M 2020

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ESTUDO DE BIOPLASTIFICANTES PARA APLICAÇÃO EM PELES ARTIFICIAIS PARA O INTERIOR AUTOMÓVEL

ALICE DU

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 28/10/2020
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo de bioplastificantes para aplicação em peles artificiais para o interior automóvel

Dissertação de Mestrado

de

Alice Du

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG Automotive – Tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel, S.A.

Orientador na FEUP: **Prof. Doutor Fernão Magalhães**

Co-orientador na FEUP: **Prof.ª Doutora Belmira Neto**

Orientador na TMG Automotive: **Dr. Paulo Santos**

Dra. Sofia Marceneiro

Eng.ª Bárbara Henriques

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA QUÍMICA

outubro de 2020

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e à TMG Automotive por permitirem a realização desta dissertação em ambiente empresarial.

Aos meus orientadores da empresa, o Dr. Paulo Santos, a Dra. Sofia Marceneiro e a Engenheira Bárbara Henriques, gostaria de agradecer por todos os conhecimentos transmitidos, apoio e orientação nos trabalhos realizados nesta dissertação, conselhos e sugestões na revisão do texto da dissertação.

Aos meus orientadores académicos, ao Professor Fernão Magalhães e a Professora Belmira Neto, gostaria de agradecer por todo o apoio e disponibilidade no esclarecimento de dúvidas ao longo deste projeto.

A todo o Grupo de PVC, pela disponibilidade e simpatia durante toda esta etapa.

Às minhas amigas da faculdade Rita Sousa e Ana Gonçalves por todo apoio e bons momentos passados ao longo destes anos.

Por último quero agradecer à minha família, aos meus pais e aos meus irmãos, pela compreensão, paciência e todo o apoio durante este percurso.

Agradecimentos institucionais

O Prof. Fernão Magalhães, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC);



Resumo

A crescente preocupação mundial relativamente às questões ambientais tem conduzido a um aumento de pressão sobre a indústria, para que sejam implementadas medidas sustentáveis, com vista na redução das emissões de CO_2. Assim, as OEMs tendem a procurar alternativas mais sustentáveis para a produção dos seus materiais.

O poli (cloreto de vinilo), PVC, é um dos polímeros mais utilizados na indústria automóvel para a produção de materiais flexíveis. Atendendo à sustentabilidade, foi introduzido no mercado o PVC BIO que é sintetizado a partir de matérias-primas renováveis. Para aumentar a flexibilidade das resinas de PVC são utilizados os plastificantes. Apesar de a TMG Automotive utilizar apenas plastificantes de ftalato de alto peso molecular, no mercado existe uma má perceção relativamente aos ftalatos de baixo peso molecular, devido aos problemas de toxicidade. Deste modo, existe pressão por parte do mercado em substituir estes plastificantes por plastificantes sem ftalato e/ou bioplastificantes.

Numa fase inicial, foram estudados os filmes com as resinas de PVC BIO de alta viscosidade (AV) e baixa viscosidade (BV) e comparados com as resinas convencionais. As propriedades dos filmes são influenciadas pelo processo de síntese e a receita de polimerização das resinas. O estudo do comportamento reológico dos plastisóis de resinas é importante para o processamento da pasta de PVC. Os plastisóis das resinas de AV apresentaram um comportamento pseudoplástico e as resinas de BV um comportamento newtoniano. Os filmes com as resinas de AV são mais estáveis termicamente e apresentam menor *fogging* gravimétrico. No teste de resistência às aminas e ao óxido de azoto, os filmes com PVC BIO apresentam uma menor alteração da cor. No entanto, quando expostos à radiação de UV, são os mais degradados. Posteriormente, foi efetuado o estudo das propriedades dos plastificantes alternativos ao ftalato em filmes poliméricos com PVC convencional. Foram realizados estudos dos filmes com plastificantes da família: ftalato, poliéster, trimelitato, sebacato, ciclohexanoato, adipato, citrato e plastificante derivado de óleo de mamona. Entre todos os plastificantes avaliados, os trimelitatos e o plastificante derivado de óleo de mamona foram os que demonstraram melhor estabilidade térmica, *fogging* reduzido e baixa volatilidade. Contudo, são menos resistentes às aminas, ao óxido de azoto e à radiação UV. Ao contrário destes, os filmes com os plastificantes ciclohexanoato e adipato de alto peso molecular apresentaram um baixo desempenho.

Por fim, elaborou-se um "*screening*" de estudos de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) dos plastificantes alternativos aos ftalatos onde os seus impactes ambientais foram comparados com ftalato. O plastificante derivado de óleo de mamona foi o que teve menores emissões de CO_2 em relação aos outros plastificantes, sendo este mais benéfico a nível de sustentabilidade para a indústria automóvel.

Palavras Chave: Indústria automóvel, Poli(cloreto de vinilo), Bioplastificantes, Plastificantes sem ftalato, Avaliação do Ciclo de Vida.

Abstract

The growing concerns worldwide regarding environmental issues has led to increased pressure on the industry, so that sustainable measures can be implemented, to reduce CO_2 emissions. Thus, OEMs tend to look for more sustainable alternatives for the production of their materials.

Poly(vinyl chloride), PVC, is one of the polymers widely used in the automotive industry for the production of flexible materials. Aiming sustainability, BIO PVC was introduced on the market, which is synthesized from renewable raw material. Plasticizers are used to increase the flexibility of PVC resins. At TMG Automotive is only used high molecular weight phthalate plasticizers, however, on the market, there has a bad reputation for low molecular weight phthalates, due to toxicity problems. In this way, there is pressure from the market to replace these plasticizers with phthalate-free plasticizers or bioplasticizers.

On an initial phase, the characteristics associated with high viscosity (HV) and low viscosity (LV) BIO PVC films were studied and were compared with the conventional resins used at TMG Automotive. The properties of the films are influenced by the synthesis process and a recipe for polymerization of resins. The rheological study of plastisol is important for processing PVC paste. The paste with HV resins showed a pseudoplastic behavior, while BV resins presented a Newtonian behavior. The films with HV polymers are more thermally stable and have less gravimetric fogging. In resistance tests to amines and nitrogen oxide, films with BIO PVC show less color change. However, when they are exposed to UV radiation, they are the most degraded.

Subsequently, the properties of alternative plasticizers to phthalate were studied in polymeric films with conventional PVC. Studies of the films were carried out with plasticizers of the family: phthalate, polyester, trimellitate, sebacate, cyclohexanoate, adipate, citrate, and plasticizer derived from castor oil. Among all the evaluated plasticizers, the trimellitates and plasticizer derived from castor oil showed high stability, low fogging, and low volatility. However, they are less resistant to amines, nitrogen oxide, and UV radiation. In contrast to these, films with cyclohexanoate and high molecular weight adipate showed a low performance.

Finally, a screening of Life Cycle Assessment (LCA) studies of bioplasticizers and plasticizers free of phthalate was also carried out, where their environmental impacts were compared with phthalate. The plasticizer derived from castor oil had lower CO_2 emissions compared to other plasticizers, which is more beneficial in terms of sustainability for the automotive industry.

Keywords: Automotive industry, Poly (vinyl chloride), Bioplasticizers, Phthalate-free plasticizers, Life Cycle Assessment.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar



Alice Du

Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Apresentação da Empresa 3

1.3 Contributos da autora para o Trabalho 3

1.4 Organização da Tese 4

2 Contexto e Estado da Arte 5

2.1 PVC 5

2.1.1 Propriedades Gerais do PVC 5

2.1.2 Processos de produção dos materiais de PVC na TMG Automotive 6

2.2 Plastificantes 8

2.2.1 Propriedades dos plastificantes 8

2.2.2 Classificação dos Plastificantes 9

2.2.3 Ftalatos 10

2.2.4 Alternativas aos ftalatos 10

2.3 Avaliação do ciclo de vida 14

3 Materiais e Métodos 17

3.1 Materiais 17

3.2 Preparação das pastas e filmes de PVC 18

3.3 Métodos de caracterização 18

3.3.1 Viscosidade 18

3.3.2 Estabilidade térmica 18

3.3.3 Análise Termogravimétrica 19

3.3.4 Envelhecimento Térmico 19

3.3.5 *Fogging* gravimétrico e refletómetro 19

3.3.6 Volatilidade 19

3.3.7 Cheiro 20

3.3.8 Dureza e Rigidez 20

3.3.9 Resistência às aminas 20

3.3.10 Resistência ao óxido de azoto (NO_x) 20
3.3.11 Solidez à luz (1 ciclo) e estabilidade UV (3 e 5 ciclos) 20
3.3.12 Análise por cromatografia gasosa- Espectrometria de massa 21
3.3.13 Microscopia Eletrónica de Varredura (MEV) 21
3.3.14 Espetrofotometria de medição de cor 21
3.4 Avaliação de ciclo de vida 22
3.4.1 Definição do objetivo, âmbito e unidade funcional 22
3.4.2 Análise de Inventário e Fontes de Dados 24
3.4.3 Categorias de Impacte Ambiental e Método de Cálculo 24
3.4.4 Software utilizado 25
4 Resultados e Discussão 26
4.1 Caracterização dos filmes com PVC BIO 26
4.1.1 Viscosidades 26
4.1.2 Estabilidade térmica 27
4.1.3 Teste de *Fogging* 28
4.1.4 Resistência às aminas 29
4.1.5 Resistência aos óxidos de azoto 30
4.1.6 Solidez à luz e estabilidade UV 30
4.2 Caracterização dos plastificantes 31
4.2.1 Viscosidades 31
4.2.2 Estabilidade térmica 33
4.2.3 Envelhecimento térmico 33
4.2.4 Volatilidade 34
4.2.5 Teste de *Fogging* 35
4.2.6 Cheiro 36
4.2.7 Dureza e Rigidez 36
4.2.8 Resistência às aminas 37
4.2.9 Resistência aos óxidos de azoto 38
4.2.10 Solidez à luz e Estabilidade de UV 39
4.3 Avaliação de Ciclo de Vida 40

4.3.1 Impactes ambientais calculados por *ReCiPe midpoint (H)* 40

4.3.2 Impactes ambientais calculados por *Environment Footprint Midpoint (H)*..... 41

4.3.3 Comparação de impactes para a categoria de Aquecimento Global 43

5 Conclusões 45

6 Avaliação do trabalho realizado 46

6.1 Objetivos Realizados 46

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros 46

6.3 Apreciação Final 46

7 Referências 47

Anexo A - Mecanismo de polimerização por radicais livres 52

Anexo B - Mecanismo de degradação do PVC 54

Anexo C - Tabela de escalas 57

Anexo D - Processo produtivo de plastificantes 58

Anexo E - Fontes dos plastificantes 60

Anexo F - Categorias de impacte ambiental selecionadas para o estudo 61

Apêndice A - Formulação dos plastisóis 63

Apêndice B - Caracterização das resinas de PVC 64

Apêndice C - Tabelas de resultados dos filmes de PVC 70

Apêndice D - Tabelas de resultados dos filmes de PVC com diferentes plastificantes ..72

Apêndice E - Tabelas de resultados de impactes ambientais dos plastificantes 75

Lista de Figuras

Figura 2.1- Representação genérica da reação de polimerização do MCV. 5

Figura 2.2- Processo produtivo de recobrimento. 7

Figura 2.3- Processamento das pastas de PVC. 7

Figura 2.4-Constituição dos produtos de pele artificial. 8

Figura 2.5- Estrutura química genérica dos ésteres ftálicos. 10

Figura 2.6-Tipo dos plastificantes sem ftalatos e plastificantes de origem biológica. 11

Figura 2.7- Perda de peso em função do tempo (a 165 ºC). 12

Figura 2.8- Estrutura molecular do: a) citrato de acetil trihexilo e b) citrato de n-butiril-tri-n-hexilo. 13

Figura 2.9-Emissões de CO_2 do CLA 180. 15

Figura 3.1-Etapas do estudo de ACV, adaptado [38]. 22

Figura 3.2- Fronteira do sistema: Cradle-to-gate. 23

Figura 4.1- Curva de viscosidade em função da tensão de corte 26

Figura 4.2- Resultados dos testes de fogging: a) fogging gravimétrico; b) fogging refletómetro. 28

Figura 4.3- Resultados de resistência às aminas coordenada $\Delta b*$ e $\Delta E*$. 29

Figura 4.4- Resultados de resistência aos óxidos de azoto: coordenada $\Delta a*$ e $\Delta E*$. 30

Figura 4.5-Resultados de solidez à luz e estabilidade à UV. 31

Figura 4.6-Curva da viscosidade dos plastificantes alternativos ao ftalato 31

Figura 4.7-Comparação de resultados de viscosidades medidas em dias diferentes 32

Figura 4.8- Resultados de volatilidade dos filmes com diferentes formulações. 34

Figura 4.9- Resultados do ensaio de fogging: a) fogging gravimétrico; b) fogging refletómetro. 35

Figura 4.10-Resultados das medições: a) dureza b) rigidez 37

Figura 4.11-Resultados obtidos para ensaio de resistência às aminas dos filmes de PVC 38

Figura 4.12-Resultados da resistência ao óxido de azoto dos filmes de PVC. 38

Figura 4.13-Resultados de estabilidade de UV dos filmes de PVC. 39

Figura 4.14-Comparação dos resultados normalizados de impactes ambientais dos plastificantes: DINP e plastificante I para uma UF = 1 kg de plastificante. 40

Figura 4.15-Comparação dos resultados normalizados de impactes ambientais dos plastificantes: DINP, ATBC e PETA para uma UF = 1 kg de plastificante. 42

Figura A.1- Etapa de iniciação *52*

Figura A.2- Etapa de propagação *52*

Figura A.3- Etapa de transferência de cadeia *52*

Figura A.4- Etapa de terminação: a) combinação simples b) dismutação *53*

Figura B.1- Energia de dissociação de algumas estruturas do PVC *54*

Figura B.2- Mecanismo de degradação do PVC. *54*

Figura B.3- Mecanismos de terminação: a) por condensação de Diels Alder b) formação de benzeno. *55*

Figura B.4- Mecanismo de Foto-oxidação do PVC, adaptado [58]. *56*

Figura D.1- Processo produtivo do plastificante DINP. *58*

Figura D.2- Processo produtivo do plastificante I. *59*

Figura D.3- Processo produtivo do plastificante ATBC. *59*

Figura D.4- Processo produtivo do plastificante PETA. *59*

Figura B.1- Micrografias de MEV das resinas de PVC *64*

Figura B.2-Curvas de decomposição térmica das resinas de PVC. *64*

Figura B.3- Cromatograma: a) PVC AV; b) PVC BV; c) PVC BIO AV d) PVC BIO BV *67*

Figura D.1- Estabilidade térmica dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato. *72*

Lista de Tabelas

Tabela 1- Resinas de PVC utilizadas no estudo 17

Tabela 2- Plastificantes alternativos aos ftalatos utilizados no estudo 17

Tabela 3- Resultados de envelhecimento térmicos das amostras com diferentes plastificantes. 34

Tabela 4- Resultados de Aquecimento Global dos plastificantes reportados à UF. 43

Tabela 5- Escala de classificação do ensaio de cheiro 57

Tabela 6- Intervalo de valores de $\Delta E*$ para grau de alteração de cor 57

Tabela 7 - Tabela de fontes dos plastificantes 60

Tabela 8- Categorias de impacte ambiental selecionadas para o estudo 62

Tabela 9- Formulação de plastisol utilizado nos ensaios 63

Tabela 10- Resultados da análise de TGA 65

Tabela 11- Compostos voláteis e semi-voláteis das resinas de PVC 68

Tabela 12- Resultados de envelhecimento térmico 69

Tabela 13- Resultados de estabilidade térmica 70

Tabela 14- Resultados de Fogging 70

Tabela 15-Resultados da resistência às aminas 70

Tabela 16- Resultados de resistência ao óxido de azoto 70

Tabela 17- Tabela dos resultados da solidez à luz e estabilidade UV. 71

Tabela 18- Resultados de estabilidade térmicas dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato 72

Tabela 19-Resultados de fogging dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato. 73

Tabela 20- Resultados do teste de cheiro dos filmes de PVC. 73

Tabela 21- Resultados de dureza dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato. 73

Tabela 22- Resultados de rigidez dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato. 73

Tabela 23-Resultados de resistência às aminas dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato. 73

Tabela 24- Resultados de resistência ao azoto dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato. . 74

Tabela 25-Tabela dos resultados da solidez à luz e estabilidade UV dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato. 74

Tabela 26- Resultados de impactes ambientais calculados por ReCiPe Midpoint (H) para o DINP e plastificante I para uma UF = 1 kg de plastificante. 75

Tabela 27- Resultados de impactes ambientais calculados por Environmental Footprint Midpoint (H) para o DINP, ATBC e PETA para uma UF = 1 kg de plastificante. 75

Tabela 28- Normalização dos impactes ambientais obtidos por ATBC e PETA com o DINP para uma UF = 1 kg de plastificante. 76

Notação e Glossário

T_g	Temperatura de transição vítrea	ºC
T_{onset}	Temperatura de *onset*	ºC
L^*	Coordenada de cor: Luminosidade	
a^*	Coordenada de cor: verde-vermelho	
b^*	Coordenada de cor: azul-amarelo	
ΔE^*	Diferença total de cor	

Lista de Siglas

ACEA	*Association des Constructeurs Européens d'Automobiles*
ACV	Avaliação de Ciclo de Vida
APM	Alto peso molecular
ATBC	Citrato de acetil tributilo
BPM	Baixo peso molecular
CEPE	*European Council of the Paint, Printing Ink and Artists' Colours Industry*
CIE	*Commission Internationale de l'Eclairage*
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DEHA	Adipato de di-2-etil-hexilo
DIDA	Adipato de di-isodecilo
DIDP	Ftalato de di-isodecilo
DIDS	Sebacato de di-isodecilo
DINA	Adipato de di-isononilo
DINP	Ftalato de di-isononilo
DIUP	Ftalato de di-isoundecilo
DOA	Adipato de dioctilo
DOTP	Tereftalato de dioctilo
DTDP	Ftalato de di-tridecilo
ECPI	*European Council for Plasticisers and Intermediates*
ESO	Óleo de Soja Epoxidado
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
GEE	Gases de Efeito de Estufa
$I\&D$	Investigação e Desenvolvimento
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
L810TM	Trimelitato com cadeias de carbono a de C_8 e C_{10}

LAKPE	Plastificante à base de ésteres pentaeritriol com o ácido levulínico
MCV	Monómero de Cloreto de Vinilo
MEV	Microscopia Eletrónica de Varredura
OEM	*Original Equipment Manufacturer*
PEF	*Product Environmental Footprint*
PEMRG	*Plastics Europe's Market Research and Statistics Group*
PETA	Triacrilato de pentaeritritol
PIB	Produto Interno Bruto
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
PVC AV	Poli(cloreto de vinilo) convencional de alta viscosidade
PVC BIO AV	Poli(cloreto de vinilo) BIO de alta viscosidade
PVC BIO BV	Poli(cloreto de vinilo) BIO de baixa viscosidade
PVC BV	Poli(cloreto de vinilo) convencional de baixa viscosidade
REACH	*Registration, Evaluation, Authorisation of CHemicals*
SGIDI	Sistemas Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação
TGA	Termogravimétrica
TMA	Anidrido trimelítico
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
TOTM	Trimelitato de trioctilo
TPE	Termoplástico Elastómero
UE	União Europeia
UF	Unidade Funcional

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Atualmente a indústria automóvel tem desempenhado um papel importante para o crescimento da economia mundial. O volume de negócio gerado representa acerca de 7 % do Produto Interno Bruto (PIB) total da União Europeia (UE) [1]. O desenvolvimento da indústria automóvel deve-se essencialmente à inovação tecnológica e às melhorias contínuas. A UE investe por ano cerca de 57,4 mil milhões de euros em Investigação e Desenvolvimento ($I\&D$). Em Portugal, o crescimento da indústria automóvel também contribuiu para o desenvolvimento das indústrias de componentes para automóveis. Os componentes produzidos são principalmente exportados (91,3 %) para Europa (Espanha, Alemanha, França e Reino Unido) [2] [3].

A indústria automóvel é uma das indústrias que está constantemente a enfrentar novos desafios em relação às preocupações ambientais e à sustentabilidade. O aumento da produção dos automóveis e o ritmo acelerado do consumo dos recursos naturais não-renováveis têm provocado implicações negativas para o meio ambiente [4]. Para além dos problemas ambientais, as empresas produtoras de automóveis, ou *Original Equipment Manufacturer* (OEM), estão sujeitas cada vez mais a regulamentações para minimizar as emissões de poluentes na produção do automóvel ou na fase de utilização. De acordo com a *Association des Constructeurs Européens d'Automobiles* (ACEA), em 2018, Portugal registou uma emissão média de 106,3 g de CO_2/km. De modo a reduzir as emissões de Gases de Efeito de Estufa (GEE), o Parlamento Europeu estabeleceu o Regulamento Europeu 2019/631, onde se pretende que as emissões de CO_2 para os novos automóveis produzidos na UE a partir de 2021 sejam inferiores a 95 g de CO_2/km [5]. A UE definiu também um *target* para 2025 e 2030 onde se pretende, respetivamente, um decréscimo de emissão de CO_2 de 15 % e 37,5 % em relação aos níveis de 2021 [6]. Atendendo às legislações implementadas torna-se inevitável para as OEMs integrarem o conceito de sustentabilidade na produção dos automóveis, através da melhoria dos processos produtivos existentes ou desenvolvimento de produtos mais ecológicos ou produtos biológicos [4].

O poli(cloreto de vinilo), vulgo PVC, é um termoplástico muito consumido na indústria automóvel, dado que possui custos reduzidos e elevada versatilidade, permitindo o desenvolvimento de diversas aplicações. É maioritariamente utilizado para a produção de peles artificiais para o revestimento do interior do automóvel, nomeadamente, painéis, cabos elétricos, assentos, portas e alavancas de velocidade. Assim, o PVC representa 16 % dos plásticos totais usados num automóvel [7]. Tendo em consideração os problemas de recursos petrolíferos, a produção de PVC a partir de matérias-primas renováveis torna-se importante

para as OEMs. Recentemente, foi introduzido no mercado o PVC BIO, que apresenta vantagens a nível de sustentabilidade em comparação com as resinas convencionais [8]. O aparecimento deste produto contribuirá para a produção de materiais mais sustentáveis na indústria automóvel [8].

