

Workshop ISI Polímeros

Elastômeros Sustentáveis

Como adaptar formulações às novas exigências e tendências globais de sustentabilidade



Henrique Brito
Karin Brito
Cristiane Mauss

24 de abril de 2026

Agenda

- A BRISTEIN Consultoria
- Introdução
- Sistemas de Cura
- Antidegradantes
- Plastificantes Minerais e Ftalatos
- Antichamas
- PFAS
- Elementos Metálicos e Metalóides
- Outros Materiais
- Encerramento



É proibida a reprodução parcial ou total sem a devida citação da fonte.



Consultoria com Inovação
e Sustentabilidade

É proibida a reprodução parcial ou total sem a devida citação da fonte.

É proibida a reprodução parcial ou total sem a devida citação da fonte.

ONDE ESTAMOS



A **BRISTEIN** possui escritório sediado na cidade de Estância Velha, RS, atendendo clientes de **diversos estados do Brasil** e também, da **América Latina e Europa**

Müller Centro Empresarial,
Rua Casemiro de Abreu 170
2º Andar, Sala 05, Bairro União
Estância Velha/RS, CEP 93610-670



QUEM SOMOS

Equipe*:

Vasta experiência em desenvolvimento de formulações e processos na tecnologia da borracha, incluindo produtos como: pneus, reforma de pneus, correias transportadoras, peças técnicas automotivas, peças técnicas diversas, implementos agrícolas, calçados.



[LinkedIn](#)

Henrique de Oliveira Brito

Sócio - Fundador

- +35 anos de experiência no setor de polímeros
 - Químico Industrial
- Executivo de Operações e Desenvolvimento de Produtos
 - Formação em Tecnologia de Elastômeros
 - MBAs em ESG, Gestão da Inovação, Gestão Empresarial e Engenharia da Qualidade



[LinkedIn](#)

Karin Janete Stein Brito

Sócia

- +30 anos de experiência no setor de polímeros
 - Química Industrial
 - PD&I
- Mestre em Engenharia de Materiais (Nanocompósitos Elastoméricos)
- Doutora em Engenharia de Materiais (Materiais de Fontes Renováveis)



[LinkedIn](#)

Cristiane Jaqueline Mauss

Consultora Técnica

- +15 anos de experiência no setor de polímeros
 - Engenheira Química Industrial
 - Engenheira Mecânica
- Mestre em Engenharia de Materiais
- Especialista em Gestão de Projetos
 - Formação Green Belt
- Doutoranda em Engenharia de Materiais

* Profissionais com expertises específicas poderão ser contratados por projetos.



É uma empresa de consultoria, assessoria e representação comercial, especializada em **Tecnologia da Borracha**, em **ESG** e no desenvolvimento e aplicação de **Soluções Sustentáveis e de Alto Desempenho**.

NOSSO DIFERENCIAL

É a capacidade de atuar nos diferentes estágios do desenvolvimento do produto, com suporte a

- ✓ Pesquisa aplicada e atividades de PD&I
- ✓ Testes de avaliação e validação dos produtos
- ✓ Colocação do produto no mercado
- ✓ Definição de Estratégias de Sustentabilidade e ESG

Relacionamentos construídos ao longo de mais de 3 décadas



NOSSOS PRINCIPAIS SERVIÇOS

- ✓ Desenvolvimento de matérias-primas sustentáveis e de alto desempenho
- ✓ Desenvolvimento de artefatos de borracha, formulações e processos
- ✓ Adequação de formulações com a substituição de geradores de nitrosaminas, ftalatos e outros produtos perigosos à saúde
 - ✓ Desenvolvimento de especificações para artefatos de borracha
 - ✓ Projetos de inovação (Editais de fomento, programas de apoio, linhas de financiamento)
 - ✓ Pesquisa bibliográfica customizada
 - ✓ Treinamento em Tecnologia da Borracha
 - ✓ Suporte técnico e comercial à venda de produtos
- ✓ Consultoria e participação em Comitês de Sustentabilidade e ESG
 - ✓ Implementação da Jornada ESG
 - ✓ Hub de Soluções Sustentáveis



É proibida a reprodução parcial ou total sem a devida citação da fonte.

Rotas para Redução de Substâncias Restritas

É proibida a reprodução parcial ou total sem a devida citação da fonte. - É proibida a reprodução parcial ou total sem a devida citação da fonte.

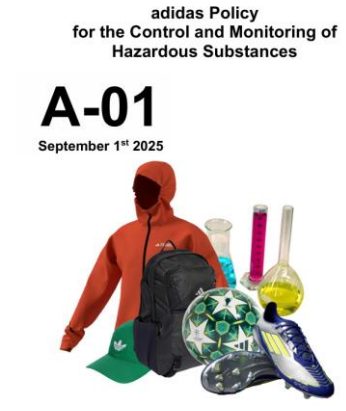
É proibida a reprodução parcial ou total sem a devida citação da fonte.

INTRODUÇÃO

Aviso de Responsabilidade e Escopo

- As informações apresentadas neste workshop possuem **caráter** estritamente **educacional e técnico, não constituindo consultoria jurídica, regulatória ou de conformidade**
- Este conteúdo **não é exaustivo**:
 - **Não cobre a totalidade das substâncias restritas** existentes na indústria da borracha
 - **Não cobre a totalidade das regulamentações globais** ou locais aplicáveis
- O cenário regulatório nacional e internacional é dinâmico e está em constante evolução. Portanto, **é de responsabilidade exclusiva de cada empresa participante deste Workshop realizar a sua própria avaliação de risco e conformidade (com equipe própria e/ou com suporte de terceiros)**, validando quais substâncias são restritas ou proibidas de acordo com as especificidades de suas aplicações, mercados de destino e requisitos contratuais de seus clientes.

A indústria da borracha enfrenta o **DESAFIO** crescente de **EQUILIBRAR** desempenho técnico, custos competitivos e o atendimento a normas, legislação e protocolos socioambientais



GUIA VISUAL DE REGULAMENTAÇÕES E PADRÕES DE CONFORMIDADE

Uma Visão Geral das Principais Exigências para Produtos e Cadeias de Suprimentos

REACH - Legal/Obrigatório

REACH (Regulamento da UE)

Proteção à Saúde e Ambiente | Substâncias Químicas



Proteção à Saúde e ao Meio Ambiente

Registration Evaluation Authorisation and restrictions of Chemicals



PACT

Radar Público

SVHC

Substâncias de Elevada Preocupação

ANEXO XIV
Authorization List

Autorização Necessária

ANEXO XVII
Restriction List

Restrito, Condicionado

PROP 65- Legal/Obrigatório

CALIFORNIA PROPOSITION

Câncer e Toxicidade Reprodutiva



WARNING
Cancer and reproductive harm....



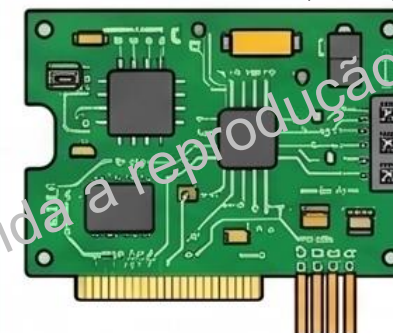
Não proíbe venda, mas EXIGE AVISOS claros



RoHS 3 - Legal/Obrigatório

ROHS 3 (Restriction of Hazardous Substances)

Restrição de Substâncias em Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (EEE)



10 substâncias:

Pb	Hg
Cd	CrVI
PBB	PBDE
DEHP	BBP
DBP	DIBP

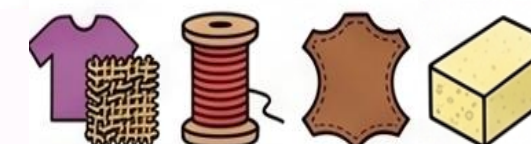


Geral:
<0,1% (1000 ppm)
Cd - exceção:
<0,01% (100 ppm)

ZDHC - Voluntário

ZDHC MRSL (Manufacturing Restricted Substances List) - Voluntário

Proibição de uso intencional no processamento de materiais têxteis, couro, borracha, espuma, adesivos e acabamentos.



Capítulo 1: Substâncias Proibidas



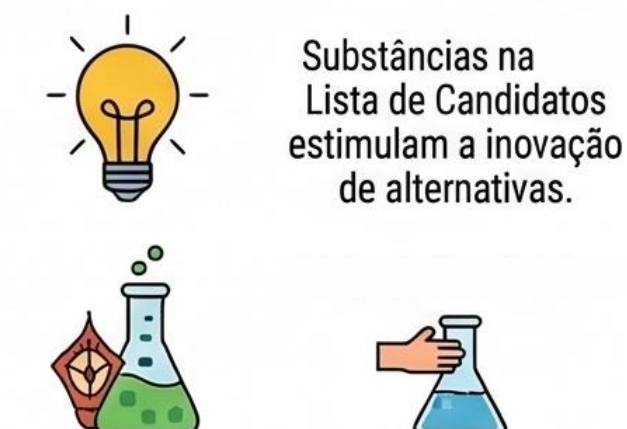
Proibição de uso intencional em processamento.

Capítulo 2: Substâncias Candidatas



Propostas para adição à atualização. Faltam alternativas seguras ou informações.

Watchlist



Substâncias na Lista de Candidatos estimulam a inovação de alternativas.

RDC ANVISA & FDA - Legal/Obrigatório

RDC ANVISA n° 123/2001, 51 e 52/2010 (Brasil)



LISTA POSITIVA:

Apenas substâncias autorizadas para borracha em contato com alimentos



FDA 21 CFR 177.2600 (EUA)



LISTA POSITIVA:

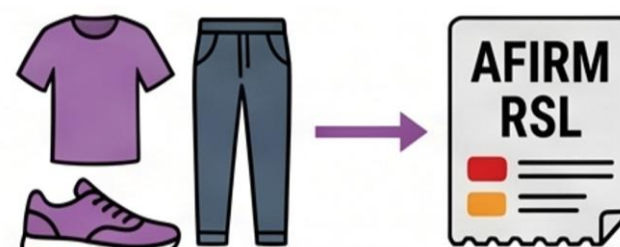
Borracha de uso repetido em contato com alimentos

Atenção: Listas Positivas e critérios de ensaio diferem entre ANVISA e FDA

AFIRM - Voluntário

AFIRM (Apparel & Footwear International RSL Management)

Gestão Global de Substâncias Restritas em Vestuário e Calçados



- **Nível 1**
- **Nível 2**

Alto Risco/Teste Necessário
Menor Risco/Teste Recomendado

- Fornecer fórum e informações para a cadeia de fornecimento
- Marcas podem ter requisitos específicos

GADSL - Voluntário

GADSL (Global Automotive Declarable Substance List)

Comunicação na Cadeia Automotiva



SUBSTÂNCIAS NA GADSL (D ou P)

PLATAFORMA IMDS (Registro e Monitoramento)

- D = Declarável, P = Proibida
- Cobrir substâncias no material final vendido
- Padrão Global, embora voluntário

