesão da borracha aos cordões metálicos depende diretamente da estrutura e das propriedades químicas da borracha utilizada na formulação dos pneus. A borracha natural é amplamente empregada devido à sua alta elasticidade, resistência mecânica e capacidade de formar ligações eficazes com os reforços metálicos (Abou-Kandil *et al.*, 2013; Mistry; Patel, 2022; Zhao *et al.*, 2024). Seu principal constituinte é o poli(1-metilbut-1-enileno), (poli(cis-1,4-isopreno)), um

polímero cuja elevada fração cis reduz a temperatura de transição vítrea (T_g) e mantém alta mobilidade segmentar em temperatura de serviço, resultando em maior elasticidade e deformabilidade do composto. Essa maior mobilidade favorece o molhamento e o contato íntimo com a superfície metálica durante a vulcanização e, em serviço, ajuda a dissipar energia e aliviar concentrações de tensão na interface. Além disso, a microestrutura rica em cis está associada à cristalização induzida por deformação, que reforça localmente a matriz e aumenta a resistência à propagação de trincas, contribuindo para a durabilidade da adesão borracha-metal sob carregamentos cíclicos. (Trabelsi; Pierre-Antoine Albouy; Rault, 2004; Yamashita, 2009; Brüning *et al.*, 2013; Candau *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2020; Scoti *et al.*, 2023; Dixit; Taniguchi, 2024; Uliana *et al.*, 2025). A Figura 2 ilustra o processo de polimerização do isopreno e a formação da estrutura do poli(cis-1,4-isopreno), destacando a isomeria cis, característica essencial para as propriedades de flexibilidade e resistência da borracha natural utilizada em pneus de carga.

Figura 2 – Formação do poli(cis-1,4-isopreno), borracha natural, a partir do isopreno: estrutura química da borracha natural



Fonte: Adaptado de (Kitjanon *et al.*, 2017; Fazli; Rodrigue, 2020).

A compreensão da estrutura molecular da borracha natural e de suas interações com os metais permitiu o desenvolvimento de avanços tecnológicos que aprimoraram a adesão borracha-metal. Formulações químicas otimizadas, tratamentos superficiais e processos de cura eficientes fortalecem a interface adesiva, garantindo distribuição uniforme de tensões, maior resistência ao envelhecimento e aumento da vida útil dos pneus. Além disso, essas inovações reduzem a resistência ao rolamento e as emissões de carbono, promovendo maior sustentabilidade no setor (Datta, 2007; Abu-Abdeen *et al.*, 2008; Buytaert *et al.*, 2009; Amino e Kakubo, 2017; Ambriško e Marasová, 2020).

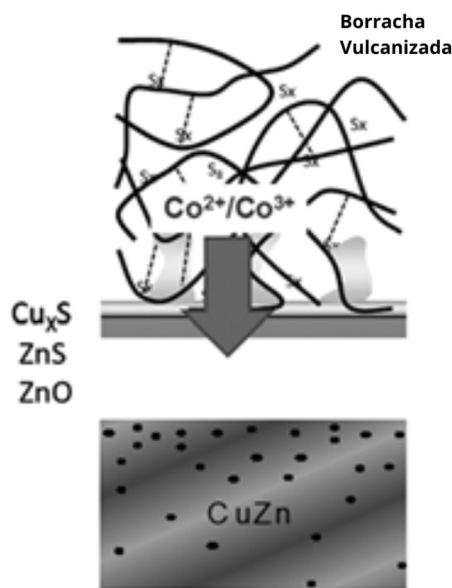
4.3. MECANISMOS DE ADESÃO BORRACHA-METAL

A adesão borracha-metal é um processo multifatorial que combina mecanismos químicos, físicos e mecânicos para formar uma ligação eficiente e durável. O mecanismo químico baseia-se na formação de ligações covalentes e interações químicas promovidas por ligantes metálicos, como os à base de cobalto. O mecanismo físico, por sua vez, envolve forças intermoleculares e o aumento da área de contato proporcionado pela rugosidade do substrato metálico. Já o mecanismo mecânico ocorre pelo entrelaçamento físico da borracha nas irregularidades da superfície do metal, reforçando a estabilidade da interface (Abou-Kandil *et al.*, 2013; Labaj *et al.*, 2017; Yazici *et al.*, 2021).

Estudos identificaram sistemas baseados em sais de cobalto e compostos resorcina-formaldeído como altamente eficazes na formação de interações químicas resistentes entre borracha e aço. (Ooij, 1979; Hamed; Huang, 1991; Ikeda; Halpin, 2001; Darwish *et al.*, 2012; Rezaeian *et al.*, 2012; Abou-Kandil *et al.*, 2013; Labaj *et al.*, 2017; Yazici *et al.*, 2021). Essa adesão ocorre por meio da formação de complexos de cobalto com polissulfetos da borracha, promovendo ligações químicas estáveis. O cobalto também interage com a camada de latão do aço, facilitando a formação de sulfetos de cobre e zinco, que melhoram a ancoragem como pode ser visto na Figura 2. Já o resorcina-formaldeído cria uma rede polimérica altamente coesa, reforçando a interface (Ooij, 1979; Hamed; Huang, 1991; Ikeda; Halpin, 2001; Darwish *et al.*, 2012; Rezaeian *et al.*, 2012; Abou-Kandil *et al.*, 2013; Labaj *et al.*, 2017; Yazici *et al.*, 2021).

Na Figura 3, observa-se o mecanismo de adesão entre a borracha vulcanizada e o cordão de aço revestido com latão em compostos contendo cobalto, (Van Ooij *et al.*, 1979; W.J. Van Ooij, 1984; Van Ooij; Harakuni; Buytaert, 2009). A adesão ocorre principalmente pela ancoragem mecânica da borracha nas asperezas de sulfeto de cobre (Cu₂S), que se formam na interface borracha-metal (Fulton *et al.*, 2005; Ishikawa, 2017a; Ishikawa, 2017b).

Figura 3 – Mecanismo de adesão do cordão de aço revestido com latão em composto contendo cobalto

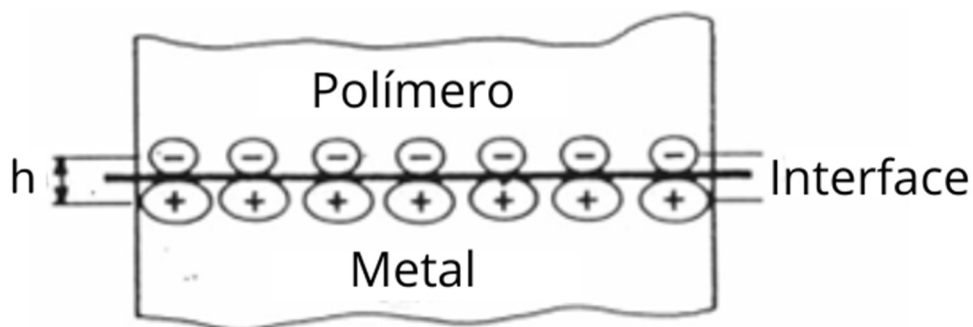


Fonte: Adaptado de (Buytaert; Luo, 2014).

A eficácia da adesão na interface borracha-latão vai além da simples formação das camadas de Cu_xS , ela está diretamente ligada à composição e à espessura dessas camadas. A reação química entre o composto de borracha e o revestimento de latão dá origem a uma interface rica em Cu_xS , ZnS e ZnO , cuja quantidade e morfologia influenciam de forma decisiva o desempenho adesivo. A presença controlada de sulfeto de cobre contribui para uma ancoragem eficiente, mas seu excesso pode comprometer a estabilidade da interface e provocar perda de adesão. Outro fator relevante é o teor de cobre no latão, concentrações intermediárias costumam favorecer uma adesão inicial mais forte, enquanto teores reduzidos têm mostrado melhor retenção adesiva após o envelhecimento. Por outro lado, formulações desenvolvidas para aplicações em latão geralmente exigem maior teor de enxofre do que os compostos convencionais, com o intuito de garantir uma formação eficaz da interface. Quanto ao sal de cobalto, os estudos indicam a existência de uma concentração ideal, abaixo dela a adesão pode ser insuficiente e acima, o excesso de metal tende a gerar instabilidades e reduzir o desempenho. No entanto, níveis moderados de cobalto, 0,5 a 2 phr, combinados com teores elevados de enxofre, favorecem a formação de uma camada interfacial mais coesa e aderente (Ling, C. Y. *et al.*, 2017; Ishikawa, 2017a; Ishikawa, 2017b; Ozawa *et al.*, 2017; Shimizu *et al.*, 2019; Kakubo *et al.*, 2020; Paulthangam *et al.*, 2022; Matsui *et al.*, 2023).

Além disso, os íons de cobalto se incorporam na camada interfacial de Cu_xS – ZnS – ZnO , como destacado por Fulton *et al.* (2005), ajudando a reduzir a dezincificação do latão e a prolongar a adesão em condições de calor e umidade (Nah; Sohn; Park, 2002). Para complementar o entendimento sobre adesão na interface borracha-metal, temos outro modelo teórico que explica uma interação diferente entre polímero e substrato metálico que está apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Teoria da Atração Eletrostática na Interface Polímero-Metal



Fonte: (Yang; Gu; Gibson, 2001).

A Figura 4 apresenta a teoria da atração eletrostática, que propõe a formação de uma dupla camada elétrica na interface entre o polímero e o metal. Essa estrutura resulta em uma atração entre cargas opostas presentes nas superfícies. Apesar de não ser o fator dominante na adesão final, essa força contribui para estabilizar inicialmente a interface, o que é especialmente útil em sistemas compostos por materiais naturalmente pouco compatíveis, como os polímeros e os metais (Yang; Gu; Gibson, 2001).

Esses mecanismos, no entanto, são influenciados por fatores externos, como temperatura, umidade e pressão. Altas temperaturas podem acelerar a degradação da interface, enquanto temperaturas muito baixas reduzem a flexibilidade da borracha, causando rachaduras. A umidade é outro fator crítico, pois promove a corrosão dos cordões metálicos e interfere nas ligações químicas na interface, enfraquecendo a adesão. Pressões internas elevadas no pneu intensificam as tensões na interface, especialmente durante ciclos de carga, o que pode levar a falhas na adesão. Condições adversas de operação, como ciclos repetitivos de carga, abrasão mecânica e exposição a produtos químicos, também afetam negativamente a durabilidade da interface adesiva (Darwish *et al.*, 2012; Rezaeian *et al.*, 2012; Ishikawa, 2017a; Ishikawa, 2017b; Ismail; Harun, 2017; Stoček *et al.*, 2017; Khrol, 2020; Rahmaniar *et al.*, 2022).

4.4. LIGANTES E ADITIVOS PARA MELHORIA DA ADESÃO

A adesão borracha-metal é influenciada por diversos componentes químicos que otimizam a interface adesiva, como ligantes metálicos e aditivos reforçantes. Cada um desempenha um papel fundamental na durabilidade, estabilidade e eficiência da interface frente às exigências operacionais extremas desta aplicação (Kane *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2020; Shybi *et al.*, 2021; Mofrad *et al.*, 2024; Zou *et al.*, 2024).

Os sais de cobalto são amplamente utilizados como agentes de adesão em pneus de carga devido à sua capacidade de promover ligações químicas estáveis entre a borracha e os reforços metálicos, aumentando a resistência à tração e à durabilidade em condições de uso altamente exigentes. Entre os sais que são comumente utilizados estão o neodecanoato de cobalto (NC), o boroacilato de cobalto (BC), o sal de cobalto derivado do ácido octadecanóico também conhecido como estearato de cobalto (EC) e o neodecanoato borato de cobalto (NBC). Suas diferenças estruturais influenciam geralmente propriedades como solubilidade, reatividade e estabilidade térmica.

4.5. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E TRATAMENTO SUPERFICIAL

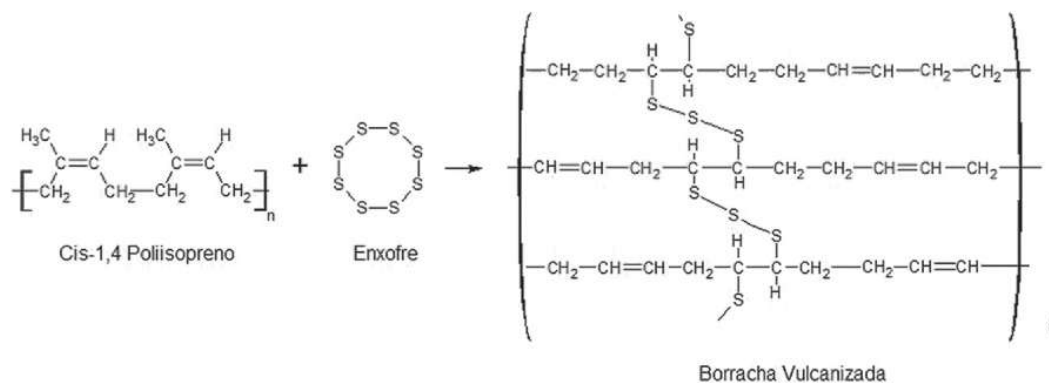
4.5.1. Processos de Vulcanização e sua Influência na Adesão Borracha-Metal

A fabricação de pneus envolve diversos processos rigorosamente controlados especialmente na fabricação de pneus de carga que exige processos altamente especializados, sendo a vulcanização uma das etapas cruciais para garantir a adesão borracha-metal. A interação entre esses processos e a formulação dos compostos de borracha desempenham um papel determinante na durabilidade e no desempenho dos pneus de carga (Lo Presti *et al.*, 2012; Shimizu, 2019; Khrol, 2020; Takashi Kakubo *et al.*, 2020; Furkan Celtik *et al.*, 2021; Rahmaniar *et al.*, 2022).

A vulcanização é um processo químico conhecido por transformar a borracha bruta em um material elástico e resistente, conferindo propriedades térmicas, mecânicas e dinâmicas tornando-a apropriada para aplicações em pneus de carga. Durante a vulcanização, acontece a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, que são promovidas por agentes vulcanizantes como o enxofre e aceleradores específicos, o esquema da formação das ligações cruzadas pode ser

observado na Figura 5 (Tinker, 1995; Kruželák *et al.*, 2016; Shimizu, 2019; Pietrzak *et al.*, 2020; Wemyss *et al.*, 2020; Monti *et al.*, 2022; Colom *et al.*, 2024).

Figura 5 – Formação de Ligações Cruzadas de Enxofre na Vulcanização da Borracha



Fonte: (Noguera, 2020).

No contexto da adesão borracha-metal, a vulcanização também desempenha um papel fundamental na formação de uma interface forte e durável entre os cordões metálicos e a borracha. O processo envolve a reação química entre os ligantes metálicos, como os sais de cobalto, e os componentes da borracha, que geram uma camada de adesão proporcionando uma melhor compatibilidade entre os materiais (Shimizu, 2019; Takashi Kakubo *et al.*, 2020; Chu *et al.*, 2022; Mistry; Patel, 2022; Rahmaniar *et al.*, 2022). Fatores como a temperatura, o tempo de vulcanização e a composição química do composto afetam diretamente a qualidade da adesão. Por exemplo, temperaturas inadequadas ou tempos insuficientes podem resultar em uma interface frágil, enquanto condições excessivas podem levar à degradação térmica e ao comprometimento das propriedades adesivas (Takashi Kakubo *et al.*, 2020; Yilmaz *et al.*, 2020; Du *et al.*, 2021; Suzuki *et al.*, 2021; Avellar *et al.*, 2022; Miyata *et al.*, 2022; Shashok, 2022; Kraibut *et al.*, 2024).

Estudos indicam que temperaturas em torno de 140°C e tempos controlados de vulcanização são ideais para garantir uma adesão consistente e resistente. Além disso, a presença de aditivos como os sais de cobalto auxiliam na formação de ligações químicas adicionais, aumentando a durabilidade da interface (Ahn *et al.*, 2019; Yilmaz *et al.*, 2020; Ryu; Kim, 2022; Pan *et al.*, 2023; Kraibut *et al.*, 2024).

4.5.2. Considerações sobre o Processo de Mistura e Formulação dos Compostos de Borracha

A formulação e mistura dos compostos de borracha são etapas essenciais na produção de pneus de carga, pois definem propriedades como resistência mecânica, elasticidade e adesão à superfície metálica. Esses processos exigem precisão técnica para garantir a uniformidade e a qualidade dos compostos, atendendo às rigorosas exigências operacionais desses pneus (Karmanova *et al.*, 2020; Duan *et al.*, 2021; Wirjosentono *et al.*, 2021; Yazici *et al.*, 2021; Butrat; Supsomboon, 2022; Cheng; Wang, 2022; Pan *et al.*, 2022; Rahmaniar *et al.*, 2022; Ajekwene *et al.*, 2023; Morel; Genest, 2023; Gunawan *et al.*, 2024; Han *et al.*, 2024).

A borracha natural é comumente utilizada como matriz principal devido à sua flexibilidade e alta resistência mecânica. Cargas reforçantes, como o negro de fumo, são incorporadas para melhorar a rigidez e o desempenho dinâmico, enquanto ligantes metálicos, como os sais de cobalto, promovem a adesão borracha-metal. Outros aditivos, como aceleradores e antioxidantes, são adicionados para otimizar a vulcanização e aumentar a durabilidade do composto (Park; Jin; Kaang, 2005; Zhang *et al.*, 2016; Kane *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2020; Shybi *et al.*, 2021; Mofrad *et al.*, 2024; Zou *et al.*, 2024).

A mistura inicial é realizada em um misturador interno tipo Banbury, onde os materiais são adicionados sequencialmente, a borracha natural previamente processada, na sequência as cargas reforçantes e, por último, os aditivos químicos. A temperatura é mantida abaixo de 150°C para evitar degradação térmica, e o ciclo de mistura é ajustado para garantir homogeneidade. Após a descarga do Banbury, os compostos passam por processamento em cilindros de laminação, que eliminam grumos e promovem a uniformidade dos materiais (Sridharan *et al.*, 2019; Butrat; Supsomboon, 2022; Shashok, 2022; Wang *et al.*, 2022; Artchomphoo *et al.*, 2024; Han *et al.*, 2024; Kraibut *et al.*, 2022; Kraibut *et al.*, 2024).

No cilindro, são realizadas múltiplas passagens a uma temperatura controlada em torno de 70°C, assegurando a dispersão uniforme dos componentes. A sequência correta de adição e os parâmetros de mistura, como tempo e temperatura, são fundamentais para evitar reações indesejadas e garantir a qualidade do composto final (Du *et al.*, 2021; Shirin Shokoohi; Naderi, 2021; Kraibut *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2022; Artchomphoo *et al.*, 2024). Compostos bem formulados e processados resultam em propriedades superiores, como maior resistência à tração, ao rasgamento e à fadiga, além de uma adesão borracha-metal consistente e durável. Esses fatores

desempenham papel fundamental na durabilidade e performance dos pneus de carga sob condições reais de uso e estresse contínuo (Kim *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2020; Shybi *et al.*, 2021; Rahmaniar *et al.*, 2022; Zou *et al.*, 2024).

4.6. TESTES E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE BORRACHA-METAL

A adesão borracha-metal representa um papel central no desempenho de pneus de carga, influenciando de forma direta a sua durabilidade e resistência sob condições operacionais severas. A avaliação precisa dessa interface demanda uma abordagem abrangente, utilizando métodos padronizados para mensurar a força de adesão, a resistência mecânica e os efeitos do envelhecimento e da umidade (Kakubo *et al.*, 2020; Khrol, 2020; Kane *et al.*, 2020; Morel; Genest, 2023; Li *et al.*, 2024). Os testes descritos neste módulo foram selecionados para fornecer dados confiáveis sobre as propriedades físico-químicas e estruturais das formulações, permitindo uma análise detalhada do comportamento das interfaces borracha-metal. Cada método contribui de forma única para identificar fatores que afetam o desempenho, fornecendo subsídios para o aperfeiçoamento das formulações e o desenvolvimento de compostos mais eficazes e duráveis (Morel; Genest, 2023; Li *et al.*, 2024).

4.6.1. Ensaios para Avaliar a Adesão Borracha-Metal

Os ensaios de adesão borracha-metal são fundamentais para avaliar a força necessária para separar a borracha dos cordões metálicos revestidos com latão. Os corpos são submetidos a uma força de tração controlada até que a interface adesiva falhe, registrando-se a força máxima atingida. Esse teste mensura diretamente a qualidade da adesão, sendo possível identificar se a ruptura é coesiva, indicando adesão forte e estável, ou adesiva, apontando fragilidade na interface. Os resultados superiores mostram que a formulação atende aos requisitos de desempenho para pneus de carga, enquanto valores baixos indicam necessidade de ajustes na composição ou no processamento (Kane *et al.*, 2020; Kakubo *et al.*, 2020; Karmanova *et al.*, 2020; Khrol, 2020; Shishkina *et al.*, 2020; Rahmaniar *et al.*, 2022; Morel; Genest, 2023; Li *et al.*, 2024).

4.6.2. Ensaio de Resistência à Tração

O ensaio de tração avalia a resistência mecânica da borracha ao alongamento. Durante o ensaio, corpos de prova padronizados são submetidos a uma força crescente até a ruptura, permitindo medir o módulo de elasticidade, a resistência máxima à tração e o alongamento na ruptura. Esse teste fornece informações sobre a capacidade do material de suportar tensões mecânicas severas durante a operação. Resultados elevados demonstram que a borracha pode suportar condições operacionais exigentes, enquanto valores abaixo do esperado podem comprometer a aplicação em pneus de carga (Bouaziz *et al.*, 2020; Deshmukh *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2020; Duan *et al.*, 2021; Jebur *et al.*, 2021; Pan *et al.*, 2022; Rahmaniar *et al.*, 2022).

4.6.3. Envelhecimento Acelerado

Os testes de envelhecimento acelerado são realizados para prever a durabilidade das formulações ao longo do tempo, expondo-as a condições extremas de temperatura e umidade. As amostras são submetidas a estufas a 85°C por 7 dias ou a câmaras climáticas com 90% de umidade relativa por períodos de 5 e 15 dias. Após o envelhecimento, avaliam-se alterações nas propriedades de adesão e mecânicas, como resistência à tração e dureza. Pequenas variações indicam que a formulação é estável e resistente ao envelhecimento, enquanto mudanças significativas sugerem necessidade de ajustes nos aditivos ou nos parâmetros de vulcanização (Ahagon *et al.*, 1990; Alazhary *et al.*, 2020; Moon *et al.*, 2020; Rezig *et al.*, 2020; Cruz *et al.*, 2021; Guzmán *et al.*, 2021; Tan *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021; Shaafaey *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2024; Peng *et al.*, 2024).

4.6.4. Resistência à Umidade

A resistência à umidade é avaliada em câmaras climáticas para simular o impacto de ambientes com alta concentração de vapor de água. As amostras são analisadas após períodos de exposição de 5 e 15 dias, mensurando-se a perda de adesão e as alterações nas propriedades mecânicas. Resultados satisfatórios indicam que a formulação mantém a integridade estrutural e adesiva, sendo adequada para uso em climas tropicais. Por outro lado, formulações com desempenho insatisfatório necessitam de ajustes para melhorar a resistência em ambientes úmidos (Moreno *et al.*, 2006; Fevery *et al.*, 2020; Kakubo *et al.*, 2020; Fevery *et al.*, 2021; Raza *et al.*, 2021; Shaafaey *et al.*, 2022).

4.6.5. Parâmetros de Desempenho em Condições Operacionais Severas

Os parâmetros de desempenho sob condições operacionais são avaliados por meio de ensaios de dureza, resistência ao rasgamento, tensão e alongamento na ruptura. A dureza avalia a resistência superficial da borracha, enquanto o ensaio de resistência ao rasgamento mede a capacidade de resistir à propagação de fissuras. Os ensaios de tensão e alongamento na ruptura permitem avaliar a resistência do material à tração até o momento da falha e sua capacidade de deformação antes do rompimento (Mgbemena; Mgbemena, 2020; Setiyana *et al.*, 2020; Stoček *et al.*, 2020; Gudsoorkar; Bindu, 2021; Junik *et al.*, 2021; Fathi *et al.*, 2024; Mao *et al.*, 2024). Esses testes fornecem uma visão abrangente da capacidade do material de suportar ciclos repetitivos de carga e altas pressões, características essenciais para pneus de carga.

4.6.6. Análise Estatística dos Dados Experimentais

Com o objetivo de avaliar o efeito das diferentes formulações sobre as propriedades analisadas, os resultados experimentais foram submetidos à análise de variância de um fator (one-way ANOVA), adotando-se nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Previamente, a homogeneidade das variâncias foi verificada por meio do teste de Levene. Quando a ANOVA indicou diferença estatisticamente significativa entre as médias, aplicou-se o teste de comparações múltiplas de Tukey para identificar quais formulações diferiam entre si. As análises estatísticas foram realizadas no software OriginPro (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA).

4.7. IMPACTO DO ENVELHECIMENTO E CONDIÇÕES AMBIENTAIS

A adesão borracha-metal em pneus de carga é continuamente desafiada por condições ambientais severas e pelo envelhecimento natural dos materiais. Esses fatores podem comprometer a integridade estrutural e a durabilidade da interface adesiva, impactando diretamente a segurança e a performance dos pneus. Nesta seção, são discutidos os principais efeitos do envelhecimento térmico e da exposição a fatores ambientais, além de estratégias para mitigar esses impactos e estudos de casos que ilustram falhas relacionadas (Stoček *et al.*, 2017; Sarlin *et al.*, 2019; Kakubo *et al.*, 2020; Sarlin *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021; Chu *et al.*, 2022; Jiang *et al.*, 2022).

4.7.1. Influência do Envelhecimento Térmico e Exposição a Fatores Ambientais

O envelhecimento térmico é um dos principais fatores de degradação em pneus de carga. A exposição contínua a altas temperaturas, seja durante o uso ou em armazenamentos inadequados, acelera reações químicas na matriz de borracha, resultando na formação de ligações cruzadas excessivas ou na quebra de cadeias poliméricas. Esses processos podem levar a endurecimento, perda de flexibilidade e redução da adesão borracha-metal (Stoček *et al.*, 2017; Kakubo *et al.*, 2020; Guzmán *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2022; Hu *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2023).

Além disso, fatores ambientais como alta umidade, oxidação e exposição a raios ultravioleta (UV) intensificam os processos de degradação. A oxidação no revestimento de latão dos cordões metálicos compromete a interface adesiva, enquanto a umidade elevada favorece a corrosão e reduz a eficácia dos ligantes. Essas condições criam pontos de fraqueza na interface adesiva, aumentando o risco de falhas mecânicas durante o uso (Kakubo *et al.*, 2020; Sarlin *et al.*, 2020; Chu *et al.*, 2022; Mistry; Patel, 2022; Zhou *et al.*, 2023; Nielsen *et al.*, 2024).

4.7.2. Estratégias para Reduzir a Degradação da Adesão em Ambientes Extremos

Para minimizar os impactos do envelhecimento e da exposição ambiental, diversas estratégias têm sido empregadas no desenvolvimento de formulações e processos de fabricação. A escolha de ligantes mais resistentes, como os aditivos à base de cobalto, tem se mostrado eficaz para aumentar a durabilidade em condições de alta umidade e temperatura. Esses ligantes promovem uma interação química mais resistente com o revestimento de latão, reduzindo a suscetibilidade à corrosão (Chandra *et al.*, 1996; Chandra *et al.*, 1997; Jian, 2003; Fulton, 2005; Sajith *et al.*, 2005; Rakhmatullina *et al.*, 2006; Jeon, 2007; Jeon, 2009; Kuchanovicz, 2017).

A adição de aditivos como os antioxidantes é outra abordagem importante. Antioxidantes retardam as reações de oxidação na matriz de borracha. Além disso, a incorporação de barreiras de proteção contra umidade, como revestimentos específicos nos cordões metálicos, tem sido utilizada para limitar a penetração de água na interface adesiva (Jayaseelan; van Ooij, 2001; Moore, 2002; Yamada, 2005; Rippel; Bragança, 2009; Ichino, 2009; Caetano, 2010; Dierkes *et al.*, 2012;

Cardoso, 2010; Sang *et al.*, 2017; Sattayanurak *et al.*, 2020; Zhai *et al.*, 2021; Carvalho, 2024; Widmen, 2024).

O controle preciso dos processos de vulcanização e mistura também desempenha um papel crucial. Parâmetros ajustados para evitar superaquecimento e garantir a dispersão uniforme dos aditivos são essenciais para maximizar a estabilidade térmica e química das formulações (Xiong, 2004; Wang *et al.*, 2012; Sattayanurak *et al.*, 2020; Qiu *et al.*, 2021; Rahmaniar *et al.*, 2022).

4.7.3. Revisão de Estudos Recentes sobre Adesão Borracha-Metal

Estudos de casos envolvendo falhas em pneus de carga destacam os impactos negativos do envelhecimento e das condições ambientais sobre a adesão borracha-metal. Em um exemplo típico, pneus utilizados em climas tropicais apresentaram delaminação na interface adesiva devido à exposição prolongada à umidade e temperaturas elevadas (Chandra *et al.*, 1996; Darwish *et al.*, 2012; Abou-Kandil *et al.*, 2013; Ismail; Harun, 2017; Kakubo *et al.*, 2020; Kane *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2022; Matsui *et al.*, 2023; Kunkyin-Saadaari *et al.*, 2024). Análises microestruturais e químicas da interface borracha-metal indicaram a formação de óxidos na camada de latão e alterações na composição dos compostos de cobalto, associadas à perda de adesão após envelhecimento térmico e úmido (Ozawa *et al.*, 2013; Romaine *et al.*, 2020; Soo Jeon, 2021; Paulthangam *et al.*, 2022; Matsui *et al.*, 2023).

Outros casos demonstram que pneus submetidos a ciclos contínuos de alta carga e aquecimento excessivo sofrem perda significativa de adesão, resultando em falhas mecânicas críticas. Esses problemas foram associados à incompatibilidade de componentes da formulação, que não suportaram as demandas operacionais (Murayama; Lawton, 1973; Walker, 1978; Lunn *et al.*, 1982; Sanae Rukkur *et al.*, 2013; Shi *et al.*, 2015; Tolpekina; Persson, 2019; Pryadkin *et al.*, 2022).

Estudos recentes têm investigado o impacto de diferentes cargas reforçantes nas propriedades mecânicas dos compostos de borracha utilizados em pneu, mostrando que o aumento do nível de negro de fumo eleva a geração interna de calor, a dureza, a aderência em pista molhada e a resistência ao rolamento de pneus (Khrol, 2020; Sattayanurak *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2020; Sattayanurak *et al.*, 2020; Tadiello *et al.*, 2022).

4.7.4. Comparação com Inovações em Outras Indústrias que Utilizam Sistemas Adesivos Semelhantes

Indústrias como a aeroespacial, automotiva e de equipamentos médicos têm desenvolvido sistemas adesivos avançados que podem oferecer insights valiosos para a adesão borracha-metal. No setor aeroespacial, por exemplo, o uso de adesivos híbridos, que combinam propriedades químicas e mecânicas, tem sido eficaz para unir materiais dissimilares em condições extremas de pressão e temperatura (Jeevi *et al.*, 2019; Habibi; Ramezani, 2021; Maggiore *et al.*, 2021; Nasreen *et al.*, 2021; Verma *et al.*, 2021).

Na indústria automotiva, os adesivos estruturais baseados em epóxi e poliuretano têm se destacado pela capacidade de distribuir tensões de forma uniforme, aumentando a durabilidade de componentes críticos. Essas soluções apresentam um potencial de aplicação em pneus de carga, especialmente no desenvolvimento de ligantes e revestimentos metálicos mais robustos (Dos *et al.*, 2019; Chae *et al.*, 2020; Baek *et al.*, 2021; Nagarajan; Manoharan, 2023; Niu *et al.*, 2024; Yamada *et al.*, 2024).

A análise comparativa com essas inovações mostra que há uma oportunidade de transferir tecnologias e conceitos para a indústria de pneus, promovendo avanços na adesão borracha-metal e superando as limitações atuais. O estado da arte em adesão borracha-metal revela avanços importantes, mas também evidencia lacunas significativas que demandam atenção. Estudos recentes destacam o papel dos ligantes e aditivos na otimização da interface adesiva, mas ainda faltam investigações integradas que considerem a complexidade das condições reais de operação. A comparação com outras indústrias aponta para possibilidades promissoras de inovação, reforçando a importância de explorar novas abordagens para aumentar a durabilidade e o desempenho dos pneus de carga.

5. METODOLOGIA

5.1 REAGENTES UTILIZADOS

Para a realização deste estudo, foram utilizados diversos materiais e insumos químicos essenciais na formulação dos compostos de borracha testados. Abaixo, apresenta-se a lista detalhada dos materiais utilizados, acompanhada de seus respectivos fornecedores:

- **Negro de fumo N-220** – Cabot Mauá
- **Borracha Natural - NR RSS1-T** – Binh Long Rubber Company Limited
- **Óxido de Zinco** – Nexa Resources (99,5% de pureza)
- **Ácido octadecanóico** – Fontana S/A
- **Sistema protetivo - Santoflex 6PPD/Vulk.4020** – Flexsys Netherlands B.V (95% de pureza)
- **Sistema protetivo - TMQ - Naugard 445** – Si Group
- **Resina taquificante - HRJ 2118** – Si Group
- **Óleo - Fluibrax Euro 40 – Aromático** – Petrobras BR
- **Enxofre - Cristex OT 20/HD OT 20** – Nova Aditivos Brasil LTDA (Flexsys) (95% de pureza)
- **Acelerador DCBS - *n*-diciclohexil-2-benzotiazol** – Kemai (98% de pureza)
- **Neodecanoato Borato de Cobalto** – Miracema-Nuodex (99% pureza) - (Figura 6. a.)
- **Boroacilato de Cobalto** – Jiangyin Sanliang (95% pureza) - (Figura 6. b.)
- **Neodecanoato de Cobalto** – Jiangyin Sanliang (100% pureza) - (Figura 6. c.)
- **Estearato de Cobalto** – Jiangyin Sanliang - (99% pureza) (Figura 6. d.)