No revestimento do interior do automóvel são usados essencialmente materiais flexíveis. Os plastificantes mais utilizados nas formulações com resinas de PVC são os ftalatos, uma vez que são muito eficientes na plastificação do PVC [9]. No entanto, ftalatos de baixo peso molecular (BPM) demonstram problemas de toxicidade [9]. De acordo com *Registration, Evaluation, Authorisation of CHemicals* (REACH), os plastificantes de ftalato de BPM são classificados como substâncias de elevada preocupação [10]. A alternativa a estes plastificantes são os ftalatos de alto peso molecular (APM), que são os plastificantes atualmente utilizados na indústria automóvel. Na classe dos ftalatos de APM, os mais consumidos são os plastificantes com cadeias de carbono superior ou igual a 9, como por exemplo o ftalato de di-isononilo (DINP), ftalato de di-isodecilo (DIDP), entre outros [9]. Apesar dos plastificantes de ftalato de APM não apresentarem problemas de toxicidade, há uma pressão do mercado em encontrar alternativas aos ftalatos devido à má reputação dos ftalatos de BPM. Assim, surge o interesse em bioplastificantes e em plastificantes sem ftalatos a nível industrial [11]. Os bioplastificantes ou plastificantes com origem biológica são obtidos a partir de fontes renováveis [11]. Estes têm menor probabilidade de serem tóxicos e prejudiciais para a saúde e podem apresentar biodegradabilidade e reciclabilidade. Os plastificantes sem ftalatos são plastificantes com estruturas moleculares muito semelhantes aos ftalatos, não contendo, porém, as cadeias alifáticas na posição *orto* [12]. Os plastificantes alternativos aos ftalatos podem ser de diferentes famílias: fosfatos, trimelitatos, adipatos, citratos, sebacatos, poliésteres, entre outros [11].

Nesta dissertação serão estudadas as propriedades dos filmes com as resinas de PVC convencional e com o PVC BIO, e a plastificação das resinas de PVC convencional com diferentes plastificantes alternativos aos ftalatos nos artigos de PVC da TMG Automotive, avaliando as propriedades químicas, físicas e mecânicas desses artigos. Aos filmes flexíveis serão realizados ensaios de estabilidade térmica, *fogging*, resistência às radiações de UV, resistências às aminas e óxidos de azoto, volatilidade, dureza e rigidez. Simultaneamente, também será efetuada um estudo da Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) dos bioplastificantes e/ou plastificantes sem ftalatos. A ACV avalia os impactes ambientais associados a um produto ou processo e permite a comparação entre os produtos possibilitando a identificação do produto com a menor contribuição para o impacte ambiental. Neste caso específico, é comparado o perfil ambiental dos plastificantes de origem biológica e dos plastificantes sem ftalatos, usando a metodologia *ReCiPe midpoint* (H) e *Environment Footprint midpoint* (H), utilizando o software *OpenLCA*.

Para este estudo foram selecionadas para avaliação algumas categorias de impacte, tais como: Aquecimento Global, Toxicidade Humana, Eutrofização, Acidificação, e Formação de Oxidantes Fotoquímicos.

1.2 Apresentação da Empresa

A empresa Têxtil Manuel Gonçalves (TMG) foi fundada em 1937 por Manuel Gonçalves, tendo a designação inicial de Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale, em S. Cosme do Vale, em Vila Nova de Famalicão. Em 1965, a empresa foi transformada em Sociedade Anónima, passando a ter o nome atual, Têxtil Manuel Gonçalves S.A.. Mais tarde, em 2006, verificou-se a restruturação da empresa em diferentes áreas independentes de negócios. Surge então a TMG Textiles, a TMG Automotive, a TMG Energy e a TMG Retail. Fora do grupo de TMG, também investe na Lightning Bolt, HeliPortugal, EFACEC, Caves Transmontanas e Casa de Compostela e a Sociedade de Produção de Eletricidade e Calor (S.P.E.) [13].

A TMG Automotive é a Unidade de Negócio responsável pela produção de tecidos plastificados e outros revestimentos para indústria automóvel. Revestimento de portas, apoio de braço, alavancas, assentos, painéis de instrumento, entre outros, são alguns dos exemplos das aplicações possíveis para os materiais produzidos pela empresa. Como matéria-prima base usada destacam-se: o PVC, o termoplástico elastómero (TPE) e o poliuretano (PU).

A TMG Automotive investe continuamente em $I\&D$ tecnológico. Atendendo ao meio ambiente e à higiene e segurança, a empresa encontra-se certificada em Gestão de Qualidade pela norma NP EN ISO 9001:2008, em Gestão do Ambiente pela norma NP EN ISO 14001:2004, e em Sistemas Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela norma NP 4457:2007. Mais recentemente, foi também certificada pela norma IATF 16949:2016, tendo o reconhecimento de gestão de qualidade da indústria automóvel [13].

A cadeia de fornecimento de produtos e/ou componentes às OEMs segue uma ordem, consoante o produto e/ou componente que fornecem. Os fornecedores que fornecem diretamente os seus produtos às OEMs são denominados por *First-Tier*. Os que fornecem produtos e/ou componentes para o automóvel aos *First-Tier* são denominados por *Second-Tier*, e assim sucessivamente. Nesta cadeia de fornecimento, a TMG Automotive encontra-se como *Second-Tier*. A empresa fornece os seus produtos para praticamente todas as OEMs, destacando-se a BMW, Volvo, Mercedes, Opel, Toyota e Porsche.

1.3 Contributos da autora para o Trabalho

No âmbito deste trabalho foram estudadas as propriedades químicas, físicas e termomecânicas de artigos de PVC da TMG Automotive com diferentes plastificantes alternativos ao ftalato e foram caracterizados os filmes poliméricos com as resinas de PVC BIO em comparação com as

resinas convencionais. A realização deste trabalho proporcionou à empresa mais conhecimento sobre estas novas matérias-primas.

O estudo ACV dos bioplastificantes e/ou plastificantes sem ftalato, nunca dantes realizados, pelo que este trabalho realizado proporcionará uma melhor compreensão do desempenho ambiental destes plastificantes.

1.4 Organização da Tese

A dissertação está dividida em 5 capítulos:

- Introdução – no primeiro capítulo encontra-se uma breve apresentação e o enquadramento do trabalho desenvolvido (expondo o problema atual), a apresentação da empresa TMG Automotive, e os contributos do trabalho.
- Contextualização e Estado da Arte - neste capítulo é realizada a introdução teórica sobre as resinas de PVC, suas propriedades gerais, processo de produção dos materiais à base de PVC. De seguida, são abordadas as propriedades e as características dos plastificantes, plastificante de ésteres ftálicos e os plastificantes alternativos aos ftalatos. Por fim, é realizado um enquadramento de ACV na indústria automóvel.
- Materiais e métodos - neste capítulo apresentam-se as matérias-primas e os equipamentos utilizados durante a execução do estudo, incluindo a descrição detalhada dos métodos experimentais. Na parte da ACV é apresentada todas as decisões tomadas no estudo e o método de avaliação de impacte ambiental.
- Resultados e discussão - neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do estudo e discussão dos mesmos.
- Conclusões - no capítulo final, apresentam-se as conclusões mais relevantes do estudo, a apreciação do trabalho realizado e ainda, possíveis trabalhos de estudos a desenvolver no futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 PVC

O PVC, cuja fórmula química é $(C_2H_3Cl)_n$, é o terceiro termoplástico mais consumido no mundo, segundo o *Plastics Europe's Market Research and Statistics Group* (PEMRG). Em 2018, a quantidade de plásticos produzidos foi de 359 milhões de toneladas, dos quais 10 % são resinas de PVC [7].

As resinas de PVC são produzidas a partir das reações de polimerização de adição do monómero de cloreto de vinilo (MCV) (Anexo A). O PVC pode ser obtido por diferentes processos: suspensão, emulsão e massa. A nível industrial, 80 % resultam de processos de polimerização em suspensão, 10 % através de polimerização em emulsão e os restantes a massa [9]. Na Figura 2.1 está representada a reação genérica de polimerização do MCV [14].

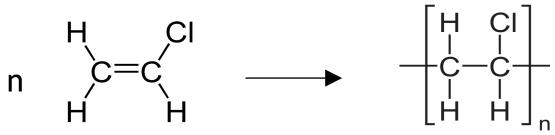


Figura 2.1- Representação genérica da reação de polimerização do MCV.

As matérias-primas envolventes para a produção das resinas de PVC são o etileno proveniente, maioritariamente, da refinação do petróleo, e o cloro obtido da eletrólise do sal de gema [14]. Dada à necessidade de redução do consumo de combustíveis fósseis, vários autores estudaram alternativas de produção do etileno, recorrendo a diferentes matérias-primas, para a produção de resinas de PVC. Alvarenga *et al.* [15] sintetizaram o etileno a partir da cana-de-açúcar. O PVC obtido pelas matérias-primas renováveis apresentaram as mesmas características que as resinas de PVC convencionais. Os autores concluíram que este processo origina menor impacte ambiental em comparação com o PVC produzido com o etileno proveniente de combustíveis fosseis. Relativamente, ao PVC BIO, a sua produção baseou-se nos princípios de balanço de massa. A matéria-prima utilizada é derivada de recursos renováveis (resíduos de madeira) e o mesmo não compete com a cadeia alimentar [8]. A vantagem da substituição do PVC convencional é que este apresenta as mesmas propriedades (durabilidade e flexibilidade), desempenho e reciclabilidade. Para além disso, a produção do PVC BIO reduz significativamente as emissões de CO_2 e torna o mercado mais competitivo [8].

2.1.1 Propriedades Gerais do PVC

O PVC é um polímero de coloração branca, quimicamente inerte e inócuo [16]. A existência de uma elevada quantidade de cloro confere ao PVC características únicas, como por exemplo a

resistência à chama, isto é, elevada capacidade de retardar a propagação da mesma [12]. Além disso, a presença do átomo de cloro aumenta a afinidade das resinas de PVC a uma variedade de aditivos, tornando o material muito mais versátil [16]. A resina de PVC é um polímero com uma baixa estabilidade térmica. Quando submetida a temperaturas altas sem estabilizante, ocorre a degradação da molécula de PVC a uma temperatura acima dos 100 ºC [17]. Durante este processo de degradação ocorre a libertação de HCl, promovendo a formação de ligações duplas no polímero. Essa decomposição de HCl é visível através da mudança de cor no polímero, sendo responsável pelo seu amarelecimento [16]. O mecanismo de degradação está descrito mais detalhadamente no Anexo B. Quanto à sua estrutura, o PVC é um polímero amorfo ou semi-cristalino. A sua estrutura polimérica contém os dois arranjos, a ordenada e a desordenada. A região ordenada corresponde à região cristalina e a região desordenada à região amorfa. O grau de cristalinidade do PVC é bastante baixo, apresentando cerca de 5 a 10 %, resultante das curtas sequências sindiotáticas nas cadeias poliméricas [16].

2.1.2 Processos de produção dos materiais de PVC na TMG Automotive

Na TMG Automotive, a produção de materiais em PVC é realizada por diferentes etapas de processo, cuja sequência é a seguinte: produção de pastas em PVC, recobrimento, lacagem e, por fim, a gravação. Na primeira fase, na produção de pastas em PVC, é efetuada a mistura de resinas de PVC com diferentes aditivos, tais como: plastificantes, estabilizantes, entre outros. As resinas de PVC utilizadas nestes materiais provêm de dois processos distintos de polimerização: de emulsão e de micro-suspensão. A principal diferença entre o PVC produzido por estes processos é o tamanho da partícula. O PVC obtido por polimerização em emulsão e micro-suspensão apresentam dimensões entre (0,1-3) μm [14] . A mistura das resinas de PVC com o plastificante é designada de plastisol. A incorporação de vários aditivos na formulação do plastisol permite conferir diferentes propriedades ao produto final. A nível industrial, nas formulações dos plastisóis podem ser adicionados diferentes resinas de PVC e diferentes tipo de plastificante. A combinação de dois aditivos permite a modificação das propriedades do plastisol para a produção de um novo artigo com propriedades melhoradas.

Após a preparação dos plastisóis, segue-se o processo de recobrimento. O processo de recobrimento é efetuado através da faca de recobrimento (*Knife coating*), que consiste em aplicar uma taxa de corte no suporte de papel siliconado provocando espalhamento do plastisol, com uma dada espessura pretendida. De seguida, a camada de PVC segue para uma estufa, onde ocorre a gelificação e a fusão da pasta do PVC. A máquina de recobrimento é composta por três cabeças de aplicação, permitindo a aplicação em modo contínuo das várias camadas de PVC. Na primeira cabeça de aplicação da pasta de PVC é preparada a primeira camada compacta de PVC. Na segunda cabeça de aplicação é preparada a camada de espuma de PVC. Na última cabeça, para além da pasta de PVC, pode ser adicionado um material têxtil, que

exibirá o avesso do material. Por fim, o material é reencaminhado para cilindros de arrefecimento. Na Figura 2.2 encontra-se representado o esquema do processo de recobrimento.

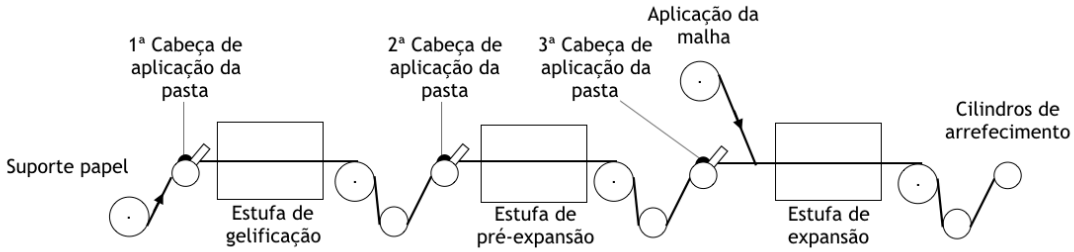


Figura 2.2- Processo produtivo de recobrimento.

Nesta etapa pretende-se que as pastas de PVC apresentem o comportamento de um fluido newtoniano, cuja viscosidade é independente da taxa de corte. Este comportamento permitirá que o espalhamento das pastas seja homogéneo e uniforme [18]. No entanto, o plastisol tem um comportamento reológico complexo e nem sempre se consegue obter um fluido newtoniano. Os plastisóis podem apresentar um comportamento pseudoplástico, em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte [18]. Quando ocorre o inverso, ou seja, o aumento da viscosidade com a taxa de corte, trata-se de um plastisol com um comportamento dilatante.

A gelificação ocorre por ação da temperatura com a solvatação dos aglomerados de partículas de PVC, até se obterem estruturas mais elementares, promovendo a incorporação das moléculas do plastificante na matriz polimérica e provocando o inchamento da resina do PVC até à obtenção de um material sólido fundível e processável. A gelificação ocorre no intervalo de temperaturas entre os 120 ºC e os 150 ºC. Entre os 180 ºC e os 200 ºC, ocorre a fusão do PVC conduzindo à formação de um meio homogéneo. Após o arrefecimento fusão há a formação de uma rede tridimensional de cadeias emaranhadas e com regiões ordenadas (cristalização secundária). Na Figura 2.3 estão representadas as fases do processamento das pastas dos plastisóis na estufa [12].

No processo de gelificação e fusão das pastas de PVC é importante que haja afinidade entre o plastificante e o polímero, isto é, o plastificante tem de ser compatível com o polímero para que este influencie diretamente o desempenho final do produto.

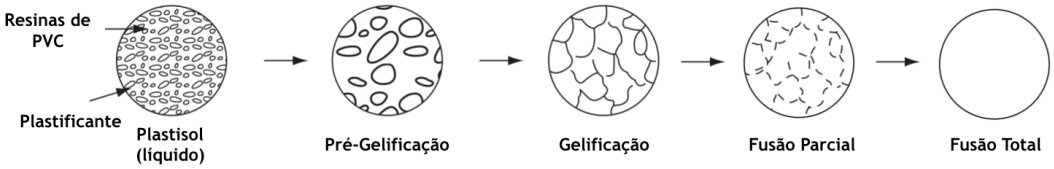


Figura 2.3- Processamento das pastas de PVC.

Após a etapa de recobrimento, efetuam-se os processos de acabamento final do artigo: a lacagem e a gravação. A lacagem consiste na aplicação de uma camada de poliuretano no material. A aplicação da camada de resina de poliuretano atribui ao artigo propriedades de

resistência à abrasão e ao risco, resistência à radiação UV, resistência a agentes químicos, entre outros. Por último, é realizado a etapa da gravação, que consiste em fornecer uma textura mais atrativa e tornar os materiais mais diversificados. Na TMG Automotive podem ser fabricados dois tipos de materiais à base de PVC: pele artificial e a folha de PVC expandida. Conforme se pode ver na Figura 2.4, a pele artificial é composta por um suporte têxtil, uma camada adesiva de PVC, uma camada de espuma de PVC, uma camada compacta de PVC, e uma camada de laca. Este material é o mais indicado para revestir os assentos dos automóveis. Os materiais de folhas de PVC expandida geralmente são utilizados para painéis de portas. Quanto à sua constituição, estes são muito semelhantes à pele artificial, apenas não contêm o suporte têxtil e a camada adesiva de PVC.

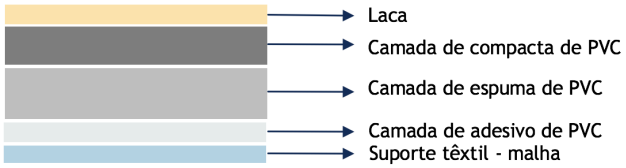


Figura 2.4-Constituição dos produtos de pele artificial.

2.2 Plastificantes

O plastificante, segundo a definição da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), é uma substância que é incorporada num material plástico ou elastómero e que permite aumentar a flexibilidade, processabilidade ou extensibilidade. Geralmente, a adição do plastificante reduz a dureza, a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade [12]. Altera também outras propriedades, tais como: a viscosidade, a temperatura de fusão, a resistência ao impacto, entre outros [19].

As formulações de plastisóis de PVC são responsáveis por cerca de 90 % do consumo de plastificantes utilizados em produtos plásticos, uma vez que é um aditivo essencial para a obtenção de produtos flexíveis [20]. A presença deste aditivo pode variar entre 10 a 50 % nas formulações. Em 2018, foi registado um consumo de plastificantes de cerca 2,33 milhões de toneladas. [20].

2.2.1 Propriedades dos plastificantes

A caracterização de um bom plastificante para a formulação de PVC pode ser descrita por três critérios: a compatibilidade, a eficiência e a permanência [16].

A compatibilidade está diretamente relacionada com a miscibilidade do plastificante com o polímero durante o processamento. Esta é influenciada pela polaridade do plastificante e pela sua configuração molecular. É avaliada através da força de atração entre o polímero e o plastificante, podendo esta estabelecer interações do tipo dipolo-dipolo ou mesmo pontes de hidrogénio. Quando um plastificante é incompatível com a matriz polimérica, o plastificante

não tem afinidade com o polímero, resultando na separação de duas fases distintas da mistura [21].

A eficiência do plastificante está relacionada com o teor de plastificante necessário para alterar as propriedades de um determinado produto. Ou seja, quanto maior for eficiência, menor será a quantidade necessária do plastificante [16]. A eficiência também é influenciada pela capacidade de solvatação do plastificante, isto é, quanto maior for o poder de solvatação, maior será a eficiência do plastificante e a flexibilidade do produto.

A permanência dos plastificantes está associada à volatilidade, resistência química e à capacidade de migração de compostos para a superfície do artigo plastificado [12]. Este critério relaciona o tamanho das moléculas do plastificante com a permanência, por exemplo, quanto maior for a molécula do plastificante, menor será a volatilidade e maior será a permanência.

Resumindo, as características que se pretendem para um plastificante são: alta compatibilidade com a matriz polimérica, eficiência, desempenho, baixa volatilidade e toxicidade, não inflamável e altas resistências térmicas e às radiações UV [21].

2.2.2 Classificação dos Plastificantes

Os plastificantes podem ser designados por plastificantes internos ou externos. A classificação depende do tipo de interação que o plastificante estabelece com a resina de PVC. Nos plastificantes externos, o plastificante penetra na matriz polimérica, criando espaços livres entre as cadeias e estabelece apenas interações secundárias, como forças de van der Waals, interações do tipo dipolo-dipolo e pontes de hidrogénio. Este tipo de plastificante não se encontra ligado ao polímero podendo ser eliminado por evaporação ou migração para o exterior da matriz polimérica, depositando-se na superfície do artigo final. Já a plastificação interna consiste na modificação química do polímero, isto é, as moléculas do plastificante ligam-se à estrutura do polímero por ligações covalentes [23]. A incorporação de segmentos regulares ou irregulares implicam o aumento do espaço intermolecular, diminuindo consequentemente as atrações entre as cadeias do polímero e a temperatura de transição vítrea.

Os plastificantes podem ser classificados como plastificantes primários ou secundários [12]. Os plastificantes primários são aditivos que podem ser utilizados sozinhos na mistura do PVC. Estes têm uma compatibilidade alta com o polímero, o que favorece o processo de gelificação. Por outro lado, os plastificantes secundários possuem menor compatibilidade e miscibilidade com a matriz polimérica. Devido a estes fatores, os plastificantes secundários são normalmente misturados com os plastificantes primários. Os plastificantes secundários podem ser incorporados nas formulações das pastas de PVC para, por exemplo, reduzir custos de produção, reduzir a viscosidade do plastisol ou para melhorar a flexibilidade do PVC a temperaturas reduzidas [24]. Os plastificantes primários que possuem uma estrutura molecular simples são

designados por plastificantes monoméricos. Normalmente estes possuem peso molecular compreendido entre os 300 a 500 g/mol [16]. Os plastificantes de APM, resultantes da repetição da mesma molécula, são chamados plastificantes poliméricos. O peso molecular destes pode variar de 1000 a 10000 g/mol. Em comparação com os plastificantes monoméricos, os plastificantes com APM têm maior permanência e menor volatilidade [21].

2.2.3 Ftalatos

O ftalato ou éster ftálico surgiu pela primeira vez em 1912, como alternativa a cânfora para a plastificação de nitrocelulose [19]. Os ftalatos são a classe dos plastificantes mais consumidos mundialmente, sendo mais utilizados na plastificação das resinas de PVC, visto apresentarem custos de aquisição reduzido, boas capacidades de plastificação e de fusão, e o mais importante, compatibilidade com as resinas de PVC [21]. A estrutura química genérica de um éster ftálico é constituída por um anel aromático ligada a dois grupos funcionais ésteres na posição *orto*, Figura 2.5. Estes plastificantes são produzidos por processos de esterificação do anidrido ftálico proveniente da oxidação do orto-xileno com diferentes álcoois. Geralmente, os ésteres ftálicos são preparados com álcoois de cadeia com o comprimento entre C_4 – C_{13}. No entanto, álcoois abaixo de C_4 apresentam volatilidade elevada e acima de C_{13} apresentam compatibilidade limitada [21].

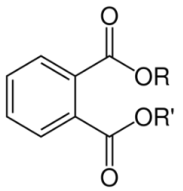


Figura 2.5- Estrutura química genérica dos ésteres ftálicos.