ROADMAP da Conformidade Regulatória

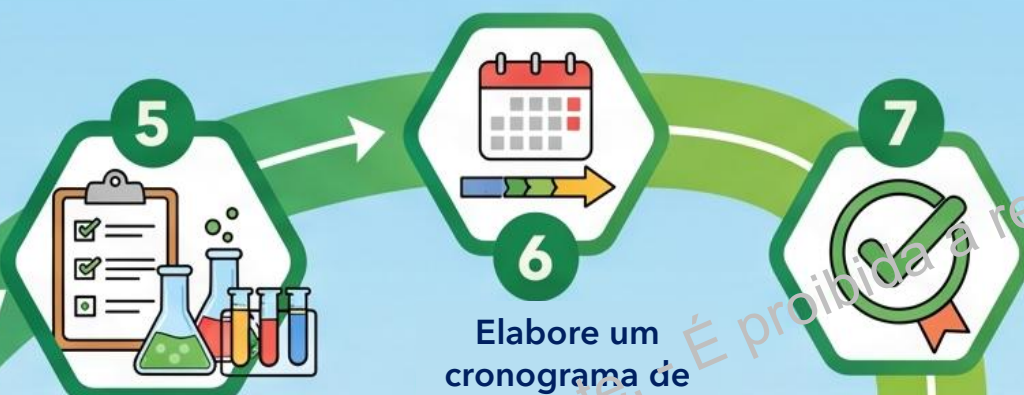
FASE 2 GESTÃO TÉCNICA E MITIGAÇÃO

FASE 3 SUSTENTABILIDADE E PERPETUIDADE

FASE 1 DIAGNÓSTICO E GOVERNANÇA

FUTURO SUSTENTÁVEL E CONFORMIDADE CONTÍNUA

INÍCIO

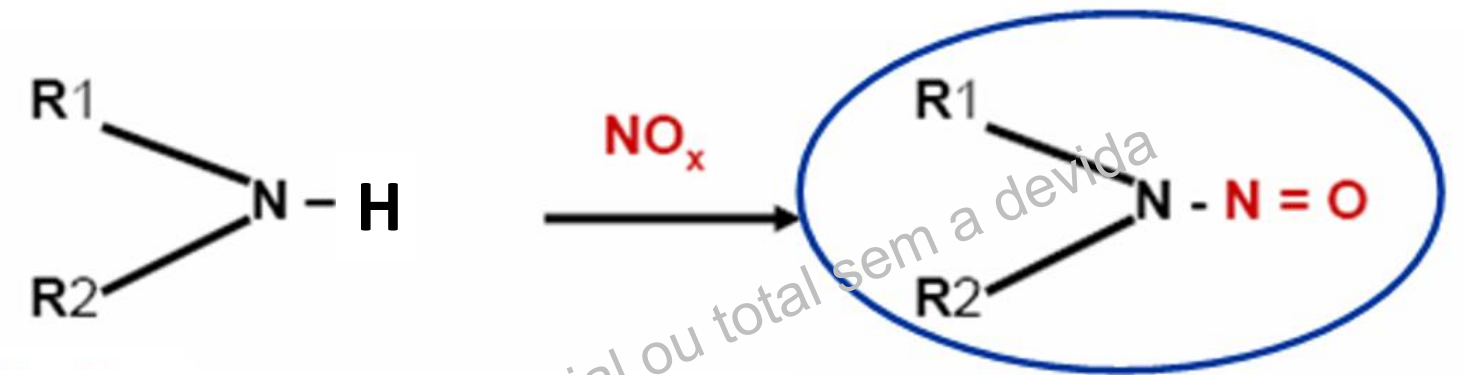


É proibida a reprodução parcial ou total sem a devida citação da fonte.

SISTEMAS DE CURA

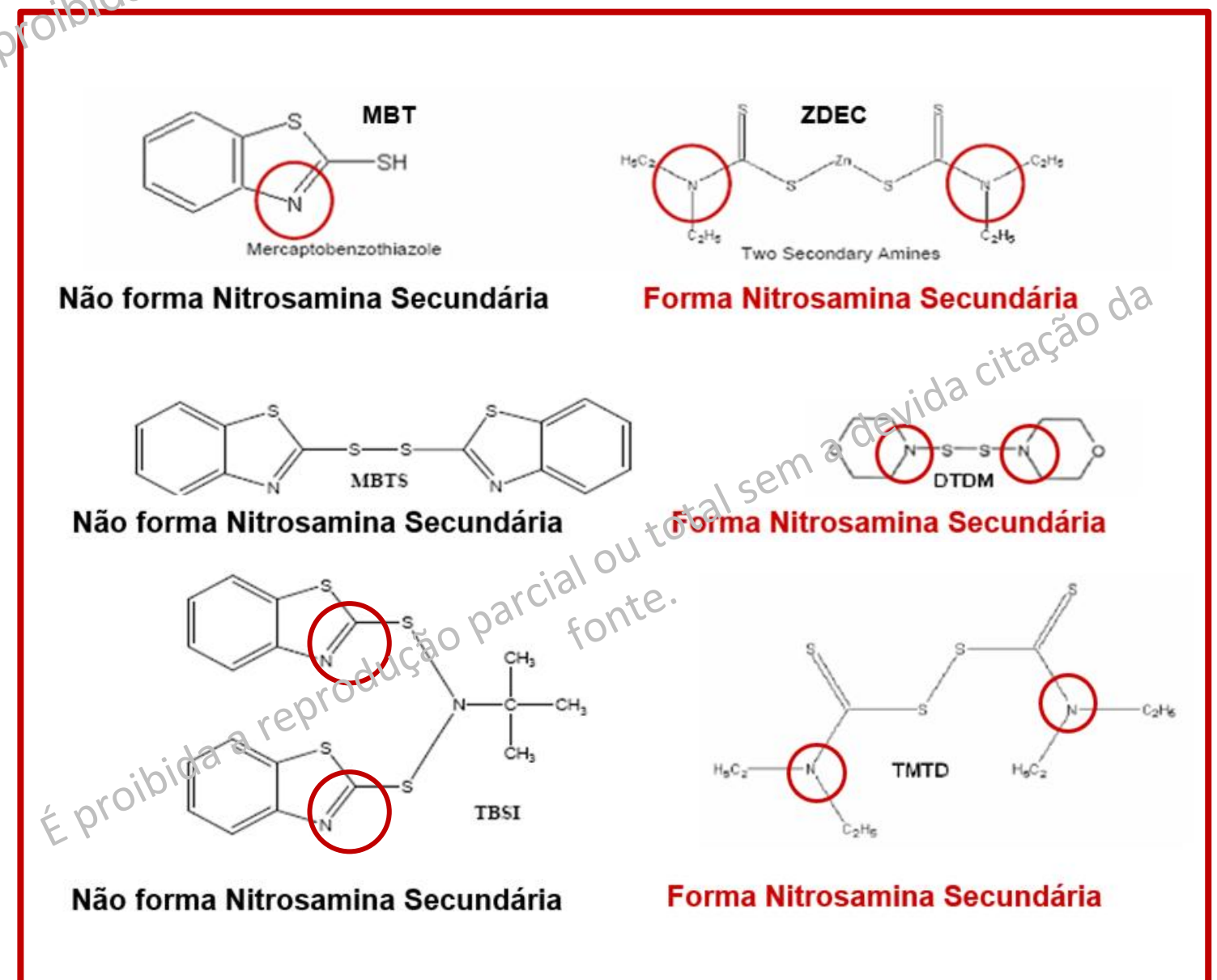
Nitrosaminas

- As **nitrosaminas** são comumente encontradas em algumas carnes cozidas e na fumaça do tabaco, e podem estar presentes em materiais usados em vestuário e calçados, como borracha ou plástico
- Possuem fórmula geral **$R_2N-N=O$** , e são formadas principalmente pela **reação entre aminas secundárias e agentes nitrosantes**, como o nitrito ou o ácido nitroso



Onde: $R_1 = R_2$ ou $R_1 \neq R_2$

Aminas Secundárias formam Nitrosaminas Secundárias!



SISTEMAS DE CURA

Nitrosaminas

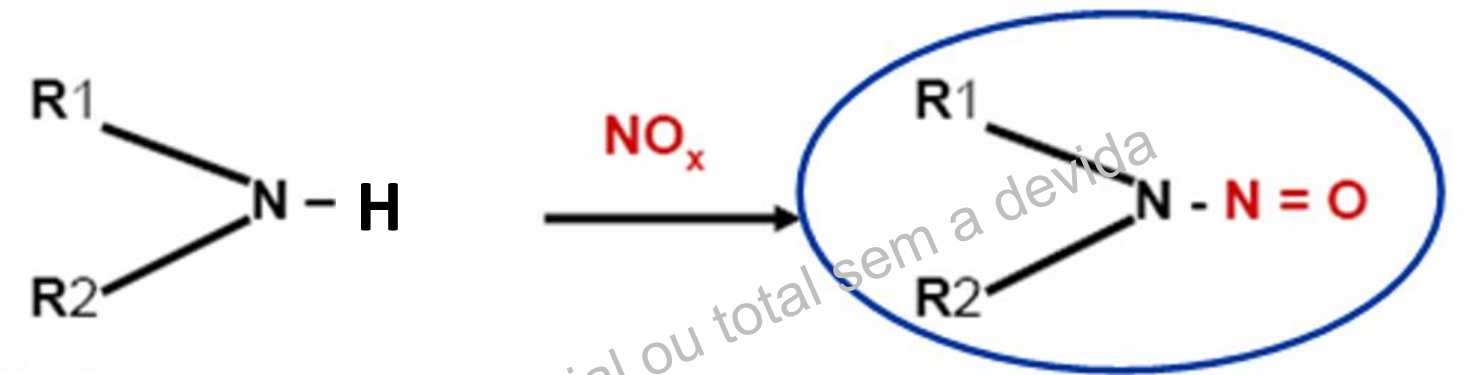
POR QUE SÃO PERIGOSAS?

As nitrosaminas são suspeitas de carcinógenos e normalmente são classificadas no sistema GHS como carcinógenos de Classe 1 ou 2

- **Categoria 1A:** Conhecido por causar câncer em humanos
- **Categoria 1B:** Presumido como capaz de causar câncer em humanos
- **Categoria 2:** Suspeito de causar câncer em humanos

A estratégia para eliminar a geração de nitrosaminas se baseia em duas abordagens principais:

- Utilizar **sistemas de cura que não utilizem aceleradores** (cura com peróxidos, com resinas ou outros sistemas)
- **Substituir os aceleradores geradores de nitrosaminas** por alternativas "seguras".



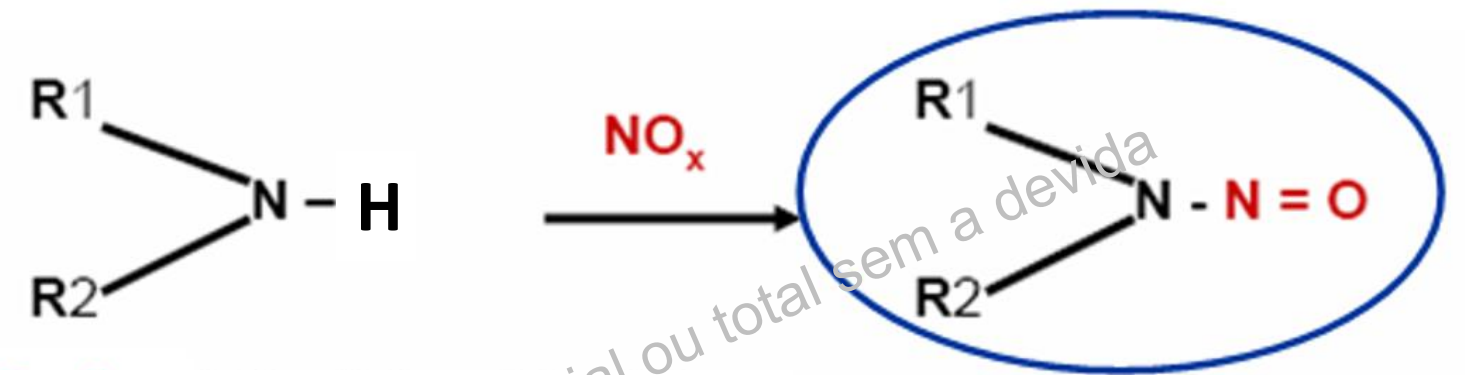
Onde: $\text{R1} = \text{R2}$ ou $\text{R1} \neq \text{R2}$

Aminas Secundárias foram Nitrosaminas Secundárias!

SISTEMAS DE CURA

Nitrosaminas

PANORAMA REGULATÓRIO



Onde: R1 = R2 ou R1 ≠ R2

Aminas Secundárias foram Nitrosaminas Secundárias!