Todos os materiais foram adquiridos em conformidade com as especificações técnicas recomendadas pelos fornecedores e foram armazenados em condições controladas para garantir a estabilidade e reprodutibilidade dos ensaios realizados. A seleção desses insumos seguiu a

formulação ECM padrão já utilizada pela empresa Vipal Borrachas S.A., que serviu como base para a pesquisa e para os comparativos de desempenho com as demais formulações testadas.

5.2 PROCESSAMENTO DOS COMPOSTOS E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ENSAIOS

A fabricação das mantas de borracha seguiu um processo padronizado garantindo homogeneidade na dispersão dos ingredientes. Posteriormente, para a conformação final das mantas, utilizou-se uma prensa e, garantindo cortes uniformes e padronizados para os testes subsequentes. O processo foi iniciado com a pesagem dos aditivos em uma balança Ohaus Corporation modelo PA4102CP, utilizando 2 casas decimais nas pesagens, a mistura dos compostos foi realizada em um Banbury da Copé modelo MIR 166, em seguida foi utilizado uma guilhotina hidráulica Schmersal modelo CBCHP 460X22 para fazer o corte das mantas resultantes do processamento da borracha natural, após foi feita a seleção de pedaços de manta de borracha natural previamente mastigada em Banbury (BY), para redução de viscosidade e homogeneização, já contendo negro de fumo incorporado como carga de reforço e esses materiais foram utilizados para compor as misturas, atingindo um peso total de 1,250 kg por formulação.

A mistura da borracha natural previamente processada com os demais aditivos foi realizada no mesmo misturador interno do tipo Banbury, com a temperatura inicial mantida abaixo de 50 °C para evitar a degradação térmica precoce dos materiais. A borracha natural previamente processada foi adicionada inicialmente, seguida pelos aditivos químicos, com verificações e limpezas realizadas a cada 30 segundos para assegurar que nenhum componente permanecesse retido nas paredes do equipamento, em seguida foi introduzido o negro de fumo seguido de uma limpeza e após a adição do óleo, obedecendo à ordem de adição: polímero, pós químicos, negro de fumo e por último o óleo. A mistura continuou por um tempo médio de 160 segundos até que a temperatura atingisse 150 °C, momento em que foi descarregada para evitar danos térmicos à composição.

Após a descarga do Banbury, as mantas passaram por um processo de homogeneização em cilindros aquecidos a 70 °C da marca Copé modelo Lab_Mill 350 2V. Durante essa etapa, os rolos do cilindro foram ajustadas para operar com velocidades de 30 rpm no rolo dianteiro e 36 rpm no rolo traseiro. Cada manta foi submetida a 18 passagens pelo cilindro, o que assegurou a dispersão uniforme dos aditivos em toda a matriz de borracha. Concluído o processamento inicial, as mantas foram deixadas em repouso por 16 horas, permitindo o relaxamento das tensões acumuladas durante o processamento mecânico.

Após o período de descanso, iniciou-se a incorporação dos aceleradores, novamente no Banbury. Metade da manta descansada foi introduzida no equipamento, e os aceleradores foram adicionados gradualmente seguido da outra metade da manta, assegurando sua integração completa na matriz polimérica. Essa mistura foi descarregada após mais ou menos 1 minuto, quando a temperatura atingiu 90 °C, evitando a ocorrência de pré-vulcanização. Posteriormente, a manta foi submetida a um novo processamento no cilindro, desta vez passando 12 vezes, para garantir a homogeneidade da composição final.

Por fim, as mantas foram cortadas e moldadas em formatos específicos para atender às exigências dos testes experimentais, os cortes dos corpos de provas da resistência à tração e ao rasgamento foram feitos em uma prensa de corte da Manutec Prata do modelo PB1000. As amostras preparadas foram vulcanizadas à 140 °C por 60 minutos na prensa da Copé modelo Lab Press 215 e posteriormente destinadas aos ensaios planejados, incluindo ensaio de tração, envelhecimento acelerado, resistência à umidade e análise microestrutural.

5.3 MÉTODOS DE ENSAIO E CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO.

Os ensaios laboratoriais foram conduzidos com equipamentos de alta precisão, o ensaio de adesão borracha-metal foi realizado em uma máquina Instron 2701-065, seguindo a norma ASTM D2229. Para este ensaio, utilizou-se a corda metálica 3+8x0,35 HT fornecida pela Bekaert, os testes foram realizados sem envelhecimento, em seguida com 5 dias e 15 dias de envelhecimento, as amostras foram envelhecidas em câmara climática com 90% de umidade à 85 °C, os testes foram realizados em 5 corpos de prova. Os ensaios de resistência à tração e ao rasgamento também foram conduzidos no equipamento Instron 2701-065, respeitando as normas ASTM D624 e ASTM D412, respectivamente, as amostras para esses testes passaram por envelhecimento à 85 °C por 7 dias, os testes foram realizados em 5 corpos de prova. Já a caracterização reométrica dos compostos foi feita em um reômetro MDR 2000 Alpha, conforme a norma ASTM D5289. A viscosidade foi determinada com um viscosímetro MV 2000 Alpha, seguindo ASTM D1646.

Outros ensaios essenciais incluíram *peeling mass*, realizado conforme metodologia interna, as amostras para este ensaio passaram por envelhecimento de à 85 °C por 7 dias, os testes foram realizados em triplicata. A dureza das amostras foi avaliada com um durômetro Bareiss, seguindo a norma ASTM D2240, as amostras para o ensaio de dureza passaram por envelhecimento à 85 °C por 7 dias, enquanto a densidade foi determinada com um densímetro Alfa Mirage MD-300S, em

conformidade com ASTM D297. O envelhecimento das amostras foi realizado em uma câmara climática Marconi modelo MA035, seguindo a norma ASTM D573.

As análises por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram realizadas em um microscópio eletrônico TESCAN, modelo MIRA 3, utilizando-se os fios metálicos obtidos após o ensaio de adesão (pull-out) como amostras de análise. Antes das medições, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, a fim de melhorar a condução elétrica e reduzir efeitos de carregamento durante a aquisição das imagens. A técnica de EDS possibilita identificar os elementos presentes na superfície analisada a partir da energia característica emitida por cada átomo após sua interação com o feixe de elétrons gerado pelo microscópio.

5.4 DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES E VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

As formulações desenvolvidas neste estudo tiveram como objetivo avaliar o desempenho do sistema de adesão borracha-metal utilizando diferentes sais de cobalto em distintos teores. Para facilitar a compreensão, a Tabela 1 apresenta a composição básica da formulação de referência, denominada BASE 1 (B1). Também foi incluída uma formulação de controle, denominada “Branca”, isenta de sal de cobalto no sistema de adesão, a fim de estabelecer um parâmetro comparativo para os demais sistemas estudados.

Tabela 1 – Composição das Formulações Base 1

Composto:	Emborrachamento Cintura Metálica – BASE	
Fórmula BASE 1		
Matéria Prima	%	phr
Óxido de zinco	4,32	8
Ácido octadecanóico	0,27	0,5
Sistema protetivo - 6PPD	1,08	2
Sistema protetivo - TMQ	0,54	1
Sistema de adesão metal-borracha	0,00	0
Borracha natural 100% RSS1	54,05	100
Negro de Fumo - N220	32,43	60
Óleo	1,62	3
Resina taquificante	1,08	2
Total	95,39	176,50
Acelerador - DCBS	0,81	1,50
Enxofre (20% óleo)	3,80	7
Total	100	185,00

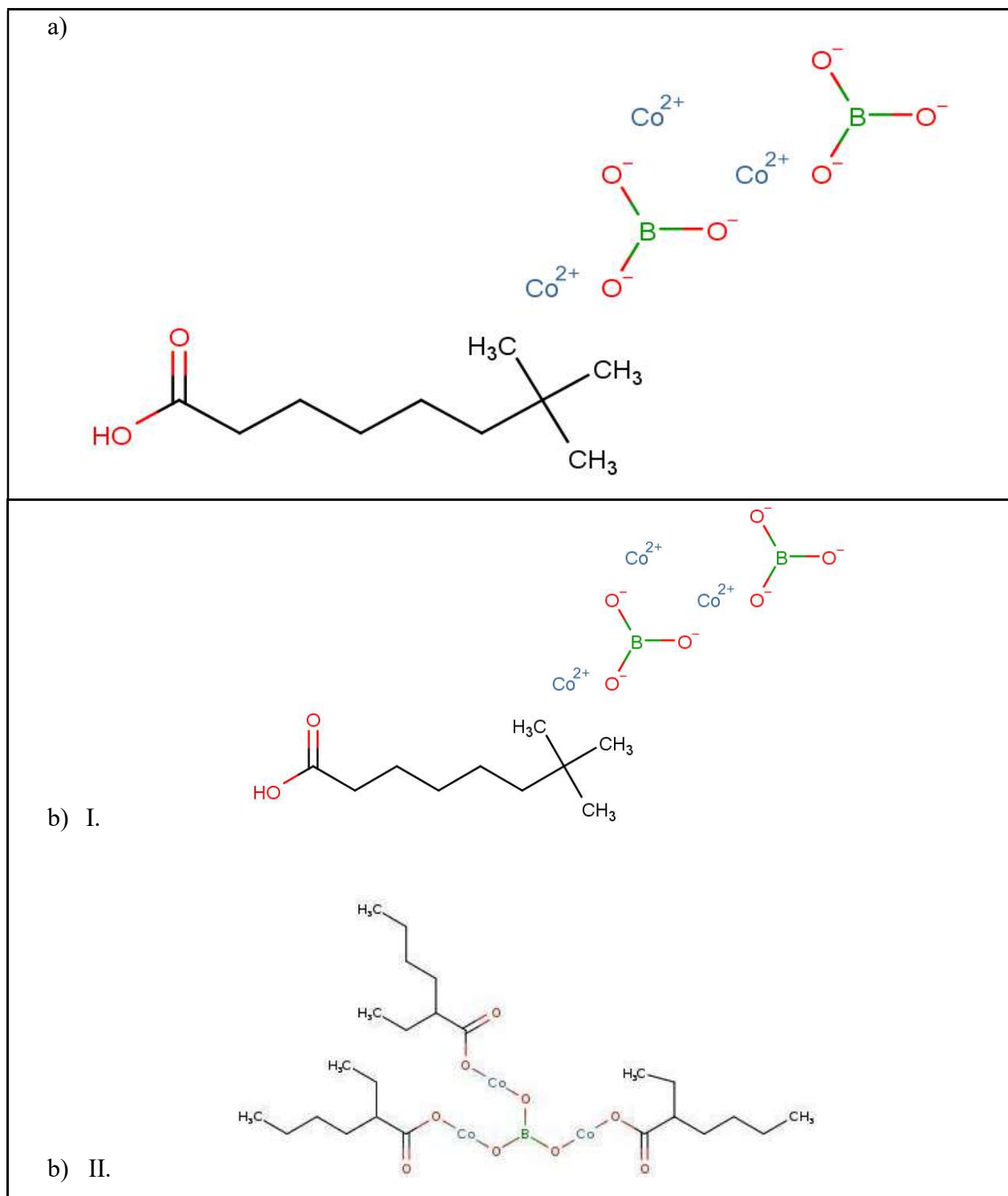
A partir dessas bases, foram introduzidos diferentes sais de cobalto no sistema de adesão Neodecanoato Borato de Cobalto (NBC), Neodecanoato de Cobalto (NC), Boroacilato de Cobalto (BC) e Estearato de Cobalto (EC). Para cada um desses sais, foram utilizados três teores de cobalto: 0,12%, 0,17% e 0,23%, o detalhamento pode ser observado na Tabela 2. Assim, cada base gerou as seguintes combinações: a formulação branco (sem cobalto) e as formulações com cada sal de cobalto em seus três teores. No total, foram preparadas 14 formulações incluindo o padrão ECM de referência.

Tabela 2 – Sais de cobalto utilizados no sistema de adesão e teores aplicados

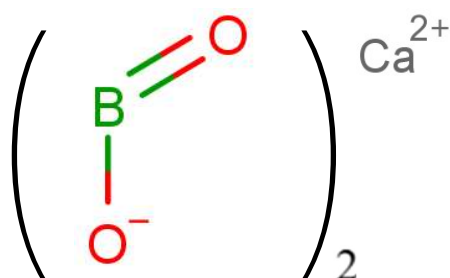
BASE 1 (B1)						
Aditivo	Sigla	Pureza (%)	Teor de Co m/m (%)	Teor de Cobalto (%) na formulação		
				Teor 1 (T1)	Teor 2 (T2)	Teor 3 T(3)
Neodecanoato Borato de Cobalto	NBC	99	22,5	0,12	0,17	0,23
Neodecanoato de Cobalto	NC	100	20,5			
Boroacilato de Cobalto	BC	95	22,5			
Estearato de Cobalto	EC	99	9,6			

Essa estrutura possibilitará uma análise detalhada e comparativa do impacto de cada sal de cobalto, em diferentes concentrações, no desempenho do sistema de adesão das formulações. As estruturas dos sais utilizados podem ser vistas na Figura 6. Enquanto o NC apresenta alta solubilidade e estabilidade, o BC destaca-se por sua resistência à hidrólise em ambientes úmidos. O EC tem boa compatibilidade com borrachas de alto peso molecular, e o NBC combina propriedades do neodecanoato com o borato, sendo mais reativo, mas menos estável em processos de cura prolongados. A escolha do tipo ideal depende das exigências do composto e das condições operacionais (Sajith *et al.*, 2005; Rakhmatullina *et al.*, 2006; Wu; Yan; Chen, 2007; Ma; Sun, 2009; Zhang, 2009; Xiao *et al.*, 2011; Kakubo *et al.*, 2015; Nakajima *et al.*, 2019).

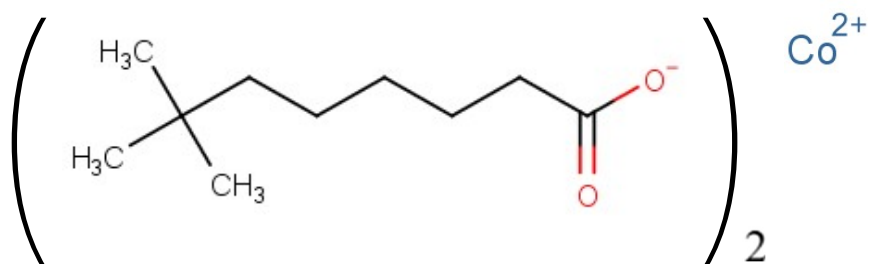
Figura 6 – Representação das estruturas químicas dos sais de cobalto utilizados como agentes de adesão.



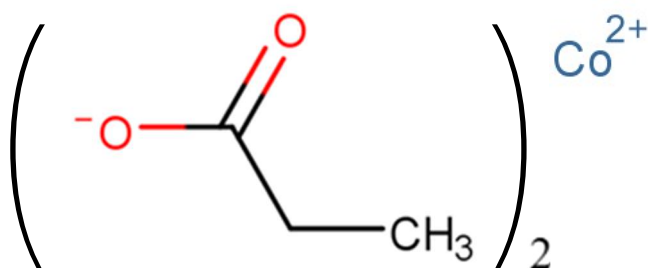
b) III.



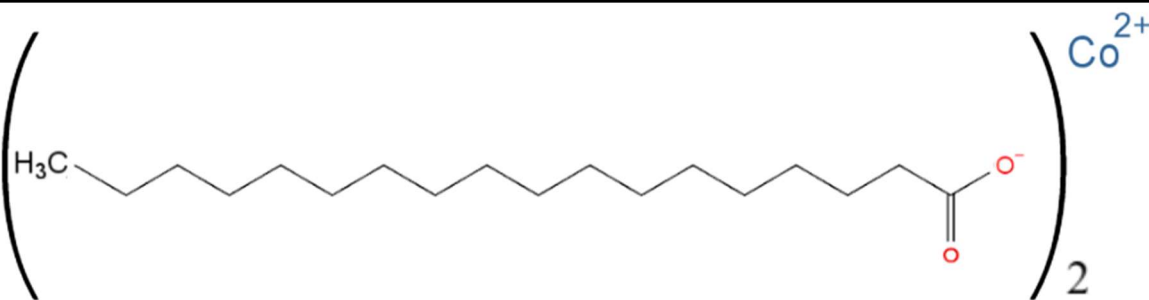
c) I.



c) II.



d)



a) Neodecanoato borato de cobalto, composto pelo Complexo de Neodecanoato de Borato de Cobalto; b) Boroacilato de cobalto, composto por: I. Complexo de Neodecanoato de Borato de Cobalto; II. Complexo de Borato de Cobalto 2-Etilhexanoato; III. Metaborato de Cálcio; c) Neodecanoato de cobalto, composto por: I. Decanoato de cobalto 65% ; II. Propionato de cobalto 35%; d) Estearato de Cobalto, sal de cobalto derivado do ácido octadecanoico.

Fonte: (Guidechem, 2019; Chembk, 2021; Emolecules, 2022; Molview, 2024; Echachem, 2025; Pubchem, 2025).

As estruturas apresentadas na Figura 6 representam os sais de cobalto avaliados neste estudo, cada um com composição e pureza específicas. O neodecanoato de borato de cobalto (a) é constituído pelo Complexo de Neodecanoato de Borato de Cobalto e é um composto de alta pureza ($\geq 99\%$) registrado sob o número CAS 68457-13-6. O boroacilato de cobalto (b) é constituído por três componentes: (I) Complexo de Neodecanoato de Borato de Cobalto, com 60–65% de pureza (CAS 68457-13-6); (II) Complexo de Borato de Cobalto 2-Etilhexanoato, com 30–35% (CAS 91782-60-4); e (III) Metaborato de cálcio, presente em menor proporção 7–9%, (CAS 13701-64-9). O neodecanoato de cobalto (c) é constituído por dois componentes: (I) Decanoato de cobalto, possui pureza entre 60–70% (CAS 27253-31-2) e é complementado pelo propionato de cobalto (II), com 30–40% de pureza (CAS 1560-69-6). O estearato de cobalto (d), por sua vez, apresenta pureza técnica $\geq 99\%$ e está registrado sob o CAS 13586-84-0. Essas particularidades da estrutura e da composição são relevantes porque podem influenciar a disponibilidade do íon Co^{2+} no sistema, sua interação com os polissulfetos da borracha e a estabilidade da interface com o latão. A forma como o cobalto está complexado ou estabilizado em cada sal, bem como o tipo e a polaridade dos ligantes presentes, pode interferir diretamente nos mecanismos de adesão e nas propriedades finais do composto, aspectos que serão investigados ao longo deste trabalho (Krotova et al., 2016; Ishikawa, 2017a; Ishikawa, 2017b; Krotova et al., 2017; Ling et al., 2017; Kakubo et al., 2020). A atuação dos sais de cobalto como agentes de adesão destaca a importância da escolha estratégica dos aditivos na formulação de compostos de borracha.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar de todas as formulações terem sido preparadas com teor de cobalto metálico igualado, observou-se que as respostas nas propriedades reométricas, mecânicas e adesivas não foram equivalentes. Esse comportamento confirma que o desempenho do agente de adesão não depende apenas da quantidade de Co presente, mas também da natureza química do sal, que condiciona aspectos como compatibilidade com a matriz elastomérica, dispersão, polaridade e, principalmente, o perfil de disponibilidade do Co^{2+} ao longo da vulcanização e durante o envelhecimento.

O neodecanoato borato de cobalto (NBC) é caracterizado por uma estrutura do tipo complexo de borato com carboxilatos de cadeia longa. Sendo assim, a presença simultânea de unidades borato e ligantes orgânicos tende a atribuir ao sistema uma menor polaridade relativa e maior estabilidade, o que pode favorecer boa compatibilidade com a borracha e um comportamento mais controlado do agente durante o processo. Por outro lado, essa maior estabilização do Co^{2+} pode reduzir a disponibilidade imediata do cátion em etapas iniciais, tornando esse tipo de sal mais dependente de condições de cura e processamento para atingir seu máximo desempenho, o que é consistente com seu uso consolidado em aplicações industriais.

O boroacilato de cobalto (BC), por sua vez, pode ser compreendido como um sistema de composição mais complexa, reunindo frações relacionadas a complexos de borato com carboxilatos de cadeia longa (neodecanoato) e de cadeia ramificada intermediária (2-etilhexanoato), além de uma fração mineral associada ao metaborato de cálcio. Essa combinação tende a ampliar o espectro de interação com a matriz e pode favorecer uma atuação mais distribuída no tempo, com parte do cobalto sendo disponibilizada mais cedo e outra parte permanecendo ativa ao longo da progressão da cura. Em contrapartida, por envolver espécies mais polares e um componente mineral, esse sistema pode ser mais sensível às condições de processamento e ambiente, exigindo controle cuidadoso de mistura e armazenamento.

O neodecanoato de cobalto (NC) está associado ao sal de neodecanoato e em algumas aplicações industriais, aparece formulado em conjunto com sais mais polares, como o propionato de cobalto. Essa estratégia tende a produzir um perfil de ação em que uma fração mais polar pode contribuir para uma resposta mais imediata, enquanto a parte de cadeia longa favorece compatibilidade com a fase orgânica e sustentação da atuação ao longo da cura. Ainda assim, por

não envolver unidades de borato, o comportamento térmico e a estabilidade do sistema podem diferir de forma relevante em relação aos complexos com borato, refletindo em diferenças de desempenho, principalmente após envelhecimento.

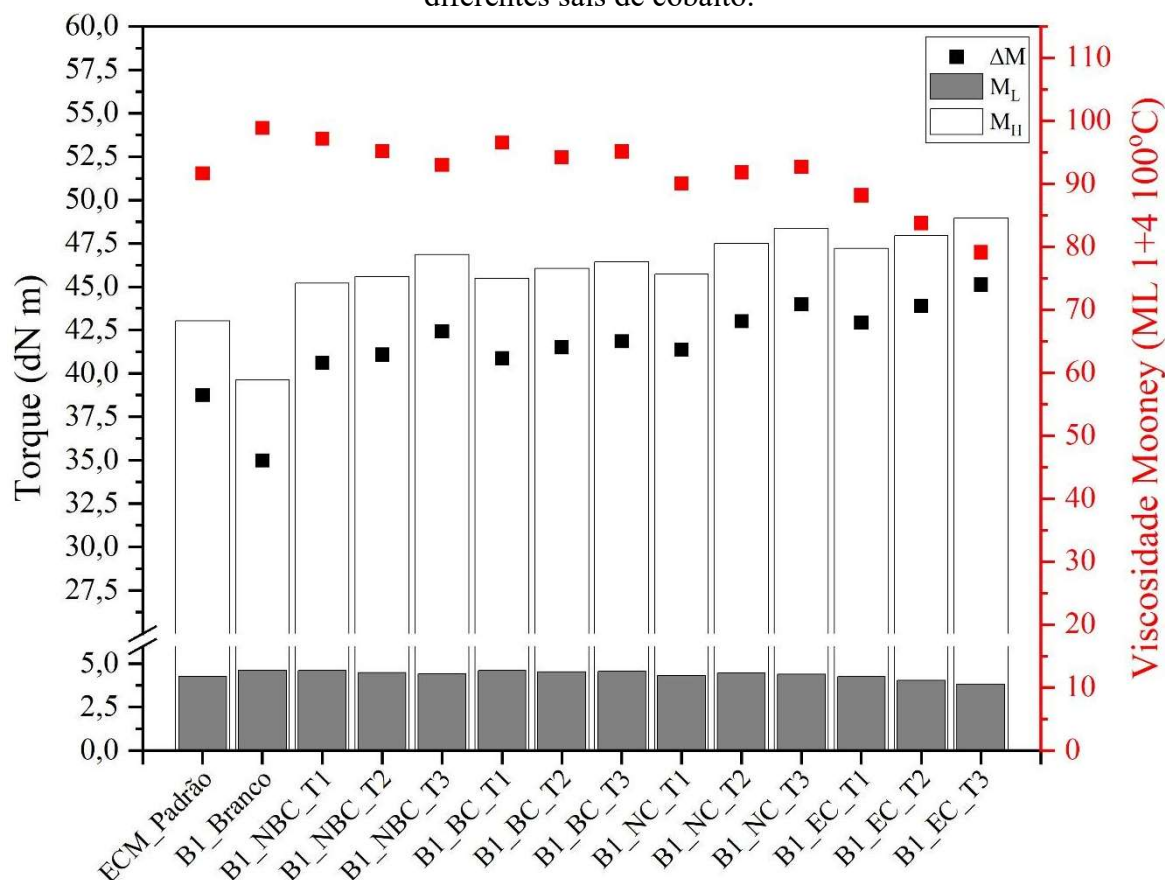
O estearato de cobalto (EC) é o sal de estearato, formado por carboxilatos de cadeia longa, com elevada afinidade por fases orgânicas. Essa característica costuma favorecer boa incorporação e dispersão durante a mistura, além de um efeito de lubrificação interna associado às cadeias apolares longas, o que pode influenciar a processabilidade e o balanço reométrico do composto. Entretanto, mesmo com o teor de Co igualado entre formulações, a natureza do ligante e sua interação com o sistema de cura podem alterar de maneira relevante a disponibilidade efetiva do Co^{2+} na interface borracha-metal e a estabilidade dessa contribuição ao longo do envelhecimento.

Em síntese, os resultados reforçam que mesmo sob controle do teor de cobalto metálico, a forma de complexação e a química do ligante influenciam o momento, a intensidade e a durabilidade da atuação do Co^{2+} tanto na formação da rede quanto na adesão borracha-metal. A seguir, esses efeitos são discutidos com base nos resultados obtidos para torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), diferença de torque (ΔM) e viscosidade *Mooney* (M_L 1+4, 100°C), tempos de pré-vulcanização (t_2) e cura (t_{90}), índice de taxa de cura (CRI), dureza, densidade e dispersão, módulo a 50% de alongamento, tensão e alongamento na ruptura, resistência ao rasgamento, *peeling mass* e adesão borracha-metal, antes e após envelhecimento.

6.1 REOMETRIA – TORQUE MÍNIMO (M_L), TORQUE MÁXIMO (M_H), ΔM E VISCOSIDADE *MOONEY*

A reometria fornece informações importantes sobre o comportamento de cura dos compostos elastoméricos. O torque mínimo (M_L) está relacionado à viscosidade inicial da mistura antes do início da vulcanização, refletindo o grau de mobilidade da matriz polimérica. O torque máximo (M_H) representa a rigidez final do composto curado, associado à rede tridimensional formada. A diferença entre ambos ($\Delta M = M_H - M_L$) é utilizada como indicador da densidade de ligações cruzadas no sistema. Já a viscosidade *Mooney* (M_L 1+4 a 100°C) avalia a processabilidade do composto antes da cura, sendo influenciada pela polaridade, compatibilidade entre os componentes e presença de aditivos plastificantes ou estruturantes. Na Figura 7, os dados são apresentados em duplo eixo, torque (dN·m) à esquerda e viscosidade *Mooney* (M_L) à direita. Os elementos gráficos estão apresentados por cor e forma conforme legenda interna do gráfico.

Figura 7 – Valores de torque mínimo (M_L), torque máximo (M_H), diferença de torque (ΔM) e viscosidade Mooney (M_L 1+4 100°C) obtidos na reometria a 140°C para as formulações com diferentes sais de cobalto.



Fonte: A autora, 2026.

Ao analisar os resultados obtidos para as formulações, é possível observar que todas as formulações com sais de cobalto apresentaram aumento considerável nos valores de torque máximo (M_H) e de variação de torque (ΔM) em relação às formulações ECM-Padrão e Branco. Isso indica que a presença do Co^{2+} potencializou a formação de ligações cruzadas, como era esperado devido às características estruturais dos sais. Mesmo com o teor de cobalto ajustado para equivalência entre as formulações, o comportamento diferenciado confirma a atuação do Co^{2+} como ativador do sistema de cura.

Dentre os sais avaliados, as formulações EC_T3 e NC_T3 são as que atingem os maiores valores de M_H e ΔM , indicando maior rigidez ao final da cura e maior desenvolvimento de rede quando comparadas às demais composições. No EC, esse resultado chama atenção porque vem acompanhado das menores viscosidades entre os sais avaliados, com queda gradual com o aumento

do teor, ou seja, o composto fica mais fácil de processar no estado não curado, mas ainda assim desenvolve uma rede mais intensa na reometria, especialmente em T3.

No NC, o ganho de rede também cresce e fica mais evidente em T3, que se aproxima do EC nos valores de MH e ΔM . A viscosidade do NC aparece em nível intermediário, menor do que a observada para NBC e BC, mas acima do EC. Isso sugere um comportamento mais equilibrado entre fluidez e avanço de cura, sem que o sistema chegue aos menores níveis de viscosidade vistos no estearato. Já os sistemas BC e NBC ficam em um patamar intermediário de MH e ΔM ao longo dos teores. No caso do BC, a viscosidade permanece relativamente alta, e o aumento de teor não desloca o sistema para os maiores níveis de ΔM observados no conjunto. Para o NBC, o comportamento é semelhante, o avanço de cura não chega aos níveis de EC_T3 e NC_T3, e a viscosidade fica entre os valores mais altos. Assim olhando apenas para esses resultados, BC e NBC não são os sistemas que mais intensificam a rede na reometria, mas mantêm um comportamento mais moderado, com maior resistência ao escoamento na condição não curada.

De forma geral, a Figura 7 mostra que o teor de Co^{2+} influencia o comportamento, mas não explica sozinho as diferenças entre as formulações. O tipo de sal influencia, alguns sistemas combinam baixa viscosidade com altos valores de MH e ΔM , enquanto outros mantêm viscosidade alta e avanço de cura menor. Isso reforça que a forma como o Co^{2+} se encaixa na formulação e como o sistema se comporta durante a vulcanização, acaba aparecendo diretamente nas propriedades reométricas e de processabilidade medidas aqui.

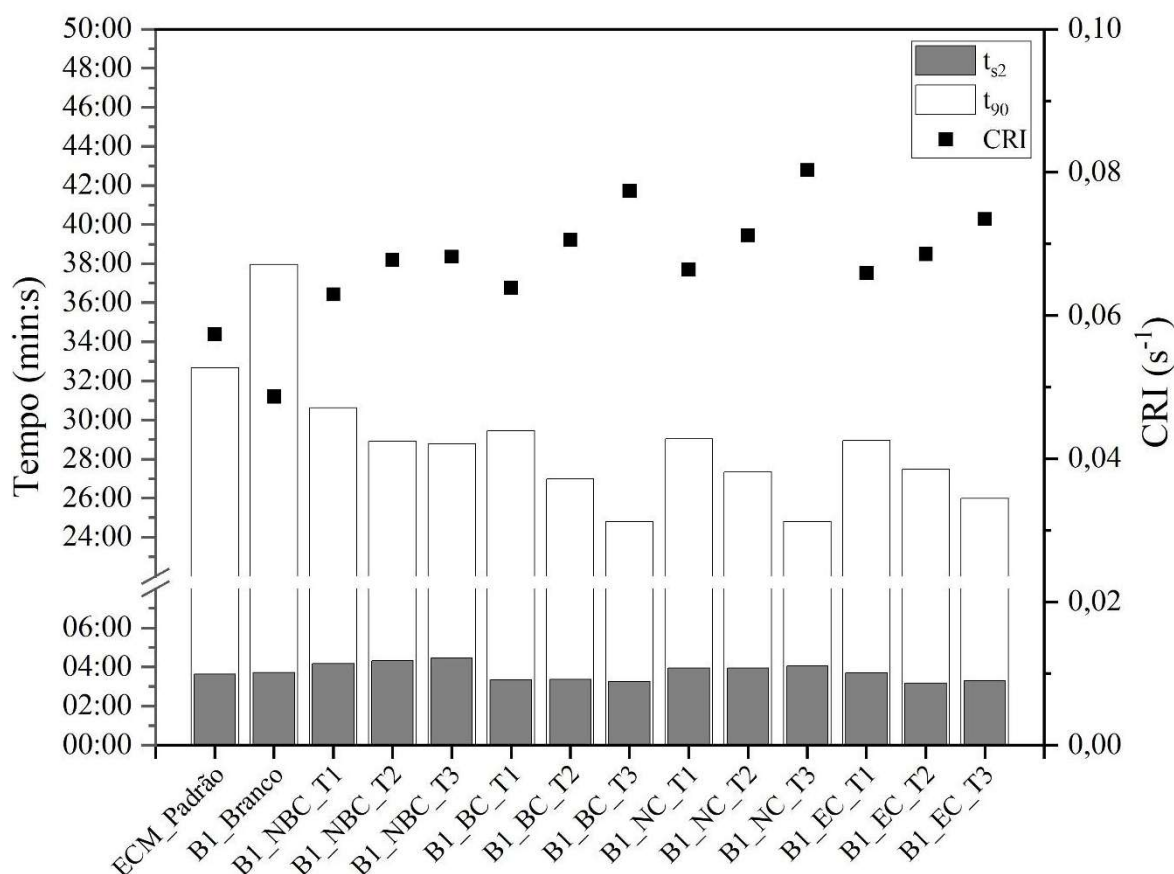
6.2 ANÁLISE DO TEMPO DE CURA (t_2 , t_{90}) E ÍNDICE DE TAXA DE CURA (CRI)

A reometria também fornece dados fundamentais sobre a cinética de vulcanização do composto, sendo os tempos de início e fim de cura e o índice de taxa de cura (CRI) parâmetros essenciais para compreender o comportamento dinâmico de cada formulação. O tempo de pré-vulcanização (t_2) corresponde ao ponto em que o torque começa a se elevar, indicando o início das reações de reticulação. Já o tempo de cura (t_{90}) é o tempo necessário para atingir 90% do torque máximo, sendo uma estimativa do tempo total de vulcanização. O índice de taxa de cura (CRI), calculado da seguinte forma:

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_2} \quad (1)$$

reflete a velocidade da reação, sendo mais elevado quando a vulcanização ocorre de forma rápida e eficiente. Esses parâmetros são importantes tanto para o controle do processo quanto para a avaliação da estabilidade térmica e da produtividade em aplicações industriais. Na Figura 8, são apresentados os valores de t_2 , t_{90} e CRI para as formulações com diferentes sais de cobalto.

Figura 8 – Tempos de pré-vulcanização (t_2) e de cura (t_{90}), e índice de taxa de cura (CRI) obtidos na reometria a 140°C para as formulações com diferentes sais de cobalto.