Os ftalatos podem dividir-se em dois grupos: ftalatos de BPM e ftalatos de APM. Os plastificantes que contêm cadeias de 4 a 7 carbonos são ftalatos de BPM. Na indústria automóvel não são utilizados os ftalatos de BPM, devido à sua toxicidade e migração para a superfície dos materiais. Desta forma, os plastificantes utilizados para a plastificação do PVC são essencialmente ftalatos de APM. Os ftalatos de APM mais consumidos atualmente a nível industrial são DINP, DIDP, ftalato de di-isoundecil (DIUP), ftalato de di-tridecilo (DTDP) [25].

2.2.4 Alternativas aos ftalatos

A necessidade de reduzir o uso de produtos derivados de recursos petrolíferos, problemas de toxicidade dos plastificantes de ftalato BPM e legislações ambientais cada vez mais rigorosas no mercado dos plastificantes, proporcionaram às indústrias a necessidade de desenvolvimento de plastificantes alternativos aos ftalatos [11]. Neste sentido surgem os plastificantes sem ftalatos e os plastificantes de origem biológica [26]. Na Figura 2.6 estão representadas as famílias dos plastificantes alternativos aos ftalatos.

Os plastificantes de origem biológica são produzidos a partir de diferentes fontes renováveis, tais como recursos agrícolas (cereais, frutas, vegetais e árvores), óleos vegetais (soja, linhaça, girassol, mamona), ácido cítrico, açúcar e derivados de sacarose [26]. Um plastificante de origem biológica é caracterizado como ideal quando este reúne as seguintes características: alta compatibilidade com o polímero, eficiente, isto é, permite atribuir mesma maleabilidade que os plastificantes de ftalato, altas resistências térmicas e ao envelhecimento a longo prazo, não tóxico, elevada capacidade de resistência à migração e custo reduzido.

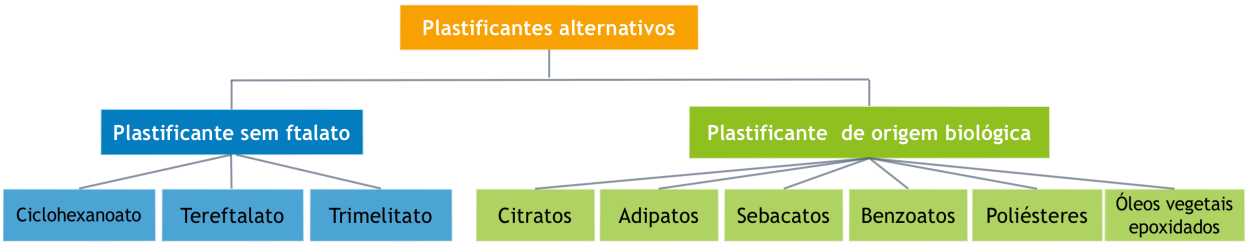


Figura 2.6-Tipo dos plastificantes sem ftalatos e plastificantes de origem biológica.

O plastificante di-isononilciclo-hexano-1,2-dicarboxilato, comercializado pela BASF é um plastificante sem ftalato, e foi desenvolvido para substituir o DINP [21]. Contudo, a presença do benzeno no DINP permite atribuir ao material plastificado uma maior compatibilidade com as resinas de PVC e estabilidade térmica, em comparação ao PVC plastificado com o DINCH [21].

Os tereftalatos são outros plastificantes alternativos aos ftalatos. Estes plastificantes têm uma estrutura química similar aos *orto*-ftalatos. A diferença reside nos dois grupos funcionais ésteres presentes no tereftalato estarem na posição *para* [23].Um dos compostos mais conhecidos é o tereftalato de dioctilo (DOTP) [12]. Este plastificante apresenta propriedades semelhantes ao DINP. A adição do DOTP no plastisol confere bons desempenhos a baixas temperaturas e elevada resistência à migração [12]. No entanto, requer uma temperatura de fusão mais elevada em relação aos ftalatos, visto que o DOTP é menos compatível com o PVC [21].

Outro exemplo de plastificantes sem ftalatos são os trimelitatos. Estes plastificantes são sintetizados através da esterificação do anidrido trimelítico (TMA) com álcoois de cadeia de carbono entre C_6 a C_{10} [23]. Os exemplos dos plastificantes trimelitatos mais consumidos na indústria automóvel são o trimelitato de trioctilo (TOTM), e os trimelitatos com as cadeias de carbono longas, como por exemplo o L810TM (mistura de álcoois de cadeias de carbono a C_8 e a C_{10}) [27]. A aceitação destes plastificantes deve-se principalmente à volatilidade reduzida e elevada resistência ao calor. Relativamente à compatibilidade dos trimelitatos, estes são muito semelhantes aos plastificantes de ésteres ftálicos, segundo Rahman *et al* [19]. Ferreira da Silva *et al*. [28] realizaram o estudo de migração dos plastificantes de APM, ftalatos de BPM, o TOTM e o DIDP, nas amostras de PVC plastificado, Figura 2.7. O TOTM apresentou melhores resultados de migração do que o DIDP [28]. Isto é justificado pela diferença de peso molecular.

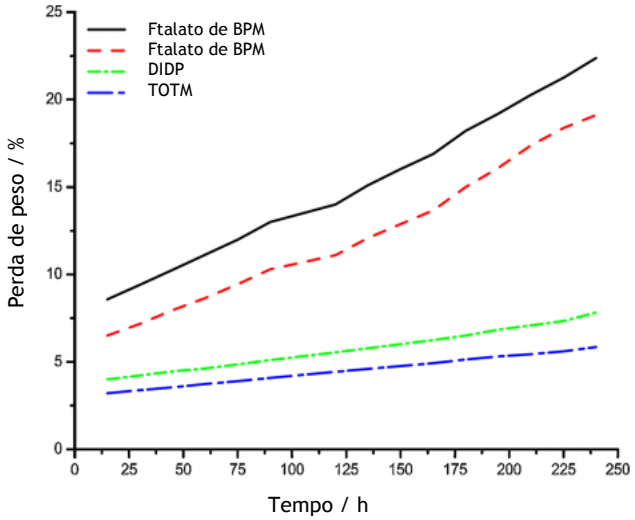


Figura 2.7- Perda de peso em função do tempo (a 165 ºC), adaptado *[28]*.

Na indústria automóvel, o TOTM é especialmente utilizado em componentes como para-brisas, revestimentos de volantes e outros materiais que tendem a ser expostos a altas temperaturas, uma vez que têm *fogging* reduzido e estabilidade térmica elevada [23] [27].

Um dos bioplastificantes que tem sido cada vez mais consumido a nível industrial são os citratos [21]. Os citratos são plastificantes derivados de recursos naturais, podendo ser obtidos a partir dos frutos cítricos ou por fermentação da sacarose. São geralmente produzidos a partir de duas reações: primeiramente, a reação do ácido cítrico com um álcool, e de seguida a reação de esterificação com o anidrido acético [29]. Esta família de plastificantes é amplamente procurada, uma vez que possui um excelente perfil toxicológico, não sendo prejudicial para a saúde e por serem biodegradáveis. No entanto, têm um elevado custo de produção.

Meng *et al*. [29] constataram que os pesos moleculares dos plastificantes ésteres de ácido cítrico influenciam a plastificação das resinas de PVC. Plastificantes de BPM de ésteres cítrico, como por exemplo o citrato de acetil tributilo (ATBC), nos materiais plastificados apresentam flexibilidade reduzida e elevada volatilidade. Para aplicação destes plastificantes no interior dos automóveis é preferencialmente utilizado plastificantes com APM, ou seja, citratos com cadeias entre C_6, C_8, C_{10}, de acordo com Krauskopf *et al*. [30]. O citrato acetil trihexilo e o citrato de n-butiril-tri-n-hexilo são exemplos de plastificantes citratos de APM, cuja permanência é maior e menor eficiência do que os ftalatos de BPM, Figura 2.8 [27].

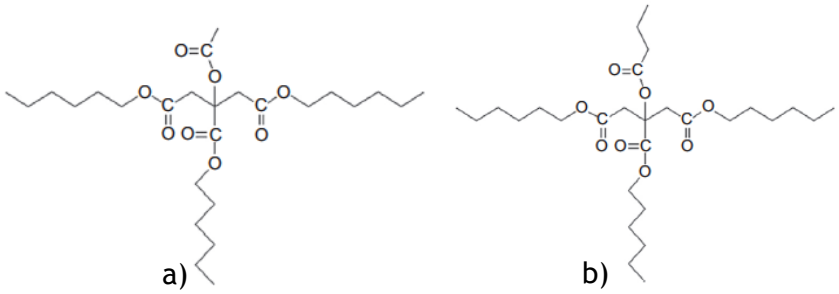


Figura 2.8- Estrutura molecular do: a) citrato de acetil trihexilo e b) citrato de n-butiril-tri-n-hexilo.

Marceneiro *et al*. [31] estudaram as propriedades reológicas e termomecânicas de diferentes plastisóis, utilizando o DINP e o citrato de tri-2-etil-hexilo. Este estudo mostrou que o envelhecimento da pasta do DINP é superior ao do citrato e ambos têm comportamento de um pseudoplástico. A tensão inicial da curva reológica da pasta com o citrato é inferior à pasta com o DINP. Isto pode dever-se ao facto do DINP apresentar maior compatibilidade com as resinas de PVC. Obtiveram-se as temperaturas de *onset* (temperatura a que se inicia a perda de massa) igual a 270 ºC e 293 ºC para o DINP e citrato, respetivamente. Quanto maior for a temperatura de *onset*, mais estável é o material, por isso o filme com citrato é o mais estável.

Outros plastificantes de origem biológica são os adipatos, azelatos e sebacatos que são considerados como plastificantes alifáticos. São sintetizados com cadeias alifáticas com C_6, C_9, C_{10}, respetivamente [21]. Estes plastificantes apresentam boa flexibilidade a temperaturas e viscosidade reduzidas. Os plastificantes mais importantes são: adipato de dioctilo (DOA), adipato de di-2-etil-hexilo (DEHA), adipato de di-isononilo (DINA), adipato de di-isodecilo (DIDA) e sebacato de di-isodecilo (DIDS) [27].

No estudo do Tüzüm *et at*. [32] investigaram a migração dos plastificantes ftalatos, tais como, ftalato de BPM, DINP e DIDP, e dos plastificantes de sem ftalatos, o DINCH, DOTP e o DOA, nos filmes de PVC. O resultado mostrou a seguinte ordem de capacidade de resistência à migração ftalato de BPM> DINP > DIDP > DOTP e DOA > ftalato de BPM > DINCH. Deste modo, o DOTP e o DINCH foram os que apresentaram maior capacidade de permanência no PVC plastificado, e o DOA foi o plastificante com maior capacidade de migração do artigo.

Os plastificantes de óleos vegetais epoxidado são uma classe muito ampla de plastificantes de origem biológica. As matérias-primas utilizadas para a produção destes plastificantes podem ser extraídas através de diversos recursos naturais, tais como óleos das plantas [33] (óleo de soja [34], óleo de mamona, óleo de milho, óleo de linhaça [35] e óleo de palma[47]), açúcar e ácido succínico [26]. Os óleos vegetais são constituídos maioritariamente por triglicerídeos. Dentro desta família, o plastificante mais consumido a nível industrial é o óleo de soja epoxidado (ESO). A sua estrutura molecular é composta por cadeias longas de carbono e por

éteres cíclicos. O ESO pode ter o comportamento de plastificante ou de co-estabilizante. ESO apresenta uma baixa volatilidade, devido ao seu APM.

Jia *et at*. [36] sintetizou vários plastificantes de ésteres póliois a partir da matéria-prima renovável, óleo de manona, e foram comparados com um plastificante ftalato de BPM e com o ESO. O plastificante de éster poliol de óleo de mamona epoxidado foi sintetizado através da reação do pentaeritriol com óleo de mamona. Este plastificante apresentou melhores resultados na plastificação do PVC e na resistência à tração em relação ao ftalato BPM e ao ESO. Além disso, os autores também concluíram que o aumento do peso molecular do plastificante derivado de óleo de mamona, permite melhorar as capacidades de resistência de migração, volatilidade e estabilidade térmica.

Os plastificantes poliésteres ou plastificantes poliméricos são reconhecidos pela baixa volatilidade e elevada de resistência à migração. No entanto, são menos eficientes na plastificação. Uma tentativa de síntese e análise do plastificante à base de ésteres pentaeritriol com o ácido levulínico (LAKPE) foi elaborado por Wang *et at*. [37], para substituir os ftalatos de BPM. Neste estudo, a amostra continha diferentes quantidades de plastificantes na mistura de LAKPE e ftalato de BPM. O LAKPE mostrou-se mais estável que o ftalato de BPM, com uma temperatura da degradação máxima dos ftalatos de BPM foi de 303,9 ºC e 306,8 ºC para o LAKPE. Com o aumento do teor de LAKPE na mistura com o ftalato verificou-se um aumento da T_g e da estabilidade térmica. Relativamente às propriedades mecânicas, o ftalato de BPM apresentou maior resistência ao alongamento do que o LAKPE, e os resultados dos módulos de elasticidade e da dureza foram mais baixos que o LAKPE. A amostra que mostrou melhores resultados foi a mistura de 1:1 do LAKPE e ftalato de BPM.

2.3 Avaliação do ciclo de vida

A indústria automóvel é um setor que está constantemente sujeito a transformações, devido às preocupações ambientais que têm surgido na produção dos materiais constituintes do automóvel e nas emissões de CO_2 do automóvel. Dada à necessidade de alteração de atitude, as OEMs e os fornecedores dos componentes dos automóveis são pressionados a desenvolver estratégias de novos processos ou produtos que tendem a reduzir os impactes ambientais, contribuindo para um desenvolvimento sustentável. Para além das preocupações sociais, as OEMs são pressionadas a cumprirem alguns regulamentos governamentais estabelecidos pela União Europeia para a redução de impactes ambientais. De acordo com a diretiva 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho sobre fim de vida dos automóveis, a partir de 1 janeiro de 2015, os automóveis deverão cumprir o *target* de utilização de 85 % materiais reutilizados e/ou reciclados e um *target* de 95 % de reutilização/valorização no fim de vida do automóvel [6]. Assim, a indústria automóvel encontra-se constantemente em inovação e na procura de estratégias de melhorias contínuas na qualidade e desempenho dos seus produtos, de forma a

tornar os seus produtos menos poluentes e mais competitivos no mercado, respeitando regulamentos ambientais.

A melhor forma de avaliar o impacte gerado por um determinado produto ou processo é realizar uma avaliação quantitativa e qualitativa dos potenciais impactes ambientais recorrendo à ferramenta de ACV. Esta é uma metodologia que permite identificar a etapa com maior impacte ambiental ao longo de todo o ciclo de vida do produto. Esta metodologia é normalizada pelas ISO 14040:2006 e a ISO 14044:2006 [38] [39]. A metodologia de ACV tem sido amplamente integrada em todas as indústrias, incluindo a indústria automóvel, como uma prática de sustentabilidade, uma vez que a metodologia de ACV tende cada vez mais responder às questões ambientais. Os estudos de ACV permitem uma comparação direta do perfil ambiental de diferentes processos de produção e/ou produtos, o desenvolvimento de estratégias de otimização de processo produtivo, facilitação da tomada de decisão e/ou contribuição para a definição de novas estratégias de *design*, *marketing*, entre outros [39].

Um dos grandes problemas da atualidade em vários setores industriais é o *Greenwashing que* consiste em promover práticas de marketing de produtos sustentáveis aos consumidores, quando na verdade o produto não é sustentável [40]. Por essa razão, as OEMs desenvolvem cada vez mais estudos de ACV para avaliar o perfil ambiental dos seus produtos.

Dadas as vantagens da ferramenta ACV, as OEMs, como a Toyota, Daimler, BMW, entre outras têm efetuado estudos de ACV de maneira a identificar a fase de ciclo de vida do automóvel com maior impacte ambiental. Num estudo de ACV realizado pela Daimler ao Mercedes-Benz CLA 180, verificou-se que a etapa de utilização do automóvel (produção e consumo do combustível) é a maior contribuidora para o impacte ambiental durante todo o ciclo de vida do automóvel, como se pode verificar na Figura 2.9 [41]. Este facto deve-se essencialmente à fase de uso do automóvel corresponder à etapa que, pela sua duração, induz a um maior consumo de combustível o que origina maior quantidade de emissões de CO_2 [41].

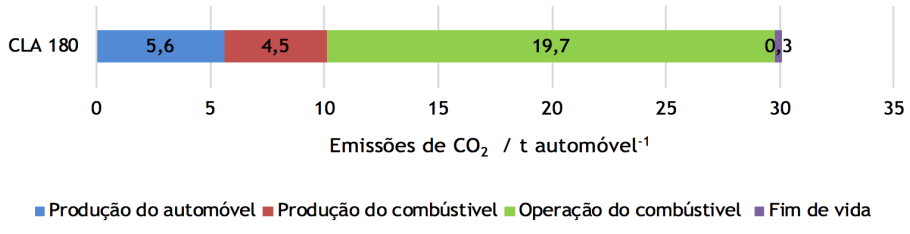


Figura 2.9-Emissões de CO_2 do CLA 180.

Uma das medidas que a indústria automóvel está a adotar como solução às emissões de gases poluentes dos automóveis na fase do uso é a redução do peso do automóvel, através de incorporação de materiais leves, que por sua vez aumenta a eficiência do consumo de combustível, permitindo a redução de GEE. Os materiais leves podem ser alumínio e os

materiais compósitos como fibras de vidro, fibras de carbono, cortiça, entre outros. Por exemplo, o BMW i3 utiliza fibras de carbono como substituição ao aço e no modelo SL350 da Mercedes-Benz, utilizam apenas alumínio que permite reduzir cerca de 140 kg do peso em comparação ao modelo anterior [42].

Outra alternativa para um desenvolvimento sustentável na fase de produção dos automóveis é a substituição dos materiais provenientes de fontes não renováveis, como o petróleo, para materiais mais ecológicos, como por exemplo, alguns materiais biológicos. Na substituição destes materiais, as OEMs têm em consideração principalmente os seguintes critérios, para além do perfil ambiental, o desempenho e a qualidade do material, processo de produção, a disponibilidade do material no mercado e o custo. Os componentes do automóvel podem ser substituídos parcialmente ou totalmente pelos materiais de origem biológica, de modo a melhorar o desempenho ambiental e manter as características do desempenho do produto convencional. A incorporação de materiais de origem biológica, como bioplastificantes, nos produtos convencionais torna-se um desafio para as OEMs e aos seus fornecedores, visto que os bioplastificantes são relativamente recentes na indústria automóvel, e por isso, ainda existem poucos estudos de ACV dedicados aos plastificantes de origem biológica. O DOW ECOLIBRIUM é um exemplo de um plastificante que contém 60 % de conteúdo de origem biológica. A incorporação deste plastificante de origem biológica nas resinas de PVC permite reduzir até 40 % das emissões de GEE, em comparação com incorporação do plastificante convencional (ftalato de BPM) [43].

Alvarenga e outros autores elaboraram um estudo de ACV sobre a produção de PVC a partir do bio-etileno [15]. O bio-etileno usado no estudo foi sintetizado por desidratação do etanol proveniente da cana-de-açúcar. Os autores demonstraram que a produção de PVC por bio-etileno emite menos CO_2, comparativamente à produção convencional. Tendo obtido –0,19 kg CO_2 eq /kg e 1,52 kg CO_2 eq /kg para a produção de PVC por bio-etileno e produção por combustíveis fósseis, respetivamente, o que representa uma diminuição de 112 %. Relativamente a produção do PVC BIO em comparação com a produção convencional de PVC reduz 90 % de emissões de GEE [8].

Apesar da inclusão dos materiais de origem biológica serem consideravelmente mais “amigos” do ambiente no sentido em que reduzem o consumo de combustíveis fósseis, isto não significa que a produção destes materiais provoca menores impactes ambientais quando comparados com os produtos convencionais. Isto é justificado, pelo facto destes materiais serem produzidos a partir de práticas agrícolas, que poderão estar dependentes da utilização de fertilizantes sintéticos, produtos agroquímicos e do uso intensivo da água [44].

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são abordadas as matérias-primas usadas nas formulações dos plastisóis estudados nesta dissertação. Foram realizados testes de qualidade para a caracterização das matérias-primas. Além disso, foi realizado o levantamento de informações aos potenciais impactes ambientais dos plastificantes sem ftalatos e/ou dos plastificantes de origem biológica. Estes ensaios e estudos foram elaborados de acordo com as exigências da TMG Automotive para aprovação de novas matérias-primas nos seus produtos.

3.1 Materiais

Na Tabela 1 estão presentes as resinas de PVC que foram estudadas e as suas respetivas características. O valor de *K* é um parâmetro utilizado para a especificação do peso molecular das resinas de PVC. Este valor é influenciado pelo grau de polimerização do polímero, ou seja, o comprimento da cadeia polimérica e pela viscosidade relativa [14] [45].

Tabela 1- Resinas de PVC utilizadas no estudo

Resinas	Valor *K*	Viscosidade	Abreviatura
PVC convencional	*K*70	Alta	PVC AV
PVC convencional	*K*70	Baixa	PVC BV
PVC BIO	*K*70	Alta	PVC BIO AV
PVC BIO	*K*70	Baixa	PVC BIO BV

Na Tabela 2 encontram-se os plastificantes alternativos aos ftalatos utilizados no trabalho e a classe de família a que pertencem.

Tabela 2- Plastificantes alternativos aos ftalatos utilizados no estudo

Família	Plastificantes
Ftalato	Ftalato cadeia alquil maior que 9
Poliéster	Plastificante A
Trimelitato	Plastificante B
Sebacato	Plastificante C
Ciclohexanoato	Plastificante D
Poliadipato	Plastificante E
Poliéster	Plastificante F*
Adipato de APM	Plastificante G
Trimelitato	Plastificante H
Plastificante derivado de óleo de mamona	Plastificante I
Citrato	Plastificante J

*Plastificante A é igual quimicamente ao plastificante F, mas de diferente fornecedor

3.2 Preparação das pastas e filmes de PVC

As pastas de PVC foram preparadas num ambiente fresco e seco e nas proporções descritas na Tabela 9 (Apêndice A). Iniciou-se pela pesagem das resinas de PVC de emulsão e de todos os aditivos, sendo posteriormente homogeneizados num misturador com uma agitação de 1250 rpm durante um período. De seguida, os plastisóis foram submetidos a vácuo durante 30 minutos a uma velocidade de agitação contante, para remover o ar presente na mistura. Após a preparação das pastas de PVC, foram produzidos os filmes de PVC através do processo de recobrimento (*knife coating*) utilizando a *Werner Mathis* de carácter laboratorial, que permite a reprodução do processo industrial. Esta máquina laboratorial de recobrimento contém um suporte/tabuleiro onde é colocado o papel siliconado (apropriado para PVC). Após a colocação do papel, o tabuleiro é introduzido na estufa para secagem durante 30 segundos. De seguida, coloca-se sobre o papel uma faca (*knife*). A gramagem pretendida foi de 550 g/m^2. De seguida, depositou-se a pasta sobre o papel. O arrastamento da faca permite um espalhamento uniforme da amostra sobre papel. De seguida, retira-se a faca. O tabuleiro que contém o filme é introduzido no interior do equipamento durante 1 minuto a uma temperatura de 200 ºC, resultando a camada compacta de PVC com tamanho aproximado de uma folha A4. Os filmes são retirados do papel e colocados entre folhas de papel para evitar contaminações. No final da etapa de recobrimento, é realizada a verificação da gramagem do filme. Esta averiguação é realizada baseando-se na norma DIN ISO 2286-2. No caso de a gramagem medida não corresponder ao valor pretendido, todo o procedimento anterior é repetido, ajustando-se a espessura do filme de forma a obter a gramagem pretendida.