- **REACH (UE):** citadas no REACH PACT
- **GADSL:** lista "Proibida" ou "Declarável" para componentes automotivos (pneus, vedações, mangueiras)
- **AFIRM Group:** limites rigorosos para calçados e vestuário (para cada N-nitrosamina listada: 0,5 ppm)
- **ZDHC:** algumas nitrosaminas estão listadas na Watch List (lista prévia - para ecossistema se preparar)
- **Anvisa (RDC 123):** restrição de migração de N-nitrosaminas (total inferior a 1 ppm)

ATENÇÃO! A preocupação não é apenas o produto final, mas o ambiente da fábrica (ar ambiente)

SISTEMAS DE CURA

Nitrosaminas

Aceleradores que Geram Nitrosaminas Secundárias e Alternativas de Substituição (que NÃO GERAM)

Nitrosamina (TRGS 552 Cat. 1A/1B)	Aceleradores que Geram a Nitrosamina (TRGS 552:2018)	Alternativas, exemplos (TGRS 552:2018)
NDMA (N-nitrosodimetilamina)	ZDMC, NDMC, CDMC (ditiocarbamatos) TMTM, TMTD (tiurans)	TBzTD, ZBEC, MBT/MBTS/ZMBT, CBS/TBBS/DCBS/TBSI, CDS
NDEA (N-nitrosodietilamina)	ZDEC , TETD, TDEC	TBzTD, ZBEC, MBT/MBTS/ZMBT, CBS/TBBS/DCBS/TBSI, CDS
NDiPA (N-nitrosodiisopropilamina)	DiBS	CBS, TBBS, DCBS, TBSI
NDBA (N-nitrosodibutilamina)	ZDBC , NDBC	TBzTD, ZBEC, MBT/MBTS/ZMBT, CBS/TBBS/DCBS/TBSI, CDS
NMPA (N-nitrosometilfenilamina)	MPTD	TBzTD
NEPA (N-nitrosoetilfenilamina)	ZEPC	TBzTD, ZBEC, MBT/MBTS/ZMBT, CBS/TBBS/DCBS/TBSI, CDS
NMOR (N-nitrosomorfolina)	MBS, DTDM , MBSS, OTOS, OTTBS	TBzTD, ZBEC, MBT/MBTS/ZMBT, CBS/TBBS/DCBS/TBSI, CDS
NPIP (N-nitrosopiperidina)	DPTT (DPTHA), Z5MC	TBzTD, ZBEC, MBT/MBTS/ZMBT, CBS/TBBS/DCBS/TBSI, CDS

Fontes: Adaptado de Regra Técnica para Substâncias Perigosas (TRGS) 552: N-nitrosaminas carcinogênicas das categorias 1A e 1B

SISTEMAS DE CURA

Sistemas de Cura Livres de Nitrosaminas

Temos alternativas: cura por **peróxido** e com **enxofre**

CURA POR PERÓXIDOS

- **Mecanismo:** a cura ocorre pela formação de radicais livres que criam ligações cruzadas carbono-carbono (C-C) diretamente entre as cadeias poliméricas. Este sistema é inerentemente livre de nitrosaminas, pois não utiliza aceleradores à base de aminas
- **Exemplo Típico:**
 - ✓ **Peróxido:** DBPH (2,5-dimetil-2,5-Di-(t-butilperóxido) hexano) (CAS 78-63-7) Ex: Luperox 101
 - ✓ **Coagentes:** frequentemente necessários para otimizar a cura, como o TAIC (Triálisocianurato) (CAS 1025-15-6)
- **Vantagens:** excelente resistência à compressão e estabilidade térmica

O Peróxido de Dicumila é listado, pois gera ACETOFENONA (ZDHC watch list, REACH SVHC)

SISTEMAS DE CURA

Sistemas de Cura Livres de Nitrosaminas

Temos alternativas: cura por **peróxido** e com **enxofre**

CURA COM ENXOFRE

- **Sistema Típico:**

- ✓ **Ativadores Óxido de Zinco e Ácido Estearico**
- ✓ **Acelerador Primário Seguro:** TBBS (N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida). MBT (2-Mercaptobenzotiazol), MBTS (Dissulfeto de dibenzotiazol-2-il)
- ✓ **Aceleradores Secundários Seguros:** ZBEC (Dibenzilditiocarbamato de Zinco), ZMBT (Zinco mercaptobenzotiazol), TP (Dialquilditiofosfato de Zinco), AP7 (blenda de ditiofosfato de zinco, tiazol e dibenzilditiocarbamato)
- ✓ **Doadores de Enxofre:** CLD (Dissulfeto de caprolactama), SDT (Sulfeto de tiofosforil alquila), TBzTD (Tetrabenziltiuram dissulfeto)

SISTEMAS DE CURA

Sistemas de Cura Livres de Nitrosaminas

EXEMPLOS DE TEORES (phr)

	in NR, with CB [phr]	SBR, with bright fillers	MBR	IIR
Rhenogran® CLD-80	1.00-2.00	1.00-2.00	1.00-2.00	1.20-2.50
Rhenogran® CBS-80	0.50-0.75	-	-	-
Rhenogran® MBTS-80	-	0.30-0.50	1.00-1.50	1.00-1.50
TBzTD	-	0.30-0.50	1.00-2.50	1.00-2.50

Typical formulations:	NR	EPDM
Sulfur	0.8 phr	0.8 phr
Rhenocure® TP-liquid	1.5 phr	2.0 phr
CBS	0.5 phr	-
TBBS	-	1.5 phr
TBzTD	-	0.8 phr

Rhenogran® S-80: 0-2.5 phr
 Rhenogran® MBTS-80: 1-2.5 phr
 Rhenogran® SDT-50: 3-6 phr

EPDM (N-nitrosamine-free):

Rhenogran® TP-50	2.0-3.4
Rhenogran® ZBEC-70	1.0-2.0
Rhenogran® MBT-80	0.6-1.9
Rhenogran® S-80	1.2-3.2
Rhenogran® Retarder E-80	0.4-0.8
Rhenogran® SDT-50	1.5-3.0

NR, SBR (N-nitrosamine-free):

Rhenogran® TP-50	2.0-3.4
Rhenogran® MBTS-80	0.6-0.9
Rhenogran® S-80	0.3-0.6
Rhenogran® SDT-50	1.0-2.0

SISTEMAS DE CURA

Sistemas de Cura Livres de Nitrosaminas

- Para desenvolver compostos de borracha livres de nitrosaminas, uma das abordagens seguras é a **cura com peróxidos adequados**
- Quando as propriedades de um sistema de enxofre são indispensáveis, a estratégia correta é a substituição criteriosa dos aceleradores. A tabela ao lado resume as substituições mais comuns

Acelerador a ser Evitado	Alternativa Segura
TMTM, TMTD, TETD (Tiurãs)	TBzTD
ZDMC, ZDEC (Ditiocarbamatos)	ZBEC, TP, AP7
MBS (Sulfenamida de Morfolina)	TBBS, CBS, DCBS
DTDM, DPTT (Doador de Enxofre)	Doador de enxofre sem amina, como TBzTD (Tetrabenziltiuram dissulfeto), CLD (Dissulfeto de Caprolactama) e SDT (Sulfeto de tiofosforil alquila)

SISTEMAS DE CURA

Sistemas de Cura Livres de Nitrosaminas

Substituir aceleradores tradicionais por alternativas seguras (livres de nitrosaminas) não é uma troca de 1 para 1 em termos de proporção. Como esses aditivos possuem pesos moleculares, atividades químicas e sinergias diferentes, o ajuste da dosagem é fundamental para manter as propriedades físicas e o tempo de cura (scorch) da borracha. A tabela ao lado indica as razões de substituições mais usuais

Acelerador a ser Evitado	Dosagem Típica (phr)	Alternativa Segura	Dosagem Recomendada (phr)	Razão de Substituição
TMTD / TETD	0,10 - 0,50	TBzTD	0,20 - 1,00	1:2
ZDMC / ZDEC	0,50 - 1,00	ZBEC	0,75 - 1,50	1:1,5
ZDMC / ZDEC	0,50 - 1,00	TP / AP7	1,00 - 2,00	1:2
MBS	0,50 - 1,50	TBBS / CBS	0,50 - 1,50	1:1
MBS	0,50 - 1,50	DCBS	0,80 - 1,80	1:1,2
DTDM	1,00 - 2,00	CLD	1,00 - 2,00	1:1
DTDM	1,00 - 2,00	SDT-50	1,50 - 3,00	1:1,5

O sistema de cura com enxofre requer a utilização do **ativador ZnO** (listado no GADSL como D/P - não é proibido seu uso na borracha mas requer atenção).

ANTIDEGRADANTES

6PPD – Antioxidante e Antiozonante

POR QUE O 6PPD TEM RESTRIÇÃO DE USO?

- À medida que os carros circulam, o atrito com o asfalto solta minúsculas partículas de borracha. A ação dos ventos e a água da chuva (escoamento superficial) carregam essas partículas das rodovias diretamente para bueiros e riachos locais que desaguam em rios e oceanos
- Em dezembro de 2020, foi relatado pela primeira vez que, quando reage com o ozônio, o 6PPD forma um produto de degradação, a **6PPD-quinona (6PPDQ)** (Tian et al., 2021). Essa reação com o ozônio é parte da forma pela qual o 6PPD protege a borracha do pneu contra a degradação
- O **salmão-coho é altamente sensível ao 6PPDQ**. Quando expostos a águas contaminadas após tempestades, os salmões apresentam sintomas de desorientação, dificuldade respiratória e perda de equilíbrio, levando à morte em poucas horas. Esse fenômeno é conhecido como "**Síndrome de Mortalidade Urbana em Escoamento**"

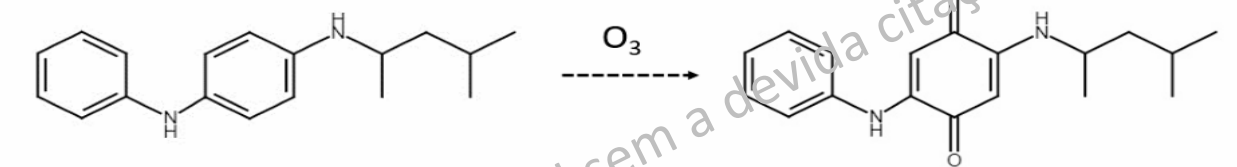
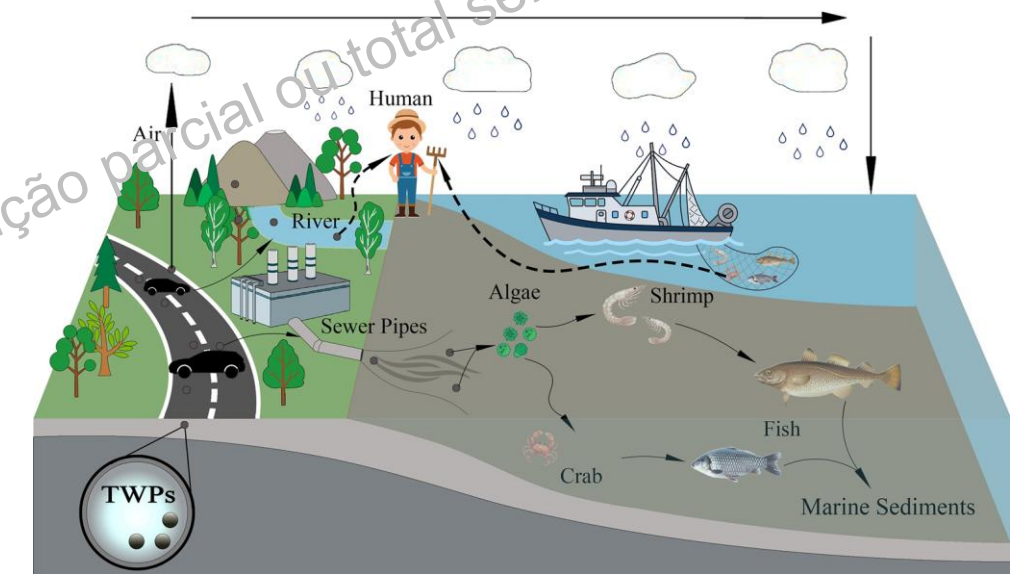


Figure 2: Reaction of 6PPD with ozone (O_3) to produce 6PPD-quinone. The dashed arrow indicates that this reaction follows an unknown path.



