

Redução dos níveis de óxido de zinco na vulcanização de compostos de borracha

Luis Antonio Tormento

1 - Introdução

O processo de vulcanização, ou o processo pelo qual a borracha é aquecida com enxofre para criar uma rede de ligações químicas cruzadas, foi inventado por Charles Goodyear já em 1839. O produto vulcanizado não é pegajoso como a borracha bruta, não endurece com o tempo frio nem amolece em temperaturas altas; é elástica, retornando a sua forma original após a aplicação de deformações ou cargas e é altamente resistente à abrasão. O processo, um avanço tecnológico, foi e está sendo melhorado desde então. A indústria da borracha teve que esperar até as primeiras décadas do século 20, quando três descobertas melhoraram muito a qualidade e a durabilidade da borracha:

- Aceleradores orgânicos,
- Reforçamento por negro de fumo e sílica e
- Ativadores, como óxido de chumbo, óxido magnésio e óxido de cálcio.

A descoberta do primeiro acelerador orgânico por Oenslager em 1906, no entanto, trouxe realmente uma grande melhoria, mais tarde considerada o maior avanço desde o início da indústria da borracha.

O processo de vulcanização não acelerado utiliza enxofre elementar na quantidade de 8 por 100 partes de borracha (phr), com temperatura de 142°C durante 6 horas. Com a adição de algumas partes do acelerador orgânico, o tempo de vulcanização foi enormemente reduzido. Além disso, verificou-se que o óxido de zinco (ZnO) age como um ativador, aumentando o efeito da maioria dos aceleradores orgânicos. O uso de aceleradores em combinação com ativadores de zinco, tem um efeito marcante na velocidade de vulcanização e na distribuição das reticulações formadas. A vantagem dos aceleradores orgânicos não reside apenas no encurtamento do tempo de vulcanização, mas também na redução da temperatura de vulcanização e na redução da quantidade necessária de enxofre. Além disso, a durabilidade dos artefatos de borracha, bem como as propriedades físicas, em particular a resistência à tração, são melhoradas pelo uso destes aceleradores orgânicos.

Outra descoberta importante foi a aplicação do negro de fumo como carga de reforço em artefatos de borracha. Reforço, significando um aumento da força de tração, resistência à abrasão e outras propriedades finais, bem como módulo, propriedades que já estavam relatadas em 1905, usando ZnO como material de enchimento. O negro de fumo foi utilizado como um corante por um longo tempo, mas por volta de 1904, experimentos com negro de carbono como agente de reforço indicaram um forte aumento na resistência ao desgaste de rodagens de pneus. Desde 1912, o ZnO anteriormente utilizado foi substituído em bandas de rodagem por uma elevada carga de negro de fumo, desenvolvendo propriedades físicas adequadas. Hoje em dia, os negros de fumo - e desde o início dos anos quarenta as sílicas- são utilizados para reforço, normalmente fornecendo boas propriedades físicas para compostos curados de borrachas. Uma pequena quantidade de ZnO ainda é adicionada, porque ele desempenha um papel importante nas reações de vulcanização.

Apesar da vulcanização por enxofre ser conhecida desde 1839, seu exato mecanismo não está totalmente esclarecido e continua a ser objeto de pesquisa. O processo geral de vulcanização por enxofre é geralmente aceito, mas ainda não há um consenso geral de qual é a natureza do agente ativo sulfurante, e o mecanismo de sua reação com a molécula de borracha, em particular quanto ao envolvimento do zinco. Vários mecanismos têm sido propostos, mas é difícil explicar totalmente o processo, em virtude de sua complexidade e das dificuldades estruturais na análise dos vulcanizados.

No século passado, com o desenvolvimento de métodos de análise estrutural, houve considerável progresso na compreensão do mecanismo. Hoje em dia, há boas evidências de que o zinco desempenhe um papel importante na reticulação, em particular, na eficiência da ligação cruzada. Embora o zinco seja geralmente considerado um dos metais pesados menos prejudiciais, o Ministério Holandês do Meio Ambiente decidiu em 1985, com base em um número muito grande de estudos, incluir o zinco em uma lista prioritária de substâncias que eram suspeitas de terem efeitos negativos no meio ambiente. Embora o zinco seja definido como um metal pesado, a afirmação de que ele seja perigoso para o meio ambiente por si só, não é correta. O zinco é natural, reciclável e inerentemente parte do nosso ambiente. É o elemento mais comum na crosta terrestre e um elemento essencial para o homem, animais e plantas: nos seres humanos a deficiência de zinco pode levar a efeitos prejudiciais sobre o crescimento, reprodução, cognição e imunidade.

Pequenas quantidades de zinco podem entrar no meio ambiente durante o processo de fabricação de ZnO, através de emissões pontuais para o ar ou para águas residuais ou das indústrias utilizadoras. Além disso, a difusão para o Meio Ambiente pode ocorrer a partir de produtos, tais como o desgaste dos pneus, desgaste de estruturas galvanizadas ou coberturas. Certas espécies aquáticas têm demonstrado serem sensíveis a um baixo nível de zinco, especificamente os compostos de zinco solúveis, que são classificados como ecotóxicos para os organismos aquáticos. O ZnO também é passível de ser classificado como tal, o que pode conduzir a restrições, em produção ou em aplicações de produtos que o contém. O ZnO pode ser usado com segurança em muitas aplicações, enquanto a liberação do excesso for controlada. No entanto, se ocorrem derrames em cursos de água, com o ZnO na forma de pó, o índice de dispersão seria de tal ordem, que não haveria como controlar imediatamente o efeito tóxico, particularmente sobre as algas, porque estas são mais sensíveis ao zinco. Portanto, os pontos de contaminação localizados, tais como instalações industriais e fontes difusas, exigem uma gestão adequada. A liberação de zinco para o meio ambiente a partir de borracha ocorre durante a produção, durante a eliminação e reciclagem de produtos de borracha, por exemplo, através de lixiviação em aterros. Também durante as condições de serviço, por exemplo, através do desgaste dos pneus. Em vista de futuras legislações e requisitos de rotulagem ecológica para pneus de veículos, por exemplo, pode-se afirmar que é desejável manter o teor de ZnO em compostos de borracha o mais baixo possível, não só para o ambiente, mas também por razões econômicas. A crescente preocupação na proteção ao meio ambiente nos leva a supor que, brevemente, haverá restrições ao uso do ZnO em compostos de borracha.

O objetivo deste trabalho é o de mostrar melhores e novas rotas para a redução do impacto ambiental nocivo causado por compostos de borracha, com especial ênfase nos ativadores. O foco está no nano ZnO, porque na indústria da borracha, é bem conhecido o fato que os derivados de zinco são os melhores ativadores de vulcanização por enxofre. A completa eliminação de compostos de zinco seria bastante ambiciosa. Neste trabalho é apresentado um sistema de vulcanização alternativo utilizando um novo processo de produção de ZnO – a nanotecnologia – onde o ZnO produzido possui uma estrutura que permite que ele seja utilizado em quantidades tão pequenas como aquelas encontradas no meio ambiente; e, mesmo nesse patamar, confere melhorias significativas nas propriedades físicas de artefatos de borracha e importantes avanços na velocidade de vulcanização.

2. Meio Ambiente

O Zinco ocorre naturalmente dentro do solo, sedimentos, água e ar, de onde é captado para preencher funções metabólicas essenciais. Como tal, a distribuição, transporte e efeito (biodisponibilidade) do zinco dentro do meio ambiente, dependerá amplamente de características físico-químicas específicas e do organismo. Por estas razões, para ser significativa, a disponibilidade de zinco no meio ambiente deve levar em conta estes fatores. A vasta literatura sobre o efeito dos compostos solúveis de zinco, fornece um valioso recurso para a consideração do potencial risco ao meio ambiente a partir da exposição ao nano ZnO.

- Enquanto os padrões de qualidade ambiental para o zinco em água e solo variam entre 20- 100 ug / 40--100 mg / kg de peso seco, respectivamente, a previsão da concentração ambiental de utilizações previstas para nano ZnO resultaria em concentrações de pelo menos uma ordem de magnitude abaixo destes padrões.
- Estudos realizados demonstraram que o nano ZnO tem o mesmo perfil ambiental do ZnO a granel. Como tal, o Risk Assessment Report do zinco na Europa concluiu “ o uso atual de nano zinco e compostos de nano zinco, por si só, não levariam a níveis regionais mais elevados do que os encontrados em águas superficiais e sedimentos”.
- A avaliação probabilística dos efeitos ambientais de exposição do nano ZnO, estima que as contribuições para as concentrações ambientais de utilizações previstas não resultariam em riscos para organismos na água ou solo.

Relatos de trabalhos da ZOPA (Zinc Oxide Producers Association), EFSA (European Food Safety Authority), EWG (Environmental Working Group), e IZA (International Zinc Association).

3. Efeito dos ativadores na vulcanização acelerada por enxofre

3.1 - Introdução

Elastômeros e borrachas desempenham um papel muito importante na tecnologia moderna. Eles constituem uma classe de materiais, como os metais, fibras, madeira, plástico ou vidro.

As propriedades apresentadas por uma borracha, são determinadas pela composição do composto, uma mistura de produtos químicos e aditivos, e pelo processo

de vulcanização, sendo este último processo um dos fatores-chave na tecnologia de borracha. Trata-se da conversão da borracha bruta (virgem) em uma rede através da formação de ligações cruzadas. O material essencialmente fluido é transformado em um produto inteiramente elástico. Quanto mais reticulações são formadas, mais a rede torna-se compacta, além de aumentarem as forças necessárias para alcançar uma determinada deformação.