3.3 Métodos de caracterização

3.3.1 Viscosidade

As viscosidades foram determinadas recorrendo ao equipamento Contraves Rheomat 115. O sistema de medida utilizado foi o DIN 114 e os ensaios realizados a 25 ºC. A curva da viscosidade varia em função da tensão de corte. O valor da viscosidade é registado de 15 em 15 segundos para o intervalo de tensão de corte de 6,65 s^{-1} a 1008 s^{-1}. Os valores da viscosidade são depois convertidos para unidades de mPa·s.

3.3.2 Estabilidade térmica

Este ensaio tem como finalidade estudar a estabilidade térmica das misturas de PVC baseando-se na determinação do tempo de degradação. Após a obtenção dos filmes de PVC são cortados 8 provetes com dimensões de (3 x 2) cm, onde uma delas servirá como amostra de referência. Os restantes provetes são introduzidos numa estufa rotativa a uma temperatura de 200 ºC, e permanecem na estufa durante um intervalo de tempo definido. O tempo total do ensaio de

estabilidade térmica é de 35 minutos. É retirado a cada 5 minutos uma amostra da estufa para avaliar a evolução da degradação térmica dos filmes ao longo do tempo. O resultado é expresso em minutos.

3.3.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) consiste em avaliar a estabilidade de um material, através da degradação térmica, registando a perda da massa em função da temperatura. Os ensaios foram realizados num analisador termogravimétrico (TA Instruments, Q500), com uma gama de temperatura de 25 ºC a 600 ºC, onde são expostos a um fluxo de azoto de 40 ml/min. A massa utilizada foi de (7,0 ±1,5) mg.

3.3.4 Envelhecimento Térmico

Nos testes de envelhecimento térmico são colocados os provetes pendurados dentro da estufa, previamente aquecida, a uma temperatura de 100 ºC ou 120 ºC durante um período de tempo de 168 h, 240 h, 336 h e 500 h. Após o tempo de ensaio, as amostras são acondicionadas durante 24 horas nas condições ambientais do laboratório. De seguida, é realizado a medição de cor no espetrofotómetro.

3.3.5 *Fogging* gravimétrico e refletómetro

O teste de *fogging* avalia a quantidade de compostos orgânicos voláteis (COVs) dos materiais plastificados, que sob o efeito do calor, poderão condensar nos vidros do automóvel. Existem dois testes de *fogging*: o *fogging* gravimétrico e o *fogging* refletómetro. As diferenças entre os dois testes são: os materiais de condensação de COVs e os tempos de ensaio. O *fogging* gravimétrico mede a variação da massa da folha de alumínio (mg), onde são condensados os COVs. E o *fogging* refletómetro avalia a quantidade das substâncias voláteis depositadas na placa de vidro (%) provocando a dispersão de luz. A amostra é colocada no fundo de um frasco, e na parte superior do frasco é colocada a folha de alumínio/placa de vidro. De seguida, o frasco é colocado no banho de óleo a (100 ± 0,3) ºC. Para ocorrer a condensação, é colocado a placa de arrefecimento por cima da folha de alumínio/placa de vidro, a uma temperatura de (21 ± 1) ºC, durante o tempo de ensaio. O tempo de ensaio para *fogging* gravimétrico é de 16 h e o *fogging* refletómetro é de 3 h. Posteriormente, é retirada a folha de alumínio/placa de vidro do copo e é exposta ao acondicionamento. Por fim, é efetuada a medição de *fogging*.

3.3.6 Volatilidade

Este teste foi realizado com o intuito de avaliar a perda de plastificante para atmosfera, quando os filmes são expostos a altas temperaturas. Inicialmente, as amostras são acondicionadas à temperatura ambiente durante 24 h. De seguida, são colocadas na estufa a 120 ºC durante 100 h. Estes são posteriormente acondicionados a temperatura ambiente durante 1 h, para depois

efetuar a pesagem da amostra. O resultado final é expresso pela diferença de pesos da amostra no início e no fim do ensaio.

3.3.7 Cheiro

O ensaio de cheiro foi realizado com amostras de 50 cm^3. Colocou-se a amostra num frasco de vidro de 1 L fechado. De seguida, colocou-se o frasco na estufa a (80 ± 2) ºC durante (2 h ± 2 min). Após o ensaio, as amostras foram acondicionadas no frasco de vidro a uma temperatura de (60 ± 5) ºC. A classificação do cheiro é realizada por um painel de três pessoas e classificadas de acordo com a Tabela 5, presente no Anexo C.

3.3.8 Dureza e Rigidez

O ensaio de dureza foi realizado de acordo com a ISO 48-4:2018 e a rigidez segundo o VDA 230-209, para avaliar a resistência dos provetes à pressão exercida. Inicialmente, as amostras são colocadas numa superfície plana. De seguida é colocada a peça de teste sobre a amostra e efetuada a leitura à temperatura de ambiente.

3.3.9 Resistência às aminas

Este método tem como o principal objetivo avaliar o efeito da presença das aminas na alteração da cor dos materiais de PVC. Neste teste colocam-se os provetes com o lado direito para fora num suporte inox dentro de um reator (frasco de vidro) com uma distância de 30 mm da base. É adicionado 0,15 mL do reagente DABCO 33 LV (33 % de trietilenodiamina e 67 % de dipropilenoglicol) no reator. De seguida, o reator é fechado e colocado na estufa durante 2 h a 90 ºC. Ao fim do tempo estabelecido, retiram-se os provetes do reator para o arrefecimento à temperatura ambiente, durante 1 hora. Por fim, procede-se à medição no espetrofotómetro para avaliar a alteração de cor no provete e comparando-o com o valor obtido no provete da referência.

3.3.10 Resistência ao óxido de azoto (NO_x)

A exposição dos materiais de PVC em ambiente saturado com NO_x, durante um período de tempo e a uma dada temperatura, tem demonstrado problemas de alteração de cor do material. Este método serve para avaliar a alteração da cor com estas condições. Neste método colocam-se os provetes no suporte inox dentro do reator. De seguida é injetado no reator 4 mL de NO, retirado de uma garrafa de NO_x. As amostras são acondicionadas na estufa a uma temperatura de 60 ºC durante 24 horas. No fim do ensaio, efetua-se a leitura de cor dos provetes no espetrofotómetro.

3.3.11 Solidez à luz (1 ciclo) e estabilidade UV (3 e 5 ciclos)

Este teste foi efetuado, de acordo com a norma ISO 105-B06, Cond.3: 1998-11/Amd.1:2002-09, para simular a exposição dos materiais plastificados à luz solar. São colocados na camara de UV

a amostra de referência e o cartão de exposição com os provetes, com as condições de ensaio pré-definidas. Por fim, é efetuado no espetrofotómetro a medição da alteração de cor dos provetes e da amostra de referência, utilizando a escala de cinzentos.

3.3.12 Análise por cromatografia gasosa- Espectrometria de massa

Esta técnica consiste em identificar os COVs e os compostos orgânicos semi-voláteis presentes nas resinas de PVC. Foi realizado por microextração em fase sólida (SPME), usando uma fibra de divinilbenzeno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS) e de seguida realizou-se a análise por cromatografia gasosa (GC) (GC 7890A, Agilent Technologies, EUA), acoplada a espectrometria de massa (MS), Modelo MSD G3171A, com uma coluna capilar de sílica coberto com 5 % de fenil / 95 % de dimetilpolisiloxano. Foi colocado 0,1 g de resina num *vial* de 50 mL fechado com uma tampa com septo de silicone/PTFE, juntamente com um agitador magnético para promover a adsorção de COVs. Procedeu-se à adsorção dos COVs a 80 ºC, durante 30 min. Após esse tempo, a fibra foi inserida no GC-MS para a dessorção dos COVs adsorvidos. Diversas rampas de aquecimento foram utilizadas para a separação cromatográfica e identificação dos compostos. Os compostos foram identificados por comparação dos espectros de massa contidos no NIST.

3.3.13 Microscopia Eletrónica de Varredura (MEV)

Esta técnica pretende analisar a morfologia das resinas de PVC. Primeiramente, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro em equipamento de revestimento Cressington Sputter Poster 180 Auto, EUA. De seguida, as micrografias de MEV são realizadas no equipamento JOEL, Modelo JSM-6010LV, com software SEM Control User Interface Ver. 3.01, utilizando uma radiação na ordem de 15 kV.

3.3.14 Espetrofotometria de medição de cor

As medições de cores das diferentes amostras foram realizadas no espetrofotómetro *Datacolor 650*. Este equipamento compara a diferença de cor entre a amostra de referência com a amostra que se pretende analisar, utilizando o sistema CIELab, desenvolvido por *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE). O sistema CIELab utiliza as coordenadas cartesianas com três coordenadas colorimétricas L^*, a^* e b^*. A coordenada L^* está associada à luminosidade que varia entre 0 e 100, onde $L^* = 0$representa a cor preto (opaco) e $L^* = 0$ a cor branca (transparente). A coordenada a^* apresenta a variação entre o verde ($a^* < 0$) e o vermelho ($a^* > 0$). Da mesma forma, a coordenada b^* representa a variação entre o azul ($b^* < 0$) e amarelo ($b^* > 0$). O resultado das medições de cores no espetrofotómetro é dado pela diferença total de cor (ΔE^*) . O grau de alteração de cor é avaliado pela escala de cinzentos, de acordo com ISO 105-A02, e avaliado em função do valor de ΔE^*, Tabela 6 (ver Anexo C).

3.4 Avaliação de ciclo de vida

A ACV é uma ferramenta de gestão ambiental que permite avaliar os impactes ambientais causados ao longo de todo o ciclo de vida de um produto ou processo, através da compilação dos dados ambientais associados ao uso de matérias-primas, água e energia usados nas entradas e materiais, água e energia gerados nas saídas de um sistema. É um método estruturado e padronizado internacionalmente pelas normas ISO 14040 e ISO 14044. A ACV tem como abordagem padrão a avaliação de todo o ciclo de vida do produto/sistema em estudo (*cradle-to-grave*), onde são quantificados os impactes ambientais desde a extração das matérias-primas até à produção, utilização, e fim de vida (como por exemplo a reciclagem ou deposição final). De acordo com a norma ISO 14044, a metodologia de ACV consiste em quatro fases Figura 3.1, sendo elas: Definição do âmbito e objetivo do estudo; Análise do Inventário; Avaliação dos Impactes Ambientais e Interpretação dos resultados. Estas quatro etapas encontram-se todas interrelacionadas pois a ACV é um processo iterativo, visto que à medida que se obtém mais conhecimento dos processos poderá surgir novas limitações, onde poderá haver a necessidade de realizar alguns ajustes no estudo, de modo a cumprir os objetivos do mesmo [38] [39].

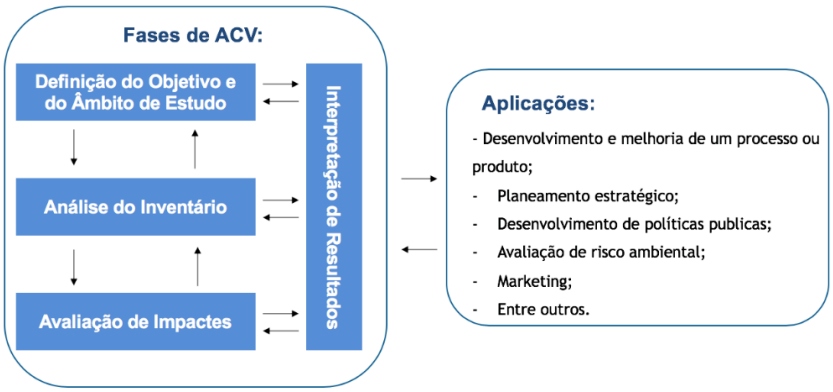


Figura 3.1-Etapas do estudo de ACV, adaptado *[38]*.

3.4.1 Definição do objetivo, âmbito e unidade funcional

A primeira fase de ACV consiste na definição do objetivo e o âmbito do estudo. Esta fase ilustra o motivo pela qual é realizado o estudo, a descrição da unidade funcional, a delimitação das fronteiras do sistema, os requisitos de qualidade dos dados de inventário e todos outros aspetos importantes para o estudo.

3.4.1.1 Definição do objetivo e âmbito de estudo

O objetivo deste estudo consiste na realização de um *screening* de estudos de ACV dedicado às matérias-primas, ou seja, aos plastificantes de origem biológica e aos plastificantes sem ftalatos, e avaliar os impactes ambientais destes plastificantes em comparação com os impactes gerados pelo plastificante ftalato. A realização de um *screening* de estudos de ACV dos plastificantes alternativos aos ftalatos tem como finalidade compreender melhor o desempenho

ambiental e o processo produtivo das novas matérias-primas. Este estudo não tem como objetivo determinar os impactes ambientais dos artigos produzidos pela TMG Automotive, mas poderá servir como um ponto de partida para a realização de estudos futuros de ACV de materiais com plastificantes de origem biológica ou plastificantes sem ftalatos produzidos na TMG Automotive.

Os plastificantes a ser estudados neste trabalho serão: o ftalato (STD), plastificante F, I e J (presentes na Tabela 2). Uma vez que existem poucos estudos de ACV de alguns plastificantes na literatura, não foi possível recolher os estudos de ACV para estes plastificantes. Assim, optou-se por realizar a avaliação de ACV de outros plastificantes semelhantes aos pretendidos. Desta forma, escolheu-se plastificantes que pertencem à mesma família e que contêm o processo produtivo semelhante, assim, o plastificante STD é substituído por DINP, o plastificante F para triacrilato de pentaeritritol (PETA) e o plastificante J para o ATBC, apenas o plastificante I irá manter-se o mesmo. Para a modelação do impacte ambiental dos plastificantes recorreu-se à utilização do *software OpenLCA*.

3.4.1.2 Definição do sistema

Considerou-se uma ACV do tipo *cradle-to-gate*, que consiste na avaliação de ciclo de vida do produto, desde a extração das matérias-primas até ao fabrico do produto, incluindo o transporte, Figura 3.2. Eliminando assim as seguintes fases: utilização e final de vida, incluindo os tratamentos dados aos resíduos.

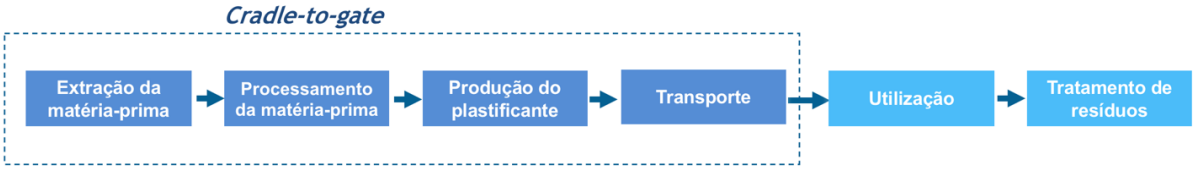


Figura 3.2- Fronteira do sistema: *Cradle-to-gate*.

3.4.1.3 Unidade funcional

A Unidade Funcional (UF) ou fluxo de referência é definida em conformidade com objetivo do estudo, servindo como referência aos dados do inventário (dados da entrada e saída do sistema), permitindo assim fazer a comparação de produtos ou sistemas com desempenho equivalentes. Considerou-se como unidade funcional 1 kg de plastificante, sendo esta a unidade usada na comparação entre plastificante I, ATBC, PETA e o plastificante convencional (DINP) [46]. Esta é a unidade tipicamente utilizada em estudos bibliográficos para comparações entre plastificantes.

3.4.1.4 Enquadramento tecnológico, regional e temporal:

Os requisitos de qualidade dos dados englobam informações dedicados à cobertura tecnológica, regional e temporal. Relativamente à cobertura tecnológica, os dados relativos aos processos

podem dividir-se em dois tipos: dados primários e dados secundários. São designados como dados primários, os dados que se obtêm diretamente da própria empresa, como por exemplo, os dados referentes aos consumos de eletricidade ou água na produção dos materiais. Os dados secundários são referentes às informações recolhidas na literatura, base de dados e dados fornecidos pelo fornecedor, ou seja, são dados já previamente tratado por outros autores [47]. Neste sentido, neste estudo os dados foram totalmente recolhidos da bibliografia relacionada. No que diz respeito à região, o principal local de recolha dos dados dos plastificantes foi na Europa.

3.4.2 Análise de Inventário e Fontes de Dados

A análise de inventário, segundo a norma ISO 14044, é a fase de recolha de informações e de tratamento dos dados, de forma a poder quantificar as entradas (matérias primas e energia) e saídas (emissões atmosféricas, descargas para águas, entre outros) de cada uma das unidades processuais dentro da fronteira do sistema reportados à unidade funcional. O objetivo definido consistiu na comparação dos potenciais impactes associados aos bioplastificantes e/ou plastificantes sem ftalatos. Dada à escassa informação disponível de ACV de algumas matérias-primas, adotou-se alguns pressupostos, de forma a cumprir os objetivos estabelecidos. Então, optou-se por simular o estudo de ACVs dos plastificantes pretendidos, recorrendo às bases de dados de plastificantes com o mesmo processo produtivo e da mesma classe de família. Para além das considerações adotadas, acima referidas, verificou-se que os estudos de ACV recolhidos não faziam uso do mesmo método de cálculo dos impactes. Para poder comparar os valores de impactes, com o plastificante DINP, foi necessário estabelecer bases para a comparação, que incluem: comparação dos impactes ambientais apenas entre os plastificantes que usam o mesmo método de cálculo de impactes ambientais; comparação dos valores da categoria de impacte ambiental Aquecimento Global para todos os plastificantes. Dado que a metodologia usada na quantificação da categoria de impacte ambiental é a do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) sendo possível comparar os valores obtidos para todos os plastificantes [48].

3.4.2.1 Processo produtivo

No Anexo D são apresentados os processos produtivos dos plastificantes estudados: DINP, plastificante I, ATBC e PETA.

3.4.3 Categorias de Impacte Ambiental e Método de Cálculo

De acordo com a norma ISO 14040, a categoria de impacte ambiental é a classe onde engloba todos os impactes ambientais gerados no inventário. Para este estudo compararam-se os valores das categorias de impacte usando dois métodos de cálculo: o *ReCiPe midpoint(H) 2016 v1.1* e o método de cálculo *Environment Footprint 2.0 midpoint (H)*. Para o cálculo dos impactes

ambientais do plastificante ATBC e do PETA, recorreu-se à utilização da base de dados disponíveis no *software OpenLCA*, onde os impactes estão calculados usando o método de *Environmental Footprint*. Os potenciais impactes associados ao DINP foram determinados para os dois métodos de cálculo, visto que os estudos de ACV do plastificante I foram disponibilizados pelo fornecedor, e encontram-se disponíveis para *ReCiPe midpoint (H)*. A comparação entre o método *Environmental Footprint* com o método de *ReCiPe midpoint (H)* não é possível, não sendo estes métodos comparáveis entre si, uma vez que adotam fatores de conversão diferentes e existem diferenças nas categorias de impacte ambiental. Para ultrapassar esta limitação foi realizada a conversão da base de dados do DINP, através do *software OpenLCA*, para o método de *Environmental Footprint* para que os resultados da categoria de impacte ambiental possam ser comparáveis. As categorias de impacte ambiental do método *ReCiPe midpoint (H)* e método de *Environmental Footprint* encontram-se na Tabela 8 (ver Anexo F). Neste estudo foram selecionadas as seguintes categorias de impacte ambiental, sendo estas comuns às duas metodologias de ACV: Aquecimento Global, Toxicidade Humana, Eutrofização, Acidificação e Formação de Oxidantes Fotoquímicos.

3.4.4 *Software* utilizado

Realizou-se a ACV dos plastificantes de origem biológica e plastificantes sem ftalatos com o auxílio do software *OpenLCA* (versão 1.10.2.). O *OpenLCA* foi desenvolvido pela *GreenDelta,* tratando-se de um *software* gratuito e *open source* que permite efetuar de uma forma rápida os cálculos dos impactes ambientais de um produto ou sistema. As bases de dados encontram-se disponíveis na plataforma online (*OpenLCA Nexus*), uma vez que se trata de um *software open source*, e estão constantemente em melhoria contínua. Em adição, este *software* permite a exportação das bases de dados em *Excel*, ILCD, entre outros e também permite a importação de bases de dados de outros *softwares*, como *SimaPro, GaBi* e *Umberto* [49]

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos filmes com PVC BIO

A caracterização dos filmes das resinas de PVC BIO foram realizadas de acordo com os métodos de caracterização apresentados na Secção 3.3 e estas foram comparadas com as resinas de PVC convencional de alta e baixa viscosidade (que funcionarão como referência).

4.1.1 Viscosidades

Na Figura 4.1 está representada a curva de viscosidade em função da tensão de corte obtida.

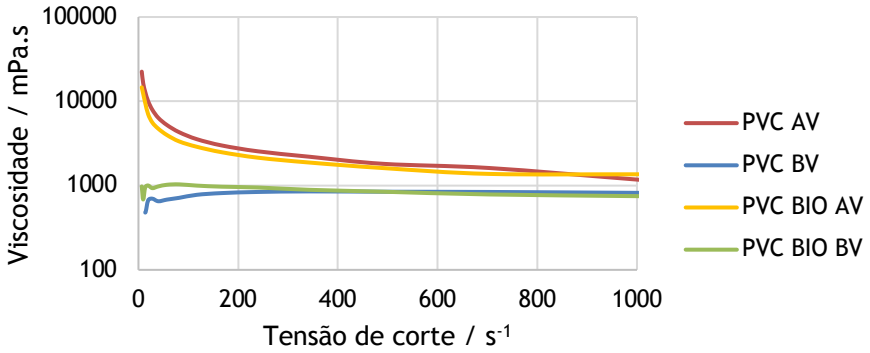


Figura 4.1- Curva de viscosidade em função da tensão de corte.