Figure 8. Coho Salmon (*Oncorhynchus kisutch*).

ANTIDEGRADANTES

6PPD – Antioxidante e Antiozonante

POR QUE O 6PPD TEM RESTRIÇÃO DE USO?



- A Agência de Proteção Ambiental da Califórnia (CalEPA) através do Departamento de Controle de Substâncias Tóxicas (DTSC) e seu programa Safer Consumer Products (SCP) classificou os pneus como um “Produto Prioritário” e determinou que os fabricantes de pneus trabalhem na identificação de produtos substitutos do 6PPD
- A USTMA (Associação Americana de Fabricantes de Pneus) criou um consórcio com 32 fabricantes de pneus para realizar estudos visando encontrar um substituto do 6PPD

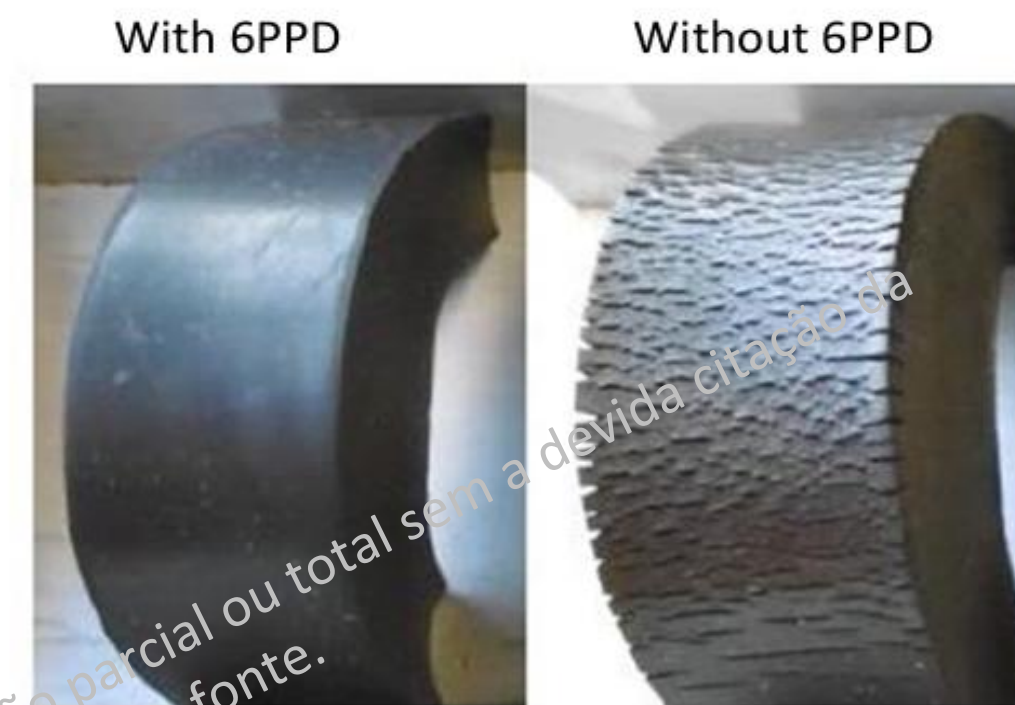


Figure 3.5 Dynamic Antiozonant Effect of 6PPD, 0.5 ppm Ozone Concentration, 40°C, 48 hours. Source: Schunk, A. 2022

ANTIDEGRADANTES

6PPD – Antioxidante e Antiozonante

Etapa 1 de avaliação de potenciais candidatos a substituir o 6PPD
43 substâncias de 60

A lista inicial de substâncias potencialmente substitutas de 6PPD foi elaborada a partir de pesquisas bibliográficas

Table 4.1 Possible PPD Derived Alternatives Meriting Further Study in Stage 1 AA

Chemical Name	Acronym	CAS
N-(1,4-Dimethylpentyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine	7PPD	3081-01-4
N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine	IPPD	101-72-4
N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine	CPPD	101-87-1
N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine	DPPD	74-31-2
N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine	77PD	3081-14-9
4,4'-Dioctyldiphenylamine	DOPD	101-67-7
N,N'-Ditolyl-p-phenylenediamine	Commercial DTPD	68953-84-4
N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamine	CCPD	4175-38-6
Diaryl-p-phenylene diamine	DAPD	68953-84-4
N,N'-Di-2-naphthyl-p-phenylenediamine	DNPDA	93-46-9
N'-Phenyl-N-Fluorenyl-Para-Phenylenediamine	NA	No CAS
N-(p-Phenylthiomethylphenyl)-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylenediamine	NA	No CAS
4-(2,5-Dimethyl-1H-pyrrol-1-yl)-N-phenylaniline	NA	No CAS
N,N - (Ethane-1,2-diyl) bis (N-phenylbenzene-1,4-diamine or similar chemical	NA	No CAS
1-N-[2-(4-anilinoanilino)ethyl]-4-N-phenylbenzene-1,4-diamine	NA	No CAS
4-N-(2,3-Dimethylphenyl)-1-N-phenylbenzene-1,4-diamine- R1 and R2 are methyl	NA	No CAS
RU997, Irgazone 997 Reaction product of N-phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylenediamine with an alkyl glycidylthioether	NA	No CAS
4-[4-(4-Methylpentan-2-ylamino)anilino]phenol	NA	No CAS
Representative example from class 4-((4-(dimethylamino)phenyl)amino)phenol)	NA	6358-22-1
N-1-Methylheptyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine	8PPD or UOP 688	15233-47-3

Notes:

CAS = Chemical Abstracts Service Number; NA = Not Available; PPD = Paraphenylene Diamine.

¹¹ While waxes and coatings were carried from Appendix F into the Stage 1 AA because they were suggested by DTSC, they were not evaluated further for hazards, exposure, and performance because they are non-viable alternatives when tires are in motion. Thus, they did not contribute to the count of possible alternatives evaluated in this Stage 1 AA. See Section 4.4 for more discussions on wax and coating.

Table 4.2 Possible Non-PPD Alternatives Meriting Further Study in Stage 1 AA

Chemical Name	Acronym	CAS
N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl quinone diimine	6QDI	52870-46-9
Polymerized 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline	TMQ Oligomer	26780-96-1
Nickel dibutyldithiocarbamate	NBC	13927-77-0
Ethoxyquin	NA	91-53-2
Dilauryl thiodipropionate	NA	123-28-4
N,N-Diethyl-2,2,4-trimethyl-1H-quinolin-6-amine (R= N(C ₂ H ₅) ₂)	NA	No CAS
Mixed xylene diamines N,N'-Dibenzyl-p-xylene-alpha,alpha'-diamine-	NA	25790-41-4
2,4,6-tris-(N-1,4-Dimethylpentyl-para-phenylenediamino)-1,3,5-triazine	TAPDT	121246-28-4
N-Phenyl-1-naphthylamine	NA	90-30-2
N-Phenyl-2-naphthylamine	NA	135-88-6
[2-Methyl-4,6-bis((octylthio)methyl)phenol (Irganox 1520)] ¹	NA	110553-27-0
Specialized graphene ²	NA	1034343-98-0
1,1'-Pentamethylenebis(2,2-di-n butylhydrazine)	NA	No CAS
α- C-4- Hydroxy- 3,5- dimethylphenyl- N-isopropyl combined with 2,2'-Methylenebis[6-(1-methylcyclohexyl)-p-cresol]	NA	77-62-3
N-(4-Methylpentan-2-yl)-10H-phenothiazin-3-amine	NA	No CAS
7-(4-Methylpentan-2-ylamino)-2,3,4,10-tetrahydro-1H-acridin-9-one	NA	No CAS
2-Cyclohexyl-N-(4-methylpentan-2-yl)-1H-indol-5-amine	NA	No CAS
4-(1H-Indol-2-yl)-N-(4-methylpentan-2-yl)aniline	NA	No CAS
α- C-4- Hydroxy- 3,5- dimethylphenyl-N-tert. butyl nitron	NA	No CAS
Amine functionalized lignin	NA	No CAS
Rambutan peel extract	NA	No CAS
Octyl gallate ³	NA	1034-01-1
Nano calcium carbonate surface modified by gallic acid	NA	No CAS
Specialized carbon nanotube mixture ⁴	NA	No CAS

Notes:

6QDI = N-1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl quinone diimine; AA = Alternative Analysis; CAS = Chemical Abstracts Service Number; NA = Not Available; NBC = Nickel dibutyldithiocarbamate; PPD = Paraphenylene Diamine; TAPDT = 2,4,6-tris-(N-1,4-dimethylpentyl-para-phenylenediamino)-1,3,5 triazine; TMQ = Poly(1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-quinoline).

(1) A potential alternative is Irganox 1520 CAS 110553-27-0 blended with Vulcazon AFS. However, according to the source patent (Dall'Abaco *et al.*, 2018), the best ratio is where 100% of the blend is Irganox 1520. Additionally, no hazard data were located for Vulcazon AFS. Thus, only Irganox 1520 CAS 110553-27-0 was evaluated further in this AA.

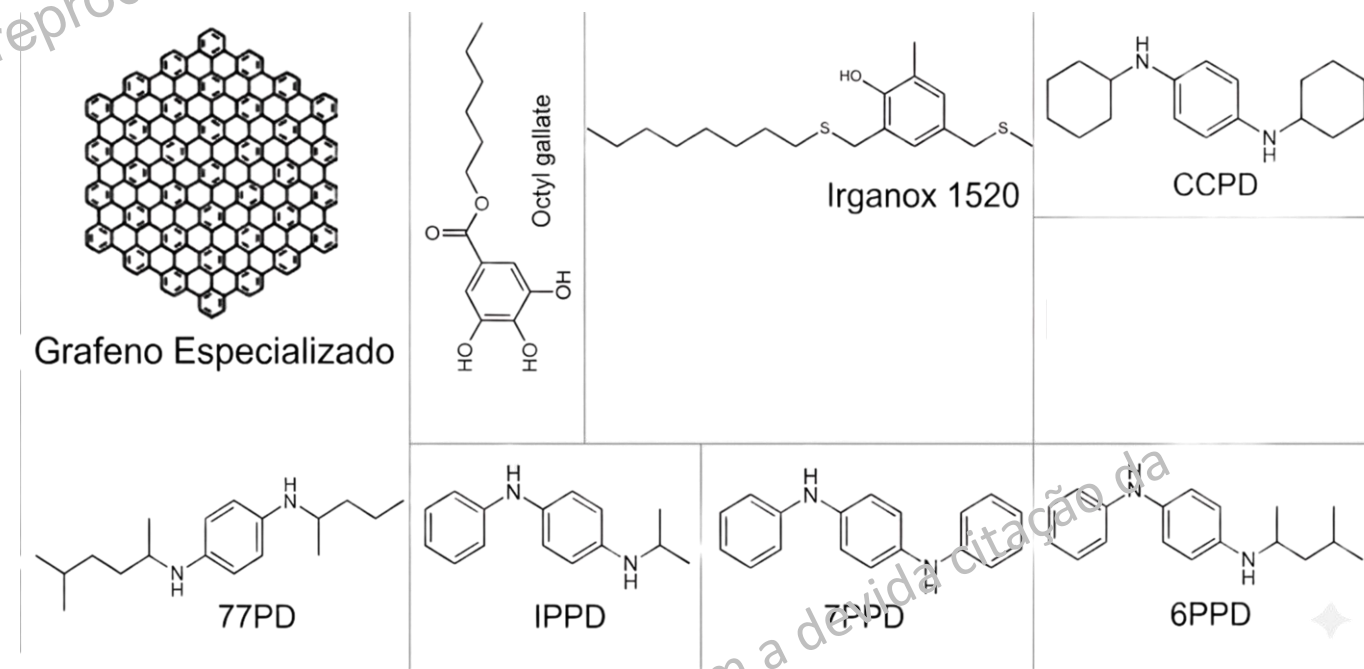
ANTIDEGRADANTES

6PPD – Antioxidante e Antiozonante

Etapa 2 de avaliação de potenciais candidatos a substituir o 6PPD
7 substâncias de 43

Nome químico	Sigla	CAS
N-(1,4-Dimetilpentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina	7PPD	3081-01-4
N-Isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina	IPPD	101-72-4
N,N'-Bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina	77PD	3081-14-9
N,N'-Diciclohexil-p-fenilendiamina	CCPD	4175-38-6
Grafeno especializado ¹	NA	1034343-98-0
Octyl gallate ²	NA	1034-01-1
2-Metil-4,6-bis((octilthio)metil)fenol (Irganox 1520)	NA	110553-27-0

- Os motivos que levaram à seleção destas 7 substâncias foram:
 - ✓ **Possuem resultados promissores quanto ao desempenho como antiozonante**
 - ✓ **Possuem informações sobre riscos à saúde e meio ambiente**



- A mistura especial de **nanotubos de carbono, 8PPD, extrato da casca de rambutan e lignina funcionalizada com amina** apresentou desempenho promissor, mas **não há dados de toxicidade disponíveis**. Caso esses dados sejam encontrados ou se tornem disponíveis, eles também poderão ser considerados na Etapa 2.