Apesar de a vulcanização por enxofre ser um processo industrial muito antigo, considerável pesquisa foi realizada para estudar este processo durante a última década; mas uma completa compreensão deste complexo processo químico continua a ser um desafio científico. Um esforço de investigação vigorosa continua hoje a desvendar os mecanismos das etapas individuais do enxofre no processo de vulcanização. As dificuldades encontradas neste campo de pesquisa, são creditadas a uma gama de reações químicas que se realizam mais ou menos simultaneamente durante o processo de vulcanização, variando a partir de reações na superfície de óxidos metálicos para a química de radicais.

Além disso, há aspectos físico-químicos, como a dispersão e solubilidade dos produtos químicos na borracha.

Nosso objetivo é sintetizar e avaliar o trabalho realizado no campo da vulcanização acelerada por enxofre, com especial ênfase no papel dos ativadores no processo de cura. Ao longo dos anos, vários aceleradores, ativadores e retardadores foram empregados a fim de melhorar o controle dos vários aspectos da taxa e extensão do processo de vulcanização. Tratamos aqui dos diferentes papéis dos ativadores em vários sistemas de vulcanização, em especial óxido de zinco (ZnO) como ativador e sistemas acelerados com tiuram e sulfenamida. Detalhes mecanísticos de vulcanização de enxofre são analisados como ponto de partida essencial para explorar novas rotas para reduzir os níveis de ZnO na composição da borracha.

Figura 1

Redução do tempo de vulcanização ao longo do tempo				
Componente/Ano	1850	1880	1905	1920
Borracha Natural	100	100	100	100
Enxofre	8	8	6	3
ZnO	-	5	5	5
Anilina	-	-	2	-
Ácido esteárico	-	-	-	1
MBT	-	-	-	1
Vulcanização 142°C, minutos	360	300	180	30

3.2. – Vulcanização e o papel dos ativadores e aceleradores

Agentes de vulcanização são baseados principalmente em enxofre ou peróxido e, por vezes, outros agentes especiais ou radiação de alta energia. A vulcanização por enxofre só pode ser aplicada a borrachas com insaturação em sua cadeia ou insaturações em grupos laterais (pendentes). O tipo de reticulação formada no caso de vulcanização por enxofre, em grande parte, depende do sistema de vulcanização, isto é, produtos químicos de vulcanização que são adicionados à borracha. As ligações cruzadas podem ser predominantemente mono, di ou polissulfídicas. A distribuição do comprimento e

tipo destas ligações é importante, uma vez que afeta a estabilidade térmica e propriedades físicas do vulcanizado.

A vulcanização pode ser caracterizada de forma relativamente fácil através da medição da evolução de ligações cruzadas como uma função de tempo, normalmente chamada de curva de cura, com um reômetro de disco oscilante (ODR) ou de cavidade oscilante (MDR) ou analisador do processamento da borracha (RPA). Com estes reômetros é medido o torque ou módulo de cisalhamento, como uma função de tempo, a uma determinada temperatura. É implicitamente assumido que o módulo é proporcional à concentração em evolução de ligações cruzadas.

É muitas vezes desejável aumentar a velocidade na qual uma borracha é vulcanizada a fim de reduzir o tempo necessário para a cura. O aumento da taxa de vulcanização melhora o desempenho e leva a menor consumo de energia em operações de cura. Mesmo um aumento modesto da taxa de vulcanização pode resultar em significativo aumento da produtividade e redução de custos substanciais na cura de artefatos de borracha. Delbrück descobriu por volta de 1910 que a piperidina e aminas, em geral, atuam como potentes e úteis aceleradores de vulcanização, o que resulta em cura mais rápida e propriedades finais melhoradas. Oenslager descobriu que a adição de anilina a uma formulação de borracha / enxofre aumentou significativamente a taxa de vulcanização e melhorou as propriedades finais de vulcanização. Estas aminas foram os primeiros aceleradores para vulcanização. Vários derivados da anilina foram desenvolvidos, eles eram menos tóxicos e possuíam maior atividade de aceleração.

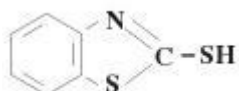
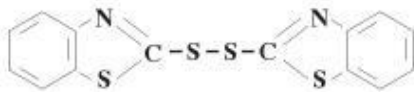
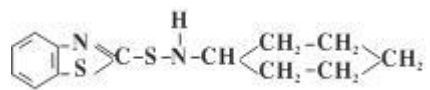
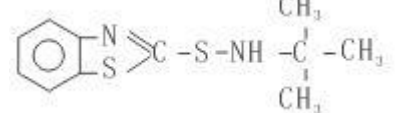

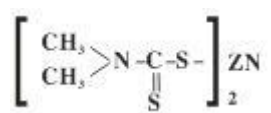
Os compostos que aumentam a taxa à qual a borracha vulcaniza com enxofre são frequentemente referidos como aceleradores primários. Alguns exemplos representativos de compostos que podem ser utilizados como aceleradores primários incluem tiazóis e sulfenamidas. Em muitos casos, os aceleradores primários são utilizados em conjunto com outro acelerador, chamado de reforço ou acelerador secundário, que ainda aumenta a taxa de vulcanização. Exemplos incluem ditiocarbamatos e tiurams. A lista de representantes típicos de aceleradores comuns é dada na Figura 2, onde foram classificados em benzotiazóis, benzotiazol-sulfenamida, tiurans e ditiocarbamatos. Embora as estruturas químicas dos vários aceleradores apresentados na Tabela 1 sejam diferentes, as características básicas dos aceleradores são semelhantes; o acelerador é composto por um ou dois átomos de enxofre entre um par de grupos terminais orgânicos. Estruturalmente, todos os aceleradores contêm uma funcionalidade comum, $N = C - S$.

Paralelamente a estes desenvolvimentos está a descoberta de ativadores. Relatou-se em 1905, que ZnO atuava como carga de reforço para compostos de borracha. Desde 1912, no entanto, o ZnO foi paulatinamente substituído em pneus por um elevado nível de negro de carbono para desenvolver propriedades físicas adequadas. Ativadores/Aceleradores inorgânicos, como o óxido de chumbo, óxido de magnésio e óxido de cálcio, eram adicionados para reduzir o tempo de vulcanização. No início de 1920 o papel de ativadores foi descoberto. Verificou-se que o ZnO, combinado com o ácido esteárico (SA), reduzia o tempo de vulcanização e melhorava as propriedades da borracha, mesmo no caso de vulcanização não acelerada. Os ácidos graxos, como o ácido esteárico, são usados para solubilizar o zinco e liberar íons de zinco no sistema,

para formar complexos com aceleradores. Em várias borrachas especiais, são usados MgO e Ca(OH) 2 , bem como PbO.

Uma subcategoria de vulcanização acelerada por enxofre é o sistema sem enxofre, que ocorre com sistemas de doadores de enxofre. Nestes sistemas, o enxofre necessário para a formação da rede é fornecido pelo acelerador, que funciona tanto como um acelerador como um doador de enxofre. Deve-se notar que, enquanto os sistemas de enxofre não acelerado já não são de importância comercial, eles são de interesse como ponto de partida para compreender os sistemas acelerados de vulcanização por enxofre.

Figura 2

Aceleradores utilizados na vulcanização de borracha		
Nome	Abreviatura	Estrutura
Benzotiazol 2-Mercaptobenzotiazol	MBT	
2,2`-Ditiobenzotiazol	MBTS	
Benzotiazol-Sulfenamida N-Ciclohexilbenzotiazol-2-Sulfenamida	CBS	
N-terc-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	TBBS	
Tiurams Dissulfeto de Tetrametiltiuram	TMTD	
Ditiocarbamatos Dimetilditiocarbamato de Zinco	ZDMC	

A complexidade da vulcanização por enxofre acima mencionada, tem dado origem a muitas publicações sobre os mecanismos de reação do processo de vulcanização. A situação é ainda mais complicada pela interação dos aceleradores e ativadores, cada componente influenciando a reatividade do outro, além de estas interações afetarem o mecanismo de vulcanização. Os mecanismos propostos variaram de radical para iônicos. Vários pesquisadores concluíram que tanto os mecanismos radical e iônico estão presentes.

Uma outra descrição do processo de vulcanização foi relatada por Ignatz-Hoover, sugerindo quatro fases de vulcanização por enxofre para um tipo sulfenamida:

- Iniciação: uma parte do acelerador sulfenamida é decomposto. O MBT, como parte do acelerador pode formar um intermediário com o zinco e a outra parte, amina pode reagir com o enxofre elementar.
- Indução: nesta etapa ocorre a troca do enxofre; é formado o acelerador polissulfureto.
- Ativação: o acelerador de polissulfureto é transformado em (polisulfídico) MBTS.
- Sulfuração e reticulação: quando todo o acelerador é consumido, tem lugar a sulfuração e a reticulação.

Mas, como já comentamos, embora um progresso significativo tenha sido alcançado nas últimas décadas, o mecanismo de reação exato, que ocorre em cada um dos passos, não está ainda completamente desvendado.

3.2.1 – ZnO como ativador de vulcanização

ZnO ainda é conhecido como o melhor ativador para a vulcanização por enxofre. Como já mencionado anteriormente, há uma preocupação crescente sobre os potenciais efeitos ambientais e de saúde na liberação de compostos de zinco para o meio ambiente dos produtos de borracha ou na produção de borracha.