Os diferentes comportamentos reológicos de cada formulação da pasta, devem-se essencialmente às características intrínsecas do polímero, como porosidade, tamanho de partículas, aglomeração das partículas de PVC, afinidade com os aditivos e também com o poder solvatação do plastificante [50]. Através da análise da Figura 4.1, verifica-se que os plastisóis que contêm as resinas de AV apresentam um comportamento de um fluido pseudoplástico, em que as viscosidades decrescem consoante o aumento de tensão de corte. Enquanto as pastas com as resinas de BV têm um comportamento newtoniano, a viscosidade mantém-se praticamente constante com o aumento da tensão de corte. Esta diferença de comportamentos reológicos está relacionada com as interações que o polímero estabelece com o plastificante. Em todas as formulações, o plastificante estabelece interações do tipo dipolo-dipolo ou pontes de hidrogénio com o polímero e entre as cadeias poliméricas. Foi realizada a análise da morfologia das partículas, as imagens de MEV encontram-se no Apêndice B, as resinas de AV contêm um elevado número de partículas, aglomeradas e não aglomerada. Quando plastificadas, estas estabelecerão mais interações com o plastificante, uma vez que têm maior área de contacto. As resinas de BV, como são constituídas maioritariamente por partículas agregadas e, por isso, em comparação com as resinas de AV, há menor área de contacto com o plastificante, e consequentemente menores interações entre as matérias-primas. Desta forma, quando aplicado uma tensão de corte, nas resinas de AV há uma maior resistência ao

escoamento do que nas resinas de BV. Com o aumento da tensão de corte, as interações e os aglomerados são sucessivamente quebrados, e as moléculas orientam-se em direção ao escoamento, originando a redução da viscosidade. Como nas resinas de BV as interações são menores, com o aumento da tensão de corte, estas são rapidamente destruídas e, por isso, as moléculas orientam-se facilmente em direção ao escoamento. Para a tensão de corte de 27,9 s^{-1}, que por sua vez é equivalente à tensão utilizada na produção, a viscosidade decresce pela seguinte ordem: PVC de AV > PVC BIO de AV > PVC BIO de BV> PVC de BV. A viscosidade registada para a resina de PVC de AV foi de 7,92 Pa.s, sendo 41,6 % superior à viscosidade obtida para PVC BIO de AV. A viscosidade do PVC de BV é 25 % inferior ao PVC BIO de BV.

4.1.2 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos filmes poliméricos é avaliada pela evolução da cor ao longo do tempo de permanência na estufa. Os resultados da estabilidade térmica estão presentes na Tabela 13 (Apêndice C). Pela análise dos resultados da Tabela 13, é possível verificar a descoloração, a mudança de cor, em todos os provetes, resultante da degradação dos filmes de PVC quando expostos a elevadas temperaturas. De acordo com Richard Grossman [12], o processo de degradação inicia-se pela perda do átomo de cloro, libertado sob a forma de HCl para o ambiente. A este processo dá-se a designação de desidrocloração. A libertação de HCl origina a formação de polienos (ligações duplas entre os átomos de carbono), responsáveis pela mudança de cor dos provetes, de amarelo para castanho. Os mecanismos de reação da degradação térmica das resinas de PVC encontram-se no Anexo B. O filme com PVC BIO de AV obteve-se uma melhor estabilidade térmica, sendo que apresentou uma menor descoloração, tendo registado um tempo de ensaio de 35 min. Na resina convencional de AV, o tempo de degradação é 5 min inferior ao filme mais estável. Ainda na Tabela 13 verifica-se que a evolução de cor nos provetes das resinas de BV são muito idênticas, porém o filme com PVC de BV apresenta uma coloração ligeiramente melhor do que PVC BIO de BV. Estas diferenças de estabilidade entre as resinas de PVC podem advir das características da própria resina, como por exemplo dos defeitos estruturais na cadeia polimérica ou da afinidade do polímero com os aditivos.

Adicionalmente, realizou-se a análise de TGA às resinas de PVC puro para compreender melhor a estabilidade térmica. Os resultados e discussão mais detalhada encontram-se no Apêndice B. Os resultados obtidos indicam que as resinas de AV apresentam melhor estabilidade. A ordem de estabilidade térmica das resinas foi a seguinte: PVC BIO de BV>PVC de BV>PVC BIO de AV >PVC de AV. Após a análise de TGA, verifica-se que apesar das resinas de PVC de BV possuírem melhores resultados de estabilidade térmica, não demonstra que quando são usados nas formulações de PVC seja o mais estável, como se pode verificar no ensaio da estabilidade térmica. Isto é explicado pela análise de TGA onde é avaliada a resistência térmica da resina,

que depende apenas das suas propriedades, e pela estabilidade térmica dos filmes de PVC ser influenciada principalmente pela afinidade do polímero com os aditivos. Neste caso, as resinas de BV puras degradam-se a temperaturas mais elevadas do que as resinas de AV, uma vez que apresentam maior número de aglomerados.

4.1.3 Teste de *Fogging*

Os valores obtidos para os ensaios de *fogging* gravimétrico e refletómetro a cada uma das resinas de PVC encontram-se registados na Tabela 14 (Apêndice C). Com base da Tabela 14, traçou-se os gráficos seguintes, presente na Figura 4.2.

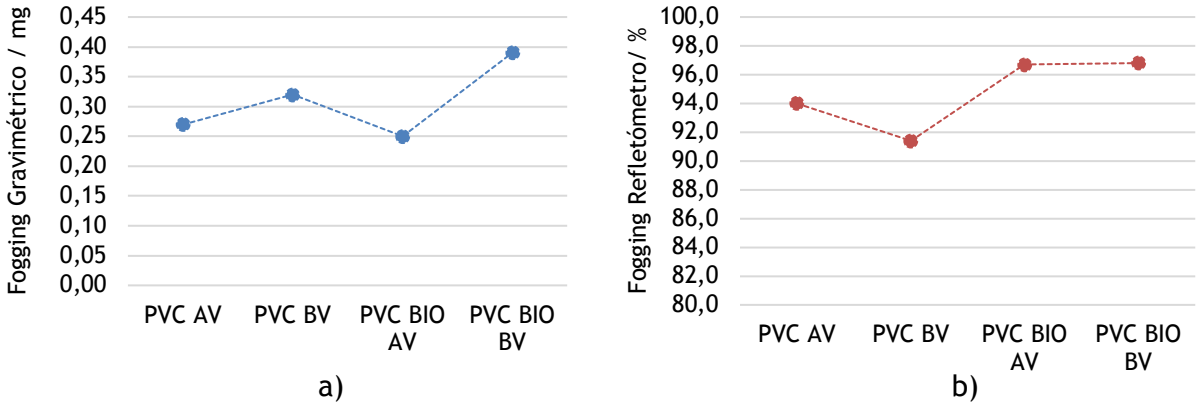


Figura 4.2- Resultados dos testes de *fogging*: a) *fogging* gravimétrico; b) *fogging* refletómetro.

O *fogging* gravimétrico corresponde à quantidade de emissões de COVs dos provetes, ou seja, quanto maior for o valor, maior será a quantidade de COVs emitida. Por outro lado, no *fogging* refletómetro, as emissões de COVs são avaliadas pela percentagem de refletância. Quanto maior for a percentagem de refletância do vidro, menor será o *fogging*, ou seja, menor será o teor de COVs depositados nas superfícies do vidro. De acordo com Titow [16], o uso de plastificante à base de ftalatos de APM nas formulações dos plastisóis permite alcançar um *fogging* de refletómetro mínimo de 90 %. Com base nos resultados obtidos verifica-se efetivamente que para diferentes formulações de plastisóis, todos os *fogging* refletómetro são superiores a 90 %. Pela análise da Figura 4.2a), no teste do *fogging* gravimétrico observam-se melhores resultados para as resinas de AV, indicando que estas resinas contêm menores teores de COVs em comparação com as resinas de BV. Estes resultados podem estar relacionados com a quantidade de resíduos que ficaram retidos nas partículas durante o processo de síntese das resinas, como: emulsionantes, iniciadores de polimerização, MCV e entre outros. Tendo em conta que as resinas de BV apresentam maiores número de partículas aglomerados há maior possibilidade de conter impurezas do que as resinas de AV. Relativamente ao *fogging* gravimétrico dos provetes PVC BIO, estes não apresentam variações significativas entre as resinas convencionais. No *fogging* refletómetro observa-se, pela Figura 4.2b), valores mais elevados para as resinas de PVC BIO do que nas resinas convencionais, o que significa que há menor emissão de COVs, verificando-se os mesmos resultados na análise de GC-MS. Estes

resultados podem estar relacionados com os diferentes tipos e quantidades de resíduos emulsionantes que ficaram retidos nas diferentes resinas.

4.1.4 Resistência às aminas

O contacto das aminas com materiais plastificados de PVC têm demonstrado problemas de descoloração dos artigos. De acordo com Kato et al. [51], o aquecimento do sistema com a presença de uma amina terciária (DABCO), origina a formação de polienos devido à alta nucleofilidade da amina, provocando o amarelecimento do material. Na Figura 4.3 estão representados os resultados das medições de cores dos provetes, apresentando os valores dedicados à coordenada Δb^* referente à variação de cor entre o amarelo e o azul, e os valores de ΔE^*, e na Tabela 15 (Apêndice C) encontram-se os resultados numéricos.

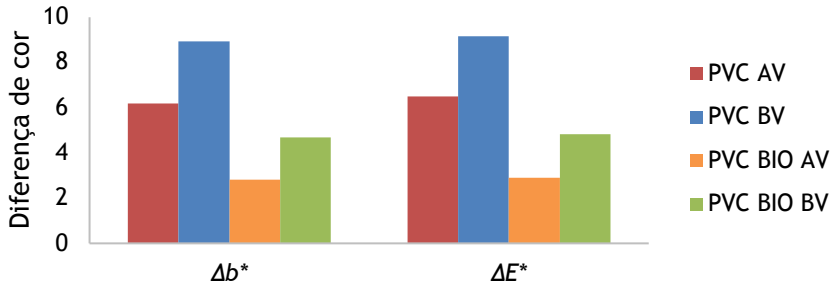


Figura 4.3- Resultados de resistência às aminas coordenada Δb^* e ΔE^*.

Através da Figura 4.3, verifica-se que o valor de ΔE^* deriva principalmente da parte positiva do parâmetro da coordenada Δb^*, ou seja, a cor predominante dos provetes após o ensaio é a cor amarela. Comparando os resultados obtidos, é possível verificar que as resinas de PVC BIO têm menor tendência em sofrer alteração da cor na presença das aminas em relação às resinas convencionais. Os filmes com PVC BIO em comparação com os PVC convencionais apresentam uma redução de alteração de cor de 54,5 % a 47,4 %. A resistência química dos filmes de PVC é afetada essencialmente pelo tipo e a quantidade do plastificante utilizado na formulação. Uma vez que em todas as formulações foram utilizados o mesmo plastificante e a mesma quantidade, estas diferenças não serão influenciadas por estes fatores. Esta diferença de descoloração poderá ser justificada pela presença de diferentes teores de resíduos presentes nas resinas como emulsionantes, iniciadores, entre outros. Além disso, também se verificou que as resinas de PVC de AV têm menor mudança de cor em relação às resinas de PVC de BV. Outro fator que pode explicar a descoloração/alteração da cor dos provetes é a presença de compostos fenólicos [52]. Quando estes compostos entram em contacto com um meio alcalino, devido à presença da uma amina terciária, os compostos fenólicos tendem a oxidar e formar grupos cromóforos, que contribuem para a mudança de cor dos provetes [52].

4.1.5 Resistência aos óxidos de azoto

Para além das aminas, a presença do óxido de azoto também provoca alteração de cor dos materiais poliméricos. Na Tabela 16 (Apêndice C) e na Figura 4.4 apresentam-se os resultados das medições de cor obtidos após o ensaio de resistência ao óxido de azoto.

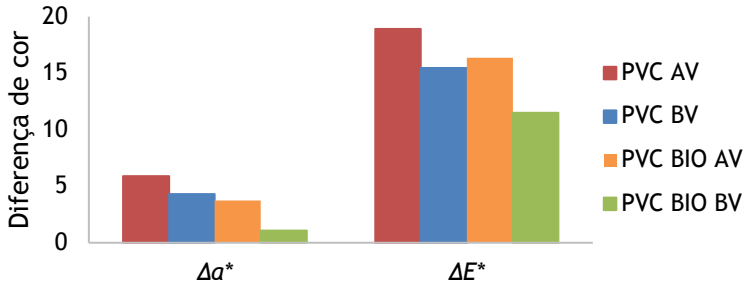


Figura 4.4- Resultados de resistência aos óxidos de azoto: coordenada Δa^* *e* ΔE^*.

Através da Figura 4.4 constata-se que o contacto de óxidos de azoto com os materiais plastificados de PVC origina um maior avermelhamento nas resinas de AV do que nas resinas de BV. Entre as resinas de AV, o filme com PVC BIO AV apresentou maior resistência ao óxido de azoto. Esta diferença de descoloração pode ser justificada pela atividade do antioxidante fenólico, ou seja, com a presença do antioxidante nas formulações, a estabilidade térmica melhora nos filmes de PVC. De acordo com os testes de estabilidade térmica verificou-se que as resinas de AV são mais estáveis termicamente. No entanto, na resistência ao NO_x foram as que sofreram mais avermelhamento. Quando os provetes são expostos aos óxidos de azoto, os antioxidantes fenólicos tendem a oxidarem-se, de forma a inibir a degradação do polímero. Estas reagem com o NO_2 e origina a formação de novas interações, onde se formam grupos cromóforos que contribuem para a alteração de cor [52]. Comparando as resinas convencionais com as resinas de PVC BIO, os filmes com PVC convencionais apresentam maior alteração da cor, o que indica que estas resinas são menos resistentes ao óxido de azoto. Estas diferenças de coloração podem ser resultantes do tipo e das quantidades de emulsionantes que ficaram retidos nas partículas de PVC, durante o processo de síntese.

4.1.6 Solidez à luz e estabilidade UV

Este ensaio foi efetuado com o intuito de simular a exposição dos materiais à radiação UV, de forma a avaliar a influência deste fator nos materiais da TMG Automotive. Realizaram-se vários ciclos de exposição na camara de UV: 1 ciclo, 3 ciclos e 5 ciclos. De acordo com Yousif *at al.* [53], a exposição de filmes de PVC à radiação UV durante um período de tempo origina a fotodegradação das resinas de PVC, que provocam consequentemente provocam a alteração da cor inicial dos provetes de PVC. O mecanismo de fotodegradação pode ser descrita pela Figura B.4. Os resultados das medições de diferença de cor dos provetes das diferentes resinas, após a exposição a UV, estão apresentados na Figura 4.5 e Tabela 17 (Apêndice C).

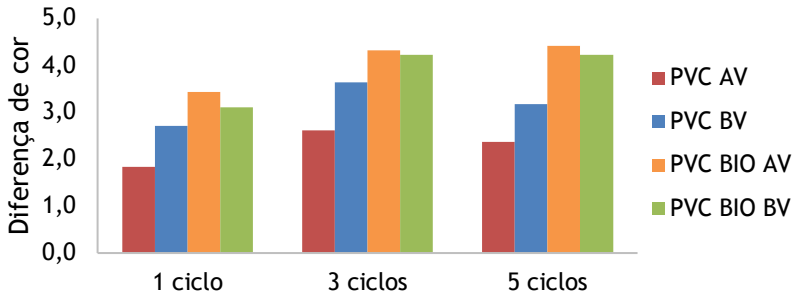


Figura 4.5-Resultados de solidez à luz e estabilidade à UV.

Analisando a Figura 4.5, destaca-se a menor degradação do provete com PVC de AV em todos os ciclos de radiação UV. Verifica-se que do 1 ciclo para 3 ciclo há um incremento de 43 % de descoloração. Pelo contrário, do 3 ciclo para o 5 ciclo, observa-se uma diminuição de degradação de 10 %. Observou-se uma mudança de cor pouco significativo entre os provetes com as resinas de BV, contudo o filme com PVC BIO de BV foi o que mais se degradou. A variação de cor total entre as duas resinas de BV nos ciclos foi de 13 % a 32 %. Assim, é possível concluir que as resinas convencionais são mais resistentes à radiação UV do que as resinas de PVC BIO, independentemente do tempo de exposição à radiação UV. Estes resultados podem ser justificados pela afinidade das resinas com o estabilizante, isto é, a capacidade do estabilizante impedir a formação de ligações duplas entre os átomos de carbono e também podem estar causados pelos defeitos estruturais presentes nas resinas de PVC.

4.2 Caracterização dos plastificantes

4.2.1 Viscosidades

O ensaio da viscosidade foi realizado com o intuito de conhecer o comportamento reológico dos plastificantes nas formulações de PVC. Na Figura 4.6 estão representadas as curvas da viscosidade dos plastisóis.

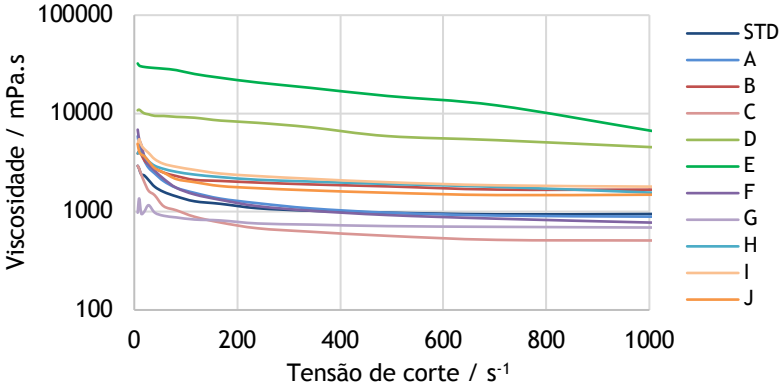


Figura 4.6-Curva da viscosidade dos plastificantes alternativos ao ftalato.

A viscosidade das pastas de PVC está associada à compatibilidade entre as resinas de PVC e o plastificante, à estrutura química, peso molecular e à polaridade dos plastificantes, o que leva a diferentes resultados de viscosidades. Observando a Figura 4.6, verifica-se a diminuição da

viscosidade com o aumento da tensão de corte em todas as amostras, o que indica que todas as formulações realizadas têm um comportamento pseudoplástico. Contudo, este comportamento é mais pronunciado na formulação com o plastificante E. O plastisol com o plastificante E apresenta uma elevada viscosidade, que é causado essencialmente pelo facto deste plastificante ser um poliadipato, um plastificante polimérico que são caracterizados por um APM, o que leva a alta viscosidade. Por contrário, nas pastas de PVC com plastificante C e G, o comportamento reológico se assemelha a um fluido newtoniano, que pode ser devido à baixa viscosidade dos plastificantes e também pode ser explicado pela sua estrutura molecular. Ambos os plastificantes são plastificantes alifáticos que contêm cadeias longas de hidrocarbonetos alifáticos, dada à sua baixa polaridade, podem levar à baixa compatibilidade entre as resinas e o plastificante e, consequentemente, originar plastisóis com baixas viscosidades. Desta forma é possível ordenar uma sequência de viscosidades: E > D > I > H > B > J > F > A > STD > C > G.

Um dos fatores mais importantes das pastas de PVC é a influência da viscosidade ao longo do tempo. Os plastisóis produzidos, que nem sempre são consumidos de imediato, podem ficar armazenados durante algum tempo e, portanto, torna-se relevante conhecer a variação da viscosidade com o tempo. As pastas de PVC, ao longo do tempo, aumentam a sua viscosidade e este fenómeno é conhecido como envelhecimento da pasta. O envelhecimento das pastas de PVC é mais pronunciado nos primeiros dias após a sua formulação e tende a estabilizar lentamente para um valor constante. Neste trabalho foram realizadas as medições de viscosidade das pastas em diferentes dias: no dia de produção da pasta, após 24 h, uma semana e duas semanas. Na Figura 4.7 apresentam-se os resultados da viscosidade medidas no dia de produção da pasta e após 14 dias, para uma tensão de corte igual a 27,9 s^{-1}.

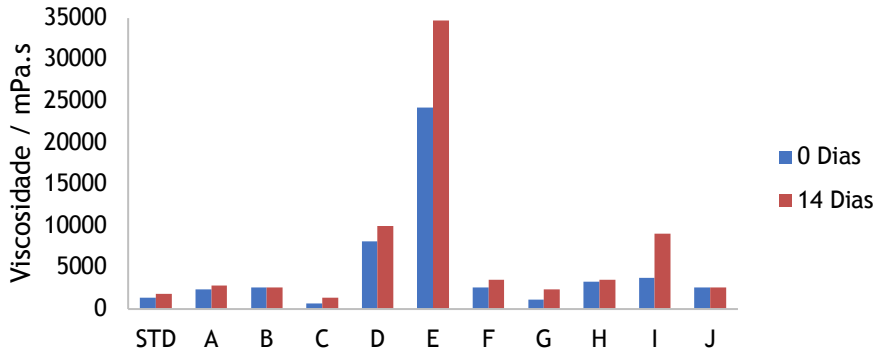


Figura 4.7-Comparação de resultados de viscosidades medidas em dias diferentes.

No envelhecimento das pastas de PVC, o aumento da viscosidade é resultante da destruição de aglomerados de partículas, em que há um aumento de contacto entre as moléculas do plastificante e as partículas de PVC, e da difusão do plastificante para o interior das partículas,

onde origina o inchamento das partículas de PVC (processo de solvatação). A solvatação é influenciada pela afinidade/compatibilidade do plastificante com o polímero [12].

Através da Figura 4.7, observa-se o envelhecimento dos plastisóis para todas as formulações. Os plastisóis com o plastificante E e I são as pastas mais envelhecidas. Este resultado pode estar relacionado com as características dos plastificantes (como o peso molecular) e do polímero (como por exemplo a porosidade). Quanto menor for a volume e o peso molecular do plastificante, mais rápido é a difusão das moléculas do plastificante para o interior da matriz polimérica. Os plastificantes E e I (plastificante derivado de óleo de mamona) são plastificantes de APM, o que leva a um elevado tempo de envelhecimento. Nos plastificantes B (trimelitato) e J (citrato), as viscosidades mantiveram-se praticamente iguais ao longo do tempo, não se verificando um efeito significativo de envelhecimento para aquela tensão de corte.

4.2.2 Estabilidade térmica

Os resultados de estabilidade térmica dos filmes de PVC com os plastificantes sem ftalato e/ou plastificantes de origem biológica encontram-se na Figura D.1 e na Tabela 18, presentes no Apêndice D. Observando a Figura D.1, verificou-se que os filmes poliméricos com os plastificantes D e G são os que apresentam menor estabilidade térmica, uma vez que apresentam maior descoloração num curto espaço de tempo. O filme com plastificante G é um adipato de APM, trata-se de um plastificante monomérico, sendo que apresenta menor peso molecular e a compatibilidade deste plastificante com as resinas de PVC é baixa devido às cadeias alifáticas, que reduz a polaridade da molécula. A baixa estabilidade térmica pode ser justificada pela baixa permanência do plastificante ou elevada capacidade de volatilizar. Em relação ao plastificante D, este apresenta uma estabilidade térmica reduzida, cujo valor registado foi de 15 min. Dentro dos plastificantes estudados, o plastificante I foi o que demonstrou melhor estabilidade térmica, registando um tempo de degradação de 25 min, sendo 5 min superior ao filme com plastificante STD. A alta estabilidade térmica do plastificante I, plastificante derivado de óleo de mamona, pode ser resultante do APM do plastificante, e da sua estrutura molecular. Em relação aos restantes filmes, as estabilidades térmicas destes não apresentam variações significativas de cor entre os provetes em relação ao PVC com o STD, tendo a estabilidade térmica aproximadamente de 20 min.