Fonte: A autora, 2026.

Na Figura 8, observa-se que todas as formulações contendo sais de cobalto apresentaram redução significativa nos tempos de cura (t_{90}) e aumento dos valores de CRI em comparação às amostras ECM-Padrão e Branco, reforçando o papel do Co^{2+} como acelerador de vulcanização. A atuação do cobalto favorece a redução da energia de ativação das reações de reticulação, acelerando a formação da rede polimérica. Entre os sais estudados, o BC_T3 apresentou o menor tempo de cura (t_{90}) e um dos maiores valores de CRI, sugerindo uma liberação rápida e eficaz do Co^{2+} , impulsionada pela combinação dos diferentes ligantes e pela presença de metaborato de cálcio. Essa estrutura favorece múltiplas rotas de liberação do cátion metálico ao longo da vulcanização,

contribuindo para uma reação mais rápida e completa. O EC, por sua vez, também apresentou CRI elevado, com tempos de t_{90} baixos e valores de t_2 semelhantes às demais formulações. Sua estrutura composta por carboxilatos de cadeia longa proporciona boa dispersão e compatibilidade com a borracha, o que facilita a homogeneização dos componentes e favorece uma transição suave do estado pré-curado para o estado final. Já o NBC demonstrou comportamento moderado, com tempos de cura intermediários e CRI compatível com sua estrutura mais estável. A presença de unidades de borato tende a retardar a liberação do Co^{2+} , o que explica a vulcanização mais lenta observada. Ainda assim, apresenta desempenho regular ao longo de todo o processo, mantendo bons níveis de eficiência. O NC, composto por propionato e decanoato de cobalto, apresentou desempenho semelhante ao EC, com CRI elevado e tempos de cura reduzidos, resultado da ação combinada de um ligante de cadeia curta (propionato), que acelera o início da reação, e outro de cadeia longa (decanoato), que sustenta a atuação do Co^{2+} ao longo do processo.

Os resultados apresentados na Figura 8 reforçam a influência direta da estrutura dos sais na cinética de cura. Ligantes mais polares e curtos tendem a antecipar a liberação do Co^{2+} e a acelerar o processo, enquanto ligantes mais longos ou sistemas com presença de borato promovem uma liberação mais gradual, o que impacta diretamente na produtividade e no controle do processo industrial.

6.3 PROPRIEDADES FÍSICO-ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS: DUREZA, DENSIDADE E DISPERSÃO.

As propriedades físico-estruturais dos compostos elastoméricos fornecem informações relevantes sobre o grau de compactação, rigidez superficial e homogeneidade da mistura. A dureza Shore A está relacionada à resistência da borracha à deformação superficial e, indiretamente, ao nível de entrecruzamento. Já a densidade reflete a compactação da matriz e pode variar conforme o tipo e a quantidade de aditivos incorporados. A dispersão, por sua vez, está associada à qualidade da distribuição dos ingredientes na matriz polimérica, especialmente dos agentes reforçantes como cargas e negro de fumo, afetando diretamente a performance do composto.

A Tabela 3 apresenta os valores de dureza (Shore A), densidade (g/cm^3) e dispersão (%) obtidos para as formulações com diferentes sais de cobalto, além das formulações de referência, ECM Padrão e Branco. As propriedades físico-estruturais analisadas refletem, de forma indireta, o

grau de homogeneidade, a distribuição dos ingredientes e o impacto dos diferentes sais sobre a microestrutura da matriz polimérica.

Tabela 3 – Valores de dureza, densidade e dispersão das formulações com diferentes sais de cobalto.

Formulações	PROPRIEDADES			
	Densidade (g/cm ³)	Dureza (Shore A)	Dureza Retenção (%)	Dispersão (%)
ECM Padrão	1,184	84	107	94,9
Branco	1,172	82	106	95,9
NBC_T1	1,174	84	106	94,7
NBC_T2	1,174	83	107	84,9
NBC_T3	1,175	84	107	95,3
BC_T1	1,174	84	105	94,9
BC_T2	1,171	85	104	96,3
BC_T3	1,173	83	108	93,9
NC_T1	1,174	83	105	87,1
NC_T2	1,175	85	105	97,8
NC_T3	1,176	84	107	97,2
EC_T1	1,172	86	103	96,8
EC_T2	1,168	86	102	97,3
EC_T3	1,169	85	106	95,9

Após o envelhecimento térmico, observa-se que as formulações contendo sais de cobalto apresentaram valores de dureza um pouco superiores aos da formulação Branco, ficando entre 83 e 86 Shore A, enquanto a formulação sem Co²⁺ apresentou valor de 82 Shore A. Esse comportamento indica a contribuição do cobalto na formação da rigidez da matriz elastomérica, associada ao aumento da densidade de ligações cruzadas formadas durante a vulcanização.

Entre os sistemas avaliados, as formulações EC_T1 e EC_T2 apresentaram os maiores valores de dureza (86 Shore A). Esse resultado pode ser atribuído à estrutura do estearato de cobalto, cuja cadeia alifática longa melhora a compatibilidade com a borracha natural, favorecendo a

dispersão do sal e a formação de uma rede de ligações cruzadas mais homogênea. A boa interação do ligante com a matriz permite uma distribuição mais uniforme do Co^{2+} , resultando em maior resistência à deformação inicial. As formulações contendo os sais BC e NC apresentaram valores intermediários de dureza, variando entre 83 e 85 Shore A, com destaque para BC_T2 e NC_T2 (85 Shore A). Esse comportamento pode estar relacionado à presença de ligantes de cadeia mais curta e maior polaridade, como o 2-etilhexanoato e o propionato, que favorecem uma liberação mais rápida do Co^{2+} durante a vulcanização. Essa liberação tende a intensificar a reticulação inicial da matriz, porém com efeito mais limitado sobre o aumento global da rigidez quando comparada aos sistemas de cadeia longa.

Quando avaliado a dureza após o envelhecimento térmico, é possível observar um aumento nos valores de dureza para todas as formulações avaliadas, com valores entre 87 e 90 Shore A. Esse comportamento é característico de sistemas elastoméricos submetidos à exposição prolongada ao calor, em virtude da continuidade das reações de reticulação e de processos oxidativos que resultam no aumento da rigidez da matriz polimérica. A formulação Branco apresentou elevação da dureza de 82 para 87 Shore A, indicando que o envelhecimento térmico promove o enrijecimento da matriz mesmo na ausência de sais de cobalto. No entanto, as formulações contendo Co^{2+} apresentaram valores superiores, o que mostra que a presença do metal intensifica esse efeito ao longo do envelhecimento.

As formulações contendo o sal NBC apresentaram valores de dureza entre 89 e 90 Shore A, com destaque para NBC_T1 e NBC_T3, que atingiram os maiores valores. Esse comportamento indica maior sensibilidade dessas formulações ao envelhecimento térmico, refletindo uma intensificação da rigidez ao longo do tempo. As formulações com o sal BC exibiram valores intermediários, variando entre 88 e 90 Shore A, com comportamento mais uniforme entre os diferentes teores de Co^{2+} , sugerindo maior estabilidade da rede formada durante o envelhecimento. As formulações contendo o sal NC também apresentaram aumento progressivo da dureza após o envelhecimento, com valores entre 87 e 90 Shore A, sendo observado um aumento maior nas formulações com maior teor de Co^{2+} . Esse comportamento sugere que a evolução da rigidez nestes sistemas está fortemente associada à continuidade da reticulação durante a exposição térmica. Já as formulações com o sal EC apresentaram valores de dureza entre 88 e 90 Shore A, com destaque para EC_T3, indicando que, embora apresentem comportamento mais equilibrado antes do

envelhecimento, esses sistemas também sofrem aumento significativo de rigidez após a exposição ao calor.

Quanto à densidade, os valores permaneceram relativamente próximos entre as formulações, variando de 1,168 a 1,176 g/cm³. A leve redução nos valores das formulações EC_T2 (1,168 g/cm³) e EC_T3 (1,169 g/cm³) pode estar relacionada à maior eficiência de dispersão do sal EC e à boa compatibilidade dos seus ligantes com a matriz de borracha. Por outro lado, os valores mais elevados de densidade, como observado na formulação NC_T3 (1,176 g/cm³), podem indicar uma rede mais compactada, favorecida pela formação precoce de ligações cruzadas promovidas pelo propionato, que possui alta polaridade e rápida decomposição.

A análise da dispersão revela uma tendência mais clara entre os sais. Enquanto a formulação Branco apresentou 95,9%, algumas formulações com cobalto ultrapassaram esse valor, destacando-se EC_T2 (97,3%), NC_T2 (97,8%) e EC_T1 (96,8%). Esses dados indicam que a natureza química dos ligantes influencia diretamente a eficiência de incorporação dos sais na matriz, com ligantes apolares e de cadeia longa favorecendo uma dispersão mais homogênea. O comportamento de NC_T2 e NC_T3 também pode ser atribuído ao perfil de solubilidade dos ligantes, em especial ao equilíbrio entre o decanoato e o propionato, que promove uma boa integração inicial dos sais na matriz.

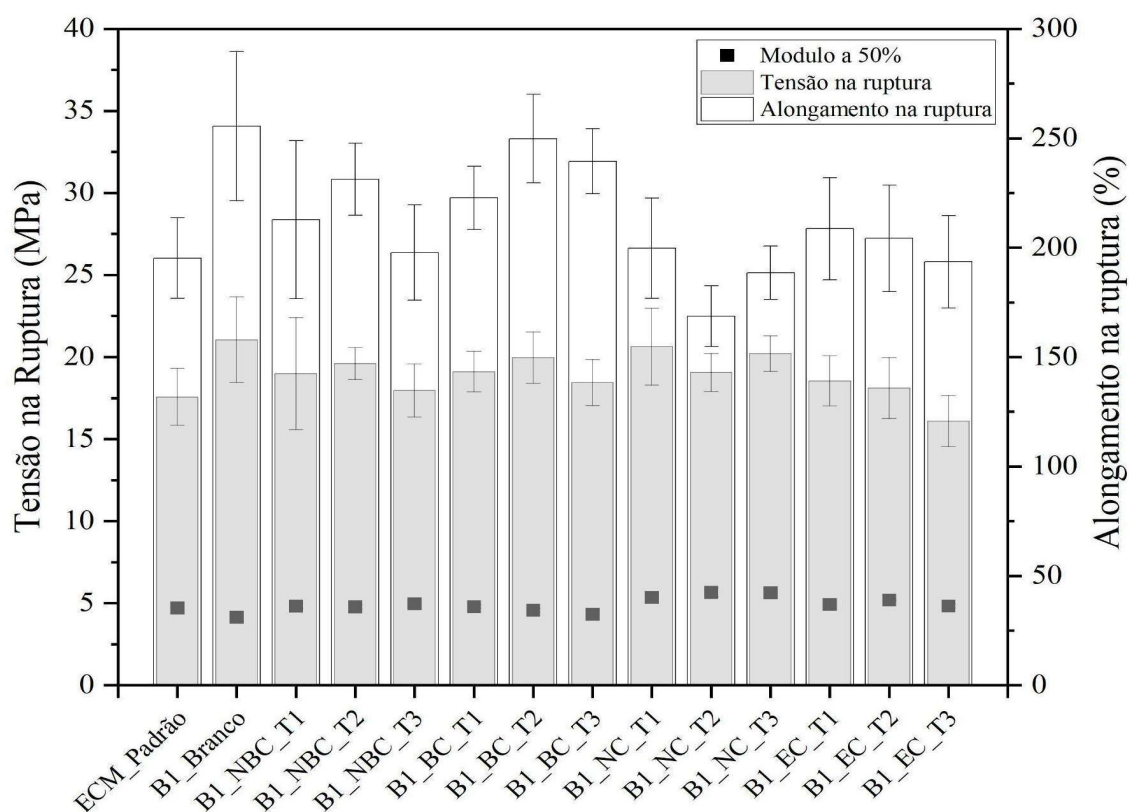
De maneira geral, os resultados obtidos para dureza, densidade e dispersão indicam que o comportamento dos compostos está diretamente relacionado ao tipo de sal de cobalto empregado e à forma como sua estrutura química interage com a matriz elastomérica. Antes do envelhecimento, as diferenças observadas refletem principalmente a natureza dos ligantes e sua afinidade com a borracha, influenciando a organização inicial da rede e a qualidade da dispersão. Após o envelhecimento térmico, essas características se traduzem na forma como a rigidez evolui ao longo do tempo, revelando diferentes níveis de estabilidade da rede elastomérica. Assim, o controle da dispersão e da reticulação mostra-se determinante para o desempenho físico-estrutural dos compostos.

6.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA AS FORMULAÇÕES COM DIFERENTES SAIS DE COBALTO.

As propriedades mecânicas de um composto elastomérico estão diretamente relacionadas à densidade e à homogeneidade da rede de ligações cruzadas formada durante o processo de

vulcanização. Dentre os parâmetros avaliados, destacam-se o Módulo a 50% de alongamento que indica a resistência inicial à deformação e está associado ao grau de entrecruzamento da matriz polimérica. A tensão na ruptura que representa a resistência máxima do material antes da falha, o alongamento na ruptura que avalia a capacidade do material de suportar deformações antes da ruptura e está associado à flexibilidade e coesão da rede polimérica. Essas propriedades refletem tanto a ação do Co^{2+} como coativador do sistema de cura quanto a influência da estrutura química dos ligantes que o estabilizam. A Figura 9 apresenta os valores obtidos para as formulações com os diferentes tipos de sais de cobalto e diferentes teores sobre o desempenho mecânico dos compostos.

Figura 9 – Valores de módulo a 50%, tensão na ruptura e alongamento na ruptura obtidos para as formulações com diferentes sais de cobalto.



Fonte: A autora, 2026.

Ao analisar a Figura 9, observa-se que a introdução de sais de cobalto alterou o comportamento mecânico dos compostos em comparação à formulação Branco, que não contém Co^{2+} . De modo geral, as formulações com sais apresentaram um pequeno aumento de módulo a 50% de alongamento, indicando maior rigidez inicial da matriz, associada ao aumento da densidade de ligações cruzadas. Esse comportamento está em acordo com os resultados de reometria, especialmente com a diferença de torque ($\Delta M = M_H - M_L$), que reflete o grau de reticulação

desenvolvido durante a cura. As maiores elevações de módulo a 50% foram observadas nas formulações com o sal NC, sugerindo que esses sistemas favorecem uma rede mais restritiva à deformação inicial. Essa tendência reforça a relação entre a atuação do Co^{2+} durante a vulcanização e o desempenho mecânico final dos compostos.

Entre as formulações avaliadas, o NBC_T2 apresentou uma combinação equilibrada entre tensão na ruptura e alongamento na ruptura, indicando uma rede capaz de suportar esforços elevados sem perda acentuada de deformabilidade. Esse comportamento pode ser associado à liberação mais gradual do Co^{2+} , favorecendo a formação progressiva da rede de enxofre e evitando regiões com concentração excessiva de ligações cruzadas. As formulações com BC apresentaram valores de módulo a 50% e tensão na ruptura próximos aos do NBC, acompanhados por alongamentos na ruptura um pouco superiores. Esse comportamento sugere a formação de uma rede mais equilibrada, permitindo maior mobilidade das cadeias antes da ruptura. A natureza híbrida do sistema contribui para a estabilidade da rede formada, sem promover aumento excessivo da rigidez global do composto. O EC apresentou comportamento intermediário, com valores moderados de tensão e alongamento. A cadeia longa alifática do estearato favorece a compatibilidade com a borracha natural e uma boa dispersão do sal, resultando em uma rede relativamente homogênea. Esse arranjo contribui para um equilíbrio entre rigidez e deformabilidade, sem ganhos expressivos de resistência final. Já o NC apresentou os menores valores de alongamento entre as formulações avaliadas, com destaque para a formulação NC_T2. A presença de ligantes mais curtos e polares favorece uma liberação mais rápida do Co^{2+} durante a cura, o que pode resultar na formação de regiões com maior densidade local de ligações cruzadas. Esse efeito tende a reduzir a capacidade de deformação antes da ruptura, refletindo uma rede menos homogênea.

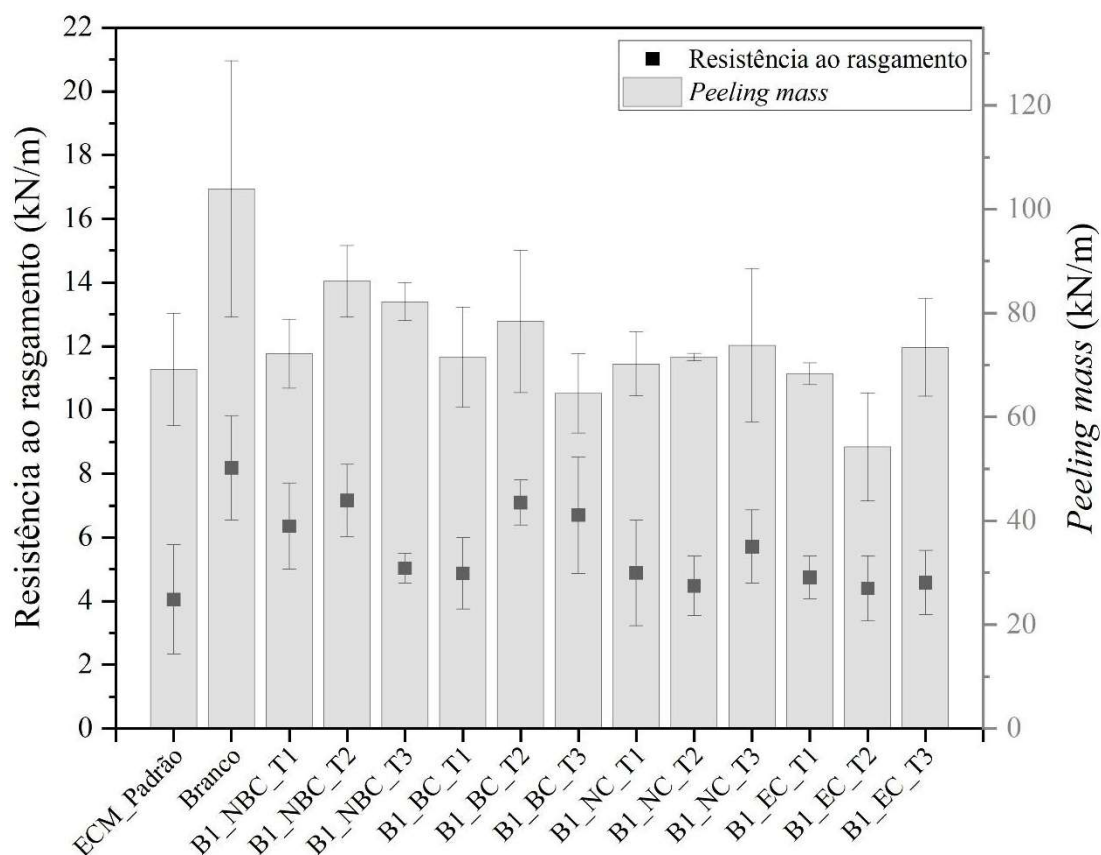
Os resultados dessas propriedades indicam que as diferenças observadas entre módulo a 50%, tensão e alongamento na ruptura estão diretamente relacionadas à estrutura química dos sais de cobalto. O tipo de ligante e suas características estruturais influenciam a forma como o Co^{2+} atua durante a vulcanização, o que se reflete na organização e na uniformidade da rede formada, sendo esse comportamento observado também nos valores de ΔM obtidos na reometria.

Os resultados completos das análises estatísticas realizadas para as propriedades mecânicas avaliadas encontram-se apresentados no Anexo I. A análise estatística evidenciou efeito significativo da formulação sobre o módulo a 50% (ANOVA: $F = 25,29$; $p < 0,001$), a tensão na

ruptura (ANOVA: $F = 1,96$; $p = 0,042$) e o alongamento na ruptura (ANOVA: $F = 4,63$; $p < 0,001$). Para o módulo a 50%, o teste de Levene indicou heterogeneidade das variâncias ($p = 0,041$), enquanto para a tensão na ruptura ($p = 0,174$) e o alongamento na ruptura ($p = 0,195$) foi confirmada a homogeneidade entre os grupos. As comparações múltiplas realizadas pelo teste de Tukey evidenciaram diferenças estatisticamente significativas entre diversas formulações para o módulo a 50% e para o alongamento na ruptura, destacando-se, respectivamente, a formulação NC_T2, que apresentou o maior valor de módulo, e a formulação BC_T3, que apresentou o maior alongamento. Para a tensão na ruptura, embora a ANOVA tenha indicado diferença significativa entre as médias, o teste de Tukey não identificou diferenças estatisticamente significativas entre pares específicos de formulações, agrupando todas em um mesmo grupo estatístico.

A Figura 10 apresenta os valores de resistência ao rasgamento e Peeling Mass obtidos para as diferentes formulações. A resistência ao rasgamento e o *Peeling Mass* são propriedades complementares na avaliação do desempenho de compostos destinados à adesão borracha-metal. Enquanto a primeira está relacionada à resistência do material à propagação de rasgos, a segunda permite avaliar a qualidade da interface adesiva após o ensaio. Assim, a análise dessas propriedades contribui para compreender a influência dos diferentes sais de cobalto no comportamento dos compostos.

Figura 10 – Valores de resistência ao rasgamento e *peeling mass* obtidos para as formulações com diferentes sais de cobalto.



Fonte: A autora, 2026.

Observa-se inicialmente que a formulação Branco, sem adição de sais de cobalto, apresentou os maiores valores de *peeling mass*, enquanto a resistência ao rasgamento permaneceu em faixa intermediária. Esse comportamento está associado à ausência de Co^{2+} , resultando em menor densidade de ligações cruzadas e maior flexibilidade da matriz, o que favorece a adesão superficial, mas limita a resistência à propagação de fissuras.

Entre as formulações contendo sais de cobalto, o sistema NBC apresentou comportamento equilibrado, com destaque para a formulação NBC_T2, que combinou valores elevados de *peeling mass* e resistência ao rasgamento superiores à ECM_Padrão. Esse desempenho está relacionado à liberação mais gradual de Co^{2+} promovida pela estrutura do NBC, o que favorece uma formação progressiva da rede de enxofre e melhor distribuição das tensões mecânicas. Em teores mais elevados, como no NBC_T3, observa-se redução do *peeling mass*, possivelmente associada ao aumento da rigidez local e à menor capacidade de deformação da interface. As formulações

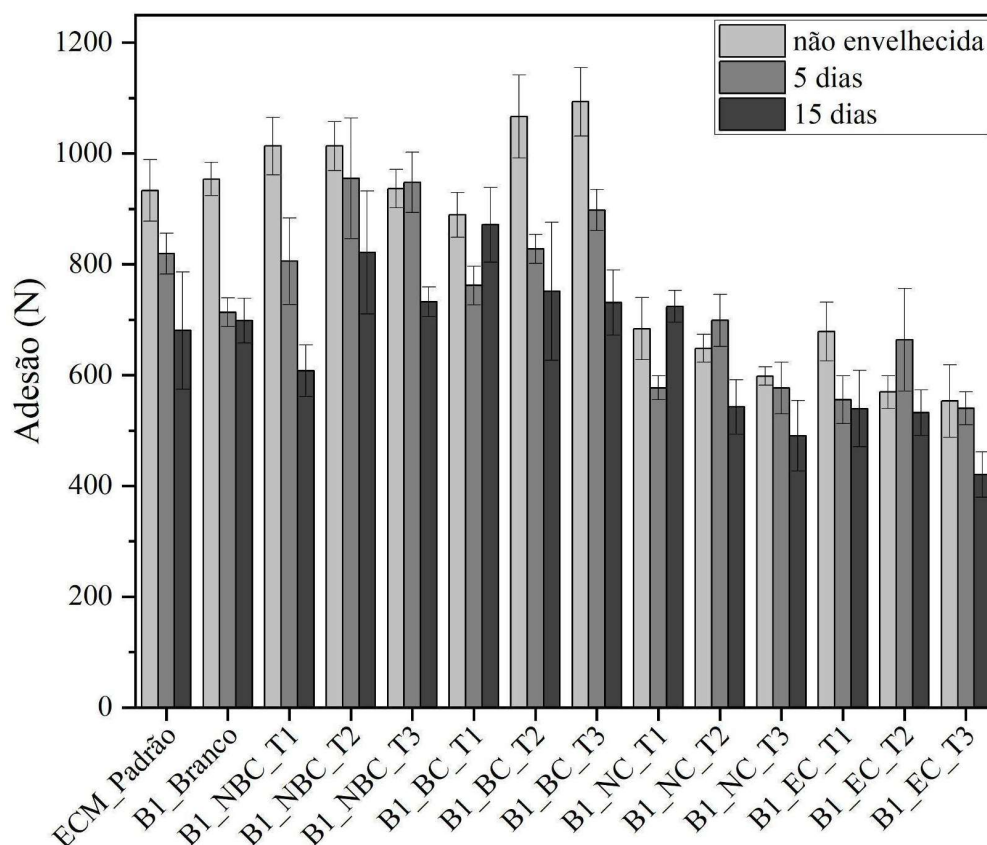
contendo BC apresentaram, valores mais elevados de resistência ao rasgamento quando comparadas ao NBC. Esse comportamento indica uma rede mais rigidamente reticulada, resultante da liberação mais rápida de Co^{2+} promovida pelos ligantes de menor cadeia e maior polaridade. Em contrapartida, o *peeling mass* das formulações BC mostraram-se um pouco inferior em comparação as formulações do NBC, sugerindo que a maior rigidez local reduz a capacidade de dissipação de energia na interface durante o destacamento. O sistema NC apresentou comportamento mais sensível ao teor de Co^{2+} . Em especial, a formulação NC_T3 exibiu redução tanto da resistência ao rasgamento quanto do *peeling mass*. A presença do propionato favorece uma disponibilização mais rápida do Co^{2+} , o que pode resultar em regiões de reticulação mais concentradas e menos uniformes, aumentando a propensão à nucleação e propagação de fissuras. As formulações contendo EC apresentaram comportamento intermediário e estável, com valores moderados de resistência ao rasgamento e *peeling mass*. A cadeia longa do estearato favorece a compatibilidade com a borracha natural e uma distribuição mais homogênea do sal, resultando em uma rede menos rígida e com resposta mecânica mais equilibrada, sem ocorrência de extremos.

A análise estatística revelou influência significativa da formulação sobre a resistência ao rasgamento (ANOVA: $F = 3,66$; $p < 0,001$), sendo observadas diferenças estatisticamente significativas entre algumas formulações pelo teste de Tukey. Para essa propriedade, o teste de Levene indicou homogeneidade das variâncias ($p = 0,232$). Por outro lado, para o *Peeling Mass*, não foi verificada influência significativa da formulação (ANOVA: $F = 1,26$; $p = 0,291$), resultado corroborado pelo teste de Tukey, que agrupou todas as formulações em um mesmo grupo estatístico. Apesar da heterogeneidade das variâncias indicada pelo teste de Levene ($p < 0,001$), não foram observadas diferenças significativas entre as médias avaliadas.

A adesão borracha-metal é uma propriedade fundamental para o desempenho de componentes reforçados por cordonéis metálicos, uma vez que a eficiência dessa interface está diretamente relacionada à capacidade de transferência de esforços entre os materiais e à durabilidade do sistema em serviço. Além da resistência adesiva inicial, a manutenção dessa propriedade após o envelhecimento é um importante indicativo da estabilidade do sistema de adesão frente às condições de degradação. Nesse contexto, a Figura 11 apresenta os valores de adesão borracha-metal (*pull-out*) das formulações contendo diferentes sais de cobalto, avaliadas na condição não envelhecida e após 5 e 15 dias de envelhecimento acelerado, permitindo comparar o

desempenho adesivo inicial e sua retenção em função do tipo de sal e do teor de Co^{2+} empregado em cada formulação.

Figura 11 – Adesão borracha-metal (pull-out) das formulações com diferentes sais de cobalto, sem envelhecimento e após 5 e 15 dias de envelhecimento acelerado.



Fonte: A autora, 2026.

Como os sais de cobalto são empregados justamente para favorecer a interação borracha cordão durante a vulcanização, as diferenças entre os sistemas já são esperadas nessa etapa, pois o tipo de ligante e sua afinidade com a matriz influenciam dispersão, disponibilidade do Co^{2+} e a dinâmica de formação da região interfacial. A formulação ECM_Padrão apresenta adesão inicial elevada, e o Branco permanece em patamar semelhante, o que indica que na condição não envelhecida, o sistema de base apresenta um nível alto de adesão. Ainda assim, a introdução de alguns sais desloca esse patamar para cima ou para baixo, mostrando que a simples presença de Co não garante melhoria, a resposta depende do tipo de sal e do teor aplicado. A formulação Branco sofreu queda acentuada após 5 e 15 dias, refletindo a ausência de Co^{2+} como promotor de ligações na interface borracha-metal. Esse comportamento confirma que a interação inicial ocorre

majoritariamente por efeito físico e pela presença do sistema convencional de vulcanização, sem formação de ligações químicas mais estáveis na interface. Entre os sais avaliados, o BC apresentou os maiores valores de adesão inicial, especialmente no teor T3, seguido de T2. Essa performance está diretamente relacionada à estrutura do boroacilato de cobalto, que combina carboxilatos de diferentes tamanhos e metaborato de cálcio, favorecendo liberação eficiente e múltiplos pontos de ancoragem do Co^{2+} na interface. Contudo, observa-se que as formulações com BC sofrem redução significativa de adesão após 15 dias, indicando que a alta reticulação inicial pode gerar regiões rígidas suscetíveis à degradação por umidade e oxidação, acelerando o processo de perda de adesão.

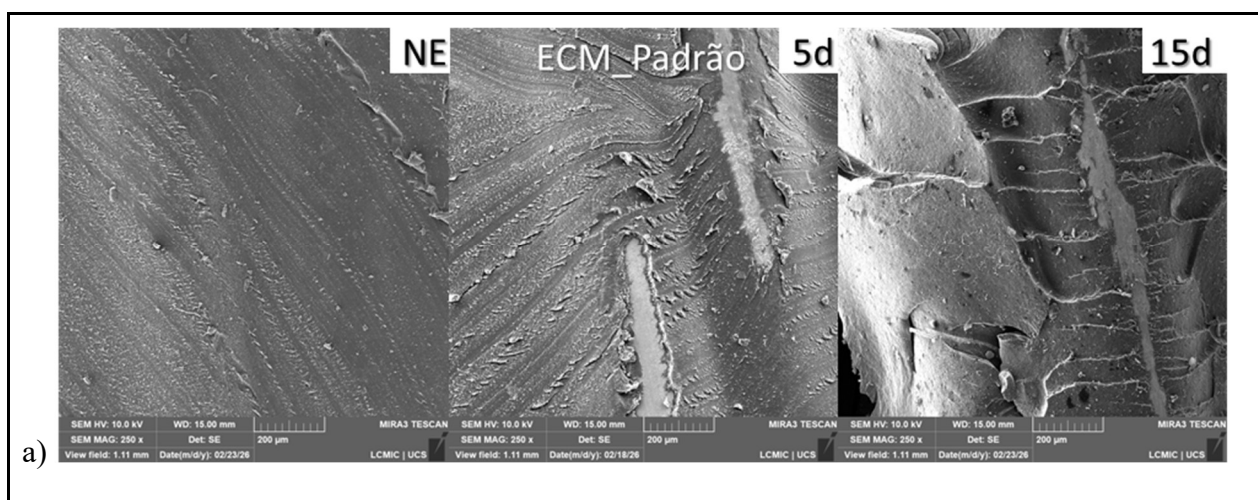
O NBC apresentou desempenho equilibrado, com adesão inicial elevada e menor perda relativa ao longo do envelhecimento, especialmente no teor NBC_T2. Esse comportamento decorre da liberação gradual de Co^{2+} proporcionada pelo neodecanoato borato de cobalto, cuja cadeia ramificada e presença de grupos borato promovem reticulação progressiva e melhor distribuição de tensões na interface. O perfil de degradação do NBC sugere que este sal é mais estável em condições de envelhecimento úmido, preservando a adesão por maior período. O NC, composto por decanoato e propionato de cobalto, exibiu adesão inicial inferior ao NBC e BC e queda expressiva após 15 dias, principalmente em NC_T3. O propionato, de cadeia curta e mais polar, favorece liberação rápida de Co^{2+} , promovendo reticulação localizada e menos uniforme na interface, o que aumenta a suscetibilidade à degradação sob condições de envelhecimento acelerado. Esse comportamento evidencia que a alta reatividade inicial não garante estabilidade de longo prazo. O EC, por sua vez, apresentou valores mais baixos de adesão antes e após o envelhecimento e perda gradual ao longo do envelhecimento. O estearato de cobalto, devido à longa cadeia apolar, promove boa dispersão e compatibilidade com a matriz, mas sua baixa polaridade e menor densidade de pontos ativos resulta em adesão inicial limitada e retardo na formação de ligações efetivas na interface, tornando-o menos eficiente como agente de adesão. Os resultados confirmam que adesão inicial e estabilidade ao envelhecimento dependem fortemente da estrutura do sal. Sais contendo ligantes curtos e polares, como propionato e 2-etilhexanoato, favorecem adesão inicial alta, mas tendem a perder desempenho com o envelhecimento devido à formação de regiões rígidas e suscetíveis à hidrólise. Já sais com ligantes longos e ramificados e presença de borato promovem liberação mais controlada de Co^{2+} , gerando adesão mais estável e melhor desempenho ao longo do tempo.