Inúmeros artigos sobre o efeito do ZnO na cura da borracha foram divulgados. O ZnO é, em muitos sistemas de vulcanização, um precursor do complexo zinco-acelerador. Ele reage com a maioria dos aceleradores formando um sal de zinco altamente ativo. A formação do complexo do íon de zinco com diferentes aceleradores é crítica para obter uma cura eficiente. A reação anterior com ácido esteárico forma um sal solúvel em hidrocarbonetos e liberta água antes do início da reticulação. A eficiência de reticulação da borracha natural (NR) e borracha de poli-isopreno (IV) é muito mais acentuada quando o ZnO está presente. O ZnO parece causar um pequeno aumento no tempo de cura e na segurança de processo (Scorch).

Em adição ao seu papel como um ativador da vulcanização por enxofre, também há evidência de que a inclusão de ZnO em um composto reduz a geração de calor e melhora a resistência do pneu à abrasão. O ZnO atua como um "dissipador de calor", que absorve a energia gerada pelo atrito, sem um grande aumento da temperatura interna. Também foi descoberto que o ZnO melhora a resistência do vulcanizados ao calor, além de sua resistência à ação de carga dinâmica. A alta condutividade térmica do ZnO ajuda a dissipar o calor local levando a concentrações que poderiam afetar as propriedades da borracha. As propriedades do ZnO são particularmente benéficas em aplicações tais como vibradores e amortecedores, onde a carga e tensões cíclicas poderiam gerar calor e degradar a borracha. O ZnO também é necessário para a ligação da borracha ao cabo de aço dos pneus e para a ligação entre o metal e a borracha em produtos técnicos.

Além de melhorar as propriedades de borrachas vulcanizadas, ZnO também auxilia no processamento de borrachas não curadas. O ZnO é adicionado a formulações de borracha para diminuir o encolhimento de artigos moldados de borracha e manter os moldes limpos. Isto aumenta a produtividade, aumentando o número de ciclos de

moldagem e limpeza. No passado compostos de zinco foram adicionados como carga de enchimento e para absorver produtos de reação prejudiciais. O uso de ZnO como material de enchimento não é economicamente viável devido seu elevado custo; por esta razão, normalmente é substituído por outros agentes de enchimento mais baratos (negro de fumo ou silicatos).

Em formulações de borracha para outros tipos de vulcanização, por exemplo peroxídica, o ZnO muitas vezes também está presente, embora não ative os peróxidos. O papel que ZnO pode ter em um composto curado com peróxido é como um acceptor ácido em materiais contendo enchimentos ácidos ou um polímero que contém halogênios. O ZnO também é adicionado para melhorar a resistência ao envelhecimento, possivelmente por meio de reação com subprodutos ácidos da reação de reticulação. É também um agente de reticulação de polímeros contendo halogênio, bem como para os que contêm grupos carboxila.

3.2.2 - Efeitos do ZnO como ativador de vulcanização acelerada

Foram propostos muitos mecanismos sobre o papel dos ativadores de vulcanização de enxofre. Para obter uma visão do mecanismo de ZnO na cura, compostos de baixo peso molecular foram utilizados como modelos representativos de elastômeros. Parece haver uma pequena dúvida sobre o papel ativo do óxido metálico na formação de espécies ativas sulfurantes. Há um consenso que os aceleradores e ativadores reagem para formar complexos ativos do acelerador. Os complexos interagem com o enxofre, um doador de enxofre e outros ativadores para formar um agente sulfurante ativo. Em diversos estudos, tem sido sugerido que íons de Zn^{2+} formam estes complexos ativos com aceleradores, que são mais reativos do que o acelerador livre. O agente sulfurante ativo, então, reage nos sítios alílicos das insaturações do polímero para formar um intermediário ligado a borracha. Este precursor desta reticulação pode então reagir com outro intermediário ligado a borracha ou com outra cadeia de polímero para gerar uma reticulação. O exato papel ativador do ZnO é altamente dependente do tipo de acelerador presente no sistema inicial de vulcanização.

Em outro mecanismo, assume-se que o ZnO é distribuído sob a forma de partículas cristalinas em misturas de borracha. Moléculas de aceleradores de enxofre e os ácidos graxos difundem-se através da matriz de borracha e são adsorvidos sobre o ZnO com a formação de complexos intermediários. O parâmetro de controle mais importante aqui é a dispersão de ZnO inorgânico no polímero de borracha orgânica.

De acordo com Coran, a adição de ZnO como um ativador tem um efeito distinto em diferentes fases do processo de vulcanização. O ZnO aumenta a taxa de início das reações (scorch), que levam à formação dos precursores de reticulação, aumenta a extensão da reticulação, mas diminui a taxa da formação de reticulação real.

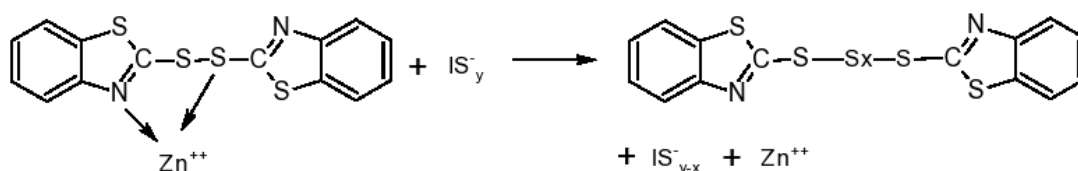


Figura 3: Formação do MBTS polisulfídico via complexação com Zn

Quando o ZnO ou equivalentemente está presente como um ativador no sistema de vulcanização, ele catalisa a formação de complexos macromoleculares. A taxa de aumento da quantidade de átomos de enxofre incorporado no acelerador, por exemplo MBTS, é aumentada quando o ZnO está presente, por causa da interação de Zn^{2+} com o acelerador. Devido à formação do complexo, a inserção do enxofre ocorre mais rapidamente.

Vários estudos sobre o efeito do ZnO no processo de vulcanização, revelaram que o ZnO forma rapidamente complexos de zinco com o MBT após o aquecimento. Embora esta reação ocorra rapidamente, a formação de uma camada insolúvel de ZMBT na superfície das partículas de ZnO, no entanto, pode ser a razão pela qual a reação do ZnO com o MBT não se torna completa. Não se observou uma reação semelhante com MBTS e ZnO por aquecimento.

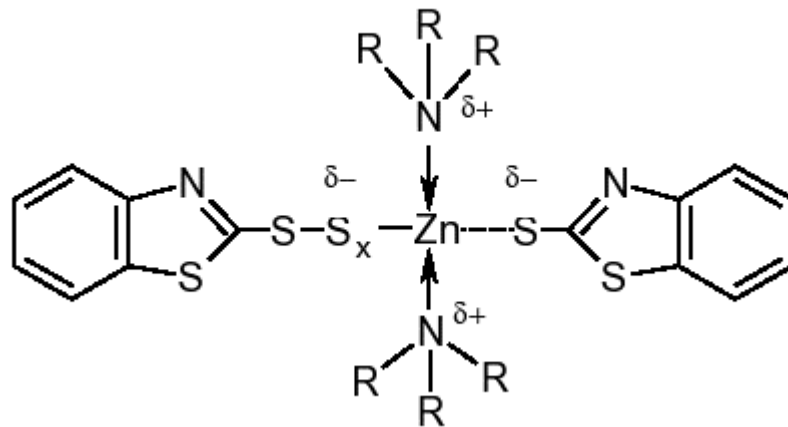


Figura 4: Complexo do íon zinco estabelecido com ligantes

O MBT inicialmente formado pela decomposição térmica do acelerador, é convertido rapidamente em MBTS - é provável que apenas pequenas quantidades de complexo zinco-acelerador sejam formadas nessa fase. A maioria das espécies sulfuradas ativas são estruturas isentas de zinco. Na fase de reticulação, mais MBT é formado e isto conduz provavelmente à formação de complexos de acelerador adicionais com zinco.

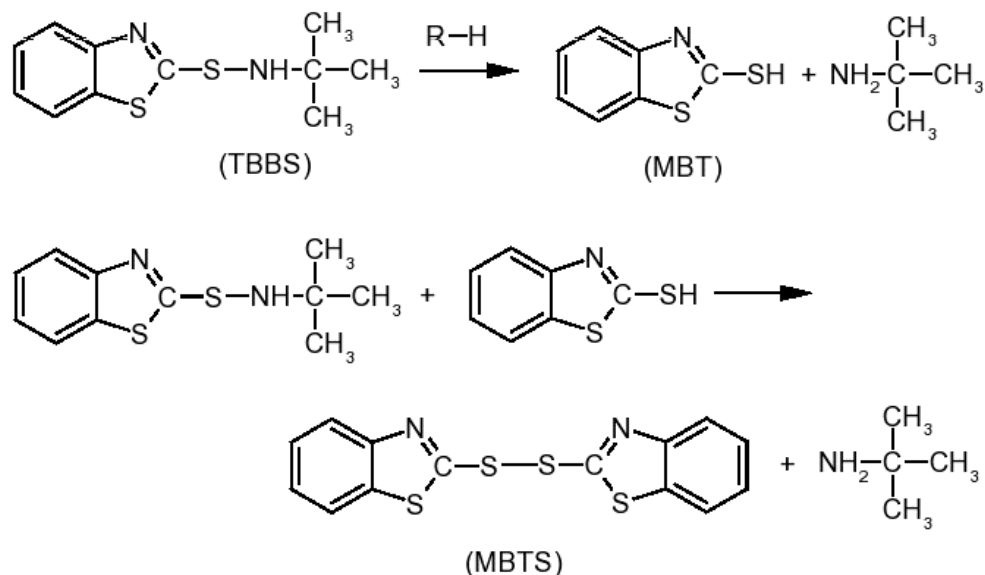


Figura 5: A decomposição térmica do TBBS e a formação do MBTS (Hidrocarboneto R-H = Borracha)

A formação de intermediários ligados de borracha, os chamados precursores de reticulação, é uma etapa chave na vulcanização acelerada por enxofre; precursores de reticulação são formados como um produto da reação entre aceleradores polissulfuretos e as cadeias de borracha. A estrutura resultante consiste em um acelerador do grupo polisulfídico ligado a uma cadeia de borracha. Se o zinco é complexado com o acelerador-polissulfureto, o mecanismo de formação de um precursor de reticulação pode ser descrito como um mecanismo envolvendo um anel de seis membros no estado de transição, com ZnS formado como um subproduto desta reação.