4.2.3 Envelhecimento térmico

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados referentes ao teste de envelhecimento térmico.

Tabela 3- Resultados de envelhecimento térmicos das amostras com diferentes plastificantes.

Teste	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
240 h a 100 ºC	2,61	4,48	2,40	8,12	32,76	6,71	2,89	58,51	0,78	13,58	0,14
168 h a 120vºC	57,07	32,37	36,47	67,02	62,40	31,60	49,62	67,96	52,88	40,96	47,82

Comparando os valores de envelhecimentos térmicos dos filmes de PVC, verifica-se que os filmes com os plastificantes D e G foram os mais envelhecidos a 100 ºC, estes resultados estão de acordo com os resultados discutidos na estabilidade térmica. Ainda para o envelhecimento a 100 ºC, em comparação com o provete do plastificante STD, há uma redução de grau de alteração de cor, de aproximadamente 70 % e 95 %, para os filmes com os plastificantes H (trimelitato) e J (citrato). Também se observou que os resultados de alteração da cor dos filmes com os plastificantes B e F(poliéster) foram muito semelhantes aos STD. O plastificante trimelitato apresenta na sua estrutura molecular um benzeno e grupos de ésteres que contribuem para a compatibilidade do plastificante com o polímero. Segundo Rahman *et al.* [19] a compatibilidade e a eficiência dos trimelitatos são semelhantes ao ftalato, o que foi concordante com os resultados obtidos. No ensaio de envelhecimento térmico a 120 ºC, é notório o aumento de mudança de cor de todos os filmes de PVC através de elevados valores de descoloração apresentados na Tabela 3. Verificou-se ainda que no envelhecimento a 120 ºC, tal como no envelhecimento a 100 ºC, os filmes de PVC com plastificante D e G continuam a apresentar maior envelhecimento/descoloração. Nos filmes com os plastificantes A, B e E, observam-se um pequeno aumento de envelhecimento de 100 ºC para 120 ºC. Em comparação com o STD, há uma redução de 36 % a 44 % de descoloração dos provetes com estes plastificantes.

4.2.4 Volatilidade

De modo a estudar a permanência dos plastificantes, efetuou-se o teste de volatilidade. A Figura 4.8 está apresentado a perda do peso dos diferentes filmes de PVC após o ensaio de volatilidade.

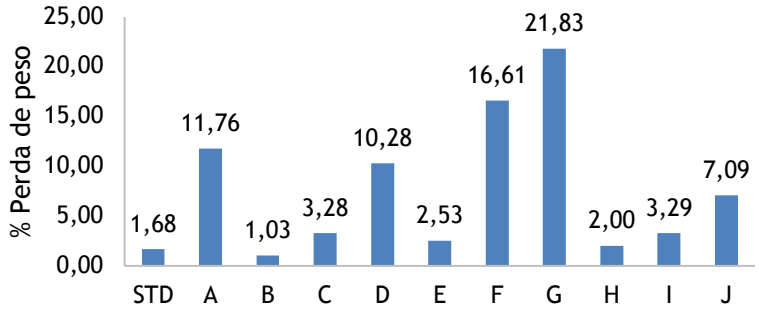


Figura 4.8- Resultados de volatilidade dos filmes com diferentes formulações.

A volatilidade dos plastificantes nos filmes pode ser influenciada pela polaridade das moléculas, pela massa molar, pelas propriedades físicas do plastificante e pelo processo de plastificação [23]. Através da análise da Figura 4.8, a volatilidade dos plastificantes nos filmes de PVC é mais evidente nos plastificantes A, D, F e G, devido a valores elevados de perdas de peso. O motivo pelo qual estes plastificantes apresentarem elevada volatilidade pode resultar da compatibilidade que estes estabelecem com polímeros e à baixa permanência. No caso dos filmes com o plastificante A e F, ambos são poliésteres com estruturas químicas iguais, não seria de esperar estes resultados, visto que os plastificantes poliésteres são caracterizados plastificantes de baixa volatilidade e baixa eficiência de plastificação [19]. Estes resultados podem ser justificados pela sua estrutura molecular, o que indica que há maior volatilidade. O plastificante D apresentou uma perda de peso aproximadamente 6 vezes superior ao filme com o plastificante STD. Isto pode ser justificado pela presença do benzeno e dos ésteres no plastificante STD que interagem com as partes polares da cadeia polimérica, permitindo aumentar a sua compatibilidade. Por fim, o filme de PVC com plastificante G foi o que apresentou maior perda de peso. Tal pode ser justificado pelo facto deste plastificante apresentar um peso molecular menor e compatibilidade reduzida com o polímero, o que leva a apresentar baixa permanência e em relação aos outros plastificantes. De acordo com Walters [21], os trimelitatos apresentam baixas volatilidades. Os resultados obtidos para o plastificante B e H comprovam isso. Em relação ao STD, o plastificante B apresentou menor volatilidade, o mesmo resultado foi obtido no estudo de Ferreira da Silva *et al*. [28], na qual houve menores perdas de peso no trimelitato do que no ftalato. Por fim, é possível ordenar os plastificantes de acordo com a sua volatilidade: G>F>A>D>J>I>C>E>H>STD>B.

4.2.5 Teste de *Fogging*

Os resultados obtidos no *fogging* gravimétrico e no refletómetro encontram-se representados na Figura 4.9 e na Tabela 19 (Apêndice D).

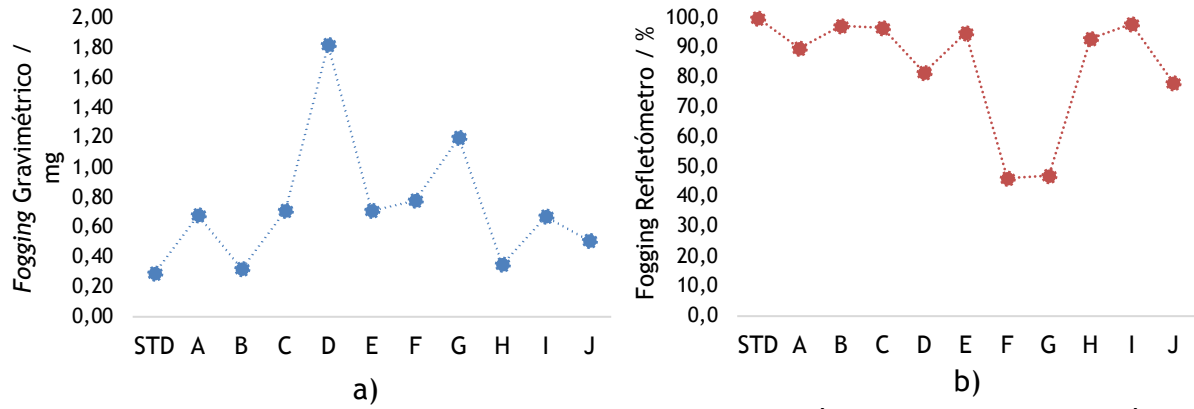


Figura 4.9- Resultados do ensaio de *fogging:* a) *fogging* gravimétrico; b) *fogging* refletómetro.

Os resultados apresentados de *fogging* gravimétrico para os diferentes filmes de PVC foram relativamente semelhantes entre si, com exceção dos filmes de PVC com D e G. Estes dois

plastificantes apresentam maior emissão de COVs, que por sua vez são aproximadamente 6 e 4 vezes superior ao plastificante STD. A libertação de substâncias voláteis provenientes dos filmes poliméricos podem ser contribuídos essencialmente pela alta volatilização dos plastificantes, resultante da baixa estabilidade térmica, baixa permanência e afinidade reduzida com o polímero. O Titow [16] afirma que plastificantes como o trimelitato, os ftalatos de APM e alguns plastificantes de APM permitem obter valores de *fogging* refletómetro acima de 90 %. De acordo com Figura 4.9b), observa-se que os filmes com os plastificantes STD, os trimelitatos (B e H), e os plastificantes como sebacato, poliadipato, plastificante derivado de óleo de mamona apresentam um *fogging* superior a 90%. Ainda na análise da Figura 4.9b), os filmes de PVC com o plastificante F, G e J apresentam respetivamente um *fogging* refletómetro de 46,2 %, 47,1 % e 78,1 %. Deste modo, foi possível concluir que os filmes com os plastificantes com maiores emissões de COVs, foram os mesmos plastificantes com maiores volatilidades.

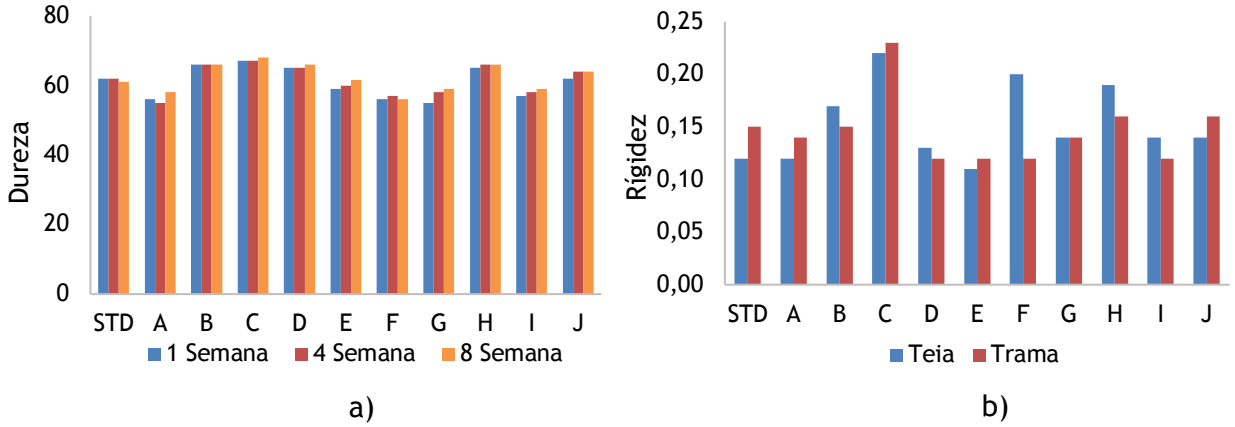
4.2.6 Cheiro

Os resultados do ensaio de cheiro dos diferentes filmes de PVC encontram-se apresentados na Tabela 20, presente em Apêndice D. O limite aceitável para o ensaio de cheiro é o grau 3, ou seja, cheiro claramente percetível, mas não incomodativo. Pela análise da Tabela 20 verifica-se que as amostras que se apresentam dentro do limite aceitável correspondem aos plastificantes B e J. Os provetes com os plastificantes A, C, E e G apresentam um cheiro incomodativo. Estes resultados confirmam os resultados obtidos no ensaio de *fogging* e na volatilidade dos plastificantes. Comparando os resultados, o cheiro incomodativo dos plastificantes podem ser resultantes da elevada volatilidade dos plastificantes e ou das emissões de COVs. Ainda através da Tabela 20, verifica-se que os plastificantes STD, H e I têm a mesma classificação de cheiro, uma vez que estes apresentam baixo *fogging* e volatilidade.

4.2.7 Dureza e Rigidez

Na

Figura 4.*10* estão apresentados os resultados referentes às medições da dureza e da rigidez dos filmes de PVC com diferentes plastificantes.



a) b)

Figura 4.10-Resultados das medições: a) dureza b) rigidez.

Após análise da

Figura 4.*10* pode-se afirmar que os filmes com os plastificantes B, C, H, e J apresentam dureza de 4 a 12 % superior ao plastificante convencional (ftalato/STD), e os mesmos plastificantes evidenciaram valores da rigidez também superiores ao STD. De acordo com Titow [16], a dureza dos filmes de PVC depende da eficiência da plastificação. A eficiência de um plastificante é avaliada pela capacidade das moléculas do plastificante se difundirem para o interior da matriz polimérica, que reduzem as forças de *van der Waals* entre as cadeias poliméricas, permitindo o aumento da flexibilidade e, consequentemente redução da dureza e rigidez do material. Como já foi referido anteriormente, os trimelitatos apresentam eficiência de plastificação semelhante ao STD, enquanto no filme com plastificante J apresenta um APM, o que leva a diminuir a eficiência de plastificação, podendo dever-se à maior dificuldade das moléculas do plastificante se difundirem para o interior da matriz. Relativamente ao plastificante C, sebacato, este apresenta possivelmente uma compatibilidade reduzida com o polímero em comparação com o ftalato, uma vez que se trata um plastificante alifático. O resultado da dureza indica que este plastificante apresenta uma menor eficiência de plastificação.

As medições das durezas dos filmes de PVC foram efetuadas em diferentes semanas, na 1ª, 4ª e na 8ª semana, após a realização dos filmes de PVC. Pela análise da

Figura 4.*10*a), verifica-se que praticamente em todas as amostras avaliadas há um pequeno aumento da dureza com o tempo. Isto pode estar relacionado com a volatilidade dos plastificantes e consequentemente perda de peso.

4.2.8 Resistência às aminas

Os resultados obtidos na resistência dos filmes de PVC com diferentes plastificantes às aminas estão expostos na Figura 4.11.Na Tabela 23 (Apêndice D) encontram-se os resultados numéricos.

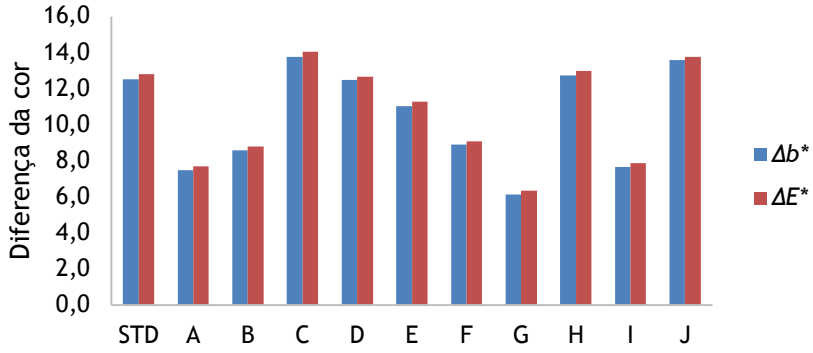


Figura 4.11-Resultados obtidos para ensaio de resistência às aminas dos filmes de PVC.

Após a análise da Figura 4.11, os resultados indicam que os filmes com os plastificantes C e J foram os que apresentaram maior variação de cor na presença das aminas. Possivelmente na presença das aminas há reação entre os antioxidantes e formação de grupos cromóforos que contribuem para descoloração, e também resultante da formação de grupos cromóforos na reação entre aminas e o plastificante. Em comparação com os resultados da amostra com o plastificante STD, os valores de *ΔE** para os filmes com os plastificantes D e H foram muito semelhantes. Nos outros filmes verificou-se um melhor desempenho na resistência às aminas, tendo obtido um menor valor de descoloração nos provetes e uma redução de 1 % a 51 % ao nível de amarelecimento em relação ao STD.

4.2.9 Resistência aos óxidos de azoto

Na Tabela 24 (Apêndice D) encontram-se os resultados da resistência dos provetes aos óxidos de azoto, apresentando os valores de *Δa**, *ΔE** e o grau de alteração da cor. Na Figura 4.12 estão apresentados os resultados das resistências ao óxido de azoto.

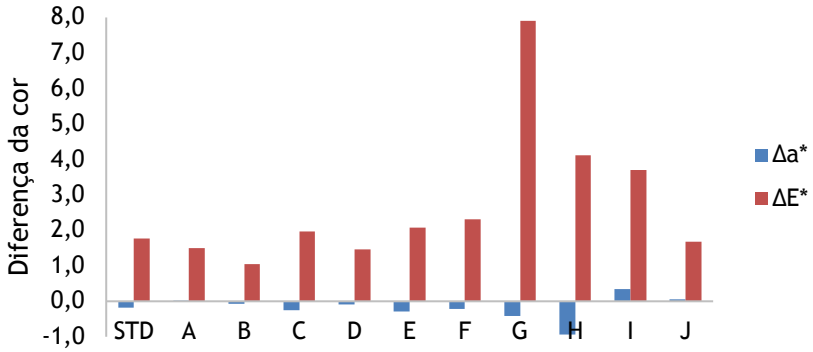


Figura 4.12-Resultados da resistência ao óxido de azoto dos filmes de PVC.

Como se pode verificar pela Figura 4.12, o provete que praticamente não apresentou alteração de cor foi com plastificante B. O valor obtido para *ΔE** deste plastificante representa aproximadamente de 59 % do valor de *ΔE** do plastificante STD. A mudança de cor dos provetes está relacionada com o antioxidante fenólico presente no filme polimérico. Quando o composto fenólico entra em contacto com o óxido de azoto, este é oxidado e reage com o óxido de azoto,

podendo formar estruturas moleculares cromóforos. Quanto maior a quantidade de gás, maior será a alteração da cor dos filmes poliméricos [52].Os provetes com maior descoloração foram os filmes com os plastificantes G, H e I. Estes resultados podem ser justificados pela formação de grupos cromóforos dos antioxidantes, na presença do óxido de azoto.

4.2.10 Solidez à luz e Estabilidade de UV

Os resultados dedicados aos ensaios de estabilidade de UV, para vários ciclos de estudo, estão apresentados na Tabela 25 (Apêndice D) e na Figura 4.13.

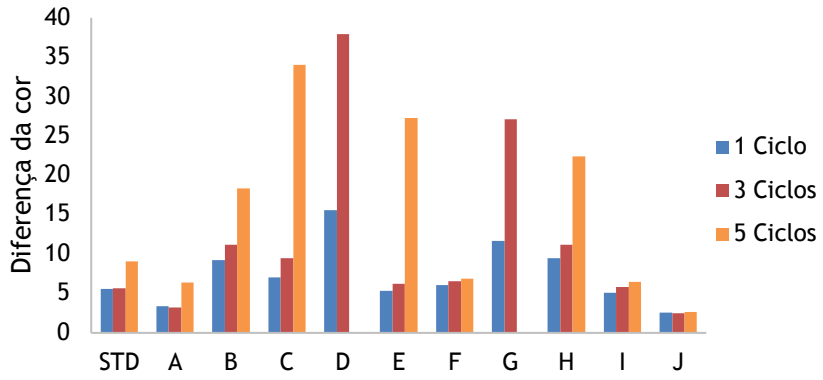


Figura 4.13-Resultados de estabilidade de UV dos filmes de PVC.

Analisando os resultados na Figura 4.13, observa-se que com o aumento dos ciclos leva a um aumento de degradação dos filmes poliméricos, através de mudança de cor dos filmes. Os filmes produzidos com os plastificantes D e G foram os que apresentaram menor resistência à radiação de UV, onde se verificou um aumento de 143 % e 132 % do 1 ciclo para o 3 ciclo, para cada um dos plastificantes. Não foi possível registar os valores das alterações das cores dos filmes para 5 ciclos, uma vez que a amostra ficou muito rígida e partiu. Estes resultados podem ser resultantes da baixa estabilidade térmica e da alta volatilidade dos plastificantes

Para 1 e 3 ciclos, os filmes com os plastificantes E, F e I, apresentam uma alteração da cor semelhante ao filme com o plastificante STD. Com o aumento do número de ciclos, verifica-se que apenas na amostra com o plastificante E houve mudança de cor do filme, aumentando aproximadamente 334%. As amostras com melhor estabilidade a UV são as que incorporam os plastificantes A e J, sendo estas também inferiores ao do STD. No filme com o plastificante A, a diferença de alteração da cor entre os ciclos avaliados foi apenas de 3,13 e no plastificante J, foi de 0,18, sendo que o valor mais alto da mudança de cor foi apresentado para 5 ciclos, cujo valor foi de 2,67. Comparando estes dois plastificantes com o STD, há uma redução de 40 % e de 55 %, dos plastificantes A e J para o STD.

4.3 Avaliação de Ciclo de Vida

4.3.1 Impactes ambientais calculados por *ReCiPe midpoint (H)*

Os impactes ambientais associados aos plastificantes DINP e plastificante I, calculados por *ReCiPe midpoint (H)* para um 1 kg do plastificante, encontram-se na Tabela 26, presente no Apêndice E. De seguida, serão avaliados os resultados obtidos dos impactes ambientais do DINP e do plastificante I, por categoria de impacte ambiental. Na Figura 4.14 estão apresentados os resultados dos impactes ambientais dos plastificantes DINP e plastificante I, normalizados em relação aos impactes ambientais do DINP.

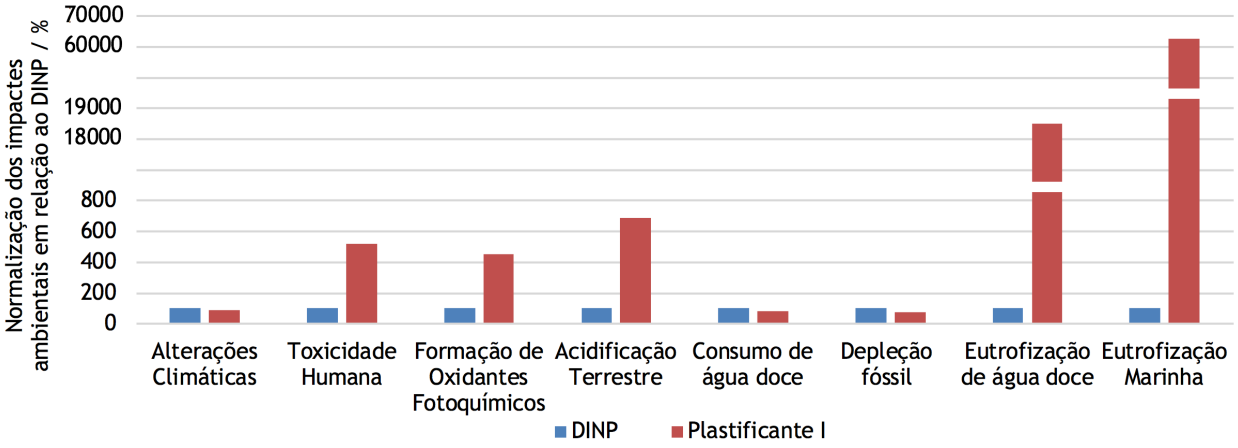


Figura 4.14-Comparação dos resultados normalizados de impactes ambientais dos plastificantes: DINP e plastificante I para uma UF = 1 kg de plastificante.