CCPD: A Potential Safer Alternative to 6PPD for the Environment

D. S. Carson¹, P. Remuzat², M. Essers³, M. Wiedemeier-Jarad³, and A. Batoon⁴

¹Blue Frog Scientific, Edinburgh, United Kingdom; ²Blue Frog Scientific, Lyon, France; ³LANXESS Deutschland GmbH, Cologne, Germany; and ⁴LANXESS Corporation, Shelton, CT

* Corresponding Author: dan@bluefrogscientific.com | www.bluefrogscientific.com



CCPD: A Potential Safer Alternative to 6PPD for Human Health

S. Watters¹, B. L. Ross^{1*}, D. S. Carson¹, M. Essers³, M. Wiedemeier-Jarad³, and A. Batoon⁴

¹Blue Frog Scientific, Edinburgh, United Kingdom; ²Blue Frog Scientific, Lyon, France; ³LANXESS Deutschland GmbH, Cologne, Germany; and ⁴LANXESS Corporation, Shelton, CT

* Corresponding Author: bross@bluefrogscientific.com | www.lanxess.com/en/innovation



1. INTRODUCTION:

6PPD (CAS 793-24-8, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine) is widely manufactured and incorporated into tires and general rubber goods as a high performing antioxidant.

6PPD has widely reported human health and environmental concerns, including reproductive toxicity (GHS Cat 1B), skin sensitisation (GHS Cat 1), aquatic acute toxicity (GHS Cat 1), chronic aquatic toxicity (GHS Cat 1).

6PPD quinone (6PPD-Q), the oxidation transformation product of 6PPD, is also highly toxic to aquatic organisms, particularly Coho salmon.

6PPD remains under regulatory pressure in the EU and USA with a view to seeking replacement substances with a more favourable hazard profile and equivalent performance.

LANXESS is developing CCPD, a potentially safer alternative to 6PPD:

IUPAC Name	N1,N4-dicyclohexylbenzene-1,4-diamine
Common Name(s)	N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine CCPD
EC Number	224-041-0
CAS Number	4175-38-6
Molecular Formula	C ₁₈ H ₂₈ N ₂
Structural Formula	

2. METHODS:

A series of environmental fate and aquatic ecotoxicology studies were conducted in accordance with OECD TG and GLP.

OECD 203 study with Coho Salmon conducted on both CCPD and CCPD-Q.

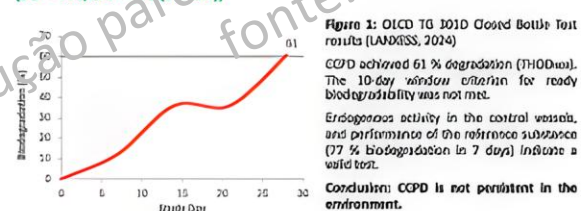
OECD TG 105	Water solubility determination equivalent to OECD TG 105 (QSAR: ISoSol v2.1)
OECD TG 111	Determination of hydrolysis behaviour in water Maximum concentration at pH = 4, 7, and 9 End point determined at 12, 30, and 50 °C
OECD TG 117	N-octanol/water partition coefficient (K _{ow}) using HPLC 6 reference items (log K _{ow} = 1.0 – 5.1) Endpoint determined at pH = 2, 4, 5, 7, and 9 (25 °C)
OECD TG 121	Soil adsorption coefficient (K _{oc}) using HPLC 6 reference items (log K _{oc} = 1.25 – 5.63) Endpoint determined at pH = 4 and 8 (30 °C)
OECD TG 202	48 h acute toxicity to <i>Daphnia magna</i> Solvent direct addition (1 mL methanol) Closed semi-static test design (24 h changeover) CCPD: 0.6, 0.71, 1, 1.4 and 2 mg/L (nominal)
OECD TG 203	96 h acute toxicity to Coho Salmon (<i>Oncorhynchus kisutch</i>) Flow-through design utilising DMF carrier 20 volume changeovers per day CCPD: 0.4, 2.0, 10, 50 and 250 µg/L (nominal) CCPD-Q: 10, 31, 63, 125, and 250 µg/L (nominal)
OECD TG 301	OECD TG 301D Closed Bottle Test (oxidative stability) 29-day duration (including daily filtering to increase bioavailability) Duplicate analysis at days 0, 7, 14, 21, and 28

3. RESULTS:

3.1. Results for physico-chemical properties and environmental fate endpoints:

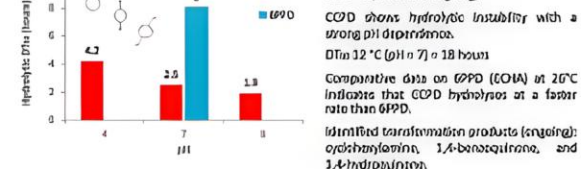
OECD TG 105	Water Solubility = 0.87 mg/L (25 °C; pH = 0) 85 % CI: 0.73 – 3.23 mg/L
OECD TG 117	Log K _{ow} (25 °C): pH 2 = 1.89; pH 4 = 2.71; pH 5 = 2.67; pH 7 = 4.88; pH 9 = 4.83
OECD TG 121	Log K _{oc} (30 °C): pH 4 = 2.33; pH 8 = 4.25

Bioaccumulation study in the conducted, but (QSAR indicates not bioaccumulative (BCF = 771, BAF = 772, (BCF_{0.1}))



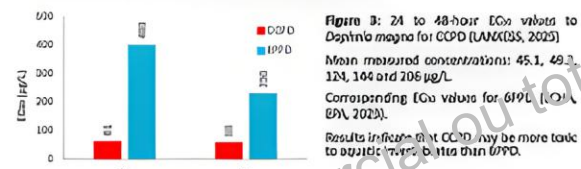
CCPD is currently the only para-phenylenediamine type antioxidant that has successfully degraded above the pass level in a biodegradation screening study.

3.2. Results for aquatic toxicity tests on *Daphnia magna*:



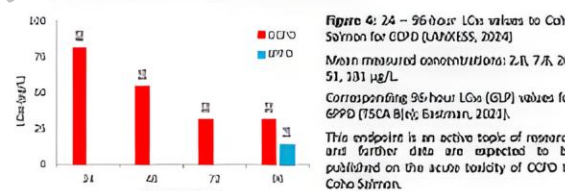
Hydrolytic breakdown of CCPD is considerably faster than 6PPD

3.3. Results for aquatic toxicity tests on Coho Salmon:

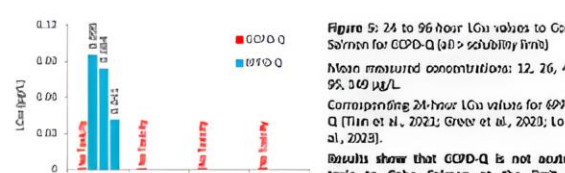


CCPD appears more toxic to *Daphnia magna* than 6PPD, but aquatic hazard is driven by fish (note aquatic plant studies ongoing)

3.3. Results for aquatic toxicity tests on Coho Salmon:



CCPD-Q has shown to be less toxic than 6PPD in the two presented GLP aquatic toxic studies in Figure 4.



CCPD-Q shows no evidence of acute toxicity to fish when tested on Coho Salmon at the limit of solubility in the flow-through test system (149 µg/L).

Environmental Fate and Aquatic Toxicity studies indicate CCPD and its respective quinone oxidation product is a safer alternative compared to 6PPD.

4. ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT:

An environmental exposure assessment has been performed to assess the environmental safety of CCPD used in tires. Based on the life-cycle for 6PPD.

Methodology follows ECHA Guidance and using EUSES v.2.2.0.1, with modification to S removal to account for hydrolysis.

Manufacture and Use	1. Manufacture: 0.100 tonnes per year (Current for 6PPD) 2. Tire Production: 22,500 tonnes per year (Current for 6PPD) 3. Tire Service Life: 22,500 tonnes per year
Exposure (µg/L)	1. Air: 0.0; Water: 0.020; Soil: 0 (Based on actual manufacturing parameters) 2. Air: 4.45; Water: 0.020; Soil: 0 (ETRM BAPRC) 3. Air: 0; Surface Water: 35.0; Soil: 35.0 (Division Analysis, 2022)
Local PEC_{env}	1. Manufacture: 1.05E-05 mg/L 2. Tire Production: 1.13E-05 mg/L 3. Tire Service Life: 1.05E-05 mg/L
Margin of Safety	Toxicity: Exposure Ratio (CCPD Coho Salmon Toxicity): 1. Manufacture: 1.103 2. Tire Production: 2.033 3. Tire Service Life: 0.048

Initial risk assessment findings indicate safe use of CCPD during manufacture and use, when implementing the existing operational conditions and risk management measures applied for 6PPD

INTRODUCTION:

6PPD (CAS 793-24-8, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine) is widely manufactured and incorporated into tires and general rubber goods as a high performing antioxidant.

6PPD has widely reported human health and environmental concerns, including reproductive toxicity (GHS Cat 1B), skin sensitisation (GHS Cat 1), aquatic acute toxicity (GHS Cat 1), chronic aquatic toxicity (GHS Cat 1).

One of the primary human health concerns associated with 6PPD and other PPD group chemicals is dyotopia, a severe reproductive outcome.

6PPD remains under regulatory pressure in the EU and USA due to its hazard profile, with a view to seeking replacement substances with a more favourable hazard profile and equivalent performance.

LANXESS is developing CCPD, a potentially safer alternative to 6PPD:

IUPAC Name	N1,N4-dicyclohexylbenzene-1,4-diamine
Common Name(s)	N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine CCPD
EC Number	224-041-0
CAS Number	4175-38-6
Molecular Formula	C ₁₈ H ₂₈ N ₂
Structural Formula	

METHODS:

A series of toxicology studies were planned in accordance with OECD TG and GLP, to satisfy both EU REACH and the 6PPD Alternatives Assessment Hazard criteria (Washington State Department of Ecology, 2023):

OECD TG 402	Acute dermal toxicity
OECD TG 473	Acute oral toxicity
OECD TG 431	In Vivo Skin Corrosion: Reconstructed Human Epidermis (RHE) Test Method (EPIDERM model)
OECD TG 439	In Vivo Skin Irritation: Reconstructed Human Epidermis Test Method (EPISKIN model)
OECD TG 402B	Reconstructed Human Corneal Epithelium (RHCE) Test Method for Eye Hazard Identification (SkinEye RHCE Model)
OECD TG 442C	In Chemico Skin Sensitisation (iDPPRA: kinetic Direct Peptide Reactivity Assay)
OECD TG 471	Bacterial Reverse Mutation Test (Ames)
OECD TG 487	In Vivo Mammalian Cell Micronucleus Test
OECD TG 490	In Vivo Mammalian Cell Gene Mutation Tests Using the Thymidine Kinase Gene
OECD TG 422	Combined Repeat Dose Toxicity Study with the Reproduction/Developmental Toxicity Screening Test Vaginal Flare, 10 animal/sex/group, oral gavage, 0.2000/115 mg/kg bw/d

RESULTS:

Mammalian toxicological results for CCPD are presented alongside those of 6PPD. Endpoints resulting in classification are highlighted.