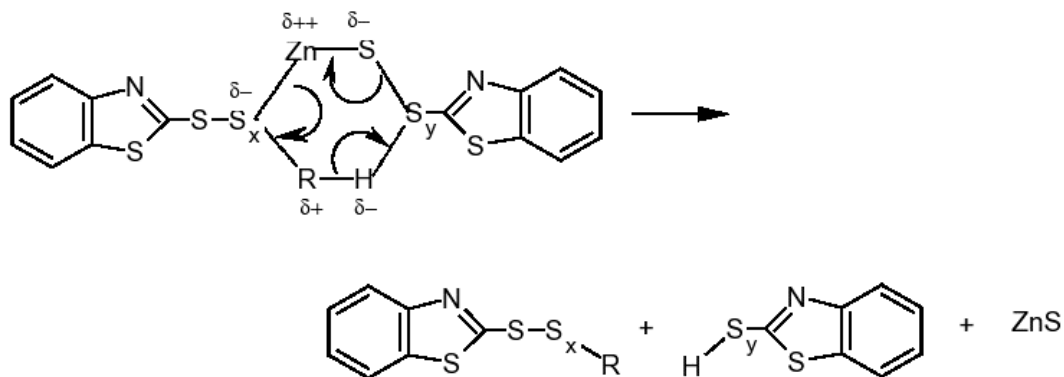


Figura 6: formação precursora de reticulação através de um mecanismo envolvendo um anel de seis membros no estado de transição (R-H = borracha de hidrocarboneto)

O enxofre ligado ao zinco no complexo sulfurado tem um caráter nucleofílico devido à presença do zinco. Posteriormente, aminas aumentam a nucleofilicidade do complexo de enxofre e, assim, aumentam a taxa de formação do precursor. A

localização da cisão do complexo zinco-acelerador depende da posição onde o zinco é complexado na cadeia de enxofre, o que implica que polissulfuretos de diferentes espécies podem ser formados. Apenas MBT, no entanto, pensa-se que seja estável, enquanto que outras espécies apresentarão reações rápidas, ligadas a sítios alílicos na cadeia da borracha e recombinação para aceleradores polissulfuretos.

Vários mecanismos foram propostos para a conversão dos precursores de reticulação em ligações cruzadas. Embora estas reações sejam basicamente catalisadas por complexos de zinco com aceleradores, elas também podem ocorrer na ausência de zinco, ainda que as taxas de reação sejam significativamente mais baixas. Coran propôs um mecanismo para a formação de ligações cruzadas pela reação direta dos precursores de reticulação com a cadeia de borracha. Em princípio, qualquer vínculo de enxofre-enxofre no precursor de reticulação pode quebrar, mas Coran- e outros, sugeriram que a ligação mais fraca é a ligação enxofre-enxofre adjacente ao grupo benzotiazol. Assim, sem adição de ZnO, a ligação iria quebrar.

Uma outra característica importante do processo de vulcanização é o tempo de queima (Scorch Time). Na literatura são sugeridas duas razões para o atraso scorch: a estabilidade térmica das reações de troca do acelerador e, alternativamente, entre acelerador polissulfuretos e outros intermediários de reação. Embora a estabilidade térmica do acelerador afete claramente o scorch, as reações de troca que envolvem o acelerador polissulfuretos são geralmente especificadas como o mecanismo de controle.

Sabe-se que as ligações cruzadas iniciais possuem elevada formação de polissulfuretos que, posteriormente, podem sofrer rearranjo para formar as ligações mono e disulfídicas mais estáveis. Como as ligações S-S são mais fracas quando as reticulações são mais longas, a taxa de reação é mais elevada para o comprimento mais longo de reticulação por polisulfureto. O enxofre removido é utilizado na formação de novas ligações cruzadas, sulfuretos cíclicos, grupos pendentes e a formação de ZnS. O Zn (MBT) 2 catalisa a redução das ligações cruzadas de polissulfuretos e a transformação de reações isoalílicas na formação de um complexo entre o di- ou polisulfetos. O mecanismo de reação implica que a dessulfuração é um processo gradual, ocorrendo átomo por átomo: isto é, o trissulfureto de dissulfureto é reduzido, eventualmente, para monossulfeto de dissulfureto.

Nos vulcanizados podem estar presentes várias formas de íons zinco. Uma parte ainda pode estar presente como ZnO e estearato de zinco. Também é formado ZnS após a repartição do complexo de zinco com o acelerador.

3.2.3. Efeitos do nível de ZnO

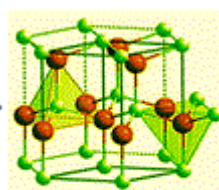
Tradicionalmente os compostos de borracha possuem de 5-8 partes de ZnO. Os níveis dependem de aplicações específicas e foram otimizados com base em requisitos de desempenho. Ao longo dos anos, níveis mais baixos têm sido experimentados e de acordo com vários investigadores, parece que os níveis de ZnO podem ser reduzidos para um mínimo de cerca de 2 phr em compostos de rodagem, sem prejuízo das propriedades. Uma pequena redução no módulo pode ser compensada pelo aumento do nível de acelerador. Níveis mais elevados de ZnO são normalmente utilizados para EPDM.

Um parâmetro que é citado e que afeta a atividade do ZnO é sua área superficial. Nos assim chamados óxidos de zinco altamente ativos, o tamanho médio de partícula está reduzido e a área superficial específica aumentada, o que resulta em mais fácil e melhor dispersão. Óxidos de zinco “ativos” são normalmente preparados com superfícies específicas, BET variando de 30 a 70 m² / g, em comparação com ~ 6 m² / g no ZnO selo vermelho convencional. A atividade mais elevada é provavelmente devida ao aumento da acessibilidade dos íons Zn²⁺ na superfície, em comparação com os tamanhos de partículas convencionais.

Um dos mais recentes desenvolvimentos neste campo, é o uso dos chamados nano ZnO. Investigações do uso de nano ZnO em compostos de NR/BR mostraram propriedades físicas significativamente melhoradas, em especial a resistência à abrasão, geração de calor e resistência ao rasgamento. O papel mais promissor no uso do nano ZnO é como redutor do teor de ZnO na borracha, o que é extremamente desejável do ponto de vista ecológico. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA considera o ZnO um produto químico tóxico para organismos aquáticos. A União Europeia classifica ZnO como um produto químico perigoso e afirma que sua aplicação na tecnologia da borracha deve ser reduzida e controlada. Manter o conteúdo ZnO na borracha o mais baixo possível ajudará a aliviar a dificuldade da eliminação dos resíduos de zinco (como o ZnS), nos compostos.

Comparado com o óxido de zinco tradicional, o nano ZnO tem grande área superficial específica, elevada atividade química, alta pureza; o tamanho da partícula pode ser ajustado conforme necessidade; o produto tem propriedades únicas, como o efeito fotoquímico e melhor desempenho na proteção ao ultravioleta - a taxa de proteção UV é de até 98%; tem efeito antibacteriano, efeito anti-enzima.

O nano ZnO é esférico, com distribuição uniforme de tamanho de partículas e com um tamanho médio de partícula menor que 60 nanômetros. Os testes de área superficial específica e análise do tamanho dos poros mostraram que a superfície BET do nano-ZnO é cerca de 35m²/g.



ZnO Nanoparticles

4. Uso de nano ZnO em borracha

4.1. Uso de nano ZnO em borracha natural

Em particular, as propriedades da borracha natural dependem da fórmula do composto e da vulcanização. Durante a vulcanização, a borracha é aquecida com enxofre ou peróxido e outros químicos. Estes aditivos modificam a borracha crua pela formação de reticulações entre as cadeias poliméricas individuais. Na vulcanização da borracha natural por enxofre, o tipo de reticulação formada depende amplamente do sistema de vulcanização. Os agentes vulcanizantes são: óxido de zinco (ZnO), ácido esteárico, aceleradores e enxofre. O ZnO convencional é um dos componentes básicos de

compostos de borracha e atua como um ativador para a reticulação de borracha por enxofre ou doadores de enxofre. Geralmente, aproximadamente 5 partes por 100g (phr) de borracha (phr) de ZnO é utilizada na vulcanização de borracha natural. Contudo, conforme já falamos, reduzir o teor de ZnO na borracha é desejável sob o ponto de vista ambiental.