Alterações Climáticas: A produção do plastificante I apresenta uma diminuição em 13% das emissões de CO_2 eq. Esta redução de emissões de CO_2 pode ser justificado essencialmente pelas matérias-primas utilizadas e pelo consumo energético. No caso do DINP, as matérias-primas são produzidas a partir de derivados do petróleo e o plastificante I é derivado de óleo de mamona, que é obtido a partir da planta *Ricinus Communis*. À partida espera-se uma maior libertação de CO_2 para a atmosfera pela queima de combustíveis fósseis. A nível de consumo energético o DINP, durante o seu processo produtivo, tem um consumo energético de 79 MJ. No plastificante I, uma parte dos resíduos extraídos de sementes é utilizado para produção de energia para o processo de extração do óleo de mamona e a reação de hidrogenação trata-se de uma reação exotérmica, pelo que há libertação de energia durante o processo. Com isto, permitirá um menor consumo de energia na produção do plastificante.

Toxicidade Humana: O plastificante I apresenta um impacte aproximadamente 5 vezes superior ao DINP para esta categoria de impacte ambiental. Na etapa de extração do óleo de mamona, os resíduos das sementes são utilizados como fertilizantes, que contêm elevado teor de azoto e fosfato, que podem ser fontes de contaminação das águas ou da atmosfera, causado pela emissões de amoníaco e dióxido de enxofre, que prejudicam a saúde humana.

Formação de Oxidantes Fotoquímicos: O impacte ambiental do plastificante I é 4,5 vezes superior ao DINP. Este valor é contribuído essencialmente pela etapa de cultivo da planta (fertilizantes e pesticidas utilizados) e no processo de extração do óleo de mamona, onde há produção de fertilizantes [54]. Os fertilizantes orgânicos são resíduos de extração de óleo de mamona, que contêm nitrogénio e fosfato, que contribuíram para a formação de óxidos nitrosos, COVs e CO.

Acidificação Terrestre: Para esta categoria de impacte ambiental, o plastificante I apresenta valor mais elevado, sendo 7 vezes superior em relação ao DINP. Este resultado deve-se principalmente às emissões de dióxido de enxofre e do amoníaco resultantes das práticas agrícolas associadas ao uso e à produção dos fertilizantes orgânicos.

Consumo de água doce: O consumo de água do plastificante I é 17 % inferior ao DINP. O consumo de água na produção do plastificante I é inferior ao DINP, o que pode ser explicado pelo facto do crescimento da planta *Ricinus Communis* ser potenciado por ambientes quentes e húmidos, e na fase da colheita é favorecido em ambientes quentes e secos, e por isso necessita pouco fornecimento de água. Além disso, os processos usados na produção do plastificante necessitam de baixo consumo de água [54].

Depleção fóssil: O plastificante I apresenta uma diminuição de 26,5 % em relação ao DINP para esta categoria de impacte ambiental, isto se deve ao facto de as matérias-primas para a produção do DINP são provenientes de matérias-primas de origem fóssil. Enquanto a matéria-prima para a síntese do plastificante I é derivado de fonte renovável (óleo de mamona).

Eutrofização: É possível averiguar que a eutrofização é muito superior no plastificante I do que no DINP, tanto para eutrofização marinha como para água doce. Estes impactes ambientais são gerados na aplicação dos fertilizantes orgânicos no solo, neste caso, resíduos de extração do óleo de mamona, que são ricos em azoto, fósforo e entre outros. Tendo em conta que a fase de crescimento do *Ricinus Communis* é mais propícia em regiões quentes, húmidas e de elevada pluviosidade, o impacte ambiental a nível da contaminação aquática será obviamente maior [54].

4.3.2 Impactes ambientais calculados por *Environment Footprint Midpoint (H)*

Na Figura 4.15 está apresentado a comparação dos resultados obtidos dos impactes ambientais dos plastificantes: DINP, ATBC e PETA, normalizados em relação ao DINP. Nas Tabela *27* e Tabela 28 (em Apêndice E) encontram-se os resultados associados aos impactes ambientais plastificantes DINP, ATBC e PETA, calculados por *Environment Footprint midpoint (H)* para 1 kg do plastificante.

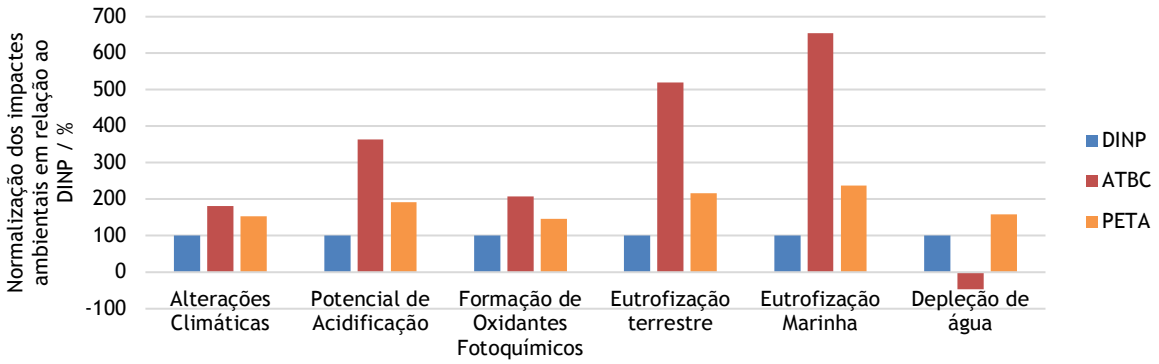


Figura 4.15-Comparação dos resultados normalizados de impactes ambientais dos plastificantes: DINP, ATBC e PETA para uma UF = 1 kg de plastificante.

Alterações Climáticas: Pela análise da Figura 4.15 verifica-se que a emissão de CO_2 eq no processo de produção do DINP, desde a extração das matérias-primas, é inferior em relação aos outros dois plastificantes. As diferenças entre as emissões de ATBC e DINP foi de 81 %. Este valor é justificado pelo consumo energético de recursos não renováveis (petróleo, gás natural, entre outros). O DINP apresenta um menor consumo de energia total (79 MJ) do que o ATBC (261 MJ). Em relação ao PETA, as emissões CO_2 eq são acerca de 1,5 vezes superior ao DINP, apresentando também um consumo energético total mais elevado (87 MJ). Outra explicação possível para este resultado está na obtenção de produtos secundários, como por exemplo, no processo de oxidação do metanol onde se emite como produto de decomposição, a água e CO_2.

Potencial de acidificação: A produção de ATBC impacta aproximadamente 3,6 vezes mais do que no caso do DINP, este fenómeno é derivado pela produção de dióxido de enxofre, óxidos de azoto e do amoníaco, resultantes do processo de fermentação do ácido cítrico, fermentação usando o *Aspergillus niger* [55]. No processo de fermentação as matérias-primas essenciais para o crescimento de biomassa são os nutrientes (ricos em azoto, fosforo), sendo estes os maiores contribuidores do Potencial de Acidificação. Em relação ao PETA, este é quase o dobro do DINP, tendo emitido $1{,}11 \times 10^{-2}$ mol H^+ eq, as maiores contribuições para emissão de compostos como dióxido de enxofre e óxidos de nitrosos são os processos de obtenção das matérias-primas de origem fóssil (propileno) e os processos de oxidação dessas matérias-primas.

Formação de Oxidantes Fotoquímicos: Ambos os plastificantes, ATBC e PETA, apresentam maiores emissões de compostos orgânicos voláteis não metânicos do que o DINP. As emissões ocasionadas pelo processo produtivo de ATBC foi de $1{,}14 \times 10^{-2}$ kg de NMVOC eq, que é aproximadamente 2 vezes superior ao DINP ($5{,}47 \times 10^{-3}$ kg de NMVOC eq). Isto acontece pela contribuição do dióxido de azoto e do etanol (da fermentação do ácido cítrico) e do propileno (matéria-prima para a obtenção do butanol) para atmosfera. A formação de oxidantes fotoquímicos é superior no PETA do que o DINP, isto deve-se às emissões de óxido de azoto gerados durante o processo de oxidação das matérias-primas para a produção do PETA.

Eutrofização: O DINP apresenta um melhor desempenho ambiental em comparação aos outros dois plastificantes (ATBC e PETA) para ambas as categorias de impacte ambiental relacionadas com a eutrofização apresentadas na Figura 4.15. Na Eutrofização Terrestre, o ATBC impacta aproximadamente 5 vezes mais do que o DINP e na Eutrofização Marinha emite 7 vezes mais do que o DINP. Em relação ao PETA, este é duas vezes superior em relação ao DINP, nas duas categorias de impacte ambiental. As emissões causadas por todo o processo produtivo do ATBC são resultantes da libertação de fosfato e de azoto, principalmente pela produção de ácido cítrico. Os processos de extração das matérias-primas, derivados de petróleo, são os maiores contribuidores para as emissões de dióxido de azoto e óxidos de azoto, no caso do plastificante PETA.

Depleção de água: A produção do plastificante ATBC apresenta um baixo consumo de água, e o facto de ocorrer a libertação de água na obtenção do plastificante esta categoria de impacte possui um saldo com um valor negativo (ver o Anexo D). Relativamente ao plastificante PETA, este consome mais 58 % de água do que o DINP, este valor pode ser justificado pelo consumo de água na produção do pentaeritritol, sendo que a reação do acetaldeído com formaldeído é realizada numa solução aquosa de hidróxido de sódio.

4.3.3 Comparação de impactes para a categoria de Aquecimento Global

Neste tópico é realizado a avaliação de impacte ambiental de todos os plastificantes para a categoria: Aquecimento Global. Os resultados encontram-se na Tabela 4. Através da Tabela 4 averigua-se que a produção do plastificante I é o que apresenta menor valor para o impacte ambiental, seguido pelo DINP (o ftalato), PETA e por fim o ATBC.

Tabela 4- Resultados de Aquecimento Global dos plastificantes reportados à UF.

Categoria de impacte ambiental	Plastificante I	DINP	PETA	ATBC
Aquecimento global (kg CO_2 eq / UF)	1,95	2,24	3,45	4,09

O plastificante I é o que apresenta emissões de menor valor de impacte ambiental para a categoria Aquecimento Global, devido essencialmente à matéria-prima utilizada ser de origem renovável (óleo de mamona). Enquanto, os plastificantes PETA e ATBC demonstram maiores emissões de CO_2 eq na produção de 1 kg do plastificante. O PETA é o terceiro plastificante com maiores emissões de CO_2 eq. Estas emissões são resultantes essencialmente da produção das matérias-primas, que utilizam o combustível fóssil como a principal fonte, e também do consumo energético para a produção do PETA. O ATBC emitiu 4,09 kg de CO_2 eq, este valor de emissão poderá estar relacionado com o processo de fermentação de ácido cítrico onde há libertação de CO_2, e sendo as reações de produção do plastificante endotérmicas, o processo produtivo deste plastificante requer um elevado consumo energético total (261 MJ). Os plastificantes PETA e ATBC apresentam, em relação ao plastificante I, uma diferença de 1,50 kg

de CO_2 eq e de 2,24 kg de CO_2 eq, respetivamente. O motivo pela qual o plastificante PETA e ATBC apresentarem maiores emissões de CO_2 eq, pode ser explicado pelo facto destes plastificantes apesar de apresentarem estruturas e processos de produção semelhantes aos bioplastificantes ou plastificantes sem ftalatos, estes não são plastificantes de origem biológica, as suas matérias-primas são derivadas essencialmente de petróleo.

Conclui-se, assim, que neste estudo, o plastificante I, o plastificante derivado de óleo de mamona, é o que apresenta menor impacte ambiental na categoria de Potencial de Aquecimento Global. Apesar deste plastificante de origem biológica apresentar melhores resultados nesta categoria de impacte ambiental, não implica o mesmo comportamento ambiental de outros plastificantes de origem biológica e/ou plastificante sem ftalato.

5 Conclusões

A realização deste trabalho permitiu o estudo das propriedades dos filmes com as resinas de PVC convencional e com o PVC BIO, e a plastificação das resinas de PVC convencional com diferentes plastificantes alternativos aos ftalatos nos artigos de PVC da TMG Automotive, avaliando as propriedades químicas, físicas e mecânicas desses artigos.

Os plastisóis preparados com as resinas de PVC BIO de alta e baixa viscosidade apresentam um comportamento reológico semelhante às resinas convencionais. As pastas de PVC de alta viscosidade têm um comportamento pseudoplástico e o de baixa viscosidade um comportamento newtoniano. Através do ensaio da estabilidade térmica, os filmes com resinas de alta viscosidade têm maior resistência ao calor do que os filmes com PVC de baixa viscosidade. Os resultados obtidos no teste de *fogging* permitiram concluir que as resinas de PVC BIO apresentam menores emissões de substâncias voláteis. No teste da resistência às aminas e ao óxido de azoto conclui-se que os filmes com as resinas convencionais têm maior mudança de cor do que as resinas de PVC BIO. No entanto, as resinas BIO são menos resistentes à radiação UV.

Relativamente aos plastificantes alternativos aos ftalatos, os filmes plastificados com o trimelitato e com o plastificante derivado de óleo de mamona apresentaram bom desempenho na maioria dos métodos de caracterização realizados. Ambos têm um comportamento de um fluido pseudoplástico, boa estabilidade térmica e alta permanência. Contudo, em comparação com os filmes com o plastificante ftalato, os filmes plastificados com o trimelitato e com o plastificante derivado de óleo de mamona são menos resistentes ao óxido de azoto. Os filmes com plastificantes ciclohexanoato e adipato de APM permitiram concluir que estes não são adequados para produção de materiais flexíveis na indústria automóvel, visto que apresentam elevado *fogging*, alta volatilidade e baixa resistência térmica e às radiações de UV.

Por fim, no que diz respeito à Avaliação de Ciclo de Vida, nas duas metodologias de avaliação de impactes ambientais realizadas, o plastificante ftalato, DINP, apresenta menores impactes ambientais na maioria das categorias de impacto ambiental em comparação com os outros plastificantes estudados, tendo este melhor perfil ambiental no global. No entanto, para a indústria automóvel, atendendo à sustentabilidade e à necessidade de redução de GEE, o plastificante derivado de óleo de mamona é mais vantajoso visto que foi o que apresentou menores emissões de CO_2 eq, em relação aos restantes plastificantes.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os objetivos desta dissertação consistiram em realizar: a caracterização dos diferentes plastificantes sem ftalatos e/ou bioplastificantes para aplicação em peles artificiais para o interior automóvel, estudando as propriedades químicas, físicas e mecânicas; a caracterização das resinas de PVC BIO em comparação com as resinas de PVC convencionais; e a realização do estudo de ACV de alguns plastificantes alternativos ao ftalato.

Relativamente aos objetivos de caracterização das matérias-primas (polímero e plastificante), estes foram concretizados com sucesso.

Face ao fator tempo, não foi possível de realizar o estudo completo de ACV dos plastificantes (desde a extração das matérias-primas até à produção do artigo na TMG Automotive), por isso efetuou-se apenas um *screenning* de estudos de ACV de alguns plastificantes avaliados. Efetuando-se também a comparação dos impactes ambientais entre os plastificantes alternativos ao ftalato e o plastificante convencional, o ftalato.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A resistência à radiação de UV dos filmes com resinas de PVC BIO pode ser melhorada na aplicação de camadas de laca. Assim, como trabalhos futuros, sugere-se o estudo da influência da lacagem na estabilidade à radiação UV dos materiais plastificados com resinas de PVC BIO. Para os plastificantes alternativos ao ftalato, o estudo dos materiais plastificados com o plastificante trimelitato ou plastificante derivado de óleo de mamona na presença das aminas e/ou óxido de azoto; e estudo das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos filmes de PVC, na utilização do PVC BIO e plastificantes alternativos ao ftalato.

Dada ao tempo reduzido, não foi efetuado o estudo detalhado de ACV dos plastificantes sem ftalatos e/ou bioplastificantes nos artigos da TMG Automotive. Como outra proposta de trabalho no futuro será o estudo dos impactes ambientais associados à produção de artigos da TMG Automotive com a incorporação do plastificantes sem ftalatos e/ou bioplastificantes; e um outro estudo de ACV de peles artificiais produzidas com PVC BIO e plastificante alternativo ao ftalato.

6.3 Apreciação Final

A realização da dissertação em ambiente empresarial permitiu-me não só adquirir conhecimentos na área do PVC e dos plastificantes como também conhecer as técnicas de caracterização dos materiais flexíveis. Permitiu-me também conhecer o modo de funcionamento de uma indústria.

7 Referências

[1] ACEA - Association des Constructeurs Européens d'Automobiles , "Facts about the Automobile Industry," [Online]. Available: https://www.acea.be/automobile-industry/facts-about-the-industry.

[2] ACAP – Associação Automóvel de Portugal, "ACAP ANALISA 2019 E AVANÇA COM CINCO PROPOSTAS PARA O GOVERNO," [Online]. Available: https://www.acap.pt/pt/noticia/230/acap-analisa-2019-e-avanca-com-cinco-propostas-para-o-governo. [Acedido em fevereiro 2020].

[3] AFIA - Associação de Fabricantes para a Indústria Automóvel , "Indústria de Componentes para Automóveis - Estatística 2019," 2020.

[4] M. Sukitsch, S. Engert e . R. J. Baumgartner, "The Implementation of Corporate Sustainability in the European Automotive Industry: An Analysis of Sustainability Reports," *Sustainability, 7(9), 11504-11531. doi:10.3390/su70911504,* 2015.

[5] Comissão Europeia, "REGULAMENTO (UE) 2019/631 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 17 de abril de 2019 que estabelece normas de desempenho em matéria de emissões de CO2 dos automóveis novos de passageiros e dos veículos comerciais ligeiros novos e que revoga os Regulamen," [Online]. Available: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32019R0631. [Acedido em 25 fevereiro 2020].

[6] Conselho da União Europeia, "Normas de emissão de CO2 para automóveis de passageiros e veículos comerciais ligeiros: Conselho confirma acordo sobre limites mais rigorosos," [Online]. Available: https://www.consilium.europa.eu/pt/press/press-releases/2019/01/16/co2-emission-standards-for-cars-and-vans-council-confirms-agreement-on-stricter-limits/. [Acedido em 25 fevereiro 2020].

[7] PlasticsEurope-Association of Plastics Manufactures, "Plastics – the Facts 2019".

[8] "Documento confidencial," 2020.

[9] Comissão Europeia, "LIVRO VERDE - Aspectos ambientais do PVC," *https://ec.europa.eu/environment/waste/pvc/pdf/pt.pdf,* 2000.

[10] ECHA - European Chemicals Agency, "Bis(2-ethylhexyl) phthalate," *https://echa.europa.eu/pt/substance-information/-/substanceinfo/100.003.829.*

[11] M. Bocqué, C. Voirin, V. Lapinte, S. Caillol e J.-J. Robin, "Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 54(1), 11-33. doi:10.1002/pola.27917 ,* 2015.

[12] R. F. Grossman, Handbook of Vinyl Formulating, Second Edition, ISBN:9780471710462 .

[13] TMG Group, [Online]. Available: https://www.tmg.pt/.

[14] I. FISCHER, W. F. SCHMITT, H.-C. PORTH, M. ALLSOPP e G. VIANELLO, "Poly(Vinyl Chloride)," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1-30. doi:10.1002/14356007.a21_717.pub2 ,* 2014.

[15] R. A. F. Alvarenga, . J. Dewulf, S. De Meester, A. Wathelet, J. Villers, R. Thommeret e Z. Hruska, "Life cycle assessment of bioethanol-based PVC.," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 7(4), 386-395. doi:10.1002/bbb.1405,* 2013.

[16] W. V. Titow, , PVC Plastics Properties, Processing, and Applications, ISBN 978-94-011-3834-5, 1990.

[17] J. Liu, G. Chen, J. Yang e L. Ding, "Thermal stability of poly(vinyl chloride)/layered double hydroxide nanocomposites.," *Journal of Applied Polymer Science, NA-NA. doi:10.1002/app.31708,* (2010)..

[18] Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications, Second Edition, Myer Kutz, 2017. ISBN: 978-0-323-39040-8.

[19] M. Rahman e C. S. Brazel, "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges.," *Progress in Polymer Science, 29(12), 1223-1248. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001,* 2004.

[20] "Ceresana's latest report details growth and change for global plasticizers market.," *Additives for Polymers, 2019(6), 11. doi:10.1016/s0306-3747(19)30137-x ,* 2019.

[21] P. Walters, D. F. Cadogan e C. J. Howick, "Plasticizers," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1-27. doi:10.1002/14356007.a20_439.pub2 ,* 2020.

[22] G. Wypych, Handbook of plasticizeres, 2017.

[23] M. G. A. Vieira, M. A. da Silva, L. O. dos Santos e M. M. Beppu, "Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review.," *European Polymer Journal, 47(3), 254-263. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011,* 2011.

[24] M. Biron, "Plastics Solutions for Practical Problems.," *Thermoplastics and Thermoplastic Composites, 883-1038. doi:10.1016/b978-0-08-102501-7.00007-2,* 2018.

[25] S. Kumar, "Recent Developments of Biobased Plasticizers and Their Effect on Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl chloride): A Review.," *Industrial & Engineering Chemistry Research, 58(27), 11659-11672. doi:10.1021/acs.iecr.9b02080 ,* 2019.

[26] E. Langer, . K. Bortel, S. Waskiewicz e M. Lenartowicz-Klik, Plasticizers Derived from Post-Consumer PET: Research Trends and Potential Applications, ISBN: 978-0-323-46200-6, 2019.

[27] A. Ferreira da Silva, . F. Goncalves, P. Mateus Mendes e J. Higino Correia, "PVC formulation study for the manufacturing of a skin smart structure based in optical fiber elements," *Polymers for Advanced Technologies, 23(2), 220-227. doi:10.1002/pat.1855 ,* 2010.

[28] G. Meng, T. Yang, J. Shi, . A. Zheng e Y. Liu, "Synthesis of Bis-(Tributyl citrate acid)esters as Novel Green Plasticizers.," *Advanced Materials Research, 557-559, 1089-1094. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.557-559.1089 ,* 2012.

[29] L. G. Krauskopf, "How about alternatives to phthalate plasticizers?," *Journal of Vinyl and Additive Technology, 9(4), 159-171. doi:10.1002/vnl.10079,* 2003.

[30] S. Marceneiro , Q. Hu, A. M. A. Dias, I. Lobo , I. Dias, . E. de Pinho, M. G. Rasteiro e H. C. d. e Sousa, "Effects of Two Phosphonium-Type Ionic Liquids on the Rheological and Thermomechanical Properties of Emulsion Poly(vinyl chloride)-Based Formulations Plasticized with DINP and CITROFOL.," *Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(41), 16061-16071. doi:10.1021/ie502382a,* 2014.

[31] A. P. Tüzüm Demir e . S. Ulutan, "Migration of Phthalate and Non-Phthalate Plasticizers Out of Plasticized PVC Films into Air," *Journal of Applied Polymer Science, n/a-n/a. doi:10.1002/app.38291,* 2012.

[32] H. Hosney , B. Nadiem, . I. Ashou, I. Mustafa e A. El-Shibiny, "Epoxidized vegetable oil and bio-based materials as PVC plasticizer.," *Journal of Applied Polymer Science, 135(20), 46270. doi:10.1002/app.46270 ,* 2018.