	CCPD	6PPD
Acute toxicity (dermal)	OECD 402 (2024) LD50 >2100 mg/kg bw No classification	No TG (1073) LD50 7,910 mg/kg bw No classification
Acute toxicity (oral)	OECD 423 (2024) LD50 500 mg/kg bw Acute Tox. 4	OECD 401 (1993) LD50 86.7 mg/kg bw Acute Tox. 4
Skin Corrosion	OECD 401 (2024) Not corrosive No classification	Not corrosive No classification
Skin Irritation	OECD 404 (2024) Not irritating No classification	In vivo non-TG (1973) Not irritating No classification
Eye Irritation	OECD 401 (2024) Irritant No classification	In vivo non-TG (1973) Not irritating No classification
Skin Sensitisation	OECD 442C (2024) LDPPRA = positive Skin sens. 1A	WoE (animal + human data) Skin sensitizer Skin sens. 1
In vitro bacterial gene mutation	OECD 471 (2023) Not mutagenic in bacteria	OECD 471 (multiple studies) Not irritating in bacteria
In vitro cytotoxicity	OECD 487 (in reporting) Not dosage or response in human fibroblasts	WoE + studies in vitro (in vivo also reported) Concluded low to no dosage toxic potential
In vitro gene mutation	OECD 490 (in reporting) Not mutagenic	WoE + studies in vitro (in vivo also reported) Not mutagenic
Repeated dose toxicity	OECD 422 (in reporting) Ocular/dermal toxicity	28-day toxicity (1073) + OECD 402 (1193) Minimal potential for toxicity
Reproductive toxicity	OECD 422 (in reporting) No evidence of dyotopia	OECD 421 (2001) and OECD 413 (2010) Clear evidence of toxicity; primary effect dyotopia Repr. Tox. 1B

Reproductive & developmental toxicity testing in CCPD (to date)

Key findings, parental systemic endpoints:

- Clinical observations: dose dependent increase in severity
- Bodyweight/bodyweight gain: ↓ (high dose, m+f animals)
- Food consumption: ↓ (high dose, f)
- Clinical chemistry: males - ↑ urea + cholesterol (all doses) | females - ↑ rbc ↓ MCV + MCH (mid + high), shorter APPT (high) | males + females - ↑ reticulocytes, ↓ mean corpuscular hemoglobin + hemoglobin (all doses)
- Macroscopic: gross enlargement liver (all doses, m / high dose, f)
- Organ weight: ↑ liver (all doses, m+f), ↓ ovary/oviduct (high dose, f)
- Microscopic: hepatocellular periportal hypertrophy (up to mod., all doses, m+f) | thyroid follicular hypertrophy (up to mod., high dose, m+f) | stomach hyperkeratosis and hyperplasia (mild, ≥ mid dose, m+f) | spleen extramedullary hematopoiesis (up to mild, high dose, f).

Key findings, reproductive & developmental endpoints:

- Low dose: No test item related or adverse findings
- Mid dose: Test item related non adverse ↑ anogenital distance (inc. normalised)
- High dose:
 - Reproductive: ↓ implantations
 - Developmental: ↑ post implantation loss | ↓ litter size, body weight + body weight gain

Key to interpretation is whether the observed reproductive and developmental findings are secondary to systemic toxicity in maternal animals. A pattern of correlation exists between the two. In depth review is ongoing.

PPDs & PPDs HAVE DIFFERENT REPRODUCTIVE HAZARD PROFILES

Review of the reproductive toxicity hazard profile for PD and PPD chemicals shows an emergent clear divergence in effects. PD chemicals (green) do not result in the severe reproductive outcomes as PPDs.

Chemical Structure	Chemical Structure	Chemical Structure	Chemical Structure
Name & Identifiers	N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine CCPD	N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine 6PPD	N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine 6PPD-Q
PO or PPD?	PPD	PPD	PPD
Reproductive Toxicity	No dyotopia No classification	No dyotopia No classification	Dyotopia observed Repr. Tox. 1B

Chemical Structure	Chemical Structure	Chemical Structure	Chemical Structure
Name & Identifiers	N,N'-dimethyl-2-termyl-N-phenyl-1,4-phenylenediamine 7710	1,4-benzenediamine, N,N'-bis(2-termyl)di- amine DUO	N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine 6PPD
PO or PPD?	PPD	PPD	PPD
Reproductive Toxicity	Dyotopia observed Repr. Tox. 1B	Dyotopia observed Repr. Tox. 1	Dyotopia observed Repr. Tox. 1B

DISCUSSION

- Acute and local toxicity profiles of CCPD and 6PPD are comparable.
- Repeated dose and reproductive toxicity profiles of CCPD and 6PPD are significantly different.
- Importantly, no pattern of dyotopia is reported for CCPD.
- This pattern is reported between PD and PPD chemicals, indicating divergence in effects for these endpoints.
- Overall, CCPD has potential to be a favourable alternative to 6PPD, demonstrating an improved human health hazard profile for reproductive toxicity.
- Future testing will include an OECD 414 prenatal developmental toxicity test, and an OECD 443 Extended One Generation Reproductive and Developmental Toxicity Study (EOGRTS).

ANTIDEGRADANTES

Outros Antioxidantes

- **BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol or Butylated hydroxytoluene- CAS NUMBER 128-37-0)**
- **SPH (Styrenated Phenol - CAS NUMBER 61788-44-1)**
 - Incluídos na lista de substâncias do GADSL D, FI
 - Incluídos na lista de substâncias do REACH PACT assessment
 - NÃO estão presentes na lista da AFIRM

Possível substituto: lignina kraft (marrom escuro - considerar a coloração), TMQ (manchante), Irganox 1520 (REACH PACT)

PLASTIFICANTES MINERAIS E FTALATOS

Minerais AROMÁTICOS

Óleos **plastificantes aromáticos** pesados estão sob fortes restrições devido à toxicidade dos **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos** (HPAs/PAHs/PCAs). Estas são substâncias que ocorrem naturalmente e são compostas por múltiplos anéis aromáticos de carbono e hidrogênio. Eles são encontrados em combustíveis fósseis e frequentemente se formam durante a queima incompleta de materiais orgânicos

A legislação nos principais mercados ao redor do mundo restringe a presença de HPAs em produtos acabados.

- Alguns HPAs podem ser muito tóxicos para organismos aquáticos
- Acima de certos níveis, a exposição prolongada a alguns HPAs pode resultar no desenvolvimento de certos tipos de câncer
- Alguns HPAs, acima de certos níveis de exposição, podem prejudicar a fertilidade humana ou causar danos no período de gestação

PLASTIFICANTES MINERAIS E FTALATOS

Minerais AROMÁTICOS

- Óleos de processo são substâncias UVCB (*Substances of Unknown or Variable Composition*) - **são misturas complexas**. Dois óleos de fabricantes diferentes podem ter o mesmo CAS Number, mas um pode estar em conformidade com o REACH e o outro não
 - A conformidade (REACH Anexo XVII) não é definida pelo número CAS, mas pelo teste IP 346 (conteúdo de extraíveis em DMSO). Um óleo só é "seguro" se tiver menos de 3% de extraíveis por esse método

PLASTIFICANTES MINERAIS E FTALATOS

Minerais AROMÁTICOS

- **REACH (Anexo XVII):** permitido desde que o óleo atenda a IP 346 e o artefato de borracha atenda o limite máximo de Benzo[a]pireno ou limite da soma dos 8 PAHs restritos
- **AFIRM RSL:** classifica PAH como nível 1 (Alto Risco - Red). Requer teste no artefato de borracha/produto comprovando ausência ou que atende o limite máximo aceitável
- **ANVISA:** não aparece na lista positiva. Permite o uso de óleo mineral que atende a FDA 178.3620 (White Mineral Oil)
- **FDA:** informação é controversa. Na lista positiva aparece óleo mineral, mas pela nossa interpretação refere-se a óleo mineral tipo White Mineral Oil
- **GADSL:** permite o uso desde que o artefato de borracha atenda o limite de PAH. Os limites são diferentes para produtos que não entram em contato direto com a pele e produtos que entram em contato com a pele (limite muito menor)
- **Portaria INMETRO 379/2021 (pneus novos):** permitido desde que o pneu atenda o limite máximo de Benzo[a]pireno ou limite da soma dos PAHs restritos ou, se índice Hbay for inferior a 0,35%

PLASTIFICANTES MINERAIS E FTALATOS

Minerais AROMÁTICOS

Tipo de Óleo	Descrição Técnica	CAS Principal	Status Regulatório (REACH, GADSD, AFIRM, INMETRO)	Foco em FDA e ANVISA (Contato Alimento)	Possíveis Substitutos Mais Seguros
DAE (Aromático Convencional)	Óleo aromático obtido por extração de destilados. Óleo aromático tradicional.	64742-04-07	NÃO PERMITIDO	NÃO PERMITIDO**	Óleos aromáticos tratados (TRAE, TDAE, MES), naftênicos, parafínicos, óleos vegetais (Bioflex Rubber, óleo de soja, óleo de soja epoxidado, outros)
RAE (<i>Residual Aromatic</i>)	Residual Aromatic Extract: Óleo aromático residual, derivado da extração de compostos aromáticos pesados. Mantém boa compatibilidade com borrachas poliares, mas possui maior teor de compostos aromáticos policíclicos.	64742-10-5	NÃO PERMITIDO	NÃO PERMITIDO**	
TDAE (<i>Treated DAE</i>)	DAE tratado para remover PAHs	64742-04-07*	PERMITIDO, se atender aos limites de PAH	NÃO PERMITIDO**	Óleos naftênicos, parafínicos, óleos vegetais (Bioflex Rubber, óleo de soja, óleo de soja epoxidado, outros)
TRAE (<i>Treated RAE</i>)	RAE tratado para remover PAHs	64742-10-5*	PERMITIDO, se atender aos limites de PAH	NÃO PERMITIDO**	
MES (<i>Mild Extraction</i>)	Baixo teor natural de PAHs	64741-88-4	PERMITIDO, se atender aos limites de PAH	NÃO PERMITIDO**	

* O CAS é idêntico ao óleo não-tratado; a conformidade é dada por apresentar menos de 3% de extratáveis de acordo com método IP 346