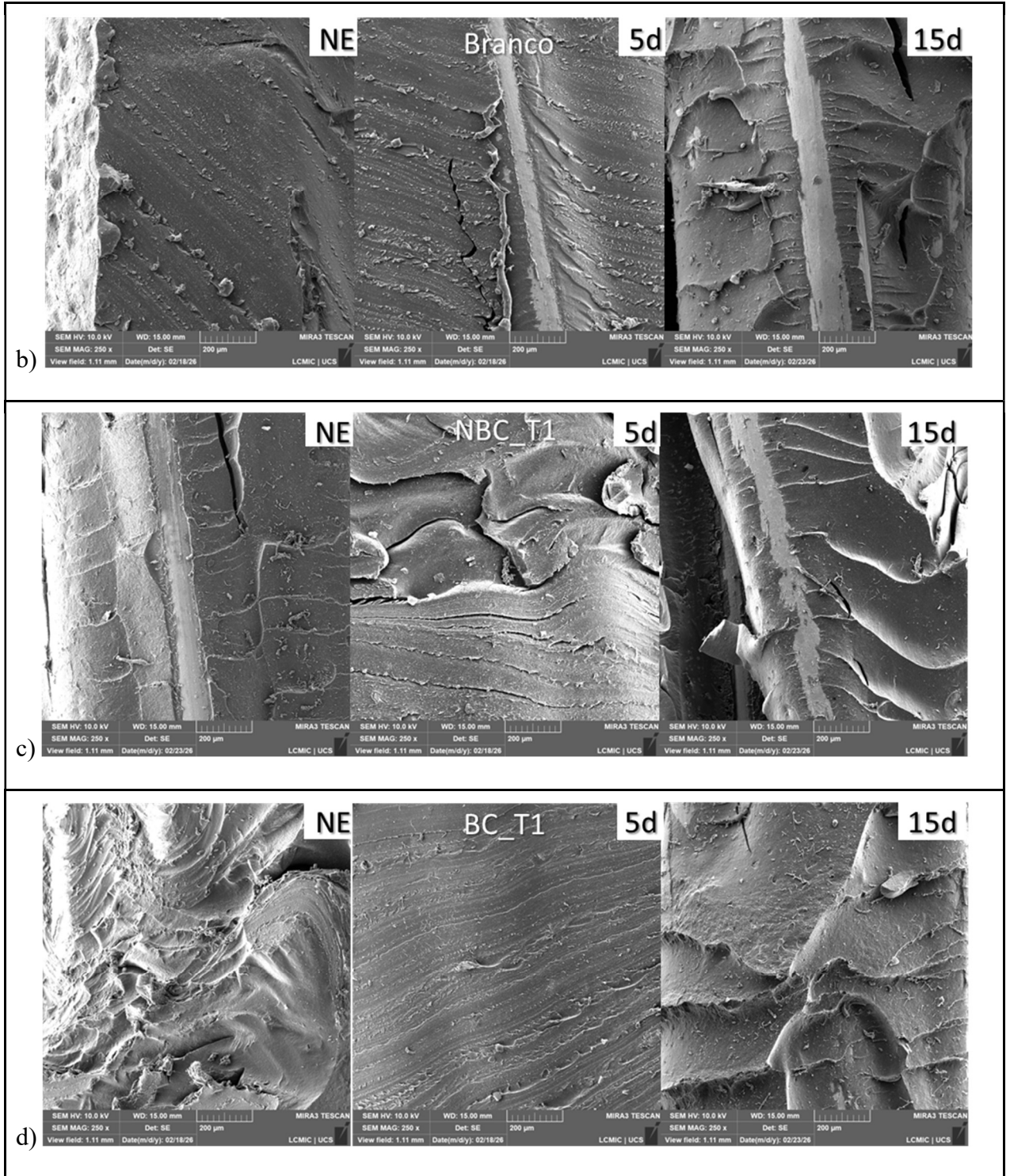
A análise estatística revelou influência significativa da formulação sobre a adesão borracha-metal (*pull-out*) em todas as condições avaliadas. Na condição sem envelhecimento, a ANOVA

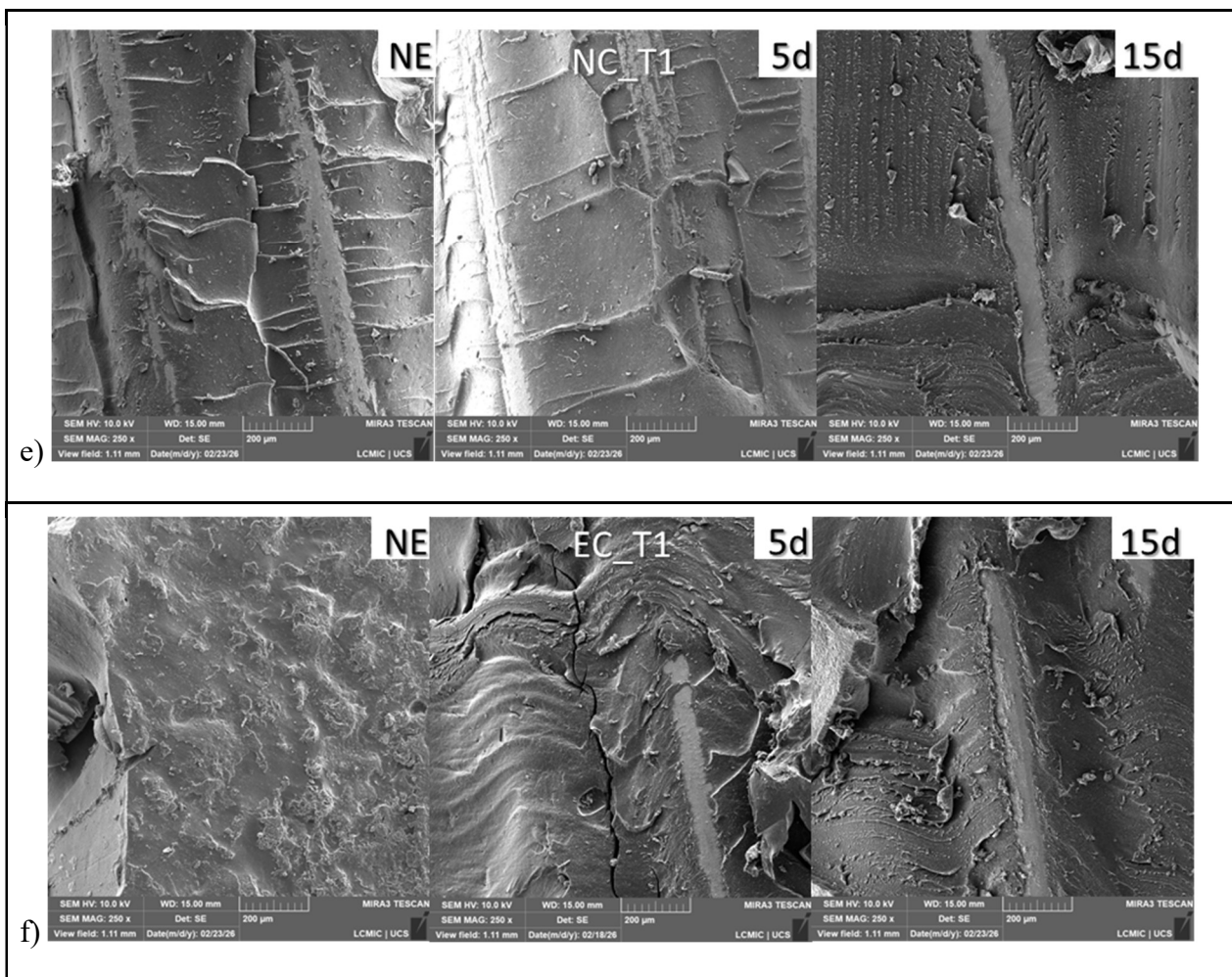
indicou diferença significativa entre as formulações ($F = 77,51$; $p < 0,001$), sendo atendido o pressuposto de homogeneidade das variâncias (Levene: $p = 0,111$). Após 5 dias de envelhecimento acelerado, também foi observado efeito significativo da formulação ($F = 35,34$; $p < 0,001$), embora o teste de Levene tenha indicado heterogeneidade das variâncias ($p = 0,048$). Da mesma forma, após 15 dias de envelhecimento, a ANOVA permaneceu significativa ($F = 20,16$; $p < 0,001$), com heterogeneidade das variâncias entre os grupos (Levene: $p = 0,004$). As comparações múltiplas pelo teste de Tukey confirmaram diferenças estatisticamente significativas entre as formulações nas três condições de envelhecimento, evidenciando que a influência do tipo de sal de cobalto sobre a adesão borracha-metal foi mantida mesmo após o envelhecimento acelerado.

A análise por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) foi empregada como ferramenta complementar para avaliar qualitativamente o comportamento da interface borracha-metal após o ensaio de *pull-out*. A observação da superfície de fratura permite identificar o modo de ruptura e verificar a permanência de borracha aderida ao cordonel metálico, auxiliando na interpretação dos resultados de adesão. Nesse contexto, a Figura 12 apresenta imagens de MEV-FEG (250×) das formulações com teor T1, obtidas na condição não envelhecida (NE) e após 5 (5d) e 15 (15d) dias de envelhecimento termo-úmido.

Figura 12– MEV-FEG (250×) da superfície do cabo metálico após ensaio de pull-out para as formulações com o teor T1 nas condições não envelhecidas e com 5 e 15 dias após envelhecimento acelerado.







Amostras do cabo metálico após ensaio de *pull-out* com teor T1 nas condições não envelhecida (NE), 5 dias (5d) e 15 dias (15d) após o envelhecimento acelerado das formulações em: a) MEV-FEG ECM Padrão (ECM_Padrão), b) MEV-FEG Branco (B1_Branco), c) MEV-FEG Neodecanoato Borato de Cobalto (NBC_T1), d) MEV-FEG Boroacilato de Cobalto (BC_T1), e) MEV-FEG Neodecanoato de Cobalto (NC_T1), f) MEV-FEG Estearato de Cobalto (EC_T1).

Fonte: A autora, 2026.

As micrografias por MEV (250×) mostram a superfície analisada após o ensaio de *pull-out* nas condições não envelhecida (NE), 5 dias (5d) e 15 dias (15d) de envelhecimento termo-úmido para as formulações com teor T1. A avaliação deste ensaio serve como apoio qualitativo aos resultados de adesão, de modo que, quanto maior a presença de borracha aderida ao cordão, maior a tendência de um rompimento coesivo. Já superfícies com maior exposição do cordão e menor quantidade de borracha aderida estão associadas a uma separação adesiva, mais interfacial. Essa relação é bastante utilizada na avaliação de adesão borracha-metal como critério de interpretação do modo de falha. Como complemento, a análise por EDS foi utilizada para apoiar a leitura do modo de ruptura, relacionando a morfologia observada à distribuição de

elementos na região avaliada. Em especial, a presença relativa de C (associada à borracha), O (relacionado a processos de oxidação e envelhecimento), além de Cu e Zn (associados ao cordão revestido) e Co e S (quando detectados), foi usada como indicativo do grau de exposição do metal e da remanescência de borracha após o ensaio. As imagens obtidas por EDS, utilizadas para complementar essa análise, encontram-se apresentadas no Anexo II, enquanto os mapas de distribuição elementar correspondentes encontram-se reunidos no Anexo III, complementando as análises discutidas neste trabalho.

Tendo as formulações ECM e o Branco como referências, observa-se que o envelhecimento altera o aspecto da região onde ocorre a fratura, com formação de superfícies mais planas em algumas áreas e presença de trincas mais marcadas em outras, o que está relacionado com mudanças na matriz ao longo do envelhecimento. No Branco é possível observar especialmente após 15 dias, uma maior predominância de regiões com menor retenção de borracha no cordão quando comparado às formulações com sais, o que confirma o comportamento quantitativo já discutido para adesão e retenção, indicando que a ausência do promotor tende a favorecer perda de desempenho interfacial sob condição termo-úmida. Na maioria das formulações, os espectros de EDS apresentam predominância de C e O, associados à matriz elastomérica. No ECM_Padrão, os espectros de EDS indicam Zn como o metal mais relevante no campo analisado, acompanhado por S e Fe. Em NE e 5 dias, o conjunto de elementos detectados se mantém semelhante. Ainda assim, no mapa de 5 dias observa-se uma faixa alongada com sinal metálico mais intenso, especialmente para Zn e Fe, o que é compatível com maior exposição do cordão nessa região do campo analisado e está de acordo com o aspecto observado no MEV. Em 15 dias, além de Zn, S e Fe, surgem também sinais de Al, Na e Si em menor contribuição, que foram tratados apenas como ocorrências pontuais do campo analisado, sem impacto direto na interpretação do modo de falha. No Branco, nas condições NE e 5 dias, os elementos associados ao cordão aparecem em menor quantidade no campo analisado, sem indicação de grande exposição do cordão. Em 15 dias, observa-se um aumento claro da contribuição dos elementos do cordão no espectro, com Fe e Zn passando a aparecer antes de O e surgimento de Cu, além de uma região mais ampla com sinal metálico no mapa em relação às outras duas condições. Isso indica uma maior exposição do cordão com 15 dias de envelhecimento na área analisada. Esse comportamento do Branco ajuda a enxergar melhor o papel do cobalto nas demais formulações. A literatura descreve que a interface borracha-latão se desenvolve como uma camada rica em Cu_xS , ZnS e ZnO e que os íons de Co podem se incorporar

a essa região, reduzindo a dezincificação e contribuindo para maior retenção da adesão em calor e umidade (Fulton et al., 2005; Nah; Sohn; Park, 2002).

Nas formulações com sais, a diferença entre os sistemas fica mais clara quando se acompanha a evolução de NE para 5d e para 15d. No NBC_T1, as imagens mostram uma superfície com uma quantidade de material retido e regiões de descolamento lisos, indicando uma fratura que envolve em parte a própria borracha próxima à interface, mesmo após o envelhecimento. Essa aparência é coerente com um sistema que mantém uma adesão coesiva mais alta do que o Branco, ainda que o aspecto superficial se modifique com o tempo. No EDS do NBC_T1, nas condições NE e 5 dias, os espectros destacam como principais contribuições associadas ao cordão, Zn e Fe, além de S já detectável no campo analisado. Em 15 dias observa-se também a presença de Cu no espectro, juntamente com Zn, Fe e S. Essa combinação é coerente com a literatura que descreve a formação de uma região interfacial envolvendo espécies sulfuradas associadas ao latão, em que a presença controlada de Cu_xS e ZnS/ZnO influencia a ancoragem e a estabilidade da adesão. Assim, a detecção de S e a presença de Cu após envelhecimento, contribuem para contextualizar o comportamento do sistema NBC sob condição termo-úmida, principalmente quanto à preservação da interface ao longo do envelhecimento. Embora o BC_T1 não apresente o maior valor de adesão inicial no comparativo geral, as micrografias após envelhecimento, sobretudo em 15 dias, mostram regiões com maior presença de borracha retida ao cordão e marcas de arrancamento mais destacadas. Esse tipo de mudança no modo de falha ajuda a explicar por que um sistema pode registrar forças mais altas no *pull-out* após envelhecimento, pois parte da carga passa a ser consumida para iniciar e propagar o rasgamento no entorno do cordão, e não apenas para separar uma interface mais limpa. No BC_T1, a condição não envelhecida apresenta no campo analisado, contribuições associadas ao cordão principalmente por Zn e Fe, além de S, sem detecção de Cu nesse espectro. Após 5 dias mantém-se a presença de Zn, S e Fe, e surge o Na em menor quantidade no campo analisado. Em 15 dias, além de Fe, Zn e S, observa-se também a presença de Cu no espectro, o que indica que nessa condição, o campo avaliado inclui regiões mais próximas ao revestimento de latão do cordão. Considerando que a literatura descreve a formação de uma camada interfacial rica em espécies sulfuradas associadas ao latão, a detecção conjunta de S e Cu após envelhecimento é compatível com a análise de uma região em que a interface está mais exposta no campo.

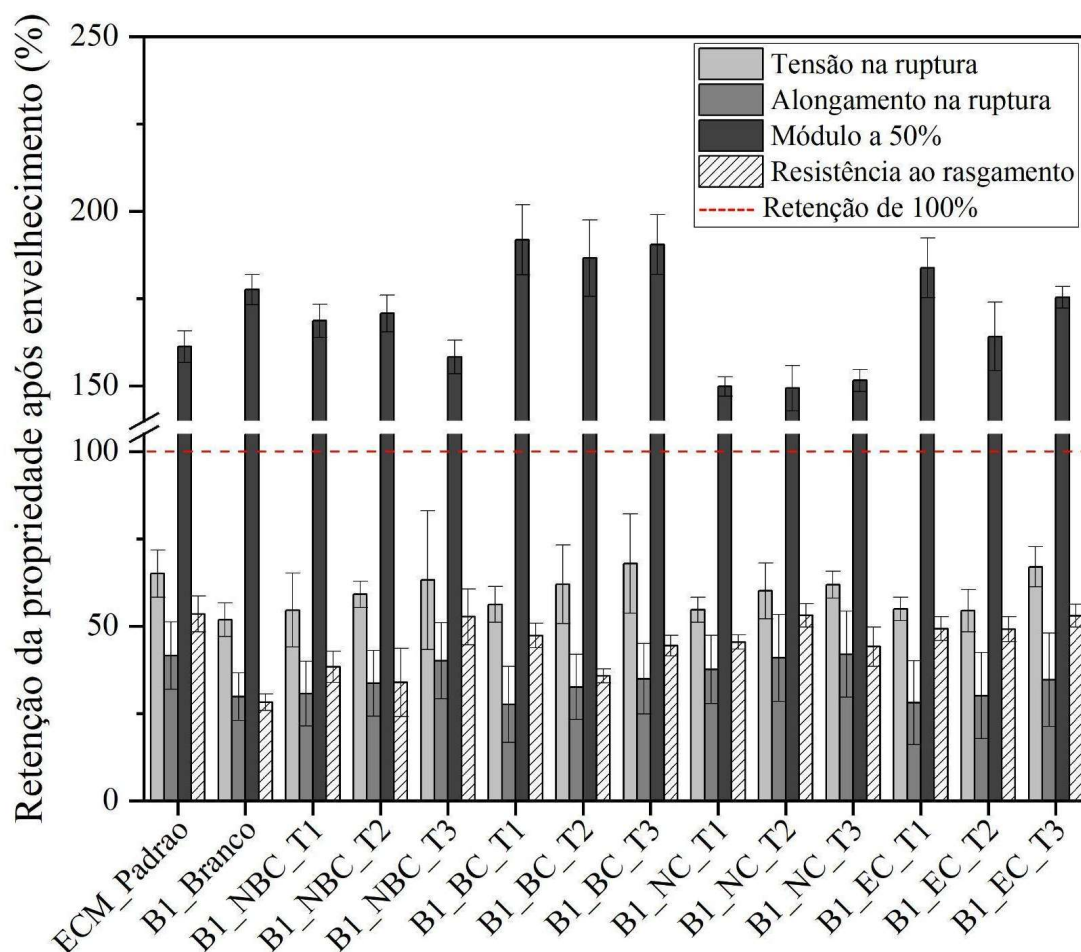
Para o NC_T1 e o EC_T1, o aspecto morfológico indica uma condição mista após envelhecimento, com regiões em que há material retido e outras em que o cordão aparece mais exposto, dependendo do tempo de envelhecimento. No NC, chama atenção a presença de áreas mais contínuas e lisas em alguns campos após o envelhecimento, o que pode estar associado a um destacamento com menor rasgamento local em comparação ao BC. No EC, observa-se heterogeneidade maior do relevo superficial, com áreas de destacamento e fragmentos aderidos próximos ao cordão, sem um padrão único ao longo do tempo. No NC_T1, os espectros de EDS mostram, nas três condições, predominância da matriz e presença consistente de elementos associados ao cordão, principalmente Zn e Fe, além de S no campo analisado. A principal diferença aparece em 5 dias, quando o Zn apresenta contribuição relativa mais alta no espectro em comparação às demais condições, o que é compatível com a análise de uma região com maior participação do revestimento do cordão no campo avaliado. Em NE e 15 dias, a distribuição geral se mantém semelhante. Já nos mapas de EDS do EC_T1, no campo analisado, a condição NE apresenta variação na distribuição dos sinais, com regiões em que a contribuição de Zn e S aparece com mais contraste em meio à matriz, sem detecção de Fe e Cu nesse espectro. Após 5 dias, passam a aparecer também contribuições de Fe no espectro, juntamente com Zn e S, com os sinais metálicos concentrados em pontos específicos e nas bordas do campo. Em 15 dias, observa-se um comportamento semelhante ao de 5 dias, com presença de Zn, S e Fe no campo analisado, mantendo o caráter pontual das contribuições metálicas.

Com a avaliação das micrografias é possível ter um suporte visual para a interpretação do modo de ruptura observado no *pull-out*. A comparação entre NE, 5d e 15d mostra que o envelhecimento termo-úmido modifica a morfologia da região fraturada e que em alguns casos desloca o comportamento para uma resposta mais coesiva, com maior retenção de borracha no cordão, enquanto em outros apresentam um caráter mais adesivo, com maior exposição do metal. Essa diferença entre os sistemas, especialmente quando comparados ao Branco, é coerente com os resultados quantitativos discutidos na Figura 11 e reforça que a estabilidade do sistema adesivo depende não apenas do nível inicial de adesão, mas da forma como a interface e a matriz respondem ao envelhecimento ao longo do tempo.

A retenção das propriedades mecânicas após o envelhecimento térmico constitui um importante indicador da estabilidade e da durabilidade dos compostos elastoméricos. A comparação da tensão e do alongamento na ruptura, do módulo a 50% e da resistência ao rasgamento permite

avaliar a capacidade das diferentes formulações em preservar seu desempenho mecânico após a exposição ao envelhecimento. Nesse contexto, a Figura 13 apresenta a retenção dessas propriedades para as formulações contendo diferentes sais de cobalto após envelhecimento térmico em estufa a 85 °C por 7 dias.

Figura 13 – Retenção da tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 50% e resistência ao rasgamento após envelhecimento térmico.



Fonte: A autora, 2026.

A Figura 13 apresenta a retenção das propriedades mecânicas após o envelhecimento, tendo o estado não envelhecido como referência em 100%. Analisando o gráfico é possível identificar o comportamento distinto entre as propriedades, enquanto tensão e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento permanecem abaixo de 100%, com perda de desempenho, o módulo a 50% fica bem acima de 100% com ganho de rigidez. Esse comportamento é compatível com o que se espera para elastômeros submetidos a envelhecimento termo-oxidativo, no qual a rede pode

sofrer pós-cura com reticulação adicional em paralelo a processos de oxidação e cisão de cadeias, alterando simultaneamente rigidez e capacidade de deformação (Kok; Yee 1986; Roy *et al.*, 2005; Ngolemasango; Bennett; Clarke, 2006; Roy *et al.*, 2006; Jeon, 2009; Cichomski *et al.*, 2015; Du; Zheng; Yu, 2020; Chung *et al.*, 2024; Taourit *et al.*, 2024; Kružeaák *et al.*, 2025; Tayefi *et al.*, 2025; Xie *et al.*, 2025; Zahan *et al.*, 2025).

Ao analisar o comportamento da formulação do ECM_Padrão, é possível concluir que há endurecimento, já que o módulo ficou acima de 100%, com perdas na tensão e no alongamento na ruptura. O Branco, ajuda a separar o efeito do envelhecimento do efeito do agente à base de cobalto. Mesmo sem sal de Co, o composto também se torna mais rígido, mas a resistência ao rasgamento, por exemplo, é mais baixa do que a maioria das formulações com sal. Isso sugere que o envelhecimento, por si só endurece a matriz, mas que a presença do sistema de cobalto altera o equilíbrio entre rigidez adquirida e preservação de propriedades relacionadas à integridade mecânica do composto. A comparação entre os sais mostra que a natureza do ligante associado ao Co^{2+} altera o equilíbrio entre o endurecimento após envelhecimento e a retenção das propriedades de ruptura. No caso do módulo a 50%, as maiores retenções aparecem nas formulações com BC, e também em parte das formulações com EC, com destaque para EC_T1, enquanto o NBC permanece em um patamar intermediário e o NC apresenta os menores aumentos de rigidez. Esse comportamento é compatível com o efeito esperado do envelhecimento termo-oxidativo em elastômeros, no qual a evolução da rede pode envolver pós-cura e aumento da densidade de ligações cruzadas, elevando o módulo e restringindo mobilidade segmentar (Kok; Yee 1986; Roy *et al.*, 2005; Ngolemasango; Bennett; Clarke, 2006; Roy *et al.*, 2006; Jeon, 2009; Cichomski *et al.*, 2015; Chung *et al.*, 2024; Taourit *et al.*, 2024; Kružeaák *et al.*, 2025; Tayefi *et al.*, 2025; Xie *et al.*, 2025; Zahan *et al.*, 2025).

Ao verificar o alongamento na ruptura, observa-se uma tendência diferente, as maiores retenções no conjunto, aparecem nas formulações com NC, enquanto sistemas com maiores aumentos de módulo como BC e algumas condições com EC tendem a reter menos deformabilidade. Essa diferença está relacionada com a densidade e a estrutura, conforme a rede se torna mais rígida e menos móvel, o material passa a suportar uma deformação menor antes da ruptura. Já a tensão na ruptura permanece abaixo de 100% em todas as condições, com diferenças menores entre sais e teores, o que indica que o envelhecimento afeta a resistência final mesmo quando há ganho de rigidez. Já a resistência ao rasgamento não acompanha o aumento do módulo.

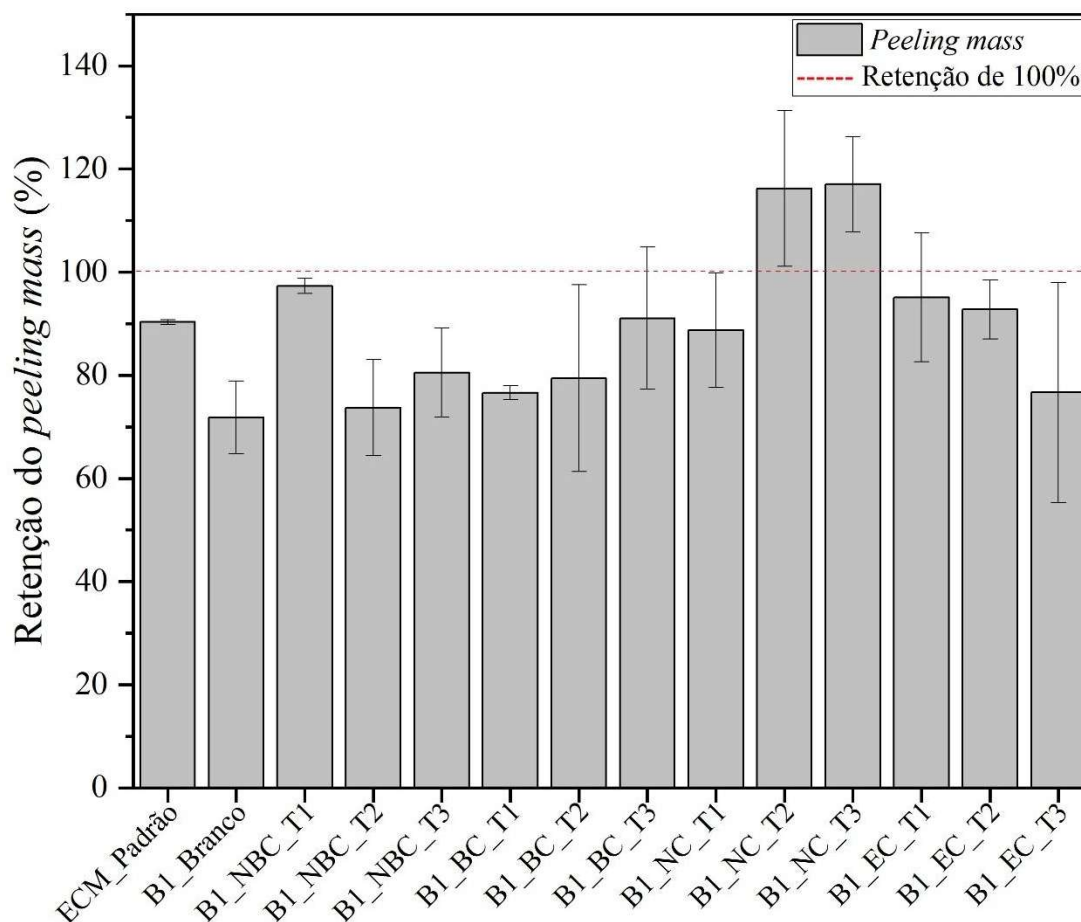
Pode-se observar no gráfico que o Branco apresenta as menores retenções para esta propriedade, enquanto que algumas combinações com sais e teores específicos conseguem manter valores mais altos, aproximando-se do ECM_Padrão. Isso mostra que o rasgamento não depende apenas de rigidez, mas do modo como a rede responde à concentração de tensões e à propagação de defeitos.

Quanto ao efeito dos teores de Co nas formulações, a Figura 13 indica que não há um comportamento único para todas as propriedades. No módulo a 50%, o aumento do teor de cobalto não indica necessariamente um aumento na rigidez, em algumas condições há queda no teor intermediário, como em EC_T2 quando comparado a EC_T1, e em outras o efeito é pequeno ou varia entre os teores, como observado para o BC. Já a retenção do alongamento na ruptura, no conjunto de cada sal, tende a aumentar conforme o teor é elevado. Assim, o teor de cobalto funciona como um parâmetro de ajuste do equilíbrio entre rigidez e deformabilidade após o envelhecimento, e sua influência depende do sal utilizado e de como esse sistema se encaixa em cada formulação.

A análise estatística demonstrou que a formulação não exerceu influência significativa sobre a retenção da tensão na ruptura e do alongamento na ruptura após o envelhecimento térmico ($p > 0,05$). Em contrapartida, foram observadas diferenças estatisticamente significativas para a retenção do módulo a 50% e da resistência ao rasgamento ($p < 0,05$), conforme confirmado pelo teste de Tukey, evidenciando que a capacidade de retenção dessas propriedades foi influenciada pelo tipo de sal de cobalto empregado nas formulações.

A retenção do *Peeling Mass* após o envelhecimento térmico permite avaliar a estabilidade da interface adesiva e a capacidade das formulações em preservar o desempenho do sistema borracha-metal ao longo do tempo. Nesse contexto, a Figura 14 apresenta os resultados de retenção do *Peeling Mass* das formulações após envelhecimento térmico em estufa a 85 °C por 7 dias.

Figura 14 – Retenção do *peeling mass* após envelhecimento.



Fonte: A autora, 2026.

A Figura 14 apresenta a retenção do *peeling mass* após envelhecimento térmico em estufa a 85°C por 7 dias, adotando-se como referência (100%) a condição não envelhecida. Como esse parâmetro está associado à quantidade de borracha que permanece aderida ao substrato após o ensaio de arrancamento (*peel*), ele ajuda a interpretar o modo de ruptura, valores mais altos costumam estar relacionados a falha na própria borracha, de caráter mais coesivo, enquanto valores mais baixos tendem a indicar menor remanescência de borracha na superfície, compatível com maior contribuição interfacial no descolamento, de caráter mais adesivo. Ainda assim, o *peeling mass* deve ser lido com cautela, porque o envelhecimento térmico pode alterar a rigidez e a resistência local da matriz, influenciando a forma como a falha se propaga durante o ensaio (Jeon; Seo, 2001; Fulton; Smith; Titchener, 2003; Ngolemasango; Bennett; Clarke, 2006; Cichomski *et al.*, 2015; Du; Zheng; Yu, 2020; Guzmán; Giraldo-Vásquez; Moreno, 2021; Guzmán; Giraldo-

Vásquez; Moreno, 2021; Heidari, 2021; Chung *et al.*, 2024; Taourit *et al.*, 2024; Alžbeta Bakošová *et al.*, 2025).

Nos controles, o ECM_Padrão apresenta retenção próxima de 90%, indicando uma redução moderada do *peeling mass* após o envelhecimento térmico. O Branco, apresenta a menor retenção do conjunto, em torno de 70%, sugerindo maior perda de material aderido ao substrato após o envelhecimento. Essa diferença entre os controles é coerente com o papel do cobalto como componente capaz de alterar a resposta do sistema adesivo e do entorno da interface durante a vulcanização e após a exposição térmica, ainda que o efeito final dependa da forma química do sal empregado. Entre os sais com borato, o NBC mostra dependência em relação ao teor empregado. Em T1, a retenção fica muito próxima de 100%, representando o melhor resultado dentro do grupo NBC. Já em T2 e T3, a retenção cai para patamares abaixo de 85%, aproximando-se mais do desempenho do Branco e das condições menos favoráveis. Considerando a natureza mais estável do sistema com borato e sua compatibilidade com a matriz, os resultados encontrados sugerem que para o NBC, o teor mais baixo é o que melhor preserva a quantidade de borracha remanescente após envelhecimento térmico, enquanto elevações de teor não se convertem em ganho nessa propriedade. Para o BC, observa-se um comportamento diferente, T1 e T2 permanecem abaixo de 80%, enquanto T3 sobe para um patamar próximo ao do ECM_Padrão. Desta forma, no caso do BC, o aumento do teor até T3 está associado a maior retenção de *peeling mass*, indicando maior retenção de borracha após o envelhecimento térmico. Esses resultados reforçam que a resposta ao teor é dependente do sal, o que está com a variação de polaridade, compatibilidade e dinâmica de participação do Co^{2+} na rede e na região interfacial.

O NC se destaca por apresentar as maiores retenções do gráfico em T2 e T3, ambas acima de 110%. Isso significa que após o envelhecimento térmico, essas formulações deixam mais borracha aderida do que na condição não envelhecida. Esse comportamento pode estar ligado a mudanças na forma de ruptura, com maior contribuição de falha no volume de borracha próximo ao substrato, ou a alterações locais na matriz decorrentes do envelhecimento térmico, que aumentam a resistência ao destacamento nesta região. Como o *peeling mass* é sensível ao modo de falha, essa resposta elevada não deve ser interpretada isoladamente como melhora interfacial, mas como um indicativo de que o conjunto interface–matriz passou a resistir mais ao mecanismo de separação imposto pelo ensaio, sob a condição térmica aplicada (Jeon; Seo, 2001; Ngolemasango; Bennett; Clarke, 2006; Cichomski *et al.*, 2015; Du; Zheng; Yu, 2020; Guzmán; Giraldo-Vásquez; Moreno,

2021; Guzmán; Giraldo-Vásquez; Moreno, 2021; Chung *et al.*, 2024; Taourit *et al.*, 2024; Alžbeta Bakošová *et al.*, 2025). Para o EC, as formulações T1 e T2 ficam em patamar intermediário, próximas de 90–95%, enquanto T3 apresenta queda para cerca de 75%. Sendo assim, para o estearato o aumento do teor até o nível mais alto não melhora o *peeling mass*, pelo contrário, está associado à menor retenção dentro do grupo EC. Esse resultado é relevante porque mostra que duplicar o teor de Co não traz, necessariamente, benefício para esse indicador após envelhecimento térmico, reforçando a existência de teor ideal para cada formulação. Em síntese, a Figura 14 mostra que o *peeling mass*, assim como outras propriedades, também responde de forma diferente para cada sal e o seu respectivo teor.