Testando o efeito do baixo conteúdo de ZnO na vulcanização da borracha natural, foram preparadas uma série de vulcanizados contendo 0,25; 0,3; 0,4; 0,5; 1, ou 2 phr de nano ZnO - que possui menor tamanho de partícula e maior área superficial do que o ZnO convencional. Estudadas as características de cura desses vulcanizados, bem como as características de cura de vulcanizados com 5phr de ZnO, a 150C, o baixo carregamento de nano ZnO (0,25; 0,3; ou 0,4phr) não foi efetivo para a vulcanização. Entretanto, carregamento com 0,5 phr de nano ZnO resultou em um decréscimo marginal do tempo ótimo de cura - o tempo no qual 90% da cura é obtido e as reticulações são formadas. De fato, a vulcanização na presença de 0,5 phr de nano ZnO foi mais rápida que a vulcanização na presença de ZnO ou maiores porcentagens de nano ZnO (1 ou 2 phr). Esses resultados indicam que o nano ZnO comporta-se como um agente de vulcanização efetivo e ativador de cura para a borracha natural.

A taxa de cura de vulcanizados contendo 0,5 phr de nano ZnO foi significativamente maior que aquela do vulcanizado contendo 5 phr de ZnO convencional, sugerindo que a borracha natural se torna mais reticulada na presença de nano ZnO. Em virtude de nano ZnO ter uma área superficial maior que a área do ZnO convencional, a reação com ácido esteárico e aceleradores é muito rápida. Isto acelera o processo de vulcanização, permitindo que a inserção do enxofre na cadeia polimérica ocorra mais rapidamente.

Adicionalmente, sua altíssima densidade de reticulação proporciona que os vulcanizados com nano ZnO exibam um baixo coeficiente de difusão e alto teor de borracha ligada, em relação aos vulcanizados com ZnO. Pelo fato da vulcanização com nano ZnO formar mais reticulações, a densidade de reticulação aumenta e a permeabilidade aos gases é reduzida, devido a se ter uma camada entre cadeias menor. A área de contato superficial entre a carga e a matriz da borracha é maior nos vulcanizados com nano ZnO devido sua maior taxa de reticulação, que reduz a concentração de volume livre.

Em resumo, verificou-se que, para além das vantagens ecológicas da redução do teor de ZnO na borracha, o uso de nano ZnO na vulcanização de borracha natural oferece várias vantagens. Carregando com 0,5 phr nano ZnO acelera-se o processo de vulcanização, reduz-se o tempo de vulcanização e melhoram as propriedades dos vulcanizados de borracha natural resultantes do aumento da densidade de ligações cruzadas e reforçamento da borracha natural. Valores entre 1 e 2 phr foram suficientes para a vulcanização de algumas borrachas naturais, que mostra uma sensível diminuição do teor de ZnO nas formulações, e via de regra esses valores ficam abaixo do valor presente no solo e meio ambiente, o que lhe assegura não ser um poluente ambiental.

Figura 7: Composto de NR e Propriedades com ZnO comum e Nano ZnO

Ingrediente (phR)	ZnO Convencional	ZnO Nano
NR (SMR-5)	100	100
ZnO	5	2
Ácido esteárico	2	2
Negro HAF	40	40
TDAE	8	8
TMQ	1	1
CBS	0,6	0,6
TMTD	0,1	0,1
Enxofre	2,5	2,5
Propriedades Físicas (6 minutos @ 150°C)		
Dureza (Shore A)	66	65
Tensão de Ruptura (MPa)	31,04	31,48
Alongamento a Ruptura (%)	893	849
Módulo a 300% (MPa)	6,32	6,41
Rasgamento (N/mm)	105	104
Deformação Permanente (%)	39,31	33,82
Abrasão (cm ³ /hr)	3,71	3,23
Heat build-up (ΔT) °C	4,4	3,2
Imersão em Tolueno (equação Flory)		
Densidade de reticulação (10 ⁻³ /kg)	66	65

Conclusões:

- Características de cura, propriedades de tração e outras propriedades são superiores para vulcanizados com 5phr ZnO (C) em comparação com vulcanizados com 2phr ZnO (C).
- Características de cura e propriedades físicas são superiores para vulcanizados com 2phr ZnO (Nano).
- Características de cura de compostos com 2phr ZnO (Nano) são superiores a vulcanizado com 5phr ZnO (C).
- Vulcanizados contendo uma dosagem mais baixa (2phr) de óxido de zinco nano apresentaram melhores propriedades mecânicas do que os artigos vulcanizados contendo (5phr) óxido de zinco convencional.
- Dureza, deformação por compressão, perda por abrasão e valores de inchamento em vulcanizados com 2phr ZnO (Nano), e 5phr ZnO (C).

4.2. Uso de nano ZnO em borrachas de cloropreno

O policloropreno, mais conhecido como neopreno é uma borracha polar, e é geralmente considerada como uma borracha de propósito especial, utilizada para aplicações que requeiram resistência à óleo e solvente. Por exemplo, materiais resistentes ao óleo são muito importantes para a indústria automotiva para uma variedade de componentes que entram em contato com alguns fluidos. No caso específico dos vedantes de motor, é importante que eles sejam capazes de suportar os líquidos que vedam, sem perder sua capacidade de manter o selo, ou seja, inchando muito pouco ou não se tornando quebradiço.

Examinando as razões específicas para a resistência química de polímeros, o que pode ser observado é que os grupos polares laterais tendem a oferecer uma boa resistência ao inchamento em óleos hidrocarbônicos, induzem a uma ligeira carga eletronegativa no átomo eletronegativo, com uma ligeira positividade em torno do átomo de carbono. O momento dipolar produzido tende a proporcionar resistência ao óleo. Policloropreno é estruturalmente semelhante ao poli-isopreno, com um grupo

metilo substituindo o átomo de cloro ligado a cadeia estrutural. Este átomo de cloro é mais eletronegativo que o grupo metilo, e, como tal, aumenta a resistência do material.

Borrachas de cloropreno são geralmente vulcanizadas usando óxidos metálicos. Dentre eles o principal agente de ligação é o óxido de zinco, que é usado junto com óxido de magnésio. Óxidos de chumbo são usados em algum momento quando baixa absorção de água é necessária.

Figura 8: Composto de CR e Propriedades com ZnO comum e Nano ZnO

Ingrediente (phR)	ZnO Convencional	ZnO Nano
Neoprene W	100	100
MgO leve	4	4
Ácido esteárico	1	1
Negro HAF	40	40
DOP	8	8
TMQ	1	1
ZnO	5	2
ETU	0,5	0,5
Propriedades Físicas (20 minutos @ 150°C)		
Dureza (Shore A)	67	69
Tensão de Ruptura (MPa)	19,82	19,48
Alongamento a Ruptura (%)	489	468
Módulo a 300% (MPa)	8,42	8,91
Rasgamento (N/mm)	53	60
Deformação Permanente (%)	19,12	17,36
Abrasão (cm ³ /hr)	2,68	2,41
Heat build-up (ΔT) °C	13,2	13,3
Imersão em Tolueno (equação Flory)		
Densidade de reticulação (10 ⁻³ /kg)	7,38	7,94

Observou-se no estudo dos óxidos, que o nano ZnO em borrachas diênicas melhorou as propriedades mecânicas e de reforço. O uso de nano ZnO em comparação com o ZnO convencional, apresenta os seguintes resultados:

1. Comparando no mesmo nível de ativação, compostos com 2phr de ZnO convencional mostram redução significativa nos valores de torque, propriedades de tração e outras propriedades, comparadas com 5phr ZnO convencional.
2. Vulcanizados carregados com 1phr de nano ZnO apresentam características de cura e propriedades de tração muito ruins, em comparação com vulcanizados com 2phr de nano ZnO.
3. Vulcanizados com dosagem mais baixa (2phr) de nano ZnO, apresentam uma taxa de cura e propriedades de tração equivalentes em comparação com vulcanizados com uma dosagem mais elevada (5phr) de ZnO convencional.
4. Valores de resistência ao rasgamento são superiores para vulcanizados com 2phr de nano ZnO, em relação ao de vulcanizados com 5phr de ZnO convencional.
5. Dureza, deformação permanente, acúmulo de calor (heat buildup) e resistência ao inchamento, são superiores com 2phr de nano ZnO do que os com 5phr de ZnO convencional.
6. A densidade de reticulação dos vulcanizados com 2phr de nano ZnO é ligeiramente superior aos vulcanizados com 5phr de ZnO convencional

4.3. Uso de nano ZnO em borrachas tipo SBR

Conforme descrito anteriormente, o teor de zinco em produtos de borracha tem sido discutido devido a preocupações ambientais. A tendência na indústria da borracha é, portanto, de reduzir ou mesmo eliminar completamente o conteúdo de zinco, embora até a presente data não haja uma alternativa viável para o ZnO, ou para os aditivos contendo zinco para fins de vulcanização. Há um consenso de que os cátions de zinco do ZnO e / ou compostos de zinco, reagem com os aceleradores orgânicos para formar complexos ativos de zinco-acelerador, que é um dos principais passos do processo de vulcanização. Este agente sulfurante ativo reage nos locais das insaturações alílicas do polímero de borracha, para formar uma ligação intermediária que reage com um outro intermediário ou com outra cadeia de polímero para gerar uma reticulação. O papel exato do ativador ZnO é altamente dependente do tipo de acelerador presente no sistema de vulcanização inicial.