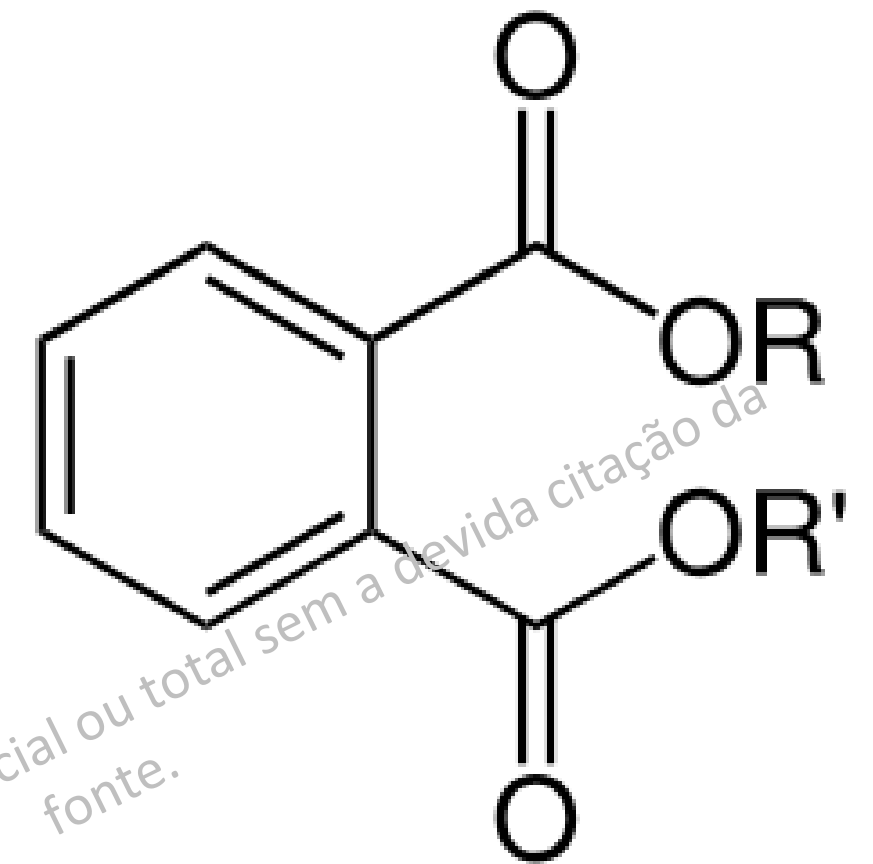
** Para contato com alimentos, deve-se utilizar Óleo Mineral Branco (White Mineral Oil), conforme ANVISA e FDA

PLASTIFICANTES MINERAIS E FTALATOS

FTALATOS

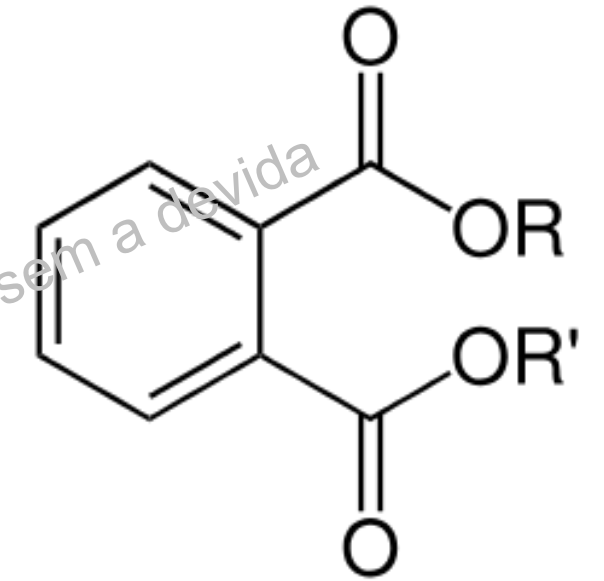
Os ftalatos, ésteres derivados do ácido ftálico, constituem uma das classes mais amplamente empregadas de plastificantes em nível global. A compatibilidade com diversos polímeros está relacionada a sua polaridade que é média a elevada, sendo particularmente utilizados em PVC e em borrachas polares, como NBR e CR

Apesar da eficácia comprovada, **o uso de ftalatos vem sendo alvo de crescente restrição regulatória**, especialmente em função de legislações como o REACH (União Europeia), que buscam limitar ou substituir compostos como o DOP e o DBP. Essas medidas decorrem de preocupações relacionadas à toxicidade e ao impacto ambiental, já que determinados ftalatos são classificados como **potenciais disruptores endócrinos, cancerígenos e/ou substância tóxica para a reprodução**



PLASTIFICANTES MINERAIS E FTALATOS

FTALATOS



PRINCIPAIS PLASTIFICANTES FTALATOS

Produto	CAS	Nome Químico	Normas Restritivas	Possíveis Substitutos NÃO Restritos
DOP ou DEHP	117-81-7	Diocil Ftalato (Di(2-etilhexil) ftalato)	REACH ANEXO XVII restriction_list, REACH SVHC LIST, AFIRM, GADSL, ZDHC, RoHS, 65 LIST	DOA, sebacatos, TOTM, DOTP/DEHT, óleos vegetais - Bioflex Rubber (biomassa do caju), óleo de soja, óleo de soja epoxidado, entre outros
DINP	68515-48-0	Diisonil Ftalato	ZDHC, GADSL	
DIDP	26761-40-0	Diisodecil Ftalato	ZDHC, AFIRM, 65 LIST, GADSL	
DBP	84-74-2	Dibutil Ftalato	REACH ANEXO XVII restriction_list, ZDHC, RoHS, AFIRM, 65 LIST, REACH SVHC LIST, GADSL	
DIBP	84-69-5	Diisobutil Ftalato	REACH ANEXO XVII restriction_list, ZDHC, RoHS, AFIRM, GADSL	
BBP	85-68-7	Benzil Butil Ftalato	REACH ANEXO XVII restriction_list, ZDHC, RoHS, AFIRM, 65 LIST, GADSL	

ANTICHAMAS

As características de resistência antichama intrínsecas do composto de borracha dependem do tipo de borracha utilizada e do tipo dos demais ingredientes e respectivas dosagens

Os requisitos estabelecidos pela especificação do cliente, em termos de resistência à chama e ao tipo e quantidade de fumos liberados, é um outro fator a ser levado em consideração

Uma análise preliminar dos requisitos antichama deverá definir os tipos de agentes antichama que podem ser utilizados, passando por uma análise de restrições impostas por algumas regulamentações nacionais e internacionais

ANTICHAMAS

Alguns Antichamas com Restrições de Uso e Respectivas Regulamentações

Produto	CAS	CARACTERÍSTICA	NOTAS
Borato de zinco	12767-90-7 / 1332-07-6	Tóxico para a reprodução (Categoria 1B ou 2)	Declarar uso Segundo GADSL (D), ZDHC Chemical Watchlist
Trióxido de Antimônio ATO	1309-64-4	Apresenta potencial carcinogênico suspeito para humanos	Declarar uso segundo GADSL (D), ZDHC Chemical Watchlist
Decabromodifenil Etano DBDPE	84852-53-9	Classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes	Incluído na lista de substâncias sob avaliação do REACH PACT e na LISTA SVHC do REACH. Declarar uso segundo GADSL (D), ZDHC Chemical Watchlist
Hexabromociclododecano (HBCD ou HBCDD)	3194-55-6	Classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes	Proibido no GADSL (P/D), REACH ANEXO XIV, ZDHC Chemical Watchlist
Parafina Clorada	106232-86-4	Perigo ambiental: persistência, bioacumulação e toxicidade (carcinogenicidade e efeitos adversos no sistema endócrino e em órgãos como fígado e rins)	Declarar uso segundo GADSL (D), REACH SVHC LIST, AFIRM

ANTICHAMAS

Possíveis substituições (não aparecem REACH, GADSL, AFIRM, ZDHC)

- Alumina hidratada (carga) - CAS Number 1333-84-2
- MESAMOLL (plastificante) - CAS Number 91082-17-6
- ZINFLAM[®] zinc hydroxystannate (ZHS) - CAS Number 12027-96-2 - REACH PACT
- Estanato de Zinco (ZS) - CAS Number 12036-37-2
- Kemgard[®] 631 (Fórmula Proprietária - Complexo Zinco/Alumínio - molibdato)

Polímeros CPE e NBR/PVC:

- Não são citados na AFIRM, GADSL e REACH

Observação: Somente os monômeros cloropreno e acrilonitrila são citados no REACH PACT

PFAS: Per and Polyfluoroalkyl

O QUE SÃO PFAS?

São substâncias sintéticas fluoradas que possuem pelo menos um átomo de carbono totalmente ligado ao flúor (sem átomos de hidrogênio, cloro, bromo ou iodo anexados)

Definição Química

Basicamente, qualquer substância com um grupo metil perfluorado (-CF₃) ou metileno perfluorado (-CF₂) é classificada como PFAS

Critério de Identificação

E POR QUE OS PFAS SÃO RESTRITOS?

- **Riscos à Saúde:** a exposição a essas substâncias, mesmo em níveis muito baixos e a depender da duração, pode causar efeitos nocivos a longo prazo. Alguns PFAS são carcinogênicos.
- **"Químicos Eternos":** recebem este apelido devido à extrema força da ligação carbono-flúor, uma das mais fortes da química, o que as torna altamente resistentes a degradação
- **Persistência Ambiental:** por não se degradarem facilmente, acumulam-se no meio ambiente
- **Mudança Regulatória:** Devido à periculosidade, as autoridades globais estão deixando de fiscalizar substâncias individuais para tentar regular toda a classe de PFAS de uma só vez

PFAS

O Panorama Regulatório de PFAS na União Europeia (UE)

A UE está adotando uma abordagem de tolerância zero para substâncias persistentes, impactando diretamente o setor de elastômeros.

- **Abordagem Geral:** foco na eliminação gradual de todos os PFAS, permitindo apenas em "usos essenciais" sem substitutos
- **Convenção de Estocolmo (POPs - Poluentes Orgânicos Persistentes):** proibição global de substâncias como os surfactantes PFOS (ácido perfluorooctanossulfônico) e PFOA (ácido perfluorooctanoico). Os PFCAs C9-21 têm proibição programada para dezembro de 2026
O PFOA ficou mundialmente conhecido pelo caso da DuPont (retratado no filme "Preço da Verdade")
- **Restrições REACH:**
 - **PFCAs (C9-14):** restritos desde 2023
 - **PFHxA:** restrições aplicadas a partir de abril de 2026
 - **Espumas de Combate a Incêndio:** restrições em vigor em outubro de 2026

PFAS

Impacto Técnico em Elastômeros (FKM, FFKM, FVMQ)

- O foco mudou da molécula do polímero para todo o seu ciclo de vida e resíduos de processo
- **Restrições (REACH):** utiliza uma definição química ampla que inclui os fluoropolímeros devido à presença de carbonos totalmente fluorados
- **O Desafio dos Elastômeros:** embora sejam polímeros de alto peso molecular e inertes, não estão automaticamente excluídos da restrição atual
- **Regras Específicas por Segmento:**
 - **AFIRM (Têxtil/Calçados):** restringe severamente o Flúor Orgânico Total e contaminantes residuais (PFOA, PFOS) provenientes da polimerização
 - **GADSL (Automotivo):** exige a declaração (D) ou proibição (P) de famílias de PFAS em componentes de borracha para gestão de risco
- **Ponto Crítico de Atenção:** a distinção entre o polímero sólido (baixo risco) e os auxiliares de processo/tensoativos (altamente móveis e tóxicos) é o grande debate técnico atual

Exemplos de Fluorelastômeros Utilizados na Indústria de Transformação da Borracha

Composição Química	CAS Number	Classificação GADSL	Limiar de notificação (0,1%, salvo indicação em contrário)	Estrutura Química
Copolímero 66% Fluor - Fluoreto de Vinilideno - Hexafluorpropileno	9011-17-0	D/P	Qualquer conteúdo adicionado intencionalmente e subprodutos de degradação devem ser relatados	
Terpolímero 68% Fluor - Fluoreto de Vinilideno - Hexafluorpropileno - Tetrafluoretileno	25190-89-0			
PTFE Politetrafluoretileno (TEFLON)	9002-84-0			
Kalrez Copolímero de tetrafluoretileno e perfluor(metil vinil eter)	26655-00-5			
FVMQ (Fluorsilicone) Poli(metil-3,3,3trifluoropropil)siloxano	63148-56-1			$\text{[-(CH}_3\text{)(CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)SiO-]}_n$

ELEMENTOS METÁLICOS E METALÓIDES

- **RoHS:** chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), cromo hexavalente (CrVI)
- **REACH:** chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), cromo hexavalente (CrVI), Neodímio (Nd) no REACH PACT
- **AFIRM:** chumbo (Pb), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), Cromo VI, cobalto (Co), cobre (Cu), selênio (Se), níquel (Ni). Metais pesados extraíveis é um teste recomendado e pode ser solicitado pelo cliente (marca) e metais pesados totais é um teste requerido.
- **GADSL:** chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni). lítio-vanádio

E POR QUE ESTES PRODUTOS TEM RESTRIÇÕES DE USO?