A análise estatística indicou que a formulação não exerceu influência significativa sobre a retenção do *Peeling Mass* após o envelhecimento térmico ($p > 0,05$). Embora o teste de Levene tenha indicado heterogeneidade das variâncias entre os grupos ($p < 0,001$), o teste de Tukey não identificou diferenças estatisticamente significativas entre as formulações, corroborando os resultados observados experimentalmente.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com a etapa experimental concluída e os resultados consolidados ao longo desta dissertação, as perspectivas futuras concentram-se no aprofundamento da compreensão dos mecanismos responsáveis pelo desempenho observado e no fortalecimento das evidências que sustentam as conclusões obtidas, buscando aproximá-las cada vez mais das condições de aplicação prática. Nesse contexto, as próximas etapas envolvem: (i) complementar a interpretação dos resultados por meio de análises físico-químicas e da interface, correlacionando de forma mais direta a estrutura dos sais de cobalto com o comportamento adesivo; (ii) ampliar a avaliação para diferentes condições de envelhecimento e de solicitação mecânica, visando aprofundar a compreensão da durabilidade e da estabilidade da adesão ao longo do tempo; e (iii) fortalecer a validação das formulações de melhor desempenho por meio de ensaios de repetibilidade e, quando aplicável, de avaliações em escala mais próxima das condições industriais.

Dessa forma, as perspectivas futuras não se limitam à ampliação dos ensaios realizados, mas representam uma etapa importante para consolidar o conhecimento gerado neste trabalho e transformá-lo em critérios técnicos mais robustos para a seleção e aplicação de agentes de adesão, contribuindo para o desenvolvimento de compostos com maior confiabilidade, durabilidade e segurança para pneus de carga.

8. CONCLUSÃO

A presente pesquisa teve como objetivo desenvolver e avaliar formulações capazes de otimizar a adesão borracha-metal em pneus de carga, com ênfase na região de cintura metálica, considerando a importância dessa interface para a estabilidade estrutural e a durabilidade do produto. Para isso, o trabalho investigou a atuação de diferentes sais à base de cobalto como agentes de adesão, buscando não apenas desempenho inicial, mas sobretudo estabilidade adesiva ao longo do tempo, frente a condições de envelhecimento que simulam a utilização.

Do ponto de vista metodológico, um dos avanços centrais deste estudo foi a definição de um protocolo de comparação para igualar o teor de cobalto metálico entre formulações contendo diferentes sais. Esse cuidado experimental reduziu possíveis vieses de interpretação e permitiu comparar os diferentes sistemas em condições equivalentes, distinguindo com maior clareza o efeito do tipo de agente de adesão, do contra-ânion e da estrutura química do sal do efeito decorrente da variação do teor de cobalto na formulação, uma vez que cada sal apresenta diferentes níveis de pureza e diferentes concentrações de cobalto metálico em sua composição. A partir desse planejamento, as formulações foram preparadas e submetidas ao conjunto de ensaios definidos, permitindo uma leitura integrada do comportamento do sistema adesivo. Os resultados experimentais, aliados às análises estatísticas, demonstraram que o desempenho adesivo não depende apenas do nível inicial de adesão, mas principalmente do equilíbrio entre a formação da interface e sua capacidade de manter essa integridade após o envelhecimento térmico. Entre os ligantes avaliados, o boracilato de cobalto destacou-se de forma consistente por apresentar o melhor equilíbrio entre adesão e retenção das propriedades mecânicas e adesivas, quando comparado à formulação de referência (ECM_Padrão), resultado corroborado pelas análises estatísticas realizadas. Em contrapartida, os demais sais exibiram respostas distintas entre si, reforçando que a escolha do agente de adesão deve considerar o comportamento do conjunto ao longo do tempo, e não apenas o ganho inicial.

Além disso, a avaliação de três teores de cobalto na cintura metálica demonstrou a sensibilidade do sistema às variações de concentração. Embora o aumento do teor possa elevar a adesão na condição não envelhecida em alguns casos, os resultados mostram que esse ganho não garante uma maior estabilidade após envelhecimento. Considerando o desempenho pós-envelhecimento, especialmente aos 15 dias, o T1 apresentou o melhor comportamento global. Observou-se ainda que a resposta ao teor depende do sal, o boracilato apresentou sua melhor

retenção em T1, enquanto o neodecanoato borato respondeu melhor em T2. Assim, os dados mostram que a otimização efetiva da adesão borracha–metal exige um ajuste simultâneo entre tipo de ligante e teor de cobalto, priorizando critérios de durabilidade e estabilidade em condições de envelhecimento. Os resultados obtidos, respaldados pelas análises estatísticas realizadas, demonstram que a otimização da adesão borracha–metal depende da combinação entre o tipo de ligante e o teor de cobalto, e não apenas do aumento da concentração desse elemento na formulação.

De forma aplicada, este trabalho oferece contribuições técnicas relevantes para a formulação de compostos destinados a pneus de carga, ao demonstrar experimentalmente que a escolha do sistema de cobalto pode impactar significativamente a confiabilidade da interface borracha–metal, especialmente após o envelhecimento. Os resultados obtidos fornecem subsídios para decisões industriais mais assertivas, com potencial de reduzir falhas associadas à degradação adesiva e ampliar a durabilidade do produto em serviço, contribuindo para ganhos em desempenho, segurança e custo total de operação.

Como continuidade, recomenda-se, através de metodologia estatística, aprofundar a análise mecanística e microestrutural da interface por técnicas físico-químicas, bem como ampliar as condições de envelhecimento. Essas análises podem consolidar ainda mais os critérios de seleção e otimização do sistema adesivo.

9. REFERÊNCIAS

ABOU-KANDIL, A. I. *et al.* **Adhesion of brass plated steel cords to natural rubber: Dynamic and statistical study of adhesion failure.** International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 44, p. 26–35, 1 jul. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.01.018>. Acesso em: 10 nov. 2024.

ABOU-KANDIL, A. I. *et al.* **Rubber adhesion to metal surfaces with emphasis on rubber/brass adhesion.** Reviews of Adhesion and Adhesives, v. 1, n. 4, p. 365–396, 1 nov. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.7569/RAA.2013.097313>. Acesso em: 27 jul. 2024.

AHAGON, A. *et al.* **Aging of tire parts during service. I. Types of aging in heavy-duty tires.** Rubber Chemistry and Technology, v. 63, n. 5, p. 683–697, 1 nov. 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3538282>. Acesso em: 18 dez. 2024.

AHN, B. *et al.* **Effects of silane agents and curing temperatures on vulcanizate structures.** Rubber Chemistry and Technology, v. 93, n. 2, p. 414–428, 17 set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/rct.19.80445>. Acesso em: 24 ago. 2024.

AJEKWENE, K. K. *et al.* **Preparation of Multifunctional Additive [MFA] from Castor Oil (CO) and Study of its Effects on the Physical Properties of Natural Rubber Vulcanizates.** International Journal of Research in Advent Technology, v. 11, n. 3, p. 1–10, 30 set. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.32622/ijrat.111202311>. Acesso em: 23 dez. 2024.

AKASAKA, T.; KABE, K.; SAKO, K. **Bending stiffness of a tire-belt structure with steel cords.** Composites Science and Technology, v. 24, n. 3, p. 215–230, 1 jan. 1985. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0266-3538%2885%2990074-0>. Acesso em: 17 ago. 2024.

AL-ALKAWI, H. J. M. *et al.* **The effect of rubber filled with carbon black in design of truck tire sidewall recipe.** Mağallaṯ al-handasaṯ wa-al-tiknūlūğiyā, v. 31, n. 2 A, p. 197–216, 1 fev. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.30684/etj.31.2a.1>. Acesso em: 05 ago. 2024.

ALAZHARY, S. *et al.* **Thermo-oxidation analysis of structural adhesives: An experimental study.** Volume 12: Mechanics of Solids, Structures, and Fluids, 16 nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/IMECE2020-24323>. Acesso em: 15 dez. 2024.

ALŽBETA BAKOŠOVÁ *et al.* **Effect of Thermal Aging on the Mechanical Properties of Rubber Composites Reinforced with Carbon Nanotubes.** Polymers, v. 17, n. 7, p. 896–896, 27 mar. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym17070896>. Acesso em: 24 jan. 2026.
AM PNEUS RECAPAGEM. **Nosso processo.** Am Pneus Recapagem. Disponível em: <http://www.recapagemampneus.com.br/nosso-processo>. Acesso em: 25 jan. 2025.

ANAÇ, N. **Assessment of Adhesively Bonded Joints of Similar and Dissimilar Materials: Industrial Case Study.** Processes, v. 11, n. 5, p. 1312, 24 abr. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr11051312>. Acesso em: 30 ago. 2024.

ANDERSON, K. J. **Rubber Stretches Over Two Anniversaries**. MRS Bulletin, v. 13, n. 7, p. 47–48, jul. 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/S0883769400065301>. Acesso em: 05 ago. 2024.

ANNAS, A.; SAEFULLAH, L.; HIDAYAT, M. I. **The hardness polyurethane and natural rubber effect on adhesiveness of airless tires**. Jurnal Otoranpur, v. 2, n. Oktober, p. 57–62, 27 out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.54317/oto.v2ioktober.193>. Acesso em: 15 set. 2024.

ARTCHOMPHOO, J. *et al.* **Effects of hybrid filler and mixing equipment on the mechanical and thermal properties of NR/EPDM rubber blends**. Indonesian Journal of Chemistry, v. 24, n. 4, p. 1195–1195, 1 ago. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.22146/ijc.94097>. Acesso em: 23 dez. 2024.

ASHIRGADE, Akshay. **Mechanistic study of the rubber-brass adhesion interphase**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – University of Cincinnati, Cincinnati, 2010. Disponível em: <https://www.proquest.com/openview/72e06a05f6243b8aa0bd2578e769c9a1/1?cbl=18750&pq>. Acesso em 25 jan. 2025.

AVELLAR, L. *et al.* **Rubber vulcanization method for FBG pressure sensors**. Journal of Physics: Conference Series, v. 2407, n. 1, p. 012028, 1 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2407/1/012028>. Acesso em: 26 set. 2024.

BAEK, D. *et al.* **Mechanical characterization of core-shell rubber/epoxy polymers for automotive structural adhesives as a function of operating temperature**. Polymers, v. 13, n. 5, p. 734–734, 27 fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13050734>. Acesso em: 30 ago. 2024.

BALDAN, A. **Adhesion phenomena in bonded joints**. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 38, p. 95–116, out. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.04.007>. Acesso em: 26 jan. 2025.

BARBOTIN, F.; CABIOCH, J. L.; GREIVELDINGER, M.; POUZET, G. **The rubber composition has improved adhesion vis a vis of a metal reinforcement**. [S.l.]: [s.n.], 2004

BEHNKE, R.; KALISKE, M. **Numerical modeling of thermal aging in steady state rolling tires**. International Journal of Non-linear Mechanics, v. 103, p. 145–153, 1 jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJNONLINMEC.2018.01.012>. Acesso em: 20 set. 2024.

BHOWMICK, A. K.; HALL, M. M.; BENAREY, H. A. **Rubber products manufacturing technology**. p. 449–472. 1. ed. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9780203740378>. Acesso em: 20 set. 2024.

BOUAZIZ, R. *et al.* **Elastic Properties of Polychloroprene Rubbers in Tension and Compression during Ageing**. Polymers, v. 12, n. 10, p. 2354, 14 out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12102354>. Acesso em 22 dez. 2024.

BRADFORD, S.; LILIENFELD, J. December 1888: **Dunlop patents inflatable tire**. IEEE Spectrum, v. 55, n. 12, p. 23–23, dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/mspec.2018.8544979>. Acesso em: 05 ago. 2024.

BROCKMANN, W. **Durability of Adhesion Between Metals and Polymers**. The Journal of Adhesion, v. 29, n. 1-4, p. 53–61, out. 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00218468908026477>. Acesso em: 05 out. 2024.

BRÜNING, K. *et al.* **Strain-induced crystallization around a crack tip in natural rubber under dynamic load**. Polymer, v. 54, n. 22, p. 6200–6205, 23 ago. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.08.045>. Acesso em: 05 nov. 2025.

BUTRAT, A.; SUPSOMBOON, S. **A Plant Simulation approach for optimal resource utilization: A case study in the tire manufacturing industry**. Advances in Production Engineering & Management, v. 17, n. 2, p. 243–255, 31 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.14743/apem2022.2.434>. Acesso em: 23 dez. 2024.

BUYTAERT, G.; LIANG, H.; PAX, G.; REIS, P. **Steel tire cord: adhesion build-up and degradation**. Rubber & Plastics News, v. 40, n. 9, p. 14–16, 2010.

BUYTAERT, G.; COORNAERT, F.; DEKEYSER, W. **Characterization of the Steel Tire Cord - Rubber Interface**. Rubber Chemistry and Technology, v. 82, n. 4, p. 430–441, 1 set. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3548256>. Acesso em: 05 out. 2024.

BUYTAERT, G.; LUO, Y. **Study of Cu–Zn–Co ternary alloy-coated steel cord in cobalt-free skim compound**. Journal of adhesion science and technology, v. 28, n. 16, p. 1545–1555, 9 abr. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01694243.2014.903567>. Acesso em: 10 out. 2024.

CAETANO, M. J. L. **Ciência e tecnologia da borracha**. 2010. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/>. Acesso em: 05 out. 2024.

CANDAU, N. *et al.* **A comparison of the abilities of natural rubber (NR) and synthetic polyisoprene cis-1,4 rubber (IR) to crystallize under strain at high strain rates**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 18, n. 5, p. 3472–3481, 27 jan. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5CP06383C>. Acesso em: 05 nov. 2025.

CARVALHO, K. **Pneus de carga: resistência e durabilidade**. 2024. Disponível em: <https://delinte.com.br/porque-pneus-carga-sao-mais-resistentes/>. Acesso em: 5 dez. 2024.

CARDOSO, F. A. **Estudo do desempenho dos compostos de borracha utilizados na fabricação da banda de rodagem dos pneus automotivos em função dos pavimentos das rodovias**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.3.2010.tde-23082010-102911>. Acesso em: 5 dez. 2024.

CHA, D.-W. .; JEONG, H.-Y. . **Development of a Mode III fatigue test method and a peel test method for tire specimens**. International Journal of Fatigue, v. 33, n. 7, p. 912–920, jul. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJFATIGUE.2011.02.002>. Acesso em: 08 set. 2024.

CHAE, G. S. *et al.* **Comparative Study on the Impact Wedge-Peel Performance of Epoxy-Based Structural Adhesives Modified with Different Toughening Agents.** *Polymers*, v. 12, n. 7, p. 1549–1549, 13 jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12071549>. Acesso em: 02 set. 2024.

CHANDRA, A. K. *et al.* **Effect of Anion in Cobalt Promoters on the Adhesion between Steel Cord and Rubber Compound.** *The Journal of Adhesion*, v. 44, n. 3, p. 177–196, 1 fev. 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00218469408027076>. Acesso em: 02 out. 2024.

CHANDRA, A. K. *et al.* **SEM/EDX studies of the influence of a cobalt adhesion promoter on the interface between rubber skim compounds and tire steel cord.** *Journal of adhesion science and technology*, v. 10, n. 5, p. 431–460, 1 jan. 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1163/156856196X00526>. Acesso em: 01 dez. 2024.

CHANDRA, A. K. *et al.* **The influence of cation in organometallic boroacylate adhesion promoters on physico-mechanical and dynamic mechanical properties of steel cord skim rubber compound.** *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 29, n. 1, p. 34–68, 1 jan. 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/009524439702900103>. Acesso em: 01 dez. 2024.

CHANDRA, A. K. *et al.* **X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy of the influence of cations and anions of organometallic adhesion promoters on the interface between steel cord and rubber skim compounds.** *Journal of materials science*, v. 31, n. 10, p. 2667–2676, 1 maio 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00687298>. Acesso em: 01 dez. 2024.

CHANDRA, A. K.; MUKHOPADHYAY, R.; BHOWMICK, A. K. **Studies of dynamic adhesion between steel cord and rubber using a new testing method.** *Polymer Testing*, v. 15, n. 1, p. 13–34, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(95\)00011-9](https://doi.org/10.1016/0142-9418(95)00011-9). Acesso em 08 mai. 2024.

CHANDRASEKARAN, V. C. **Rubber to Metal Bonding.** p. 161–169, 17 maio 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9780470893197.ch9>. Acesso em: 02 out. 2024.

CHEMBK. Chemical Database Online, 2021. Disponível em: <https://www.chembk.com/en>. Acesso em: 29 jul. 2024.

CHEN, W.; MA, G.-L.; CUI, W.-Y. **Effect of belt angle on stress of an all steel cord truck radial tire by finite element analysis.** *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, v. 32, n. 6, p. 82–86, 2005. Disponível em: <https://journal.buct.edu.cn/EN/Y2005/V32/I6/82>. Acesso em: 5 dez. 2024.

CHEN, Y.; SCHLARB, J. L. **Steel Cord–Rubber Adhesion with SEM/EDX.** *Tire Science and Technology*, v. 46, n. 1, p. 27–37, 1 jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.2346/tire.18.460102>. Acesso em: 03 se. 2024.

CHENG, Y.; WANG, Q. **Enhancement of Green Tires Performance through Ultrasound-Assisted Mixing.** *Polymers*, v. 14, n. 3, p. 418, 20 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym14030418>. Acesso em: 23 dez. 2024.

CHOOPHUN, N. *et al.* **Natural Rubber Composites Reinforced with Green Silica from Rice Husk: Effect of Filler Loading on Mechanical Properties.** *Journal of Composites Science*, v. 6, n. 12, p. 369, 5 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/jcs6120369>. Acesso em: 27 out. 2024.

CHU, L. *et al.* **Constructing Chemical Interface Layers by Using Ionic Liquid in Graphene Oxide/Rubber Composites to Achieve High-Wear Resistance in Environmental-Friendly Green Tires.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 14, n. 4, p. 5995–6004, 18 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c21605>. Acesso em: 02 dez. 2024.

CHUNDAWAT, N. S. *et al.* **Rice husk silica as a sustainable filler in the tire industry.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 15, n. 9, p. 104086, set. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104086>. Acesso em: 23 nov. 2024.

CHUNG, E. N. M. *et al.* **On the thermo-oxidative aging of elastomers: A comprehensive review.** *Polymer*, v. 304, p. 127109, 29 abr. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127109>. Acesso em: 24 jan. 2026.

CICHOMSKI, E. *et al.* **Effect of the crosslink density and sulfur-length on wet-traction and rolling resistance performance indicators for passenger car tire tread materials.** Technical Meeting of Rubber Division. ACS Cleveland, OH, 2015. Disponível em: https://ris.utwente.nl/ws/files/5539482/108_Blume_Paper_1503.pdf. Acesso em: 28 jan. 2026.

COLOM, X. *et al.* **Structural, Thermal and Mechanical Assessment of Green Compounds with Natural Rubber.** *Macromol*, v. 4, n. 3, p. 566–581, 7 ago. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/macromol4030034>. Acesso em: 26 nov. 2024.

CRUZ, R. *et al.* **Durability of Epoxy Adhesives and Carbon Fibre Reinforced Polymer Laminates Used in Strengthening Systems: Accelerated Ageing versus Natural Ageing.** *Materials*, v. 14, n. 6, p. 1533–1533, 21 mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14061533>. Acesso em 20 out. 2024.

DARWISH, N. A. *et al.* **A novel promoter for enhancing adhesion between natural rubber and brass-plated steel cords.** *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 40, p. 135–144, 21 set. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.09.003>. Acesso em: 18 ago. 2024.

DESHMUKH, K. *et al.* **Mechanical analysis of polymers.** *Polymer Science and Innovative Applications*, p. 117–152, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816808-0.00004-4>. Acesso em 22 out. 2024.

DATTA, R. N. *et al.* **Rubber Vulcanizates Degradation and Stabilization.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 80, n. 3, p. 436–480, 1 jul. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3548174>. Acesso em 22 jun. 2025.

DEV, A.; PARWAL, M. **A Comparative Study between Abrasion Techniques to Improve the Adhesion of Rubber and Metal Bond for Commercial Vehicle Applications.** SAE technical papers on CD-ROM/SAE technical paper series, 22 set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.4271/2021-26-0253>. Acesso em: 27 jul. 2024.

DIERKES, W. K. *et al.* **The challenges of silica-silane reinforcement of natural rubber.** Elastomer Technology and Engineering, Faculty of Engineering Technology, 2012. Disponível em: <https://research.utwente.nl/en/publications/the-challenges-of-silica-silane-reinforcement-of-natural-rubber>. Acesso em: 29 nov. 2024.

DING, C. *et al.* **Surface treatment technology for enhancing adhesion between rubber and metal.** 1 jan. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1402-4896%2Fad61cd>. Acesso em: 29 abr. 2024.

DIXIT, M.; TANIGUCHI, T. **Exploring the Role of Hydroxy- and Phosphate-Terminated cis-1,4-Polyisoprene Chains in the Formation of Physical Junction Points in Natural Rubber: Insights from Molecular Dynamics Simulations.** ACS Polymers Au, v. 4, n. 4, p. 273–288, 15 maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.4c00019>. Acesso em: 29 out. 2025.

DOMINIC, C. D. M. *et al.* **Sustainable Kerala rice husk ash for formulation of basic tyre tread: Taking first step.** Sustainable materials and technologies, v. 32, p. e00427–e00427, 4 abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00427>. Acesso em: 22 jul. 2024.

DOS, Q. *et al.* **Mechanical characterization of a modern epoxy adhesive for automotive industry.** Journal of The Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, v. 41, n. 8, 1 ago. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1844-2>. Acesso em: 03 set. 2024.

DU, Y.; ZHENG, J.; YU, G. **Influence of Thermally-Accelerated Aging on the Dynamic Mechanical Properties of HTPB Coating and Crosslinking Density-Modified Model for the Payne Effect.** Polymers, v. 12, n. 2, p. 403, 11 fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12020403>. Acesso em: 24 jan. 2026.

DU, Z. *et al.* **Effects of mixing temperature on the extrusion rheological behaviors of rubber-based compounds.** RSC Advances, v. 11, n. 56, p. 35703–35710, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1ra05929g>. Acesso em: 23 dez. 2024.

DUAN, W. *et al.* **Fatigue property of cerium oxide modified vulcanised natural rubber under uniaxial loading.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 1167, n. 1, p. 012004, 1 jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X%2F1167%2F1%2F012004>. Acesso em: 22 jul. 2024.

ECHACHEM. Echa Chemicals Database. European Chemicals Agency. Disponível em: <https://chem.echa.europa.eu/100.086.356/overview?searchText=91782-60-4%20>. Acesso em: 25 jan. 2025.

EMOLECULES, 2022. Disponível em: <https://search.emolecules.com/>. Acesso em: 25 jan. 2025.

Europäisches Patentamt European Patent Office ® **Cured rubber skim stock compositions having improved metal adhesion and metal adhesion retention.** Publication number: 0 060 414. EP0037942A1. 1981 . Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/c7/6e/8e/0cfacccaa617b9/EP0060414B1.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2024.

FAZLI, A.; RODRIGUE, D. **Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers.** Materials, v. 13, n. 3, p. 782, 1 jan. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/ma13030782>. Acesso em: 02 abr. 2025.

FATHI, H. *et al.* **Sensitivity analysis of truck tire tread material properties for on-road applications.** Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering, v. 48, n. 3, p. 341–354, 6 maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1139/tcsme-2023-0165>. Acesso em: 19 dez. 2024.

FENGYONG, U.; WANG, Y.; WANG, Y. **Environment-friendly rubber composition for all-steel truck tire carcass.** 2016.

FERNANDES, M. R. S.; SOUSA, A. M. F. DE; FURTADO, C. R. G. **Rice husk ash as filler in tread compounds to improve rolling resistance.** Polímeros, v. 27, n. 1, p. 55–61, mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2385>. Acesso em: 20 jul. 2024.

FEVERY, S. *et al.* **Combination and interaction of ageing parameters on single lap shear adhesive joints.** International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 111, p. 102978–102978, 31 ago. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJADHADH.2021.102978>. Acesso em: 20 dez. 2024.

FEVERY, S. *et al.* **Measuring moisture absorption in structural adhesive joints with fibre Bragg grating sensors.** Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part E Journal of Process Mechanical Engineering, v. 234, n. 5, p. 477–487, 22 abr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0954408920920486>. Acesso em: 15 out. 2024.

FU, P. *et al.* **Research on the Passenger Car Tire Retreading Technology and Processing.** Key Engineering Materials, v. 717, p. 86–90, nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.717.86>. Acesso em 02 dez. 2024.

FULTON, W. STEPHEN.; SMITH, G. C.; TITCHENER, K. J. **Interfacial microanalysis of rubber–tyre-cord adhesion and the influence of cobalt.** Applied Surface Science, v. 221, n. 1–4, p. 69–86, 9 out. 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00805-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00805-5). Acesso em 22 jan. 2026.

FULTON, W. S. **Steel Tire Cord-Rubber Adhesion, Including the Contribution of Cobalt.** Rubber Chemistry and Technology, v. 78, n. 3, p. 426–457, 1 jul. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3547891>. Acesso em 15 jul. 2024.

FURKAN CELTIK *et al.* **Effect Of Liquid Rubbers On The Thermal And Adhesion Properties Of The Tire Skim Compound.** Academic Perspective Procedia, v. 4, n. 1, p. 101–110, 16 out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.33793/acperpro.04.01.20>. Acesso em: 26 jul. 2024.

GHOSH, S. *et al.* **Prediction of rolling resistance for truck bus radial tires with nanocomposite based tread compounds using finite element simulation.** Rubber Chemistry and Technology, v. 87, n. 2, p. 276–290, 1 jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/RCT.13.87901>. Acesso em 01 ago. 2024.

GROSS, R. *et al.* **Vehicle dynamics: theory and application. Capítulo 1: Tire and rim fundamentals.** Disponível em: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/TMEC078/Aulas/Cap%201%20-%20Pneus/cap-1-pneus.pdf>. Acesso em: 03 jul. 2024.

GUDDSOORKAR, U.; BINDU, R. **Fatigue crack growth characterization of re-treaded tire rubber.** Materials Today: Proceedings, v. 43, p. 2303–2310, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.01.065>. Acesso em: 20 dez. 2024.

GUIDECHEM. Chemical Trading Guide. Guidechem Chemical Network - China Chemical Manufacturers,suppliers, B2B Marketplace, 2019. Disponível em: <https://www.guidechem.com/>. Acesso em: 25 jan. 2025.

GUIDECHEM. Chemical Trading Guide. Guidechem Chemical Network - China Chemical Manufacturers,suppliers, B2B Marketplace, 2019. Disponível em: <https://www.guidechem.com/cas/13701-64-9.html>. Acesso em: 25 jan. 2025.

GUIDECHEM. Chemical Trading Guide. Guidechem Chemical Network - China Chemical Manufacturers,suppliers, B2B Marketplace, 2019. <https://www.guidechem.com/cas/1560-69-6.html>. Acesso em: 25 jan. 2025.

GUIDECHEM. Chemical Trading Guide. Guidechem Chemical Network - China Chemical Manufacturers,suppliers, B2B Marketplace, 2019. Disponível em: <https://www.guidechem.com/dictionary/jp/85508-44-7.html>. Acesso em: 25 jan. 2025.

GUNAWAN, A. F. *et al.* **Optimization of Natural Rubber Formulation for Military Vehicle Tread Using Filler Carbon Black Type N220/N550.** E3S Web of Conferences, v. 503, p. 08001–08001, 1 jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/2F202450308001>. Acesso em 23 ago. 2024.

GUZMÁN, M. A.; GIRALDO-VÁSQUEZ, D. H.; MORENO, R. **The effect of thermal ageing on the mechanical properties of natural rubber-based compounds used for rubber bearings.** Journal of Engineering and Technological Sciences, v. 53, n. 3, p. 210310, 12 jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.5614/J.ENG.TECHNOL.SCI.2021.53.3.10>. Acesso em: 10 jul. 2024.

HABIBI, N.; RAMEZANI, S. **Experimental study of nanocomposite hybrid adhesive-rivet joints**. Archives of Civil and Mechanical Engineering, v. 21, n. 3, 18 jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s43452-021-00255-x>. Acesso em: 30 ago. 2024.

HAKRAMA, K. *et al.* **Structure studding of recycling rubber materials through infrared with ATR, DSC and scanning electron microscopy and energy dispersive analysis (SEM)**. Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations, v. 7, n. 1, p. 27–30, 2021. Disponível em: <https://stumejournals.com/journals/ms/2021/1/27>. Acesso em: 14 dez. 2024.

HAMED, G. R.; HUANG, J. **Combining Cobalt and Resorcinolic Bonding Agents in Brass-Rubber Adhesion**. Rubber Chemistry and Technology, v. 64, n. 2, p. 285–295, 1 maio 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3538559>. Acesso em: 26 abr. 2024.

HAMMER, G. E. **A new look at the steel cord–rubber adhesive interphase by chemical depth profiling**. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films, v. 19, n. 6, p. 2846–2850, 1 nov. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1116/1.1410945>. Acesso em: 20 abr. 2024.

HAN, D. *et al.* **Influence of NR/MWCNT Blending on Rotor Metal Friction and Wear during Mixing Process**. Polymers, v. 16, n. 16, p. 2294–2294, 14 ago. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym16162294>. Acesso em: 23 dez. 2024.

HARIS, M. **Evaluating fatigue characteristics and heat generation in silica 'green tire recipe' and conventional carbon black filled rubber**. 2024. Disponível em: <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/EF033.pdf>. Acesso em: 05 set. 2024.

HEIDARI, Rulis. **Heat aging of rubber compounds**. 2021. 96 f. Dissertação (Master of Science Thesis – Master's Programme in Materials Science and Engineering) – Faculty of Engineering and Natural Sciences, Tampere University, Tampere, 2021. Disponível em: <https://trepo.tuni.fi/bitstream/10024/133545/2/HeidariRulis.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2026.

HU, Q. *et al.* **Performance of Thermal-Oxidative Aging on the Structure and Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Vulcanizates**. Polymers, v. 15, n. 10, p. 2329–2329, 16 maio 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym15102329>. Acesso em: 10 dez. 2024.

HYTTINEN, J. *et al.* **Effect of Ambient and Tyre Temperature on Truck Tyre Rolling Resistance**. International Journal of Automotive Technology, v. 23, n. 6, p. 1651–1661, dez. 2022. Disponível em; <https://doi.org/10.1007/s12239-022-0143-6>. Acesso em: 26 set. 2024.

HYTTINEN, J. **Truck tyre rolling resistance: experimental testing and constitutive modelling of tyres**. Licentiate Thesis in Vehicle and Maritime Engineering, 2022. Disponível em: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1660520/FULLTEXT01.pdf>. Acesso em: 25 set. 2024.

ICHINO, T. **Silane Coupling Agent for Rubber Usage**. NIPPON GOMU KYOKAISHI, v. 82, n. 2, p. 67–72, 1 jan. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.2324/GOMU.82.67>. Acesso em: 01 jun. 2024.

IGHALO, J. O. *et al.* **Probing the microstructural properties of metal-reinforced polymer composites.** International Polymer Processing, v. 39, n. 4, p. 393–405, 28 jun. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ipp-2023-4434>. Acesso em: 14 jun. 2024.

ISHIKAWA, Y. **Adhesion of Rubber to Steel Cord (1).** NIPPON GOMU KYOKAISHI, v. 90, n. 6, p. 296–302, 1 jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2324/gomu.90.296>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ISHIKAWA, Y. **Adhesion of Rubber to Steel Cord (2).** NIPPON GOMU KYOKAISHI, v. 90, n. 9, p. 456–462, 1 jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2324/gomu.90.456>. Acesso em: 14 jan. 2025.

ISMAIL, I.; HARUN, M. K. **Adhesion failure of rubber/metal composites undergoing corrosion.** Rubber Chemistry and Technology, v. 90, n. 3, p. 455–466, 1 jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/RCT.16.83764>. Acesso em: 10 nov. 2024.

JAYASEELAN, S. K.; VAN OOIJ, W. J. **Rubber-to-metal bonding by silanes.** Journal of Adhesion Science and Technology, v. 15, n. 8, p. 967–991, jan. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1163/15685610152542397>. Acesso em: 29 nov. 2024.

JEBUR, Q. H. *et al.* **Hyperelastic models for the description and simulation of rubber subjected to large tensile loading.** Archives of Materials Science and Engineering, v. 2, n. 108, p. 75–85, 1 abr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.0256>. Acesso em: 22 dez. 2024.

JEEVI, G. *et al.* **Review on adhesive joints and their application in hybrid composite structures.** Journal of Adhesion Science and Technology, v. 33, n. 14, p. 1497–1520, 19 abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1543528>. Acesso em: 02 set. 2024.

JEON, G. S. **Enhancing the Adhesion Retention by Controlling the Structure of the Adhesion Interphase Between Rubber Compound and Metal. Part I. Effect of Cobalt Salt.** Journal of adhesion science and technology, v. 23, n. 6, p. 913–930, 1 jan. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1163/156856109X411256>. Acesso em: 01 jul. 2024.

JEON, G. S. **Influence of Cobalt Salt in Rubber Compound on the Adhesion Interphase for Adhesion to Brass-Plated Steel Cord.** 1 jan. 2007.

JEON, G. S.; SEO, G. **Influence of Cure Conditions on the Adhesion of Rubber Compound to Brass-plated Steel Cord. Part I. Cure Temperature.** The Journal of Adhesion, v. 76, n. 3, p. 201–221, 1 ago. 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00218460108029626>. Acesso em: 24 jan. 2026.