Ácidos graxos como co-ativadores na vulcanização da borracha aumentam a reticulação. Supõe-se que o ácido esteárico reaja com ZnO para formar estearato de zinco, que é um ativador essencial para o processo de cura. Observou-se que a adição de óxido de zinco nano em borracha sintética polar, melhorou as propriedades mecânicas; da mesma maneira o mesmo método foi estudado em borracha sintética não-polar, borracha de estireno-butadieno (SBR). SBR, a mais comum borracha sintética de propósito geral, é um copolímero de estireno e butadieno; a unidade de butadieno é composta de componentes cis-1,4-trans-1,4- e vinil. São produzidas por copolimerização de estireno e butadieno sob condições controladas de reação, usando técnicas diferentes de polimerização; as propriedades do polímero variam de acordo com o método de polimerização.

A insaturação em SBR é menor do que em NR e suas duplas ligações são quimicamente menos ativas do que as ligações duplas da unidade de isoprenóides em NR. A composição de SBR é feita de uma forma mais ou menos semelhante ao de NR e outras borrachas de hidrocarbonetos insaturados. Todos os tipos de SBR requerem menos enxofre para a cura do que a NR. Por outro lado, o SBR requer mais aceleradores, por causa da menor insaturação.

Esta parte explica o uso de baixa dosagem de nano ZnO, como ativador de SBR e compara as propriedades mecânicas dos artigos vulcanizados com referência aos vulcanizados preparados a partir de SBR com óxido de zinco convencional.

Figura 9: Composto de SBR e Propriedades com ZnO comum e Nano ZnO

Ingrediente (phR)	ZnO Convencional	ZnO Nano
SBR 1502	100	100
ZnO	5	2
Ácido esteárico	2	2
Negro HAF	40	40
TDAE	7	7
TMQ	1	1
CBS	1	1
TMTD	0,2	0,2
Enxofre	2	2
Propriedades Físicas (20 minutos @ 150°C)		
Dureza (Shore A)	69	69
Tensão de Ruptura (MPa)	11,8	12,0
Alongamento a Ruptura (%)	402	390
Rasgamento (N/mm)	47,5	50
Deformação Permanente (%)	22,85	20,45
Abrasão (cm ³ /hr)	2,64	2,60
Heat build-up (ΔT) °C	12,9	8,8
Imersão em Tolueno (equação Flory)		
Densidade de reticulação (10 ⁻³ /kg)	7,16	7,36

1. Compostos com 5phr de ZnO convencional tem melhores características de cura, propriedades de tração e outras propriedades em comparação com compostos com 2phr de nano ZnO.
2. Compostos com 2phr de nano ZnO mostram melhores características de cura e propriedades de tração em comparação com compostos com 1phr de nano ZnO.
3. Os compostos com baixa dosagem (2phr) de ZnO (nano) mostram características de cura semelhantes, aos com doses elevadas (5phr) de ZnO convencional.
4. As propriedades de tração dos compostos com dosagem óptima de nano ZnO são comparáveis aos vulcanizados com 5phr ZnO convencional.
5. As propriedades de compressão, perda de abrasão, acúmulo de calor são baixos para vulcanizados com dosagem ótima de nano ZnO.
6. A retenção das propriedades de tração dos vulcanizados com baixa dosagem de nano ZnO, após envelhecimento térmico é superior em comparação com os vulcanizados com 5phr ZnO convencional.
7. A densidade de reticulação de compostos com dosagem óptima de nano ZnO, são ligeiramente superiores aos vulcanizados com 5phr de ZnO convencional.
8. Os valores de inchamento são considerados equivalentes para os vulcanizados com 2phr de nano ZnO e 5phr ZnO convencional.

4.4. Uso de nano ZnO em borracha nitrílica carboxilada

A borracha nitrílica carboxilada (XNBR) pode ser reticulada pelo enxofre na presença de aceleradores; no entanto, o método mais adequado é a aplicação de óxidos de metais bivalentes, em especial o óxido de zinco (ZnO). A reticulação do elastômero ocorre através da reação dos seus grupos carboxílicos com óxido de zinco, resultando na

formação de sais carboxílicos, considerados reticuladores iônicos. Em contraste com as ligações cruzadas covalentes, formadas durante a vulcanização convencional com sistemas de enxofre / acelerador ou peróxidos, são multifuncionais. Sais do grupo carboxílico, formando aglomerados de seis a oito íons dipolares associados, formam multipletos maiores, que se dispersam na matriz do elastômero sem formação de uma fase separada. Estes multipletos têm um considerável impacto sobre a temperatura de transição vítrea do elastômero e sua sensibilidade à água. Esses aglomerados são considerados como agregados iônicos, imersos em uma matriz de elastômero.

A presença de aglomerados iônicos é responsável pelas propriedades físicas melhoradas dos elastômeros iônicos, mesmo sem a adição de carga, em comparação com aqueles convencionalmente reticulados com enxofre e aceleradores. A proporção de ligações iônicas cruzadas, presentes sob a forma de aglomerados ou multipletos na rede de elastômero, depende da natureza e estrutura da macromolécula como elastômero, bem como da natureza química e concentração do grupo de sais carboxílicos. De acordo com estudos, os aglomerados são formados pela associação de multipletos. Esta associação é causada por interações eletrostáticas entre multipletos, e é prejudicada pelas forças elásticas de retração da cadeia polimérica. A mobilidade restrita da cadeia de elastômero na proximidade dos aglomerados iônicos resulta na formação de uma fase dura.

O óxido de zinco é muito eficaz e utilizado como agente de reticulação para elastômeros carboxilados. Ele pode ser usado para a produção de vulcanizados com alta resistência à tração, resistência ao rasgo, dureza e histerese. As propriedades mecânicas melhoradas de elastômeros iônicos são resultado principalmente de sua alta capacidade para o relaxamento de tensões, devido à cadeia de o elastômero deslizar sobre o aglomerado iônico e a reforma das ligações iônicas sob deformação externa. Além disso, os elastômeros iônicos possuem um caráter termoplástico e podem ser processados em estado fundido como um polímero termoplástico. No entanto, existem algumas desvantagens para os elastômeros carboxílicos curados por zinco. Os mais importantes são: baixo scorch, baixas propriedades de flexão e elevada deformação permanente. A fim de sobrepujar essas características, a borracha nitrílica carboxilada é reticulada com peróxido de zinco ou com o sistema peróxido de zinco / óxido de zinco. A vulcanização de XNBR com peróxido de zinco, leva à formação de reticulação iônica; ligações covalentes são igualmente formadas entre as cadeias de elastômeros devido a ação do peróxido. No entanto, os tempos de vulcanização necessários são mais elevados, para obter vulcanizados com ótima tração e densidade de reticulação, comparável à de vulcanizados reticulados com óxido de zinco.

Os tempos de vulcanização obtidos são consideravelmente mais elevados, em comparação com os de XNBR reticulados com óxido de zinco. Portanto, sobrepuja os problemas de scorch. Levando-se em conta o fato de que, durante o processo de reticulação, o óxido de zinco reage com os grupos carboxílicos do elastômero, o que leva à formação de sais carboxílicos (reticulação iônica). Os parâmetros mais importantes que influenciam a atividade do óxido de zinco são sua área superficial, tamanho de partícula e morfologia. Estes parâmetros determinam o tamanho da interfase entre o agente de reticulação e as cadeias do elastômero.

O tamanho das partículas de óxido de zinco é o principal parâmetro na influência sobre a atividade do ZnO. A redução do tamanho de partículas e aumento da área de superfície específica de óxido de zinco, fornecendo melhoria de contato entre as partículas do agente de reticulação e as cadeias do elastômero, é a principal vantagem do nano ZnO na reticulação da XNBR. Com o nano ZnO consegue-se maior nível de reticulação e a formação de ligações mais densas entre as cadeias poliméricas; isto contribui para a formação de compostos com menor deformação permanente, maior resistência ao calor e maior resistência a óleos e solventes. A tensão de ruptura torna-se maior, mas existe uma pequena redução no alongamento devido a maior densidade de reticulação.

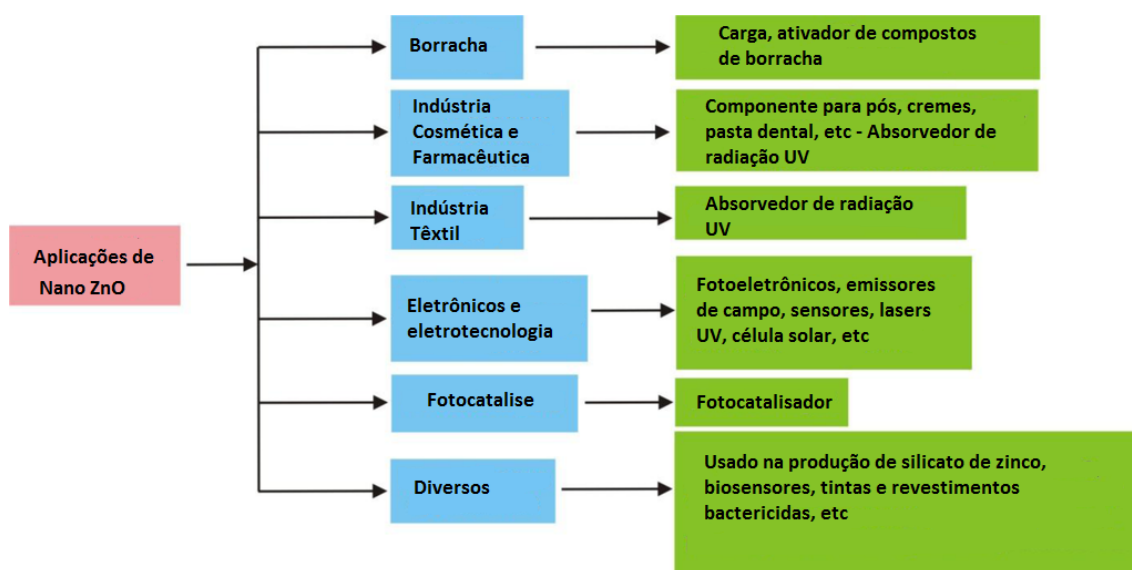
4.5. Outras aplicações de Nano ZnO

O nano ZnO, devido a sua morfologia e tamanho, absorve as faixas de UV tipos A, B e C. Desta forma, podemos obter compostos com excelente resistência ao envelhecimento por ultravioleta, utilizando uma quantidade pequena de ZnO e sobrepujando o tradicional efeito de “amarelamento”, que o ZnO em grandes quantidades confere aos compostos de borracha.