- **Toxicidade aquática:** arsênio, bário, cádmio, cobre, cobalto, chumbo, mercúrio, níquel e selênio
- **Carcinogenicidade:** arsênio, cádmio, cobalto, níquel
- **Toxicidade para rins, cérebro e/ou sistema reprodutivo:** bário, chumbo, mercúrio
- **Alta toxicidade aguda:** arsênio, cádmio, mercúrio

ELEMENTOS METÁLICOS E METALÓIDES

ONDE ESTES ELEMENTOS PODEM SER ENCONTRADOS NA INDÚSTRIA DA BORRACHA?

- **Resíduo de catalisadores de polimerização:** Ni, Co, Nd, V
- **Como contaminantes em matérias-primas, tais como óxidos metálicos e minerais (caulim, carbonatos, etc.):** Ba, Pb, Cd
- **Como contaminantes em matérias-primas, tais como óleo mineral e negro de fumo:** Ni, V, Cu
- **Como contaminantes em matérias-primas, tal como sílica precipitada:** Cu
- **Em pigmentos e corantes:** Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Cu, Co e Ni
- **Contaminações do processo**



OUTROS MATERIAIS

Agentes de Expansão



- **ADCA (AZODICARBONAMIDA - CAS NUMBER 123-77-3):** presente na Lista de Vigilância Química da **ZDHC** e "**GADSL Reference List**". Apresenta riscos à saúde humana (formação de subprodutos durante a fabricação potencialmente carcinogênicos) e ao meio ambiente, podendo causar sensibilização respiratória e está associada a potenciais efeitos tóxicos quando usada em alimentos ou inaladas partículas durante processos industriais
- **Acetofenona Azina (CAS NUMBER 729-43-1):** presente na lista **AFIRM**. Formado pela reação entre acetofenona e hidrazina, um subproduto encontrado na azodicarbonamida (**ADCA**) em até 0,1%. Pode ser encontrado em espumas onde a **ADCA** é usada como agente de expansão e o DCP (peróxido de dicumila) é usado como agente de reticulação
- **Formamida (CAS NUMBER 75-12-7):** presente na Lista **AFIRM**, "**REACH SVHC LIST**" e na "**ZDHC Chemical Watchlist**" - Subproduto gerado na produção de espumas EVA com uso de **ADCA**

POSSÍVEIS SUBSTITUTOS:

- **OBSH** (4,4'-Oxibis(benzenossulfonil hidrazida) - CAS NUMBER 80-51-3: consta na lista GADSL classificada como D
- **TSH** (Hidrazida de p-Toluenossulfonila) - CAS NUMBER 9002-71-5
- Agentes de expansão à base de bicarbonato de sódio
- Novas tecnologias à base de agentes de expansão físicos (gases diretos): CO₂ Supercrítico ou Nitrogênio (N₂), microesferas expansíveis

OUTROS MATERIAIS

- **TAC (2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazine - CAS NUMBER 101-37-1):** presente no **"GADSL Reference List"** e **REACH PACT**, apresenta riscos à saúde e ao meio ambiente

Possível substituto: TAIC (trialilisocianurato) - CAS Number 1025-15-6

- **Solvente n-HEXANO (CAS NUMBER 110-54-3):** presente **no REACH SVHC LIST**. a exposição ao n-hexano é perigosa para a saúde humana porque causa principalmente danos neurológicos graves e cumulativos, podendo levar a neuropatias periféricas irreversíveis. Além disso, pode afetar o sistema respiratório e provocar sintomas como tontura, fraqueza e problemas motores.

Possível substituto: solventes de origem vegetal

- **Quartzo (sílica cristalina - CAS NUMBER 14808-60-7):** presente **no REACH SVHC LIST**. presente no **"GADSL Reference List"** e **IARC Group 1 Carcinogen, US National Toxicology Program**. O quartzo é classificado como carcinogênico Categoria 1A segundo a norma ABNT NBR 14725 e o sistema GHS (ONU). Isso significa que há evidência suficiente de que pode causar câncer em humanos

- **Silicose:** a exposição repetida à poeira de sílica cristalina pode levar à silicose, uma doença pulmonar irreversível. Casos documentados em fábricas de borracha de silicone mostram trabalhadores adoecendo e até morrendo devido à inalação de poeira com alto teor de quartzo
- **Toxicidade por exposição repetida:** afeta órgãos-alvo específicos, principalmente os pulmões, podendo evoluir para insuficiência respiratória

Possível substituto: sílica amorfa (precipitada), negro de fumo, silicato de alumínio (caulim calcinado ou hidratado), carbonato de cálcio precipitado

ENCERRAMENTO

Produtos



Produtos Greenway	CAS	Regulatórios	Funções/Características	Produtos Convencionais com Funções Similares
RESINAS VEGETAIS AS GW 104T	97489-11-7	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM	AUXILIARES DE PROCESSO E AGENTES DE TACK (pegajosidade) DE ORIGEM VEGETAL E RENOVÁVEL As resinas AS GW melhoram a processabilidade, dispersão e incorporação de cargas e pegajosidade (tack) do composto, reduzindo o tempo de processamento. Resinas de cor clara que podem ser utilizadas em artigos coloridos	Resinas hidrocarbônicas
RESINA VEGETAL AS GW85	8050-31-5	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM		
ÓLEO BIOFLEX RUBBER (Biomassa do Caju)	68390-35-2	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM	PLASTIFICANTE VEGETAL para borracha, multipropósito, podendo ser utilizado como plastificante, ativador de vulcanização e substituto de aceleradores secundários Na borracha, o BioFlex Rubber aumenta a sua flexibilidade, trabalhabilidade ou distensibilidade. Como tem estruturas fenólicas na composição, também atua como antioxidante. É um óleo renovável de baixa viscosidade com coloração marrom escura, odor suave e completamente ausente de ftalatos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e produtos petroquímicos.	Óleos aromáticos, naftênicos, parafínicos, ésteres (DOP, DOA, DOCH, entre outros)
OLEO VEGETAL GW SES1	não aplicável	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM	PLASTIFICANTE VEGETAL para borracha, obtido a partir da esterificação do óleo de soja usado em SBR, NR, BR, entre outras borrachas	Óleos aromáticos, naftênicos, parafínicos, ésteres (DOP, DOA, DOCH, entre outros)
OLEO VEGETAL GREENWAY SDN	8001-22-7	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM	PLASTIFICANTE VEGETAL para borracha, obtido a partir da degomagem do óleo de soja usado em SBR, NR, BR, NBR, entre outras borrachas	Óleos aromáticos, naftênicos, parafínicos, ésteres (DOP, DOA, DOCH, entre outros)
OLEO VEGETAL GREENWAY SEP 1	8016-70-4	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM	PLASTIFICANTE VEGETAL para borracha, obtido a partir da epoxidação do óleo de soja usado em SBR, NR, BR, NBR, entre outras borrachas. Baixo teor de epoxidação e baixa a polaridade	Óleos aromáticos, naftênicos, parafínicos, ésteres (DOP, DOA, DOCH, entre outros)
OLEO VEGETAL GREENWAY SEP4	8016-70-5	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM	PLASTIFICANTE VEGETAL para borracha, obtido a partir da epoxidação do óleo de soja usado em PVC e NBR, entre outras borrachas. Alto teor de epoxidação e alta polaridade	DOP, DOA, DOCH (plastificantes tipo éster e plastificantes polares)

ENCERRAMENTO

Produtos



Produtos Greenway	CAS	Regulatórios	Funções/Características	Produtos Convencionais com Funções Similares
ECOLIG 101 (Lignina Kraft)	8068-05-1	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM	ANTIOXIDANTE DE FONTE VEGETAL E RENOVÁVEL à base de Lignina Kraft de Eucalipto cultivado sob manejo florestal certificado e sustentável. Pode substituir os antioxidantes tradicionais de base petroquímica TMQ, SPH e BHT. Principais aplicações: pneus, reforma de pneus, correias transportadoras, solado e fchetes de calçados de coloração escura, peças técnicas automotivas, peças técnicas industriais, peças de borracha de uso geral	TMQ, BHT, SPH (antioxidantes)
GREENLIG UM (Lignina kraft umectada com óleo vegetal)	8068-05-1	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM	ANTIOXIDANTE DE FONTE VEGETAL E RENOVÁVEL obtido a partir da Lignina Kraft de Eucalipto umectada com 3% de óleo vegetal, de forma a facilitar o manuseio por parte do cliente, diminuindo a emissão de sólidos suspensos. Pode substituir os antioxidantes tradicionais como TMQ, SPH e BHT. Principais aplicações: pneus, reforma de pneus, correias transportadoras, solado e fchetes de calçados de coloração escura, peças técnicas automotivas, peças técnicas industriais, peças de borracha de uso geral	TMQ, BHT, SPH (antioxidantes)
NEGRO DE CARBONO RECUPERADO PX 300 E PX500	1333-86-4	Não citado no REACH, GADSL e AFIRM. PAHs <0,01 ppm (não foram detectadas substâncias acima do limite de detecção CG/MS)	NEGRO DE CARBONO recuperado obtido a partir da pirólise de pneus inservíveis, oriundos de veículos de passeio, caminhões e ônibus. De economia circular, substituição de 1 tonelada do NF convencional por esse Negro de Carbono Recuperado evita a emissão de 1.055 kg de CO ₂ equivalente na atmosfera. Produto com certificação internacional ISCC+, garantindo 100% de origem sustentável. Pode substituir os NF semi-reforçantes ou podem ser utilizados em conjunto com os diversos tipos de NF convencionais. Materiais usados como carga semi reforçante nos segmentos de pneus, artefatos de borrachas, plástico, tintas e peças técnicas	Negro de Fumo
SILICA DA CASCA DO ARROZ GRANULADA E EM PÓ	7631-86-9	Citado apenas no GADSL (D) - necessario declarar, assim como a sílica tradicional.	SÍLICA PRECIPTADA oriunda da casca de arroz com alta área superficial na forma de pó ou grânulos brancos com excelente índice de dispersão, utilizada como carga em diversos materiais, tais quais pneus, artefatos de borracha, calçados, tintas, etc.	Sílicas Tradicionais

ENCERRAMENTO

Experiência BRISTEIN



- Uso de **resinas vegetais modificadas** em compostos de borracha com sílica e com negro de fumo-18° Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha-2021
- Uso de **óleo de soja modificado** como plastificante em compostos de borracha com sílica e com negro de fumo-19° Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha-2022
- Uso de **aceite de anacardo modificado bioflex rubber** como plastificante em compuestos de caucho natural y negro de humo-Jornadas Caucho SLTC, Perú 2023
- Alternativas de **Materias Primas Sostenibles para Uso en Compuestos de Caucho**, SLTC, ICIPC, Acocauchos, Colômbia 2024, Online
- **A Indústria da Borracha e seus Impactos Ambientais Negativos**. Como Minimizá-los?-20° Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha-2024
- **Desvulcanização da Borracha**, Exemplos do Mundo Real de uma Economia Verdadeiramente Circular-20° Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha-2024
- **Formulando compostos de borracha mais sustentáveis**-20° Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha-2024
- **Da Cajucultura à Indústria da Borracha: Plastificante BioFlex Rubber®**-20° Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha-2024
- **ESG: Um olhar específico para a Indústria da Borracha**-Expobor 2024
- **Formulando compuestos de caucho más Sostenibles**-Consorcio del Caucho, Espanha 2025, Online
- **Del Cultivo de Anacardos a la Industria del Caucho: BioFlex Rubber®**, un producto de base biológica-Consorcio del Caucho, Espanha 2025, Online



MUITO OBRIGADO!

Entre em contato!

henrique.brito@bristeinconsultoria.com.br

karin.brito@bristeinconsultoria.com.br

cristiane.mauss@bristeinconsultoria.com.br



+55 (51) 99996-6485