JEON, K. S.; KIM, Y. M.; SEO, G. **Adhesion properties between cobalt salt-containing rubber compound and brass-plated steel cord.** Journal Article, Coreia do Sul, v. X, p. 179–188, 01 abr. 1998.

JIANG, Z. **Application of cobalt salts to adhesion system of steel cord compound.** Tire Industry, 1 jan. 2003.

JIANG, N. *et al.* **Hydrothermal Aging Mechanisms of All-Steel Radial Tire Composites.**

Polymers, v. 14, n. 15, p. 3098, 30 jul. 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.3390/polym14153098>. Acesso em 09 nov. 2024.

JUNIK, K. *et al.* **Impact of hardness on the fracture and tear characterization of rigid pur materials used in suspension systems of vehicles.** Engineering Failure Analysis, v. 127, p.

105510–105510, 30 maio 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/J.ENGFAILANAL.2021.105510>. Acesso em: 19 dez. 2024.

KAKUBO, T. *et al.* **Degradation of a Metal–Polymer Interface Observed by Element-**

Specific Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy. Langmuir, v. 36, n. 11, p. 2816–

2822, 28 fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00034>. Acesso em: 20 dez. 2024.

KAKUBO, T. *et al.* **XAFS Analysis of O K-edge of the Rubber for Metal Adhesion in Tire.**

Macromolecules, v. 48, n. 1, p. 462–475, 2015. Disponível em:

<https://www.ritsumeit.ac.jp/acd/re/src/memoirs/no20/no20p052.pdf>. Acesso em: 02 out. 2024.

KANBARGI, N.; LESSER, A. J. **Improving adhesion between aramid fibers and natural**

rubber through morphological and synthetic modification of the fibers. Journal of Applied

Polymer Science, v. 135, n. 24, p. 45520, 27 jul. 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/app.45520>. Acesso em: 03 dez. 2024.

KANE, K. *et al.* **Experimental study of the rubber cord adhesion inflation test.** Engineering

Fracture Mechanics, v. 224, p. 106783, fev. 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106783>. Acesso em: 10 nov. 2024.

KARMANOVA, O. V. *et al.* **Research of the properties of rubber-cord composites in the presence of new adhesion promoters.** Proceedings of the Voronezh State University of

Engineering Technologies, v. 82, n. 3, p. 221–226, 19 out. 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.20914/2310-1202-2020-3-221-226>. Acesso em: 23 dez. 2024.

KASPEROVICH, A. V. *et al.* **A study of the influence of a new promoter on the adhesion of**

rubber to a metal cord. Polymer Science Series D, v. 9, n. 1, p. 68–71, 1 jan. 2016. Disponível

em: <https://doi.org/10.1134/S1995421215040061>. Acesso em: 10 ago. 2024.

KHABIRI, MOHAMMAD *et al.* **Optimization of tear resistance and compression set at**

rubber spring based on EPDM/NR alloy. Journal of Applied Research of Chemical -Polymer

Engineering, v. 4, n. 1, p. 107–91, 10 jun. 2020. Disponível em: [http://arcpe.modares.ac.ir/article-](http://arcpe.modares.ac.ir/article-38-36959-en.html)

38-36959-en.html. Acesso em: 19 out. 2024.

KHASRAGHI, S. S.; SHOJAEI, A.; MOMENILANDI, M. **Enhancing tire tread performance with combined nano and micro-silica particles in styrene butadiene rubber/butadiene**

rubber compound. Journal of Elastomers & Plastics, v. 55, n. 8, p. 1213–1235, 7 set. 2023.

Disponível em: <https://doi.org/10.1177/00952443231200647>. Acesso em: 09 set. 2024.

KHROL, O. N. **Influence of the quality of compounds on the adhesion properties of metal cord.** Litiyo i Metallurgiya (Foundry Production And Metallurgy), n. 2, p. 36–41, 9 jun. 2020. Disponível em: <https://lim.bntu.by/jour/article/view/3206>. Acesso em: 20 set, 2024.

KHROL, O. N. **The effect of different types of ageing on adhesive properties of steel cord.** Salt aging. Litiyo i Metallurgiya (Foundry Production And Metallurgy), n. 3, p. 99–101, 16 out. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-3-99-101>. Acesso em: 20 set. 2024.

KIM, I. J. *et al.* **Vulcanizate structures and mechanical properties of rubber compounds with silica and carbon black binary filler systems.** Rubber Chemistry and Technology, v. 94, n. 2, p. 339–354, 8 maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/rct.20.80368>. Acesso em: 12 set. 2024.

KIM, S. *et al.* **Mechanical and dynamic behavior of an elastic rubber layer with recycled styrene-butadiene rubber granules.** Polymers, v. 12, n. 12, p. 3022, 17 dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12123022>. Acesso em: 12 set. 2024.

KITJANON, J. *et al.* **Transferability of Polymer Chain Properties between Coarse-Grained and Atomistic Models of Natural Rubber Molecule Validated by Molecular Dynamics Simulations.** Journal of Physics: Conference Series, v. 901, p. 012096, set. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/901/1/012096>. Acesso em: 02 abr. 2025.

KLEDROWETZ, J. *et al.* **FEM Optimization of a Steel Belt of OTR Tyres.** Materials Science Forum, v. 994, p. 272–279, maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net%2FMSF.994.272>. Acesso em: 02 ago. 2024.

KO, S. M. *et al.* **Studies on Adhesion Properties between Zinc-Coated Steel Cord and Adhesion Promoter-Containing Rubber Compound.** Adhesion and Interface, v. 15, n. 2, p. 49–56, 30 jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.17702/jai.2014.15.2.049>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KOK, C. M.; YEE, V. H. **The effects of crosslink density and crosslink type on the tensile and tear strengths of NR, SBR and EPDM gum vulcanizates.** European Polymer Journal, v. 22, n. 4, p. 341–345, 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(86\)90203-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(86)90203-X). Acesso em: 24 jan. 2026.

KRAIBUT, A. *et al.* **Degradation during mixing of silica-reinforced natural rubber compounds.** Materials, v. 17, n. 2, p. 341–341, 10 jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma17020341>. Acesso em: 23 set. 2024.

KROTOVA, O. A. *et al.* **Adhesive properties of rubbers with promoters based on modified silica filler.** Polymer Science Series D, v. 10, n. 2, p. 128–133, 1 abr. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1995421217020101>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KROTOVA, O. A.; KASPEROVICH, A. V.; SHASHOK, Zh. S. **The synthesized cobalt- and nickel-containing adhesion promoters in model elastomer compositions.** Proceedings of BSTU, Minsk, n. 4, p. 50–53, 2016. Disponível em: <https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/20893/1/Krotova.The%20synthesized.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KRMELA, J.; KRMELOVA, V. **Tire casings and their material characteristics for computational modeling of tires.** Engineering for Rural Development, 24 maio 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.22616/ERDEV2017.16.N043>. Acesso em: 22 set. 2024.

KRAIBUT, A. *et al.* **Dynamic response and molecular chain modifications associated with degradation during mixing of silica-reinforced natural rubber compounds.** Polymers, v. 15, n. 1, p. 160–160, 29 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym15010160>. Acesso em: 22 set. 2024.

KRUŽELÁK, J. *et al.* **Crosslink density, physicomechanical properties and thermooxidative stability of calcium lignosulfonate filled composites based on NBR and SBR.** Emergent Materials, v. 8, n. 8, p. 6283–6298, 4 ago. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42247-025-01191-9>. Acesso em: 26 jan. 2026.

KRUŽELÁK, J. *et al.* **Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview.** Chemical Papers, v. 70, n. 12, 1 jan. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13030315>. Acesso em: 26 ago. 2024.

KUCHANOVICZ, J. P. **Microestrutura e propriedades de revestimentos de liga CoCrMoSi (Triballoy T400) sobre aço liga SAE 4140.** 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017. P. 24-29. Disponível em: <https://l1library.org/article/cobalto-e-suas-ligas-fundamenta%C3%A7%C3%A3o-te%C3%B3rica.z1dp88v3>. Acesso em: 15 dez. 2024.

KUNKYIN-SAADAARI, F. *et al.* **Supervisor-field engineering approach (S-FEA) of determining tyre failures in the haul trucks at Newmont Ahafo Mine.** Engineering and Applied Sciences, v. 9, n. 3, p. 20–34, 17 maio 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.11648/j.eas.20240903.11>. Acesso em: 09 nov. 2024.

KUTLUBAY, R. C.; SEKERCIOGLU, T. **INVESTIGATION OF THE FACTORS AFFECTING THE STRENGTH OF A METAL-RUBBER INTERFACE JOINED BY VULCANIZATION: A REVIEW.** Materiali in tehnologije, v. 58, n. 6, 3 dez. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.17222/mit.2024.1183>. Acesso em: 09 dez. 2025.

KWAK, I. H. *et al.* **Environmental Strategy for Sustainability of Tire Industry Using Life Cycle Assessment and Carbon Footprint.** Korean Journal of Life Cycle Assessment, v. 13, n. 1, p. 29–46, 1 out. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.62765/kjlca.2012.13.1.29>. Acesso em: 03 ago. 2024.

LABAJ, I. *et al.* **Preparation and study of new rubber to steel adhesive systems.** 10 jun. 2017. Disponível em: <https://inis.iaea.org/records/2e8mt-81418>. Acesso em: 27 jul. 2024.

LEE, D. Y.; HAN, Y. H.; BATZER, S. **Design elements of steel belted radial tires to improve belt durability**. 2010.

LI, B. *et al.* **Tribological behaviour of acrylonitrile-butadiene rubber under thermal oxidation ageing**. Polymer Testing, v. 93, p. 106954–106954, 1 jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106954>. Acesso em 02 dez. 2024.

LI, C. *et al.* **Durability evaluation and simulation of oven aged tires**. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 18 abr. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/09544070241242895>. Acesso em: 19 jul. 2024.

LI, C. G.; STEIF, P. S. **Sliding Resistance on a Constrained Rubber Layer Due to Rubber Hysteresis**. Rubber Chemistry and Technology, v. 73, n. 2, p. 217–224, 1 maio 2000. <https://doi.org/10.5254/1.3547586>. Acesso em 25 jan. 2025.

LI, H. *et al.* **Effect of thermal aging on dynamic mechanical performance of a novel structural adhesive**. International Journal of Heat and Technology, v. 40, n. 3, p. 706–714, 30 jun. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.18280/ijht.400307>. Acesso em: 20 set. 2024.

LI, L.; WANG, Y. **The Finite Element Analysis of Steel Cord in Radial Tire's Belt Ply**. Key engineering materials, v. 501, p. 495–499, 1 jan. 2012. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.501.495>. Acesso em: 19 ago. 2024.

LI, S.-Q. *et al.* **The Relationship between Pendant Phosphate Groups and Mechanical Properties of Polyisoprene Rubber**. Chinese Journal of Polymer Science, v. 39, n. 4, p. 465–473, 13 out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10118-021-2497-z>. Acesso em: 19 out. 2025.

LI, Z. H. *et al.* **A Study on the Optimization and Application of All Radial Truck Tire Building Process Technology**. Advanced materials research, v. 87-88, p. 244–249, 1 dez. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net%2FAMR.87-88.244>. Acesso em: 03 ago. 2024.

LIN, G. *et al.* **Combined treatments of fiber surface etching/silane-coupling for enhanced mechanical strength of aramid fiber-reinforced rubber blends**. Materials Chemistry and Physics, v. 255, p. 123486, nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123486>. Acesso em: 26 set. 2024.

LINDEMUTH, B. E. **An Overview of Tire Technology**. In: GENT, Alan N.; WALTER, Joseph D. Pneumatic Tire. The University of Akron, 2006.p. 1- 27. Acesso em: 26 set. 2024.

LING, C. Y. *et al.* **Effect of cobalt additives and mixed metal sulfides at rubber–brass interface on rubber adhesion: a computational study**. Theoretical Chemistry Accounts, v. 136, n. 2, 12 jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2050-x>. Acesso em: 23 dez. 2024.

LIU, M. *et al.* **Hydrophobized MFC as Reinforcing Additive in Industrial Silica/SBR Tire Tread Compound.** *Polymers*, v. 15, n. 19, p. 3937–3937, 29 set. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym15193937>. Acesso em: 11 set. 2024.

LO PRESTI, D. *et al.* **Manufacturing Terminal and Field Bitumen-Tyre Rubber Blends: The Importance of Processing Conditions.** *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, v. 53, p. 485–494, 3 out. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.899>. Acesso em: 26 ago. 2024.

LOLAGE, M. *et al.* **Green Silica: Industrially scalable & sustainable approach towards achieving improved “nano filler – Elastomer” interaction and reinforcement in tire tread compounds.** *Sustainable Materials and Technologies*, v. 26, p. e00232, dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00232>. Acesso em: 28 ago. 2024.

LONCA, G. *et al.* **Does material circularity rhyme with environmental efficiency? Case studies on used tires.** *Journal of Cleaner Production*, v. 183, p. 424–435, maio 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.02.108>. Acesso em: 04 ago. 2024.

LUNN, A. C. *et al.* **The adhesion of rubber to steel tire cord under cyclic loading.** *Elastomerics*, v. 114, n. 9, 1 set. 1982. Acesso em: 26 set. 2024.
MA, X.; SUN, Y. **Preparation method of cobalt boracylate.** **CN101643480A**, 3 set. 2009. China. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN101643480A/en>. Acesso em: 6 out. 2024.

MAGGIORE, S. *et al.* **A Review of Structural Adhesive Joints in Hybrid Joining Processes.** *Polymers*, v. 13, n. 22, p. 3961, 16 nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13223961>. Acesso em: 02 set. 2024.

MANDAL, N. *et al.* **Synthesis of Cobalt Adhesion Promoters and Their Evaluation in a Passenger Radial-Belt Skim Compound.** *The Journal of Adhesion/Journal of Adhesion*, v. 81, n. 9, p. 911–923, 1 set. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00218460500222843>. Acesso em: 26 jul. 2024.

MAO, C. *et al.* **Study on the influence law of rubber blending on the wear resistance of tread rubber.** *Journal of Mechanical and Precision Engineering*, v. 2024, p. 1-12, 2024. DOI: 10.23977/jmpd.2024.080112. Disponível em: <https://doi.org/10.23977/jmpd.2024.080112>. Acesso em: 19 jun. 2024.

MARQUES, A. *et al.* **Review on Adhesives and Surface Treatments for Structural Applications: Recent Developments on Sustainability and Implementation for Metal and Composite Substrates.** *Materials*, v. 13, n. 24, p. 5590, 8 dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13245590>. Acesso em: 27 jul. 2024.

MATSUI, H. *et al.* **Machine learning-derived reaction statistics for 3D spectroimaging of copper sulfidation in heterogeneous rubber/brass composites.** *Communications Materials*, v. 4, n. 1, 6 nov. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s43246-023-00413-z>. Acesso em: 15 jan. 2025.

MEDVEDEV, S. *et al.* **Coupled Thermomechanical Computational Solutions for Stationary and Dynamics Rocking of all-metal Steel Belted Tyres.** *Procedia engineering*, v. 136, p. 8–13, 1 jan. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2016.01.166>. Acesso em: 02 ago. 2024.

MGBEMENA, C. O.; MGBEMENA, C. E. **Performance studies of natural rubber/organomodified kaolin vulcanizates developed for tire sidewall applications.** *University of Maiduguri*, v. 16, n. 1, 2020. ISSN 2545-5818. Disponível em: <https://www.azojete.com.ng/index.php/azojete/article/download/175/122>. Acesso em: 05 jul. 2024.

MISTRY, P. M.; PATEL, B. D. **Textile-rubber composites in tyre applications.** *European Chemical Bulletin*, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.53555/ecb.v11:i9.17940>. Acesso em: 01 dez. 2025.

MIYATA, T. *et al.* **Atomic-scale analysis on a rubber-brass adhesive interface using scanning transmission electron microscopy.** *Polymer*, v. 265, p. 125602–125602, 9 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125602>. Acesso em: 01 ago. 2024.

MOFRAD, F. J. *et al.* **Synergistic effects of silane-modified carbon black and nano-silica hybrid fillers on the performance of natural rubber compounds.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 141, n. 28, 27 abr. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.55640>. Acesso em: 23 dez. 2024.

MOISESCU, A.-R.; ANGHELACHE, G. **Investigation of the influence of vertical force on the contact between truck tyre and road using finite element analyses.** *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 252, p. 012015, out. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/252/1/012015>. Acesso em: 04 ago. 2024.

MOLVIEW. MolView. Disponível em: <https://app.molview.com/>. Acesso em: 25 jan. 2025.

MONTI, M. *et al.* **Thermally Activable Bistetrazoles for Elastomers Crosslinking.** *Polymers*, v. 14, n. 14, p. 2919, 19 jul. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym14142919>. Acesso em: 26 set. 2024.

MOON, B. *et al.* **Fatigue life prediction of tire sidewall using modified Arrhenius equation.** *Mechanics of Materials*, v. 147, p. 103405, ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103405>. Acesso em: 15 dez. 2024.

MOORE, M. J. **Silanes improve rubber-to-metal bonding.** *Rubber & plastics news*, v. 31, n. 22, p. 14-16, 2002. Acesso em: 04 ago. 2024.

MOREL, A.; GENEST, M. **Reliable adhesion failure qualification of metal-adhesive-metal assemblies using pulsed thermography.** p. 11–11, 12 jun. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1117/12.2663360>. Acesso em: 21 dez. 2024.

MORENO, R. M. B. *et al.* **Monitoramento e avaliação da borracha natural crua utilizando a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica.** *Polímeros*, v. 16, n. 3, p. 235–238, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000300014>. Acesso em: 20 out. 2024.

MORERA, A. J. *et al.* Sustainable mobility: The route of tires through the circular economy model. *Waste Management*, v. 126, p. 309–322, maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.025>. Acesso em: 20 nov. 2025.

MOROZOV, A. V. *et al.* **Investigation of Changes in the Structure and Adhesion Properties of the Surface of Tread Tire Rubber during Friction.** *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, v. 12, n. 6, p. 1099–1107, nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S1027451018050464>. Acesso em: 19 abr. 2024.

MUJDECI, A. *et al.* **Advances in numerical modelling of tyre fatigue performance: a review.** *Journal of Materials Science: Materials in Engineering*, v. 20, n. 1, 19 ago. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40712-025-00315-7>. Acesso em: 19 nov. 2025.

MURAYAMA, T.; LAWTON, E. L. **Dynamic loss energy measurement of tire cord adhesion to rubber.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 17, n. 3, p. 669–677, 1 mar. 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/APP.1973.070170301>. Acesso em: 26 set. 2024.

NAGARAJAN, B. M.; MANOHARAN, M. **Enhancement of joint strength of dissimilar aluminum/polymer hybrid joints by friction stir spot welding by surface textures.** *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 38, n. 8, p. 1284–1311, 11 set. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01694243.2023.2256557>. Acesso em: 20 ago. 2024.

NAKAJIMA, T. *et al.* **Humidity-aging resistant steel cord.** *SEI Technical Review*, v. 88, p. 137, 2019. Disponível em: https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/E88-29.pdf. Acesso em: 15 set. 2024.

NASREEN, A. *et al.* **Effect of surface treatments on metal–composite adhesive bonding for high-performance structures: an overview.** *Composite Interfaces*, p. 1–36, 18 jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09276440.2020.1870192>. Acesso em: 27 jul. 2024.

NGOLEMASANGO, E. F.; BENNETT, M.; CLARKE, J. **Kinetics of the effect of ageing on tensile properties of a natural rubber compound.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, n. 4, p. 3732–3740, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.24634>. Acesso em: 27 jan. 2026.

NHTSA (National Highway Traffic Safety Administration). **Commercial medium tire debris study final report.** Washington DC, dez. 2008. Disponível em: <https://hdl.handle.net/2027.42/61517>. Acesso em: 25 set. 2024.

NIELSEN, E. B. *et al.* **Effect of vacuum UV and UV-C treatment on degradation and ecotoxicity of tire wear microrubber leachates.** *Water Science & Technology*, 8 jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2024.003>. Acesso em: 02 dez. 2024.

NIU, P. *et al.* **Asynchronous Ring Opening of Cyclic Carbonate and Glycidyl Ether Induced Phase Evolution Towards Heat-Free and Rapid-Bonding Superior Epoxy Adhesive.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 63, n. 38, 27 jun. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202408840>. Acesso em: 29 ago. 2024.

NOGUERA, Bulmaro. **¿Qué es la vulcanización?** *Ingeniería Química*, 17 ago. 2020. Disponível em: <https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2020/08/que-es-la-vulcanizacion.html>. Acesso em: 30 jan. 2025.

O'SHAUGHNESSY, V. **Reinforcement of earth structures using scrap tires.** 1 jan. 1997. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.20381/ruor-10123>. Acesso em: 05 ago. 2024.

OH, Y. *et al.* **A Study on Adhesion Friction Characteristics of Rubber for Tire Tread.** *Elastomers and Composites*, v. 54, n. 4, p. 299–307, 1 jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.7473/EC.2019.54.4.299>. Acesso em: 02 dez. 2024.

OOIJ, VAN; WEENING, W. E.; MURRAY, P. F. **Rubber Adhesion of Brass-Plated Steel Tire Cords: Fundamental Study of the Effects of Compound Formulation Variations on Adhesive Properties.** *Rubber chemistry and technology*, v. 54, n. 2, p. 227–254, 1 maio 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3535803>. Acesso em: 28 jul. 2024.

OOIJ, W. J. V. **Fundamental Aspects of Rubber Adhesion to Brass-Plated Steel Tire Cords.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 52, n. 3, p. 605–675, 1 jul. 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3535231>. Acesso em: 28 jul. 2024.

ÖTER, M.; KARAAĞAÇ, B. **Epoxidised natural rubber as adhesion promoter in natural rubber based compounds.** *Journal of Rubber Research*, v. 23, n. 4, p. 333–341, 9 out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42464-020-00061-9>. Acesso em: 15 set. 2024.

OZAWA, K. *et al.* **Angle-Resolved HAXPES Investigation on the Chemical Origin of Adhesion between Natural Rubber and Brass.** *Langmuir*, v. 33, n. 38, p. 9582–9589, 31 ago. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01842>. Acesso em: 15 jan. 2025.

PAN, G. *et al.* **Hyper-Pseudo-Viscoelastic Model and Parameter Identification for Describing Tensile Recovery Stress–Strain Responses of Rubber Components in TBR.** *Polymers*, v. 15, n. 1, p. 76–76, 25 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym15010076>. Acesso em: 22 out. 2024.

PAN, T. *et al.* **The Synergistic Effects of Aminosilane Coupling Agent on the Adhesion Performance of Silane Primer for Silicone Resin Thermal Protection Coating.** *Polymers*, v. 15, n. 10, p. 2361–2361, 18 maio 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym15102361>. Acesso em: 24 out. 2024.

PAN, Y. *et al.* **Effect of Adding Pyrolysis Carbon Black (CBp) on Soft Friction and Metal Wear during Mixing.** *Polymers*, v. 14, n. 7, p. 1319–1319, 24 mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym14071319>. Acesso em: 23 out. 2024.

PARK, S.-J.; JIN, S.-Y.; KAANG, S. **Influence of thermal treatment of nano-scaled silica on interfacial adhesion properties of the silica/rubber compounding.** Materials Science and Engineering: A, v. 398, n. 1-2, p. 137–141, maio 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.012>. Acesso em 06 jun. 2024.

PATIL, P. Y.; WILLIAM. **Mechanistic Study of the Effect of Adhesion-Promoter Resins on the Crystal Structure of the Copper Sulfide Adhesion Layer at the Rubber-Brass Interface.** Rubber chemistry and technology, v. 79, n. 1, p. 82–93, 1 mar. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3547931>. Acesso em: 23 nov. 2024.

PAULTHANGAM, K. M. *et al.* **Role of Zinc Oxide in the Compounding Formulation on the Growth of Nonstoichiometric Copper Sulfide Nanostructures at the Brass–Rubber Interface.** ACS Omega, v. 7, n. 11, p. 9573–9581, 10 mar. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06207>. Acesso em: 23 nov. 2024.

PENG, H. *et al.* **Effect of Temperature and Humidity Coupling on the Ageing Failure of Carbon Fiber Composite/Titanium Bonded Joints.** Polymers, v. 16, n. 7, p. 952, 30 mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym16070952>. Acesso em: 19 nov. 2024.

PIETRZAK, D. *et al.* **Studies of conventional sulfur vulcanization of SBR rubber: Analysing the reaction products from thermal degradation of the accelerator by means of MCC-IMS technique.** Polymer Testing, v. 90, p. 106715, out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106715>. Acesso em: 26 nov. 2024.

PUBCHEM. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em: 25 jan. 2025.

PUBCHEM. Cobalt borate neodecanoate complex. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/165431212>. Acesso em: 25 jan. 2025.

QIU, W. *et al.* **Structural design and mechanical analysis of a new equipment for tire vulcanization.** Mechanics Based Design of Structures and Machines, v. 51, n. 5, p. 2844–2860, 9 abr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15397734.2021.1910956>. Acesso em: 20 nov. 2024.

RAHMANIAR *et al.* **Studies on the curing, tensile and adhesion characteristics of cushion gum to carcass in truck retreaded tires: the effect natural rubber types.** IOP conference series. Earth and environmental science, v. 963, n. 1, p. 012032–012032, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/963/1/012032>. Acesso em: 06 ago. 2024.

RAKHMATULLINA, A. P. *et al.* **Effect of Cobalt Stearates and Cobalt Oleates on the Bond Strength of a Rubber–metal Cord System.** International Polymer Science and Technology, v. 33, n. 6, p. 25–27, 1 jun. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0307174X0603300606>. Acesso em: 01 ago. 2024.

RAZA, M. H. *et al.* **Surface Recovery Investigation of Silicone Rubber Composites for Outdoor Electrical Insulation under Accelerated Temperature and Humidity.** Polymers, v. 13, n. 18, p. 3024, 7 set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13183024>. Acesso em: 20 dez. 2024.

REZAEIAN, I. *et al.* **Rubber adhesion to different substrates and its importance in industrial applications: A review.** Journal of Adhesion Science and Technology, v. 26, n. 6, p. 721–744, 1 mar. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1163/016942411x579975>. Acesso em: 29 abr. 2024.

REZIG, N. *et al.* **Thermo-oxidative ageing of a SBR rubber: effects on mechanical and chemical properties.** Journal of polymer research, v. 27, n. 11, 22 out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02330-y>. Acesso em: 18 dez. 2024.

RIPPEL, M. M.; BRAGANÇA, F. DO C. **Borracha natural e nanocompósitos com argila.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 818–826, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300024>. Acesso em 16 dez. 2024.

ROY, P. K. *et al.* **Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films.** Polymer Degradation and Stability, v. 90, n. 3, p. 577–585, dez. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.017>. Acesso em: 14 nov. 2025.

ROY, P. K. *et al.* **Comparative effects of cobalt carboxylates on the thermo-oxidative degradation of LDPE films.** Journal of applied polymer science, v. 103, n. 6, p. 3758–3765, 27 dez. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.25460>. Acesso em 26 jan. 2026.

ROY, K. *et al.* **A critical review on the utilization of various reinforcement modifiers in filled rubber composites.** Journal of Elastomers & Plastics, v. 52, n. 2, p. 167–193, 12 mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0095244319835869>. Acesso em: 14 nov. 2024.
RUDAWSKA, Anna (Ed.). **Adhesives and adhesive joints in industry applications.** London: IntechOpen, 2019. 148 p. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.77485>. Acesso em: 02 dez. 2025.

RYU, C. S.; KIM, K.-J. **Interfacial Adhesion in Silica-Silane Filled NR Composites: A Short Review.** Polymers, v. 14, n. 13, p. 2705–2705, 1 jul. 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/13/2705>. Acesso em: 20 set. 2024.

RYU, G. *et al.* **Effect of Epoxide Content on the Vulcanizate Structure of Silica-Filled Epoxidized Natural Rubber (ENR) Compounds.** Polymers, v. 13, n. 11, p. 1862, 3 jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13111862>. Acesso em: 06 set. 2024.

SAILAJA, R. M. *et al.* **Optimising filler dosage to balance rolling resistance and grip properties tyre tread compound.** Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology, p. 147776062211479-147776062211479, 20 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/14777606221147932>. Acesso em: 05 set. 2024.

SAJITH, P. K. *et al.* **Synthesis of cobalt complexes and their evaluation as an adhesion promoter in a rubber–steel wire system.** Journal of Adhesion Science and Technology, v. 19, n. 16, p. 1475–1491, 1 jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1163/156856105774805868>. Acesso em: 07 nov. 2024.

SANAE RUKKUR *et al.* **Heat Built-Up of Industrial Solid Tires in Thailand.** Advanced materials research, v. 844, p. 445–449, 1 nov. 2013.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net%2FAMR.844.445>. Acesso em: 26 set. 2024.

SANG, J. *et al.* **Adhesion of carbon steel and natural rubber by functionalized silane coupling agents.** International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 72, p. 70–74, 1 jan. 2017.
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.IJADHADH.2016.10.008>. Acesso em: 01 out. 2024.

SARLIN, E. *et al.* **Effect of environment on bromobutyl rubber–steel adhesion.** Rubber Chemistry and Technology, v. 93, n. 2, p. 429–444, 4 out. 2019. Disponível em:
<https://doi.org/10.5254/rct.19.80455>. Acesso em: 14 out. 2024.

SARLIN, E. *et al.* **The effect of substrate pre-treatment on durability of rubber-stainless steel adhesion.** Surfaces and Interfaces, v. 21, p. 100646, dez. 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100646>. Acesso em: 15 out. 2024.

SATTAYANURAK, S. *et al.* **Improvement of silica-reinforced natural rubber tire tread compounds by joint hybridization with small amounts of secondary fillers and polymers.** Rubber Chemistry and Technology, v. 93, n. 4, p. 652–671, 1 out. 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.5254/RCT.20.79962>. Acesso em: 10 set. 2024.

SATTAYANURAK, S. *et al.* **Silica-Reinforced Natural Rubber: Synergistic Effects by Addition of Small Amounts of Secondary Fillers to Silica-Reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds.** Advances in Materials Science and Engineering, v. 2019, p. 1–8, 3 fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2019%2F5891051>. Acesso em 12 set. 2024.

SATTAYANURAK, S. *et al.* **Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds.** Polymer Testing, v. 81, p. 106173, jan. 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2019.106173>. Acesso em: 10 set. 2024.

SCOTI, M. *et al.* **Synthesis, Structure, and Properties of Poly(isoprene)s of Different Constitutions and Configurations from Catalysts Based on Complexes of Nd, Co, and Fe.** v. 56, n. 12, p. 4629–4638, 5 jun. 2023. Disponível em:
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c00615>. Acesso em: 10 nov. 2025.

SEGEL, L.; ERVIN, R. D. **The Influence of Tire Factors on the Stability of Trucks and Tractor Trailers.** Vehicle System Dynamics, v. 10, n. 1, p. 39–59, fev. 1981. Disponível em:
<https://doi.org/10.1080/00423118108968635>. Acesso em: 10 ago. 2024.

SETIYANA, B. *et al.* **Numerical investigation of the hardness of tire rubber material by indentation method.** Journal of Physics: Conference Series, v. 1517, n. 1, p. 012020, 1 abr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-6596%2F1517%2F1%2F012020>. Acesso em: 19 ago. 2024.

SHAAFAEY, M. *et al.* **Experimental characterization of polyurethane adhesive: Independence of environmental and mechanical aging.** Volume 9: Mechanics of Solids, Structures, and Fluids; Micro- and Nano-Systems Engineering and Packaging; Safety Engineering, Risk, and Reliability Analysis; Research Posters, 30 out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/imece2022-95230>. Acesso em: 28 ago. 2024.

SHARMA, R. **Low rolling resistance truck and bus radial tire market.** 16 out. 2019. Disponível em: <https://dataintelo.com/report/low-rolling-resistance-truck-and-bus-radial-tire-market>. Acesso em: 04 ago. 2024.

SHASHOK, Z. S. **Study of the influence of temperature-time conditions of vulcanization on the properties of elastomer compositions.** Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies, v. 84, n. 3, p. 166–171, 24 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2022-3-166-171>. Acesso em: 26 jun. 2024.

SHI, X. *et al.* **Evolution of the dynamic fatigue failure of the adhesion between rubber and polymer cords.** Polymer Testing, v. 48, p. 175–182, 25 out. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2015.10.014>. Acesso em: 26 set. 2024.

SHI, X. *et al.* **Investigation of the effects of adhesion promoters on the adhesion properties of rubber/steel cord by a new testing technique.** Journal of Applied Polymer Science, v. 131, n. 3, p. n/a-n/a, 27 maio 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/APP.39460>. Acesso em: 28 jul. 2024.

SHI, X. *et al.* **Investigation on effects of dynamic fatigue frequency, temperature and number of cycles on the adhesion of rubber to steel cord by a new testing technique.** Polymer Testing, v. 32, n. 6, p. 1145–1153, 1 set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.06.010>. Acesso em: 28 jul. 2024.

SHIMIZU, K. *et al.* **Visualization of the tensile fracture behaviors at adhesive interfaces between brass and sulfur-containing rubber studied by transmission electron microscopy.** Polymer, v. 181, p. 121789–121789, 15 set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121789>. Acesso em: 20 jul. 2024.

SHIRIN SHOKOOHI; NADERI, G. **Natural rubber/natural rubber reclaim nanocomposites: Role of functional nanoparticles, mixing sequences and coupling agents.** Polyolefins journal, v. 8, n. 2, p. 115–122, 1 jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.22063/poj.2021.2893.1182>. Acesso em: 23 jun. 2024.

SHISHKINA, N. N. *et al.* **Research of structure and properties of rubber mixtures with adhesion additives on the basis of carbamide.** Key Engineering Materials, v. 869, p. 424–430, 27 out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net%2FKEM.869.424>. Acesso em: 21 dez. 2024.

SHOKOUHFAR, S.; RAKHEJA, S.; EL-GINDY, M. **Verification of the part-composite approach for modeling the multi-layered structure of a rolling truck tire.** 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.2453.1048>. Acesso em: 07 ago. 2024.

SHYBI, A. A. *et al.* **Natural rubber-based solution adhesives: effect of carbon black on the adhesive properties.** Journal of Rubber Research, 6 fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42464-021-00084-w>. Acesso em: 23 jun. 2024.