Outra característica importante do nano ZnO é que confere efeito bactericida e fungicida em compostos de borracha, em quantidades muito pequenas.

Como muitos compostos possuem pouco óxido de zinco em sua formulação, não se torna um poluente ambiental e atende as regulamentações do FDA (EUA), TGA (Austrália) e especificações européias. O nano ZnO contribui para reduzir o teor de zinco em artigos de borracha para 1000 ppm e, assim, elimina-se a necessidade de ecolabelagem desses artigos.

O nano ZnO em compostos de borracha é transparente



5. Referências

1. Environmental concern of pollution in rubber industry- Santosh C. Jagadale, K.Rajkumar, R.P.Chavan, D.N.Shinde, C.L.Patil - IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology
2. Use of nano zinc oxide in natural rubber – Shodhganga
3. Reducing zinc oxide in rubber industry use through the development of mixed metal oxide nanoparticles Manuel Guzmán, Núria Agulló, Salvador Borrós
4. Reduced zinc oxide levels in Sulphur vulcanization of rubber compounds - G. Heideman, Enschede, 2004
5. Zinc Oxide Nanoparticles as an Activator for Natural Rubber Latex - Susith Fernando, Nadeesh Madusanka , Nilwala Kottegoda , U. N. Ratnayake
6. Zinc oxide – Zopa
7. Opinion on zinc oxide (nano form) - COLIPA S 76 - Scientific Committee on Consumer Safety – European Commission

Anexo I

Este anexo relata os estudos efetuados com o ZnO em sua nano forma, até a presente data: ele leva em conta o trabalho intitulado “Fatos sobre Nano Óxido de Zinco e efeitos no Meio Ambiente e Saúde”, editado pela ZOPA (Zinc Oxide Producers Association).

Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um sólido branco na forma de pó, inorgânico, não inflamável, estável e insolúvel em água. O tamanho pode variar entre 0,5 e 5 µm, mas o tamanho normal é de cerca de 1 µm. O óxido de zinco nano é feito de partículas que têm pelo menos uma dimensão ≤ 100 nm.

As partículas primárias tendem a ligar-se fortemente e formar agregados que se aglomeram ainda em condições padrão (meio ambiente).

Ocorrência

O óxido de zinco ocorre na natureza como zincita. No entanto, na maioria dos casos, o óxido de zinco é obtido através de um processo técnico do zinco metálico.

O zinco é um dos elementos mais abundantes na crosta da Terra.

Aplicações

O óxido de zinco - composto de zinco mais amplamente utilizado - é utilizado na vulcanização de borracha, bem como em produtos cerâmicos, tintas, alimentos para animais, produtos farmacêuticos e numerosos outros produtos, em vários processos da vida humana.

O óxido de zinco é também adicionado aos produtos alimentícios, incorporado em suplementos vitamínicos e minerais, uma vez que é um micronutriente vital para o sistema imunológico e muitos outros processos biológicos do corpo humano.

Ele também é adicionado aos fertilizantes para corrigir a deficiência de zinco em solos.

O ZnO é normalmente usado em cosméticos, produtos de borracha especiais e semicondutores.

O óxido de zinco é utilizado em pós, cremes e pomadas e sua capacidade de bloquear UVA e UVB faz com que seja um ingrediente indispensável em filtros solares.

Segurança

Saúde Humana

Com relação a preocupação da comunidade científica com o efeito da exposição ao nano – ZnO e preocupações sobre seu efeito em alguns órgãos: estudos isolados “in vitro”, com células do sistema nervoso, intestinos, pulmões ou órgãos reprodutivos não demonstraram nenhum efeito perigosos para a saúde humana.

- Estudos de segurança de três proeminentes entidades reguladoras como: Administração Federal sobre Drogas e Alimentos (FDA -EUA), Administração Australiana de Bens Terapêuticos e União Européia Científica- na Comissão de Segurança do Consumidor- concluíram que o nano – ZnO não possui nenhum risco para a saúde quando utilizado em cosméticos.
- Um estudo comparativo da Cosmetics Europa, destinado a simular as consequências da exposição sistêmica ao óxido de zinco, como um pigmento ou como sulfato de zinco, não apresentou nenhum efeito adverso ou persistente.

- Um estudo realizado pelo Instituto Fraunhofer em testes de segurança e avaliação de nanomateriais não encontrou efeitos a longo prazo sobre a saúde humana. Todo o ZnO inalado (Nano e não - nano) foi completamente removido dos pulmões por parte do organismo humano.

Ambiente

O zinco ocorre naturalmente no solo, sedimentos, na água e no ar, de onde ele é capturado pelos organismos para cumprir funções essenciais no metabolismo.

Como tal, a distribuição, transporte e efeitos (biodisponibilidade) de zinco no ambiente dependerá em grande parte do local - características físico-químicas específicas do ambiente e condição do organismo.

Por estas razões, para ser significativo, a avaliação ambiental do zinco deve levar em conta estes fatores .

A vasta literatura sobre o destino e os efeitos dos compostos de zinco solúveis fornece um recurso valioso para a consideração do risco ambiental potencial para a exposição ao nano - ZnO.

- Enquanto os padrões de qualidade ambiental para a presença do zinco em água e solos variam entre 20-100 µg / L e 40-100 mg / kg em peso seco, respectivamente, as concentrações de utilizações previstas para o nano - ZnO resultam em concentrações de ordem inferiores a estas normas.
- Estudos realizados no âmbito do projeto PROSPECT demonstraram que o nano - ZnO tem o mesmo perfil ambiental que o ZnO a granel. Como tal, na Europa, o relatório de avaliação de riscos do zinco concluiu que "o uso atual de compostos de zinco e zinco, por si só, não elevam os níveis de zinco, já presentes nas águas superficiais e sedimentos".
- Na avaliação probabilística dos efeitos ambientais da exposição ao nano-ZnO, estima-se que as contribuições previstas para as concentrações ambientais não resulta em riscos para a água ou organismos do solo.

Nano ZnO em Borracha e a contaminação ambiental

Estudos levados a efeito em compostos de borracha, concluíram que o nano-ZnO, devido a sua eficiência em compostos de borracha, permite o uso de concentrações tão baixas como 2 phr. Essa concentração, associada às reações que ocorrem durante a vulcanização, deixam pouco ou quase nenhum ZnO residual.

Outro ponto que deve ser considerado é que o que causa mortandade em algas, peixes e invertebrados aquáticos é o íon Zn^{2+} , que somente pode ser gerado se a lixiviação no meio ambiente ocorrer em meio ácido; isto, associado a baixa solubilidade do nano ZnO em água (menor que 50 mg/L) , permite considerá-lo como uma alternativa viável e saldável ao meio ambiente nos processos de vulcanização de artefatos de borracha.

Referência

Abaixo está uma listagem de trabalhos sobre a toxicidade do ZnO e do nano-ZnO feitas até o momento, e que serviu de base para esse anexo.

Todos os trabalhos estão disponíveis na internet.

1. 2008 / C 155/01
2. Project Prospect (Prospect: Protocolos de Testes de Ecotoxicologia para Nanomateriais Representantes de Apoio do Programa Patrocinado OCDE)
3. Karsten Schilling, Bobbie Bradford, Dominique Castelli, Eric Dufour, J. Frank Nash, Wolfgang Pape, Stefan Schulte, Ian Tooley, Jeroen van den Bosch e

- Florian Schellauf. revisão da segurança humana de "nano" dióxido de titânio e óxido de zinco. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2010, 9, 495-509
4. Veja www.cefic-lri.org, projeto “N1-FRAU: Tiered Approach to Testing and Assessment of Nanomaterial Safety to Human Health”
 5. SCCS / 1489-1412 - parecer sobre a nanoforma óxido de zinco - COLIPA S 76
 6. GUIDANCE MANUAL FOR THE TESTING OF MANUFACTURED NANOMATERIALS: OECD’S SPONSORSHIP PROGRAMME., Available at [http://www.olis.oecd.org/olis/2009doc.nsf/linkto/env-jm-mono\(2009\)20](http://www.olis.oecd.org/olis/2009doc.nsf/linkto/env-jm-mono(2009)20)
 7. Ju-Nam, Y *et al.*; *Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications*. *Sci Total Environ.*, 2008, 400(1-3): pg 396-414.
 8. Chandra Ray, P *et al.*; *Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs*. *Journal of Environmental Science and Health, Part C, Vol 27, Issue 1, 2009* , pg 1 – 35.
 9. Nowack, B *et al.*; *Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment*. *Environmental Pollution, Vol 150, Issue 1, 2007*, Pg 5-22.
 10. Handy, RD *et al.*; *The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles*. *Ecotoxicology, 2008, Vol 17, Number 4*, pg 287-314.
 11. ISO/TS 27687:2008 Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
 12. Ostrowski, AD *et al.*; *Nanotoxicology: characterizing the scientific literature, 2000–2007*. *Journal of Nanoparticle Research, 2009, Vol 11, Number 2*, pg 251-257.
 13. http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide
 14. Zhu X *et al.*, *Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (Danio rerio) early developmental stage*, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, 2008, Feb 15; 43(3):278-84.
 15. Wiench K *et al.*, *Acute and chronic effects of nano- and non-nanoscale TiO2 and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate Daphnia magna*, submitted to *Chemosphere*, 2009.
 16. Heinlaan M *et al.*, *Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO2 to bacteria Vibrio fischeri and crustaceans Daphnia magna and Thamnocephalus platyurus*, *Chemosphere, Volume 71, Issue 7, April 2008*, Pages 1308-1316.
 17. Franklin, NM *et al.*, *Comparative Toxicity of Nanoparticulate ZnO, Bulk ZnO, and ZnCl2 to a Freshwater Microalga (Pseudokirchneriella subcapitata): The Importance of Particle Solubility*, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (24), pp 8484–8490.
 18. Adams, LK *et al.*, *Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO2, SiO2, and ZnO water suspensions*, *Water Research, Volume 40, Issue 19, November 2006*, Pages 3527-3532.
 19. Unrine, J. *et al.*, *Spatial distribution and speciation of Au and Zn in terrestrial organisms exposed to Au and ZnO nanoparticles*, *American Chemical Society, Preprints of Extended Abstracts 48(1): 334-340, 2008*. Wan, SQ *et al.*, *Effect of Action of Mixture of Two Nano Particles with Two Insecticides to Pest Mite (Epirimerus pyri)*, *Chinese Journal of Pesticides 44(12): 570-572, 2005*.
 20. Lin, D *et al.*, *Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth*, *Environmental Pollution, Volume 150, Issue 2, November 2007*, Pages 243-250.

21. Lin, D *et al.*, *Phytotoxicity of ZnO nanoparticle: inhibition of ryegrass growth*, American Chemical Society, Preprints of Extended Abstracts 48(1): 276-280, 2008.
22. Lin, D *et al.*, *Root Uptake and Phytotoxicity of ZnO Nanoparticles*, Environ. Sci. Technol., 2008, 42 (15), pp 5580–5585.
23. Gamer, AO *et al.*, *Study of the penetration of zinc through dermatomed pig skin in vitro after treatment with a microfine zinc oxide containing formulation (Emulsion mit Z-Cote (Zinkoxid); 10%)*. 2005, BASF Report No. 52H0546/032193
24. Gamer, AO *et al.*, *The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin*, Toxicol In Vitro. 2006 Apr; 20(3):301-7.
25. Nohynek, GJ *et al.*, *Grey goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety*, Crit Rev Toxicol. 2007 Mar; 37(3):251-77.
26. Cross, SE *et al.*, *Human Skin Penetration of Sunscreen Nanoparticles: In-vitro Assessment of a Novel Micronized Zinc Oxide Formulation*, Skin Pharmacol Physiol 2007;20:148-154.
27. Zvyagin, A *et al.*, *Imaging of zinc oxide nanoparticle penetration in human skin in vitro and in vivo*, J. Biomed. Opt., Vol. 13, 064031 (2008).
28. Wang, B *et al.*, *Acute toxicological impact of nano- and submicro-scaled zinc oxide powder on healthy adult mice*, Journal of Nanoparticle Research, Volume 10, (2008) 10:263-276.
29. Sayes, CM *et al.*, *Assessing Toxicity of Fine and Nanoparticles: Comparing In Vitro Measurements to In Vivo Pulmonary Toxicity Profiles*, Toxicological Sciences 2007, 97(1):163-180.
30. Liu, Zi-hong, *Acute Toxicity of Nano-sized Zinc Oxide in ICR Mice via Intratracheal Instillation*, J Environ Occup Med. Vol. 25 No. 4, 2008.
31. Ma-Hock, L *et al.*, *Inhalation toxicity of nano-scale zinc oxide in comparison with pigmentary zinc oxide using short-term inhalation test protocol*, Naunyn-Schmiedeberg's Arch Pharmacol (Supplement 1) 2008, 354.
32. Ma-Hock, L *et al.*, *Report Z-Cote HP1 Subacute 5-day lung toxicity study in male Wistar rats Dust aerosol exposure (DRAFT)*, 2009, BASF Report No. 99I0488/06051.
33. Conner, MW *et al.*, *Pulmonary damage in guinea pigs caused by inhaled ultra fine zinc oxide, evaluation by light and electron microscopy and analysis of pulmonary lavage fluid*, Microbeam Analysis 21, 589-590, 1986.
34. Conner, MW *et al.*, *Lung injury in guinea pigs caused by multiple exposures to ultra fine zinc oxide. Changes in pulmonary lavage fluid*, J. Toxicol. Environ. Health 25, 57-69, 1988.
35. Dinslage-Schlunz, A *et al.*, *The zinc elimination from the rat lung after repeated zinc oxide inhalation*, Beitr. Silikose-Forsch. (Pneumokon) 28, 80-89, 1976.
36. Lam, HF *et al.*, *Functional and morphologic changes in the lungs of guinea pigs exposed to freshly generated ultra fine zinc oxide*, Toxicol. Appl. Pharmacol. 78, 29-38, 1985.
37. Lam, HF *et al.*, *Pulmonary function of guinea pigs exposed to freshly generated ultra fine zinc oxide with and without spike concentrations*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 49, 333-341, 1988.
38. BASF Report, *REPORT Z-COTE HP1 SALMONELLA TYPHIMURIUM REVERSE MUTATION ASSAY (DRAFT)*, 2009.

39. BASF Report, *REPORT Z-COTE MAX SALMONELLA TYPHIMURIUM REVERSE MUTATION ASSAY (STANDARD PLATE TEST AND PREINCUBATION TEST)*, 2009, Company Study No: 40M0620/064186.
40. BASF Report, *Z-Cote HP1 MICRONUCLEUS TEST IN BONE MARROW CELLS OF THE MOUSE (DRAFT)*, 2009, Company Study No: 26M0488/064179.
41. Diembeck, W., *Testing of Zinc Oxide (H&R, PN 104702) with the 3T3 Neutral Red Uptake Phototoxicity Test.*, 2001, Beiersdorf AG Company Report No: 0663-2001.
42. Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products (SCCNFP), *OPINION CONCERNING ZINC OXIDE COLIPA n° S76*, 2003, SCCNFP/0649/03, final.
43. Dufour, EK *et al.*, *Clastogenicity, photo-clastogenicity or pseudo-photo-clastogenicity: Genotoxic effects of zinc oxide in the dark, in pre-irradiated or simultaneously irradiated Chinese Hamster Ovary cells*, Toxicology Letters, Volume 164, Supplement 1, 20 September 2006, Pages S290-S291.
44. Cantor, S., *50 humans subject repeat insult patch test skin irritation/sensitisation evaluation*, 1994, AMA laboratories Study Report, Ref no. WPCL 94-141Z/RIPT 00160.SSI.
45. Kuschner, WG *et al.*, *Pulmonary responses to purified zinc oxide fume*, J Investig Med. 1995 Aug;43(4):371-8.
46. European Chemicals Bureau, *EU Risk Assessment Report: CAS 1314-13-2*, 2004.
47. Fink, E., *Repeat photopatch test for phototoxicity and photoallergy of HR 96/104702 and HR 96/104702 VeK in healthy adult male and female volunteers*, part 1, 1997, Company Study No: 9066/lib.
48. Cantor, S *et al.*, *Evaluation of phototoxicity potential by UV-A irradiation on 10 human subjects*, 1994, AMA Laboratories Unpublished Report, Report No: WPCL 94147Z / PHT0016OSSI .10
49. Jeng, HA *et al.*, *Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells*, J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng. 2006;41(12):2699-711.
50. Mashayekhi, H *et al.*, *Metal Oxide Nanoparticles Show Toxicity to Bacteria*, Preprints of Extended Abstracts Vol 48. No. 1, Proceedings published by the American Chemical Society, 2008.
51. Brayner R *et al.*, *Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium*, Nano Lett., 2006, 6 (4), pp 866–870.
52. Hernandez-Sierra *et al.*, *The antimicrobial sensitivity of Streptococcus mutans to nanoparticles of silver, zinc oxide, and gold*, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine 4, 237-240.
53. Jones, N *et al.*, *Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms*, FEMS Microbiology Letters, 2008, Volume 279, Issue 1, Pages 71 – 76.
54. Zhang, L *et al.*, *Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)*, Journal of Nanoparticle Research, 2007, 9: 479-489.
55. Xia, T *et al.*; *Comparison of the Mechanism of Toxicity of Zinc Oxide and Cerium Oxide Nanoparticles Based on Dissolution and Oxidative Stress Properties*. ACS Nano, 2008, 2 (10), pg 2121–2134.