SILVA, A. *et al.* **A new approach to temperature control in the extrusion process of composite tire products.** Journal of Manufacturing Processes, v. 65, p. 80–96, maio 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JMAPRO.2021.03.022>. Acesso em: 02 ago. 2024.

SRIDHARAN, H. *et al.* **Mixing time influence on fatigue crack growth in a carbon black-filled natural rubber vulcanizate.** Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, v. 36, n. 2, p. 115–130, 23 dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/1477760619895012>. Acesso em: 23 ago. 2024.

STOČEK, R. *et al.* **Future trends in predicting the complex fracture behaviour of rubber materials.** Continuum Mechanics and Thermodynamics, v. 33, n. 2, p. 291–305, 18 maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00161-020-00887-z>. Acesso em: 20 out. 2024.

STOČEK R. *et al.* **Influence of Thermal Ageing Process on the Crack Propagation of Rubber Used for Tire Application.** Springer series in materials science, p. 351–364, 1 jan. 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-41879-7_24. Acesso em: 20 out. 2024.

STRELBITSKYI, V. V. **Research of tire wear on port container semi-trailers.** System technologies, v. 5, n. 160, p. 189–197, 1 jul. 2025. Disponível em: [10.34185/1562-9945-5-160-2025-20](https://doi.org/10.34185/1562-9945-5-160-2025-20). Acesso em: 20 nov. 2025.

SUN, X. *et al.* **Life cycle assessment of Chinese radial passenger vehicle tire.** The International Journal of Life Cycle Assessment, v. 21, n. 12, p. 1749–1758, 1 jun. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1139-0>. Acesso em: 04 ago. 2024.

SUZUKI, R. *et al.* **Effect of Temperature and Humidity on Degradation Behavior of Cu/Epoxy Interface under High Temperature and High Humidity Aging.** Materials Science Forum, v. 1016, p. 1436–1442, jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net%2FMSF.1016.1436>. Acesso em: 06 nov. 2024.

TADIELLO, L. *et al.* **Sepiolite-based anisotropic nanoparticles: A new player in the rubber reinforcement technology for tire application.** Applied Sciences, v. 12, n. 5, p. 2714, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app12052714>. Acesso em: 12 set. 2024.

TAN, W. *et al.* **Effect of service temperature on mechanical properties of adhesive joints after hygrothermal aging.** Polymers, v. 13, n. 21, p. 3741, 29 out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13213741>. Acesso em: 19 out. 2024.

TAOURIT, S. *et al.* **Changes in natural rubber mechanical behavior during oxidation: Relationship with oxygen consumption.** Polymer Degradation and Stability, v. 225, p. 110787, 24 abr. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.110787>. Acesso em: 29 jan. 2026.

TAYEFLI, M. *et al.* **Thermal aging behavior and lifetime prediction of industrial elastomeric compounds based on styrene–butadiene rubber.** *Polymer Engineering & Science*, v. 65, n. 6, p. 3226–3246, 31 mar. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pen.27210>. Acesso em: 29 jan. 2026.

TINKER, A. J. **Distribution of Crosslinks in Vulcanized Blends.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 68, n. 3, p. 461–480, 1 jul. 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3538751>. Acesso em: 26 nov. 2024.

TOLPEKINA, T. V.; PERSSON, B. N. J. **Adhesion and Friction for Three Tire Tread Compounds.** *Lubricants*, v. 7, n. 3, p. 20, 26 fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS7030020>. Acesso em: 02 set. 2024.

TRABELSI; PIERRE-ANTOINE ALBOUY; RAULT, J. **Stress-Induced Crystallization Properties of Natural and Synthetic CIS-Polyisoprene.** v. 77, n. 2, p. 303–316, 1 maio 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3547825>. Acesso em: 02 nov. 2025.

ULIANA, S. *et al.* **Deformation and Failure Mechanisms of Natural/Waste Rubber Blends Under Mechanical and Thermal Cycles: A Synchrotron In Situ Study.** *Macromolecular Rapid Communications*, v. 46, n. 21, 14 ago. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/marc.202500480>. Acesso em: 02 nov. 2025.

UTUMI, M. V. *et al.* **New method to distinguish adhesion and cohesion stresses in metal/polymer composites.** *Materials Research*, v. 24, n. 2, 1 jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0277>. Acesso em: 10 out. 2024.

VALENTINI, F.; PEGORETTI, A. **End-of-life options of tyres. A review.** *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 5, n. 4, set. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.08.006>. Acesso em: 25 set. 2024.

VAN OOIJ, W. J. **The role of XPS in the study and understanding of rubber-to-metal bonding.** *Surface Science*, v. 68, p. 1–9, nov. 1977. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90184-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90184-4). Acesso em: 14 out. 2024.

VAN OOIJ, W. J.; KLEINHESSELINK, A. **Application of XPS to the study of polymer-metal interface phenomena.** *Applications of Surface Science*, v. 4, n. 3-4, p. 324–339, abr. 1980. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(80\)90082-3](https://doi.org/10.1016/0378-5963(80)90082-3). Acesso em: 03 out. 2024.

VAN OOIJ, W. J.; KLEINHESSELINK, A.; LEYENAAR, S. R. **Industrial applications of XPS: Study of polymer-to-metal adhesion failure.** *Surface Science*, v. 89, n. 1-3, p. 165–173, jan. 1979. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90604-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90604-6). Acesso em: 09 mai. 2024.

VAN OOIJ, W. J.; M. E. F. BIEMOND. **A Novel Class of Rubber to Steel Tire Cord Adhesion Promoters.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 57, n. 4, p. 686–702, 1 set. 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3536026>. Acesso em: 10 out. 2024.

VAN OOIJ, W. J.; HARAKUNI, P. B.; BUYTAERT, G. **Adhesion of Steel Tire Cord to Rubber**. Rubber Chemistry and Technology, v. 82, n. 3, p. 315–339, 1 jul. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3548251>. Acesso em: 26 jan. 2025.

VAN OOIJ, W. J. **Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords—An Overview**. Rubber Chemistry and Technology, v. 57, n. 3, p. 421–456, 1 jul. 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/1.3536016>. Acesso em: 11 out. 2024.

VERMA, R. *et al.* **Experimental investigation on adhesive bonding of similar and dissimilar weld joint used for automotive applications**. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part E Journal of Process Mechanical Engineering, p. 095440892110631-095440892110631, 3 dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/09544089211063116>. Acesso em: 30 ago. 2024.

VIANA, R. C. **Aderência borracha-latão: a influência do cobalto, do sistema HMMM (hexametoximetilmelamina)-resorcinol e da temperatura na interface**. 2006. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/758/DissRCV.pdf?sequence=1&isAllowed=>. Acesso em: 25 jan. 2025.

VLADIMIR PRYADKIN; ARTEM ARTEMOV; PAVEL KOLYADIN. **Thermal Loading of All-Steel Tires for Trucks during Winter-time Operation**. v. 1, p. 1–5, 20 out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/EMCTECH55220.2022.9934046>. Acesso em 25 set. 2024.

WALKER, L. A. **Improved Dynamic Properties in Tires I**. Truck and Off-the-Road Tires. Journal of Elastomers & Plastics, v. 10, n. 4, p. 326–339, out. 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/009524437801000403>. Acesso em: 26 set. 2024.

WANG, C. S. *et al.* **Research on Vulcanization Process of Short Fiber-Rubber Composite Material**. Key Engineering Materials, v. 501, p. 325–329, jan. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net%2FKEM.501.325>. Acesso em 20 nov. 2024.

WANG, H. *et al.* **Thermal aging behaviors of the waste tire rubber used in bitumen modification**. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, p. 147776062110389, 3 set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/14777606211038951>. Acesso em: 15 out. 2024.

WANG, K. *et al.* **Influence of process parameters of a continuous final mixer on the properties of carbon black/rubber composites**. International Polymer Processing, v. 38, n. 2, p. 133–144, 15 dez. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.2171/jao.52.35>. Acesso em: 23 ago. 2024.

WANG, X. *et al.* **Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties**. e-Polymers, v. 21, n. 1, p. 279–288, 1 jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0034>. Acesso em: 29 ago. 2024.

- WAYAN SUASTAWA; BAGUS, I. **Analysis of the Effect of Temperature on Tire's Durability on Engkel Truck Vehicle.** Logic: Jurnal rancang bangun dan teknologi terapan, 30 mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.31940/LOGIC.V19I1.1146>. Acesso em: 26 set. 2024.
- WEERAKOON, A. D.; JAYAWARNA, J. C. **Improvement of Rubber to Steel Adhesion in Press-on Solid Tyres by Varying the NR/BR Ratio in the NR/BR.** Composite Bonding Layer. Disponível em: <http://repository.kln.ac.lk/handle/123456789/17401>. Acesso em: 04 abr. 2024.
- WEMYSS, A. M. *et al.* **Dynamic crosslinked rubbers for a green future: A material perspective.** Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 141, p. 100561, jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100561>. Acesso em: 26 set. 2024.
- WENNEKES, W. B.; J. W. M. NOORDERMEER; DATTA, R. N. **Mechanistic Investigations into the Adhesion between RFL-Treated Cords and Rubber. Part I: The Influence of Rubber Curatives.** Rubber Chemistry and Technology, v. 80, n. 4, p. 545–564, 1 set. 2007. Disponível em: 10.5254/1.3548180. Acesso em: 26 nov. 2024.
- WIDMEN. **A ciência por trás da borracha dos pneus: como o material influencia sua performance.** 16 ago. 2024. Disponível em: <https://widmen.com.br/a-ciencia-por-tras-da-borracha-dos-pneus-como-o-material-influencia-sua-performance/>. Acesso em: 05 ago. 2024.
- WING, C. **True Bounce: Stories of Dunlop and the Rise of Vulcanized Play.** 13 nov. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-981-32-9127-0_2. Acesso em: 05 ago. 2024.
- WIRJOSENTONO *et al.* **Mechanical, thermal and adhesion characteristics of natural rubber/epoxidised natural rubber (NR/ENR 25) blends containing natural microbentonite.** IOP Conference Series Earth and Environmental Science, v. 912, n. 1, p. 012073–012073, 1 nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1755-1315%2F912%2F1%2F012073>. Acesso em: 23 out. 2024.
- WU, M.; YAN, Z.; CHEN, X. **Cobalt salt adhesive for adhering natural rubbers and bare-steel frameworks and preparation method thereof.** CN101967359B, 27 out. 2007. China. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN101967359B/en>. Acesso em: 6 out. 2024.
- XIAO, Y. *et al.* **Method for preparing C10 cobalt neodecanoate rubber adhesive promoter.** CN102432452B, 30 set. 2011. China. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN102432452B/en>. Acesso em: 06 out. 2024.
- XIE, Z. *et al.* **Thermo-Oxidative Aging Effects on Hyperelastic Behavior of EPDM Rubber: A Constitutive Modeling Approach.** Materials, v. 18, n. 10, p. 2236–2236, 12 maio 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma18102236>. Acesso em: 26 jan. 2026.
- XIONG, Y.; TUONONEN, A. J. **The in-plane deformation of a tire carcass: Analysis and measurement.** v. 2, p. 12–18, 1 dez. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.csmssp.2015.09.001>. 04 ago. 2024.

XIONG, W. L. **Intelligent control system of rubber vulcanization process.** Computers and Applied Chemistry, v. 21, n. 5, p. 738-742, 2004. 04 out. 2024.

XU XIAO-JING. **Development of Low Rolling Resistance Truck and Bus Radial Tire.** Tire Industry, 1 jan. 2012. Acesso em: 04 ago. 2024.

YADAV, A. *et al.* **Characterization of ply bulge failures in truck bus radial tyres.** Frontiers in Mechanical Engineering, v. 11, 9 abr. 2025. <https://doi.org/10.3389/fmech.2025.1576195>. Acesso em: 29 out. 2025.

YAMADA, N. **Silane Coupling Agent for Rubber Usage.** NIPPON GOMU KYOKAISHI, v. 78, n. 6, p. 237–242, 1 jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.2324/GOMU.78.237>. Acesso em: 29 nov. 2024.

YAMADA, S. *et al.* **Next-Generation Structural Adhesives Composed of Epoxy Resins and Hydrogen-Bonded Styrenic Block Polymer-Based Thermoplastic Elastomers.** ACS Applied Materials & Interfaces, 20 set. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c12540>. Acesso em: 29 set. 2024.

YAMASHITA, Daniela M. **Compostos de borracha.** Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens, v. 21, n. 1, p. 1-XX, jan./fev./mar. 2009. Disponível em: https://ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v21n1/v21n1_artigo4.pdf. Acesso em: 25 jan. 2025.

YANG, S.; GU, L.; GIBSON, R. F. **Nondestructive detection of weak joints in adhesively bonded composite structures.** Composite Structures, v. 51, n. 1, p. 63–71, jan. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(00\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(00)00125-2). Acesso em: 26 jan. 2025.

YAZICI, N. *et al.* **Lab-scale twin-screw micro-compounders as a new rubber-mixing tool: "A comparison on EPDM/carbon black and EPDM/silica composites".** Polymers, v. 13, n. 24, p. 4391, 15 dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13244391>. Acesso em: 01 ago. 2024.

YAZICI, N. *et al.* **The outstanding interfacial adhesion between acrylo-POSS/natural rubber composites and polyamide-based cords: “An environmentally friendly alternative to resorcinol-formaldehyde latex coating”.** Polymer, v. 228, p. 123880, jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2021.123880>. Acesso em: 01 ago. 2024.

YILMAZ, E. U. *et al.* **Effect of vulcanization time on crosslink density and aging performance of natural rubber composites.** Materials Testing, v. 62, n. 8, p. 858–862, 1 ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3139/120.111546>. Acesso em: 26 ago. 2024.

YIN, B.; WEN, H.; LUO, W. **Effect of thermo-oxidative aging on the Payne effect and hysteresis loss of carbon-black filled rubber vulcanizates.** npj Materials Degradation, v. 6, n. 1, 14 nov. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41529-022-00306-5>. Acesso em: 26 ago. 2024.

ZAHAN, MD. KUDRAT-E-. *et al.* **The Rubberized Mechanical Features: Hardness, Modulus, Tensile Strength, Elongation at Break and Aging for Manufacturing Automotive Tires-An Overview.** Mediterranean Journal of Chemistry, v. 15, n. 1, p. 1–28, 5 jan. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.13171/mjc02501061807Zahan>. Acesso em: 26 jan. 2026.

ZHAI, X. *et al.* **New designed coupling agents for silica used in green tires with low VOCs and low rolling resistance.** Applied Surface Science, v. 558, p. 149819, 30 ago. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.149819>. Acesso em: 29 nov. 2024.

ZHANG, D. **Stability analysis of cobalt neodecanoate and cobalt boronacylate with thermogravimetry and differential thermal analysis.** Revista da Universidade de Liaodong (Edição de Ciências Naturais), CAS, v. 1, p. 33-35, 2009. Disponível em: https://qikan.cqvip.com/Qikan/Article/Detail?id=30360120&from=Qikan_Article_Detail. Acesso em: 6 out. 2024.

ZHANG, P. *et al.* **Materials development for lowering rolling resistance of tires.** Rubber Chemistry and Technology, v. 89, n. 1, p. 79–116, 1 mar. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.5254/RCT.16.83805>. Acesso em: 04 ago. 2024.

ZHANG, T. *et al.* **Mechanistic insights into the thermal–mechanical aging of the interface of cross-linked polyethylene/silicone rubber.** Journal of Applied Polymer Science, v. 141, n. 12, 29 dez. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.55140>. Acesso em: 02 ago. 2024.

ZHANG, X. *et al.* **Modification of silica and the effect on application of rubber.** Kexue tongbao, v. 61, n. 31, p. 3338–3347, 8 jan. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1360/N972015-00734>. Acesso em: 06 jun. 2024.

ZHAO, Q. *et al.* **Research Progress of Natural Rubber Wet Mixing Technology.** Polymers, v. 16, n. 13, p. 1899, 2 jul. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym16131899>. Acesso em 25 jul. 2024.

ZHOU, M.-Z. *et al.* **Synergistic effect of thermal oxygen and UV aging on natural rubber.** e-Polymers, v. 23, n. 1, 1 jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/epoly-2023-0016>. Acesso em: 02 dez. 2024.

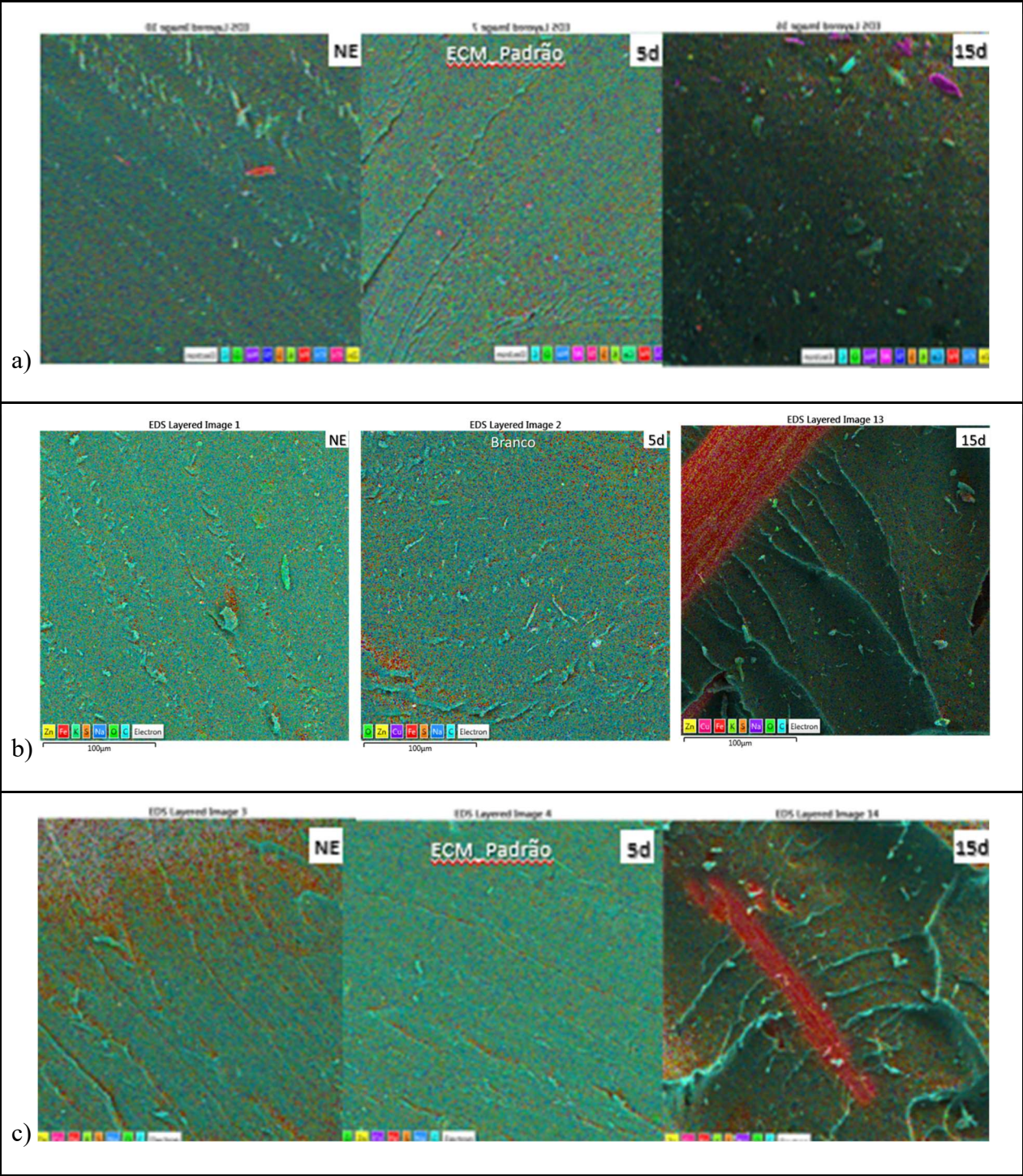
ZHU, L. *et al.* **Optimization of Serial Modular Continuous Mixing Process Parameters for Natural Rubber Composites Reinforced by Silica/Carbon Black.** Polymers, v. 12, n. 2, p. 416–416, 11 fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12020416>. Acesso em: 23 dez. 2024.

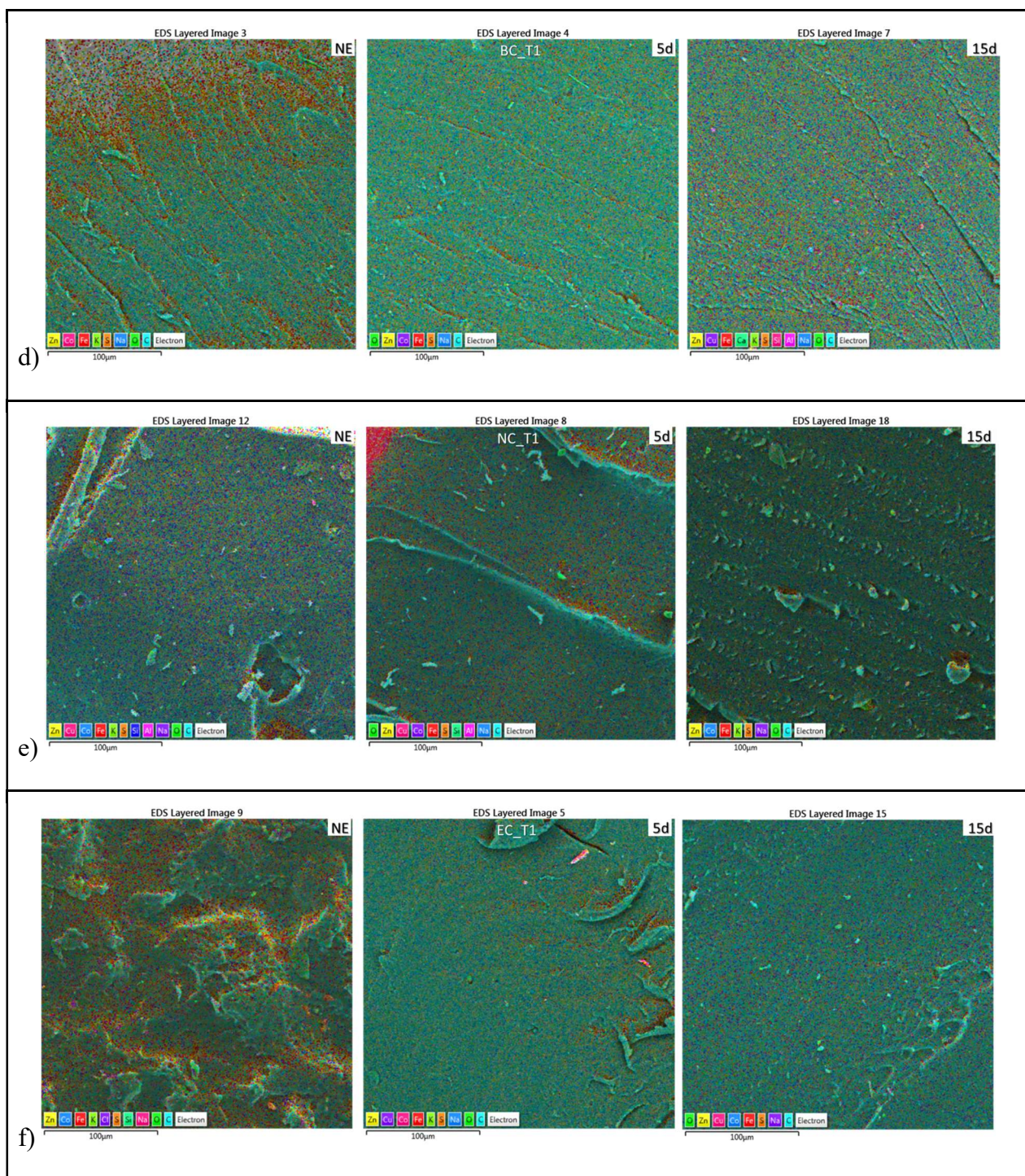
ZOU, M. *et al.* **Hybrid Carbon Black/Silica Reinforcing System for High-Performance Green Tread Rubber.** Polymers, v. 16, n. 19, p. 2762–2762, 30 set. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym16192762>. Acesso em 05 set. 2024.

ANEXO I - Análise estatística das propriedades dos compósitos por ANOVA (p-valores)

Propriedade avaliada	p-valor (ANOVA)	Diferença significativa (p<0,05)
Módulo a 50% (SE)	< 0,001	Sim
Tensão na ruptura (SE)	0,042	Sim
Alongamento na ruptura (SE)	< 0,001	Sim
Resistência ao rasgamento (SE)	< 0,001	Sim
<i>Peeling Mass</i> (sem envelhecimento)	0,291	Não
Adesão Pull-Out (SE)	< 0,001	Sim
Adesão Pull-Out (5 dias)	< 0,001	Sim
Adesão Pull-Out (15 dias)	< 0,001	Sim
Retenção da tensão na ruptura	0,666	Não
Retenção do alongamento na ruptura	0,116	Não
Retenção do módulo a 50%	< 0,001	Sim
Retenção da resistência ao rasgamento	< 0,001	Sim
Retenção do <i>Peeling Mass</i>	0,155	Não

ANEXO II - EDS da superfície do cabo metálico após ensaio de pull-out para as formulações com o teor T1 nas condições não envelhecidas e com 5 e 15 dias após envelhecimento acelerado.



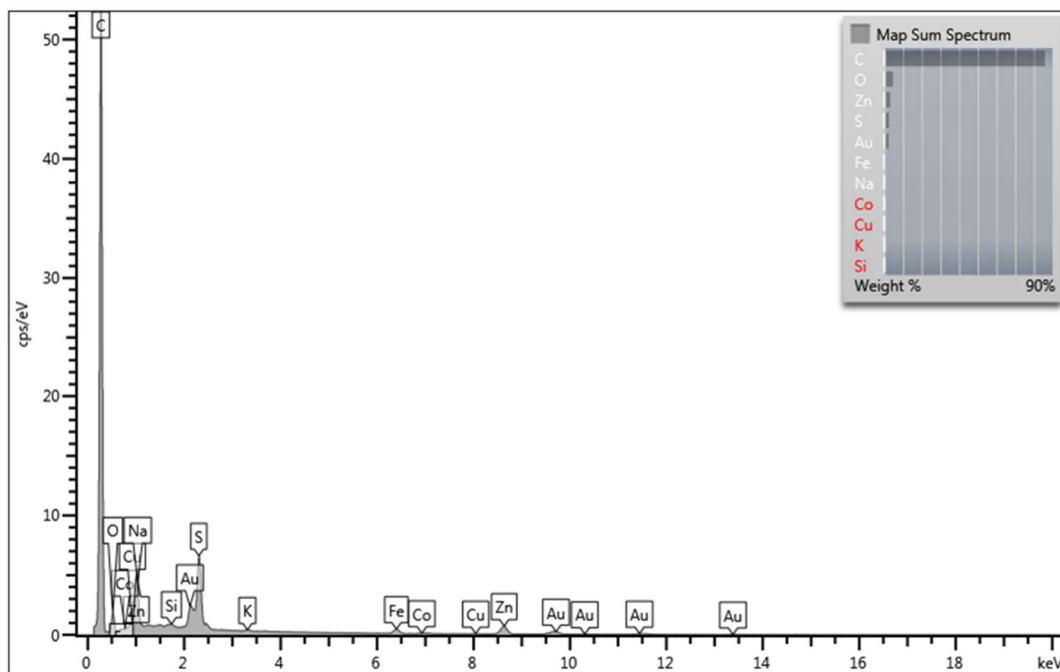


Amostras do cabo metálico após ensaio de *pull-out* com teor T1 nas condições não envelhecida (NE), 5 dias (5d) e 15 dias (15d) após o envelhecimento acelerado das formulações em: a) EDS ECM_Padrão, b) EDS Branco, c) EDS NBC_T1, d) EDS BC_T1, e) EDS NC_T1, f) EDS EC_T1.

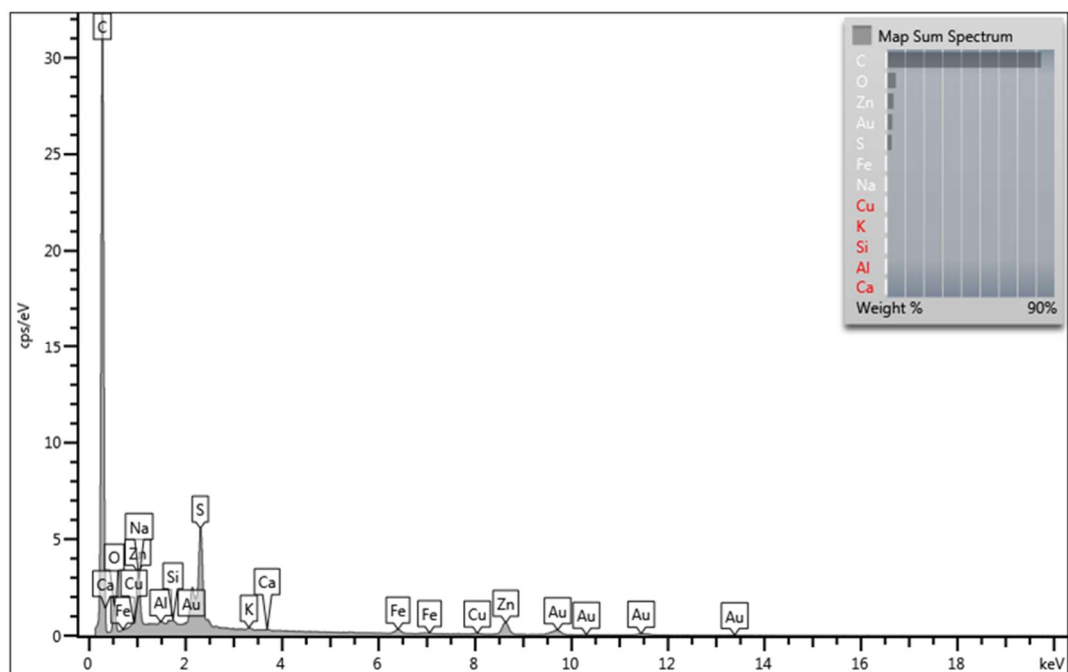
Fonte: A autora, 2026.

Anexo III – Mapas de distribuição elemental por EDS da superfície do cabo metálico após ensaio de pull-out para as formulações com teor T1 nas condições não envelhecidas e após 5 e 15 dias de envelhecimento acelerado.

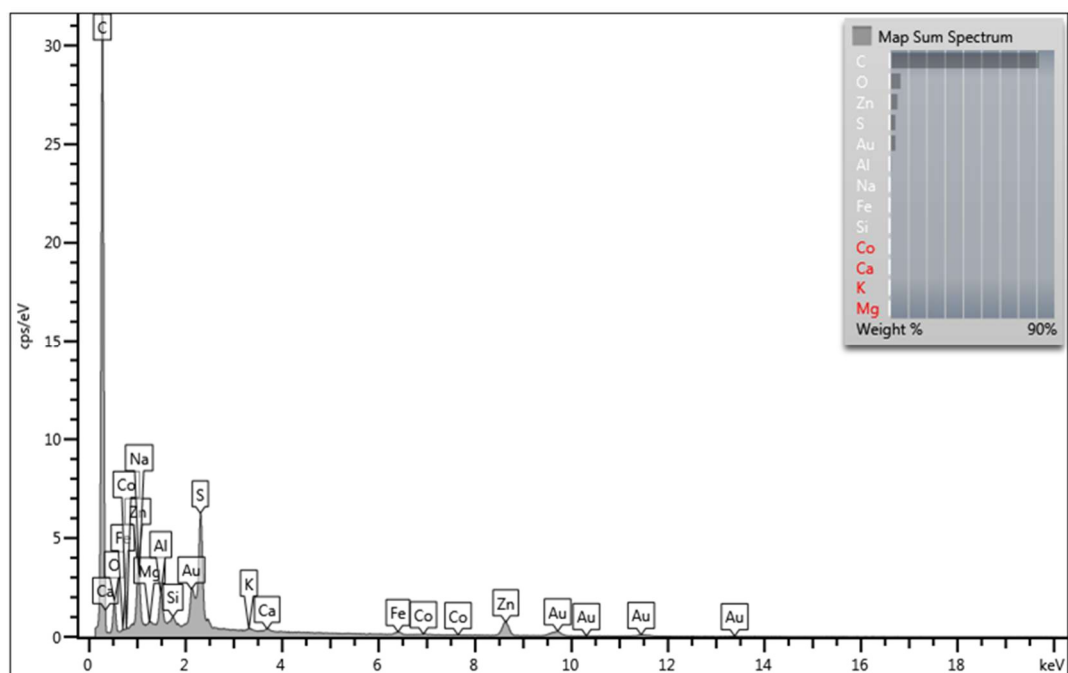
a) ECM_SE



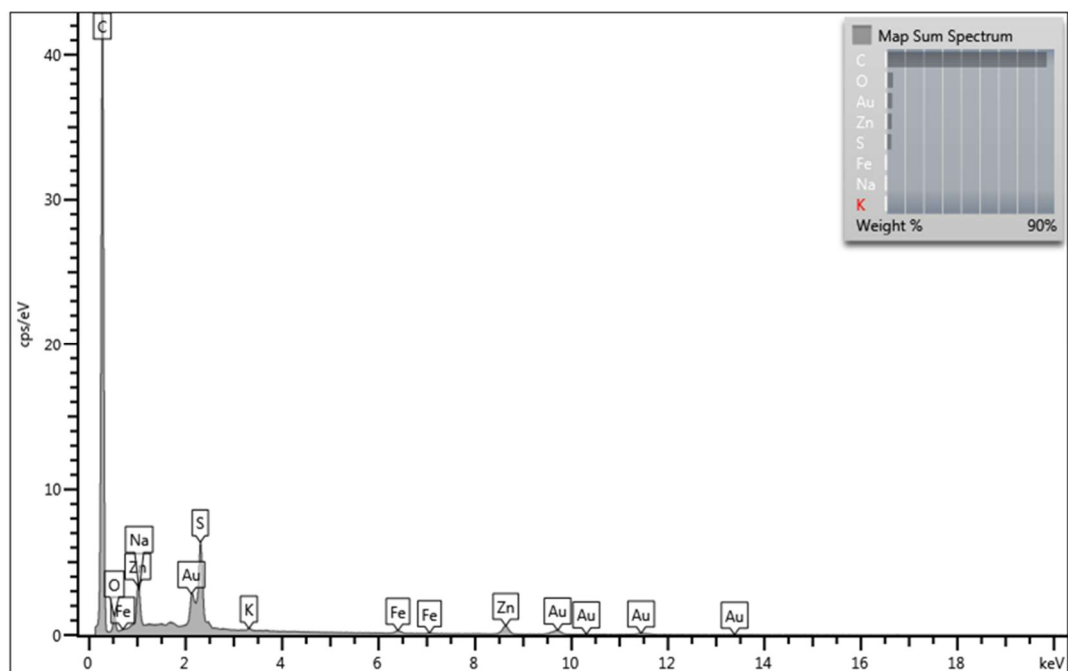
b) ECM_5d



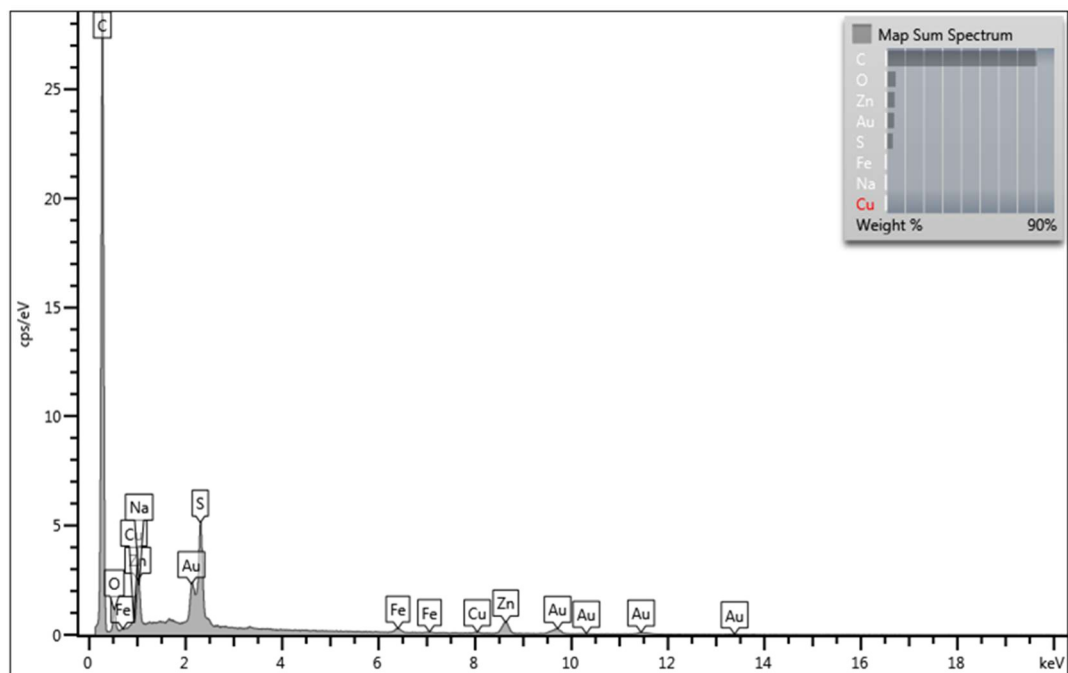
c) ECM_15d



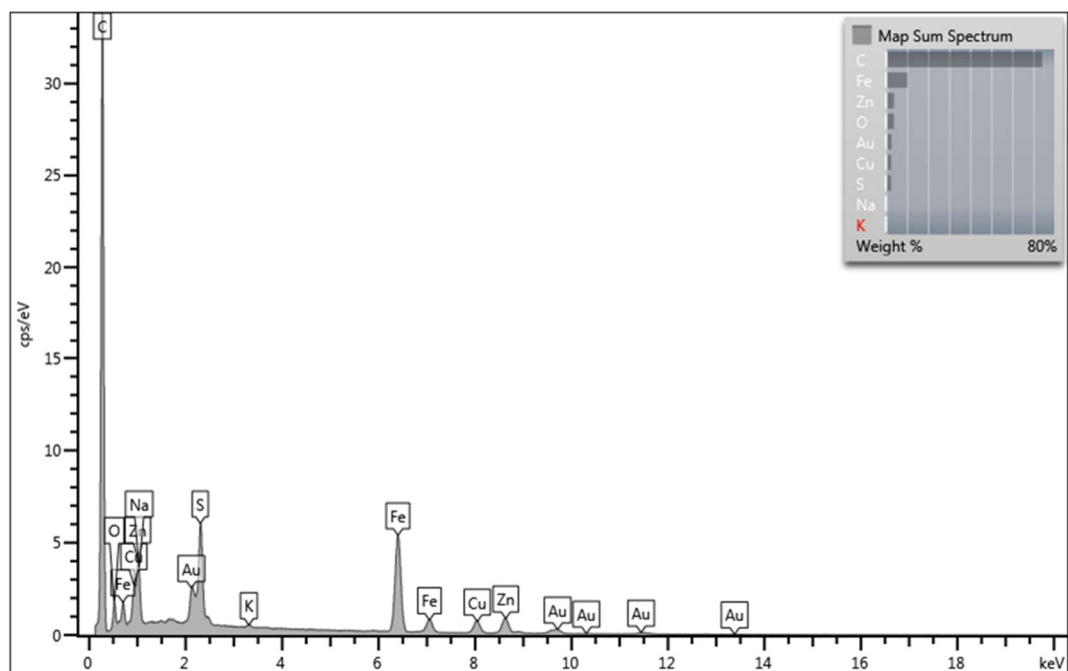
d) BRANCO_SE



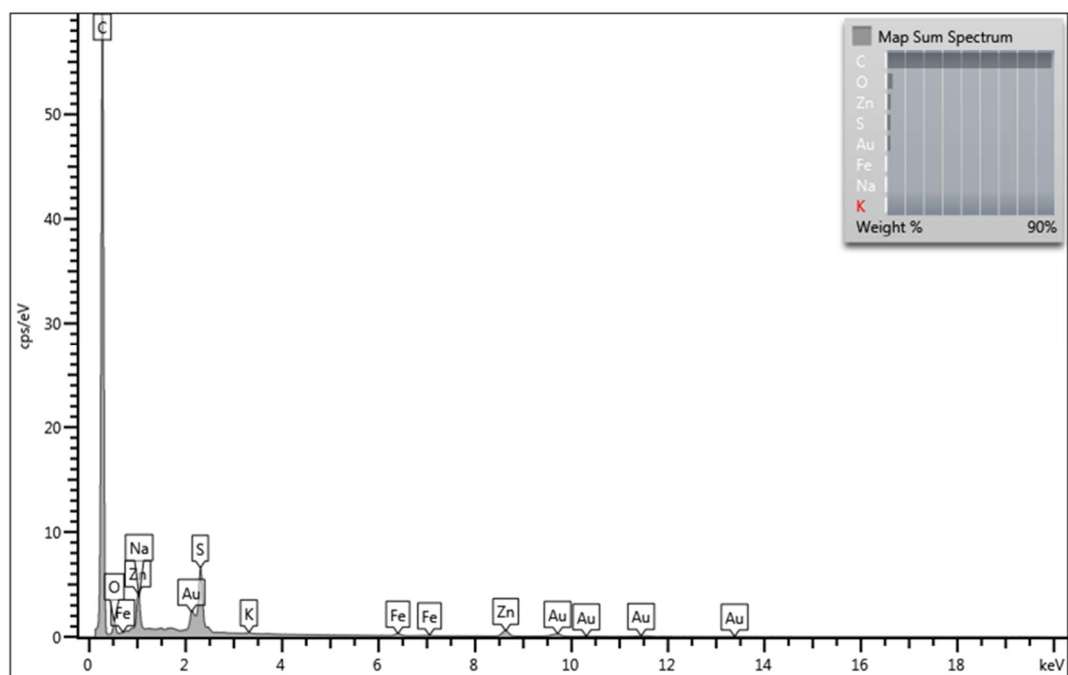
e) BRANCO_5d



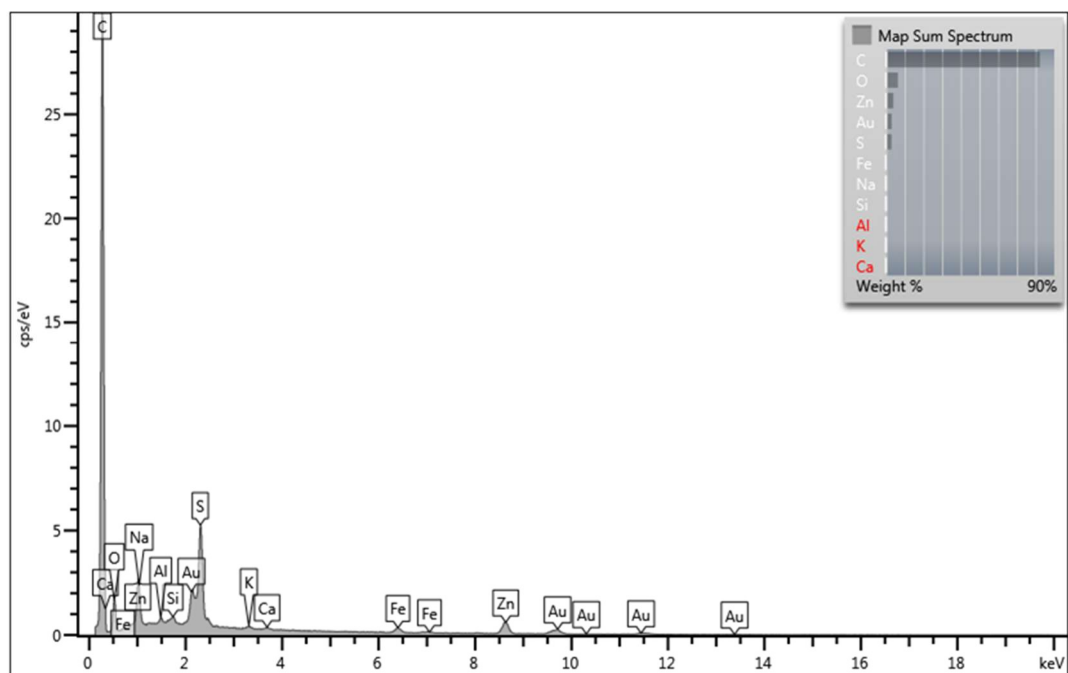
f) BRANCO_15d



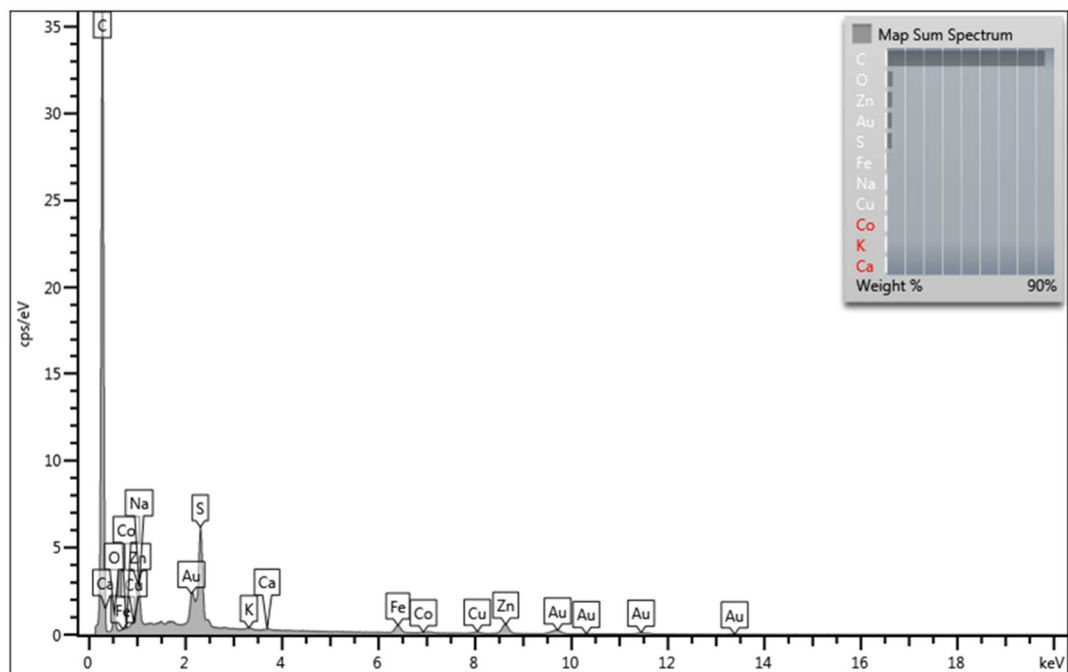
g) NBC_SE



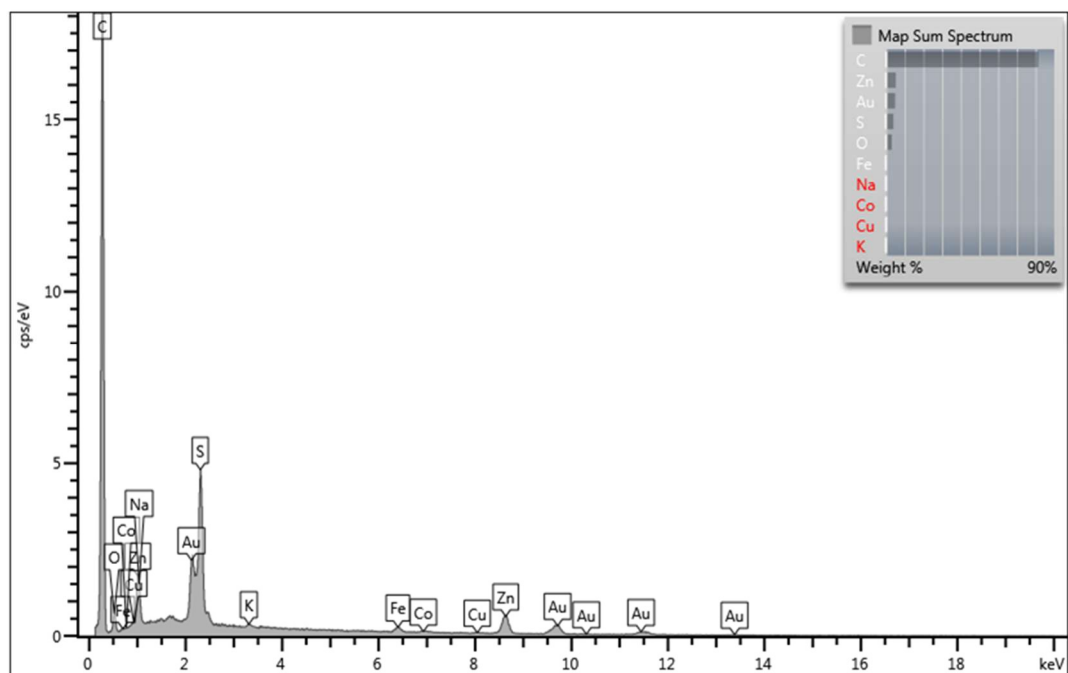
h) NBC_5d



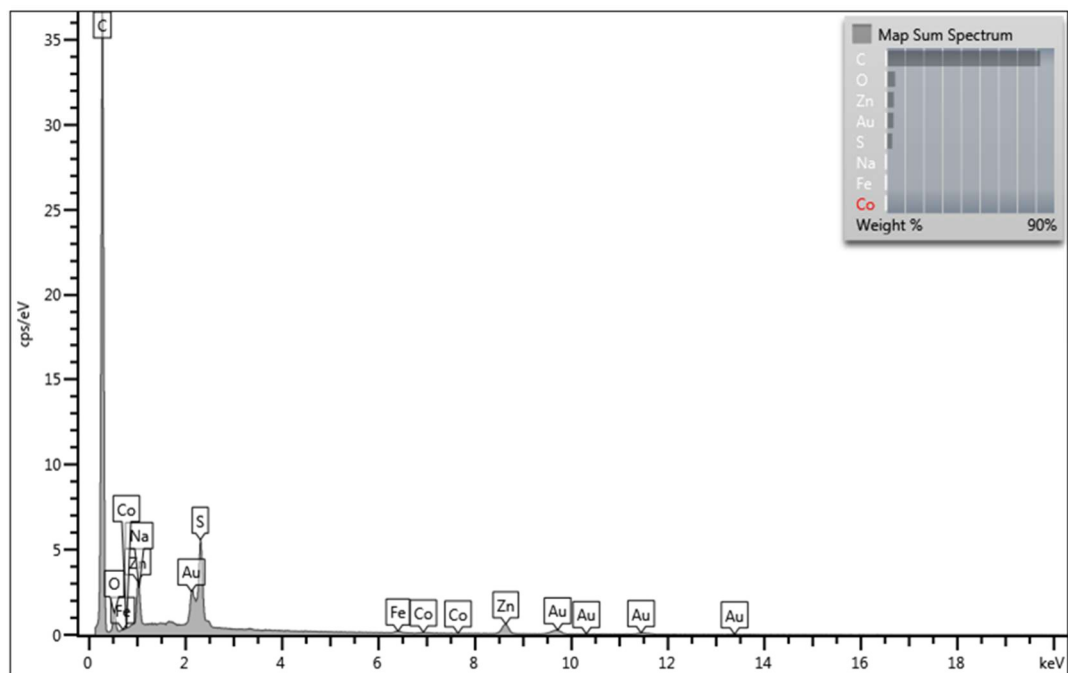
i) NBC_15d



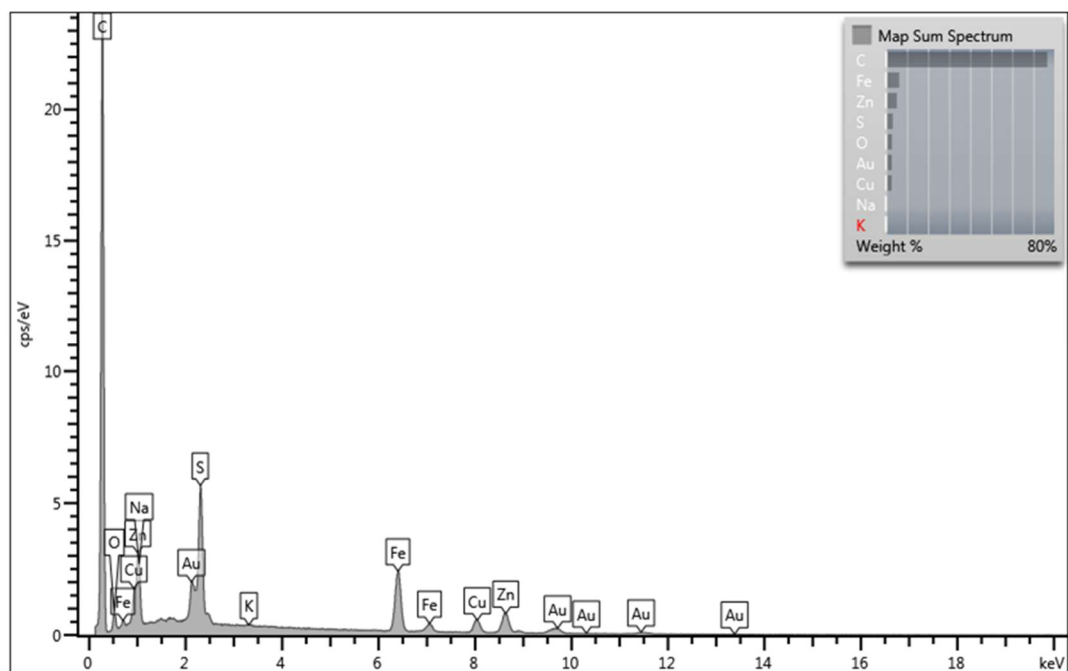
j) BC_SE



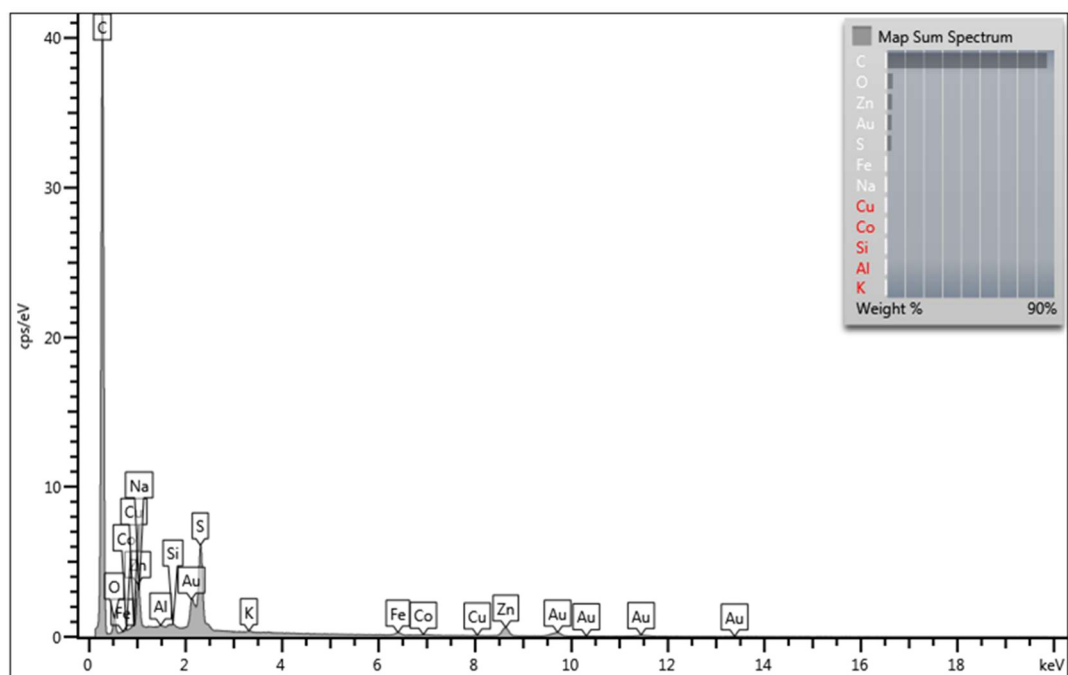
k) BC_5d



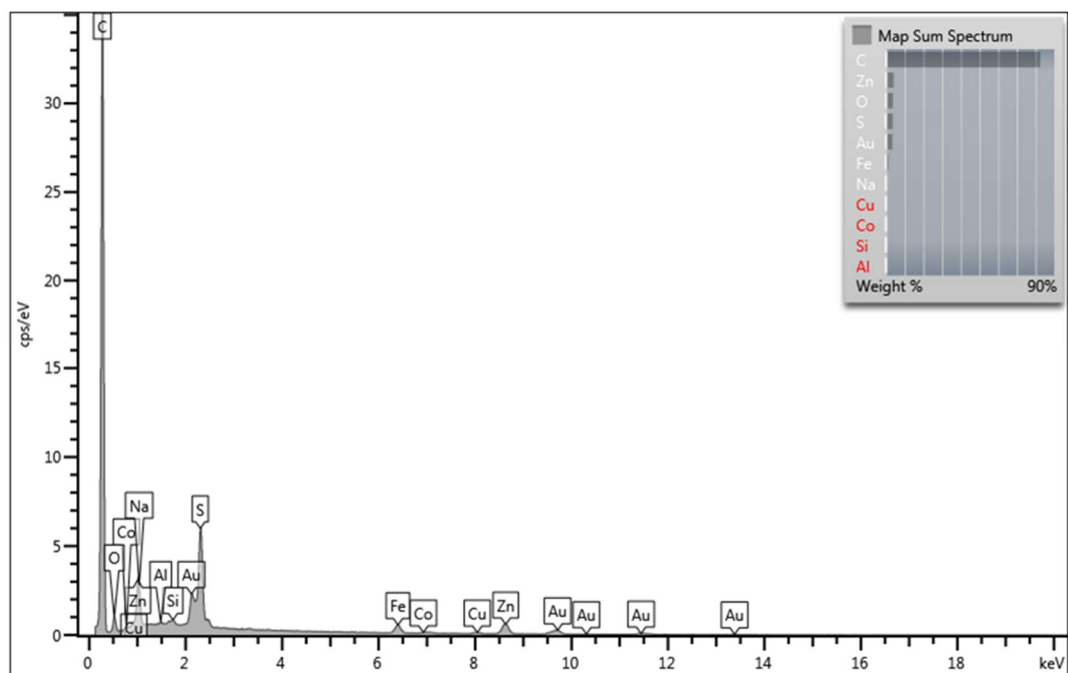
l) BC_15d



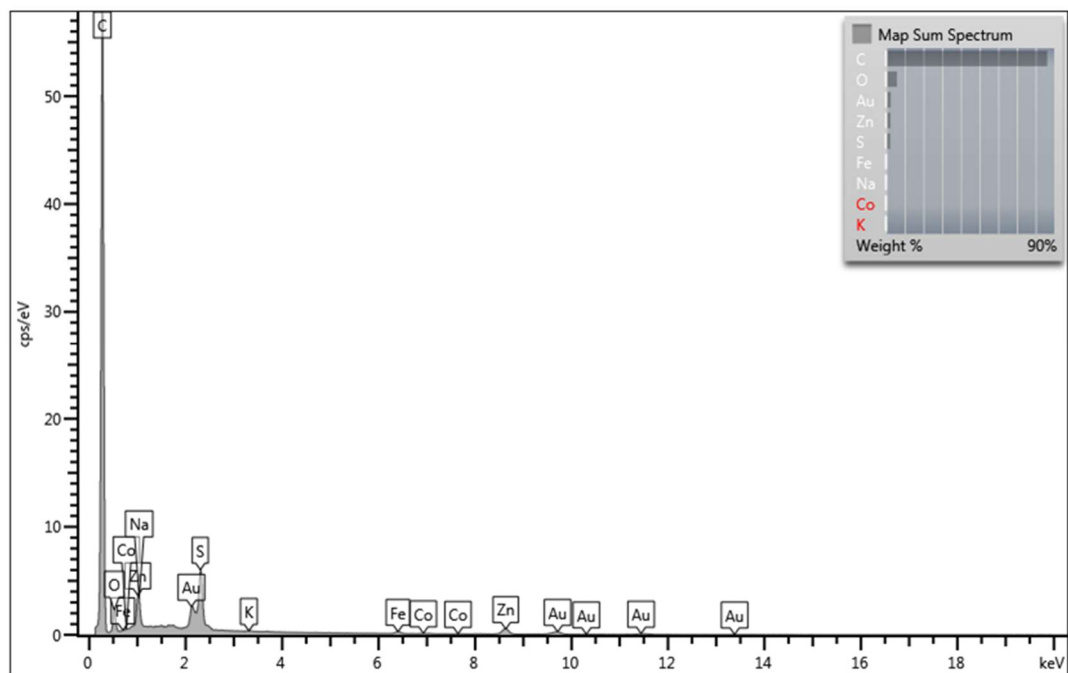
m) NC_SE



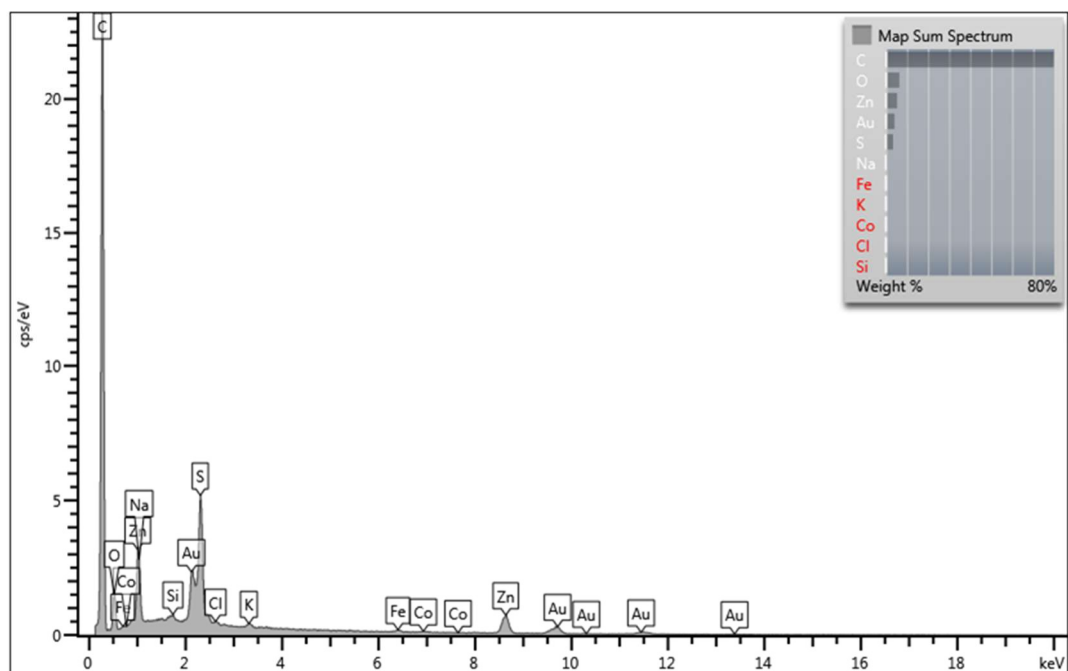
n) NC_5d



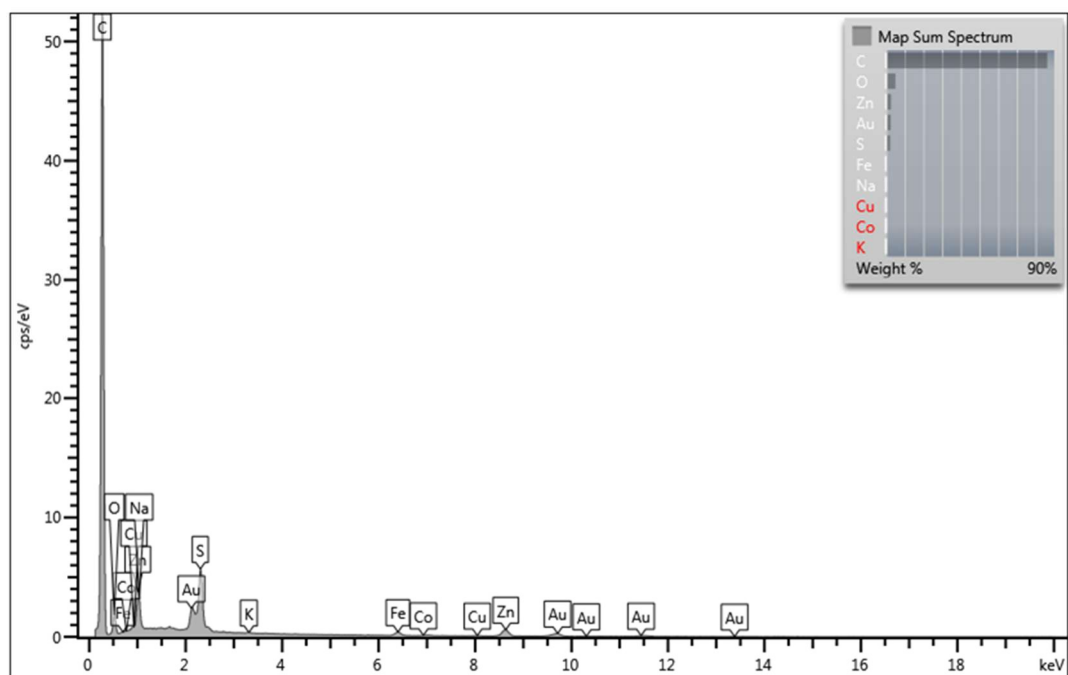
o) NC_15d



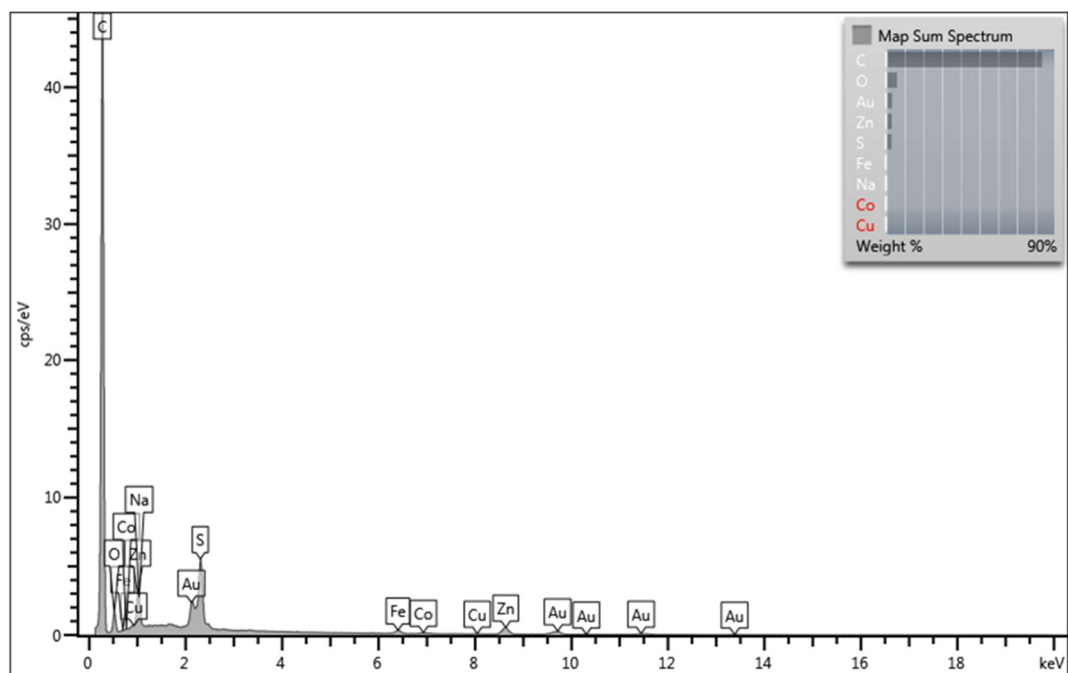
p) EC_SE



q) EC_5d



r) EC_15d



Fonte: A autora, 2026.