[33] P. Jia , . H. Xia, K. K. Tang e Y. Zhou, "Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review.," *Polymers, 10(12), 1303. doi:10.3390/polym10121303 ,* 2018.

[34] O. Fenollar , D. Garcia-Sanoguera , L. Sanchez-Nacher , J. Lopez e R. Balart, "Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols.," *Journal of Materials Science, 45(16), 4406-4413. doi:10.1007/s10853-010-,* 2010.

[35] P. Jia, M. Zhang, . G. Feng, C. Bo e Y. Zhou, "Synthesis and Application of Environmental Castor Oil Based Polyol Ester Plasticizers for Poly(vinyl chloride).," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3(9), 2187-2193. doi:https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00449,* 2015.

[36] Y. Wang, X. Nie e X. Li, "Synthesis and characterization of novel pentaerythritol ester as PVC plasticizer.," *Journal of Applied Polymer Science, 133(47). doi:10.1002/app.44227,* 2016.

[37] Norma Portuguesa, "Gestão Ambiental Avaliação do ciclo de vida Principios e enquadramento (ISO 14040:2006)".

[38] Norma Portuguesa, "Gestão Ambiental Avaliação do ciclo de vida Requisitos e linhas de orientação (ISO 14044:2006)".

[39] C. Blomea, K. Foerstlb e M. C. Schleper, "Antecedents of green supplier championing and greenwashing: Anempirical study on leadership and ethical incentives," *Journal of Cleaner Production 152:339-350 DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.03.052,* 2017.

[40] Daimler AG, "Life Cycle Overall Documentation-360° Evironmental Check Mercedes-Benz CLA," 2019.

[41] X. Sun, J. Liu, B. Lu, P. Zhang e M. Zhao, "Life cycle assessment-based selection of a sustainable lightweight automotive engine hood design," *The International Journal of Life Cycle Assessment 22(9) DOI: 10.1007/s11367-016-1254-y,* 2017.

[42] Plastics Today, "Bio-based plasticizers for E/E, B&C, automotive and (soon) more," [Online]. Available: https://www.plasticstoday.com/content/bio-based-plasticizers-ee-bc-automotive-and-soon-more/94923743714059.

[43] European Commission, Environmental impact assessments of innovative bio-based product, ISBN 978-92-79-98485-3 doi:10.2777/251887.

[44] S. Marceneiro, . R. Alves, . I. Lobo, I. Dias, E. Pinho, . A. M. Dias, M. G. Rasteiro e H. C. C. de Sousa, "Effects of poly(vinyl chloride) morphological properties on the rheology/aging of plastisols and on the thermal/leaching properties of films formulated using non-conventional plasticizers," *Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(5), 1454-1467. doi:10.1021/acs.iecr.7b03097,* 2018.

[45] European Council for Plasticisers and Intermediates (ECPI), "Di-isononyl phthalate (DINP)," *PlasticsEurope's,* 2015.

[46] A. Silva, "Apontamentos de ACV," 2018.

[47] Intergovernmental Panel on Climate Change , “Climate change- The IPCC Scientific assessment,” 2018.

[48] OpenLCA, “The world’s leading, high performance, open source Life Cycle Assessment software,” [Online]. Available: http://www.openlca.org/.

[49] E. G. Barroso, F. M. Duarte, M. Couto e J. Maia, “A rheological study of the ageing of emulsion and microsuspension-based PVC plastisols.,” *Journal of Applied Polymer Science, 109(1), 664-673. doi:10.1002/app.28173,* 2008.

[50] Y. Kato e E. Sudo, “Acceleration and Inhibition Effect of Tertiary Amines on Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride).,” *Journal of Vinyl and Additive Technology. doi:10.1002/vnl.21738,* 2019.

[51] R. J. M. d. Matos, “Descoloração em Materiais de PVC/PUR: “Gas Fading” e outros Mecanismos Alternativos,” 2016.

[52] E. &. H. A. Yousif, “ Photostabilization of poly(vinyl chloride) – Still on the run.,” *Journal of Taibah University for Science, 9(4), 421-448. doi:10.1016/j.jtusci.2014.09.007,* (2015).

[53] V. R. Patel, G. G. Dumancas, L. C. K. Viswanath, R. Maples e B. J. J. Subong, “Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production,” *Lipid Insights, 9, LPI.S40233. doi:10.4137/lpi.s40233 ,* 2016.

[54] E. Heinzle, “Development of Sustainable Bioprocesses,” ISBN:9780470015599, DOI:10.1002/9780470058916, 2006.

[55] A. J. C. Tomás, POLIMERIZAÇÃO DE CLORETO DE VINILO EM FASE DISPERSA: DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS PRODUTOS E OPTIMIZAÇÃO DO PROCESSO, 2009.

[56] A. Rodolfo Jr e L. H. I. Mei, Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review, Polímeros. 2007, vol.17, n.3, pp.263-275. ISSN 1678-5169..

[57] E. Yousif e A. Hasan, “Photostabilization of poly(vinyl chloride) – Still on the run.,” *Journal of Taibah University for Science, 9(4), 421-448. doi:10.1016/j.jtusci.2014.09.007,* 2015.

[58] Gabi Documentation, “Di-isononyl phthalate (DINP); esterification of phthalic anhydride with isononyl alcohol; production mix, at producer,” [Online]. Available: http://gabi-documentation-2019.gabi-software.com/xml-data/processes/4cd2c23b-1cde-4912-8461-1ec414f81903.xml.

[59] openLCA Nexus, “Acetyl tributyl citrate, Production mix, at plant, Technology mix, (EU-27),” [Online]. Available: https://nexus.openlca.org/search/query=acetyl!Price=%3C10!Database=Environmental%20Footprints.

[60] openLCA Nexus, “Pentaerythritol triacrylate, Production mix, at plant, Technology mix, (GLO),” [Online]. Available: https://nexus.openlca.org/search/query=Pentaerythritol%20triacrylate.

[61] J. Nisar, M. S. Khan, M. Iqbal, A. Shah, G. Ali, M. Sayed, R. A. Khan e T. Mahmood, “Thermal decomposition study of polyvinyl chloride in the presence of commercially available oxides catalysts.,” *Advances in Polymer Technology. doi:10.1002/adv.21909,* (2017).

[62] A. Marcilla, S. García e J. C. García-Quesada, “Study of the migration of PVC plasticizers.,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71(2), 457-463. doi:10.1016/s0165-2370(03)00131-1,* 2004.

Anexo A - Mecanismo de polimerização por radicais livres

A polimerização do MCV para a síntese do PVC é uma reação de adição de radicais livres. O mecanismo reacional envolve várias etapas: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação [56].

- Iniciação

A polimerização inicia-se pela decomposição do iniciador (I), onde é originado radicais livres que posteriormente irá reagir com o MCV, formando radicais poliméricos, Figura A.1.

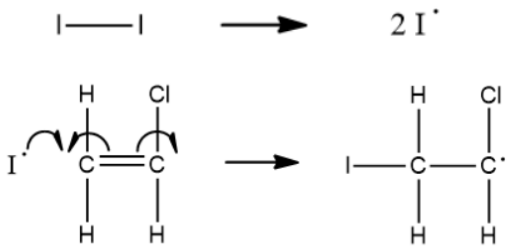


Figura A.1- Etapa de iniciação

- Propagação

Na etapa da propagação, os radicais poliméricos continuam a reagir com o MCV, aumentando sucessivamente o tamanho da cadeia, Figura A.2.

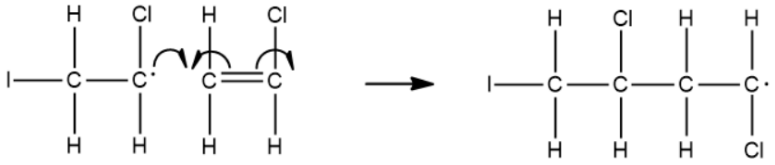


Figura A.2- Etapa de propagação

- Transferência de cadeia

Na etapa ocorre a transferência do átomo de hidrogénio do MCV para a cadeia de propagação, que impede o crescimento da cadeia, dando a formação do polímero e a formação de um novo radical, Figura A.3.

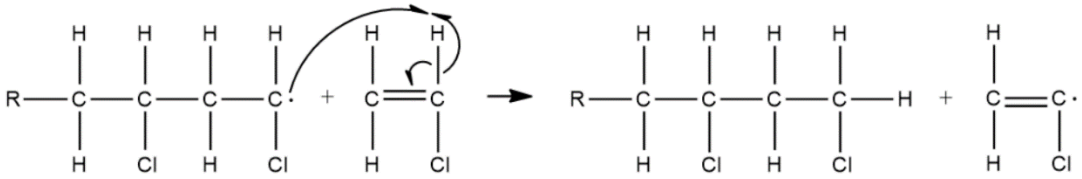
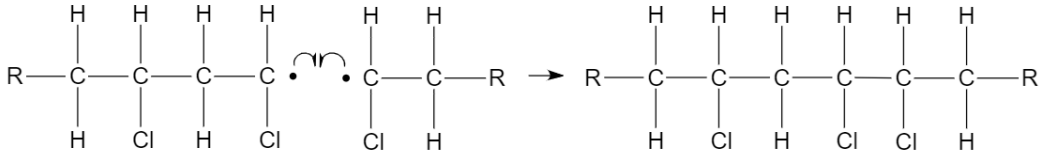


Figura A.3- Etapa de transferência de cadeia

- Terminação da cadeia:

A terminação da cadeia pode ser realizada por dois processos diferentes: combinação simples e dismutação, Figura A.4. A combinação simples consiste na combinação de duas macromoléculas e o dismutação há a transferência de um átomo de hidrogénio de uma macromolécula para a outra, formando assim uma ligação dupla na macromolécula que cedeu o átomo.

a)



b)

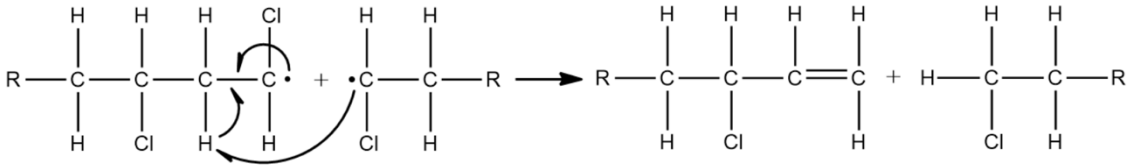


Figura A.4- Etapa de terminação: a) combinação simples b) dismutação

Anexo B - Mecanismo de degradação do PVC

As resinas de PVC são extremamente sensíveis ao calor e às radiações UV. A estabilidade do PVC é influenciada pela alta reatividade do monómero radicalar tende a efetuar elevadas reações de transferência para o solvente, MVC, iniciadores e polímero na etapa de propagação. Provocando a formação de diversos de defeitos estruturais na cadeia polimérica. Para além dos defeitos estruturais, a energia de dissociação de algumas ligações da molécula do PVC também contribuem para a instabilidade térmica do polímero, Figura B.1 [56].

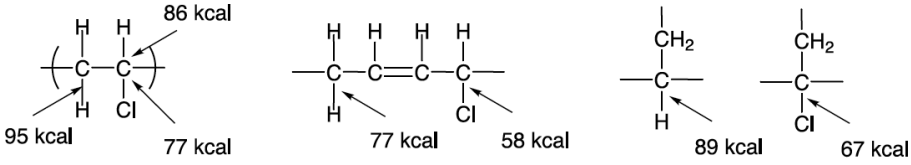


Figura B.1- Energia de dissociação de algumas estruturas do PVC

Através da Figura B.1 é possível verificar que a menor à energia de ligação é entre C-Cl, o que significa que, sob efeito térmico, o mecanismo de degradação se inicia pela perda do átomo de Cl. Uma vez que Cl é um átomo muito eletronegativo, a reação de perda do átomo de hidrogénio é muito rápida, libertando sob a forma de HCl, originando o início da desidrocloração. O mecanismo de degradação do PVC pode ser descrito pela Figura B.2.

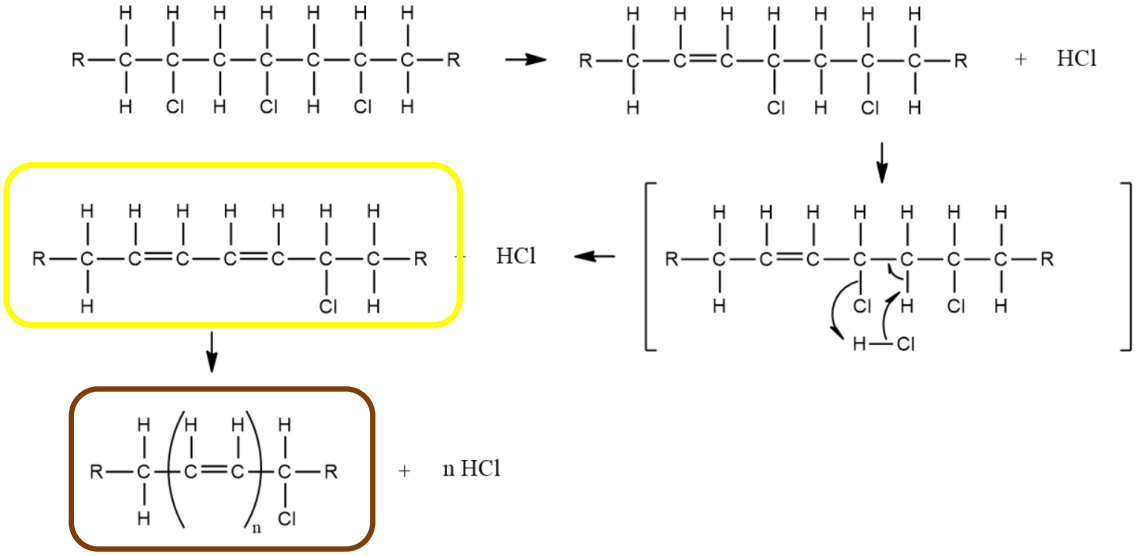


Figura B.2- Mecanismo de degradação do PVC.

A propagação da perda do HCl da cadeia polimérica é catalisada pelo HCl, que resulta a formação de sequências de polienos, o que induz a mudança da cor original do polímero para

uma tonalidade de amarelo. O aumento progressivo de formação de ligações duplas entre os átomos de carbono, intensificará a cor, passando do amarelo para castanho [56].

Quando se atinge ao uma determinada concentração de polienos, ocorre reações de reticulação intermolecular que induz a terminação de propagação de formação de sequências de polienos. Os mecanismos de terminação podem ser descritos por dois processos: pela condensação de Diels Alder ou por formação de benzeno, Figura B.3 [57].

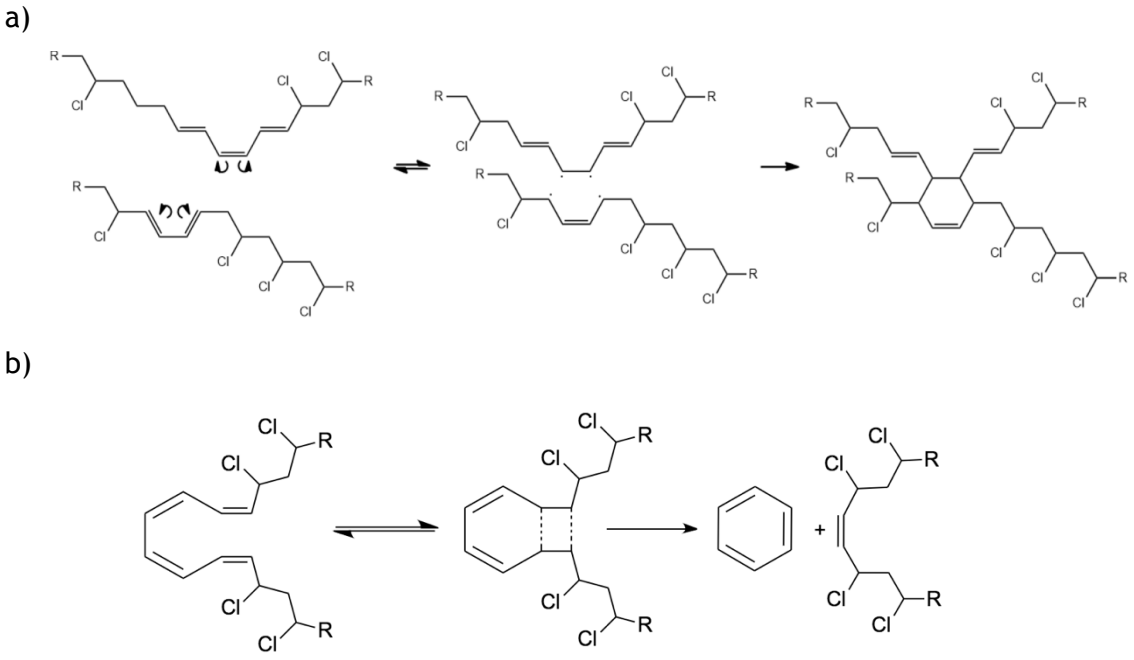


Figura B.3- Mecanismos de terminação: a) por condensação de Diels Alder b) formação de benzeno.

Quanto à estabilidade à radiação de UV, o mecanismo de degradação pode ser descrito pela Figura B.4 [58]. A exposição do PVC a radiação UV ocorre a fotodegradação, que se inicia pela absorção da energia que quebra a ligação e há a formação do radical. Após o início da fotodegradação, o HCl é libertado da cadeia polimérica e é formado ligações duplas conjugadas, como já foi referido anteriormente estas são os que provocam a descloração do material, passando da cor inicial para amarelo e progressivamente para castanho. Um dos fatores que influencia a fotodegradação do PVC é a presença de oxigénio, que catalisa a degradação do PVC. O oxigénio reage com o radical da cadeia polimérica pode resultar a compostos com grupos de hidroperóxidos, cetona e álcoois [58].

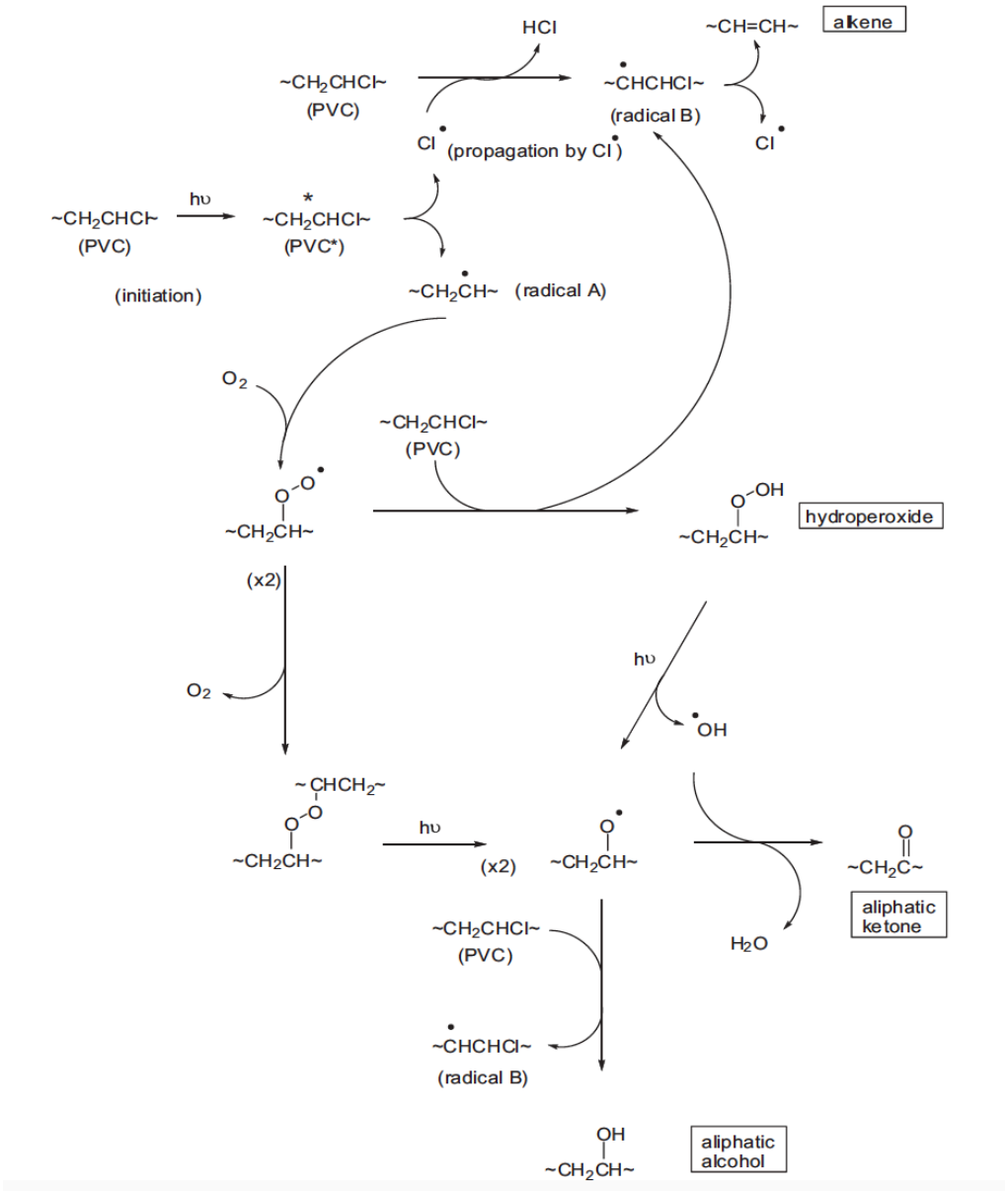


Figura B.4- Mecanismo de Foto-oxidação do PVC, adaptado *[58]*.

Anexo C - Tabela de escalas

Tabela 5- Escala de classificação do ensaio de cheiro

Escala de avaliação	
Grau 1	Cheiro não percetível
Grau 2	Cheiro percetível, mas não incomodativo
Grau 3	Cheiro claramente percetível, mas não incomodativo
Grau 4	Cheiro incomodativo
Grau 5	Cheiro fortemente incomodativo
Grau 6	Cheiro insuportável

Tabela 6- Intervalo de valores de ΔE^* para grau de alteração de cor

Valor de ΔE^*	Grau de Alteração de Cor
< 0,40	5
0,40 < ΔE^* < 1,25	4 - 5
1,25 < ΔE^* < 2,10	4
2,10 < ΔE^* < 2,95	3 - 4
2,95 < ΔE^* < 4,10	3
4,10 < ΔE^* < 5,80	2 - 3
5,80 < ΔE^* < 8,20	2
8,20 < ΔE^* < 11,60	1 - 2
≥ 11,60	1

Anexo D - Processo produtivo de plastificantes

Nesta etapa são apresentados os processos produtivos dos plastificantes:

- DINP

O DINP é produzido a partir de uma reação de anidrido ftálico com o isononanol. Na Figura D.1 encontra-se representado o processo produtivo do DINP, desde a extração do petróleo bruto até à produção do mesmo [59].

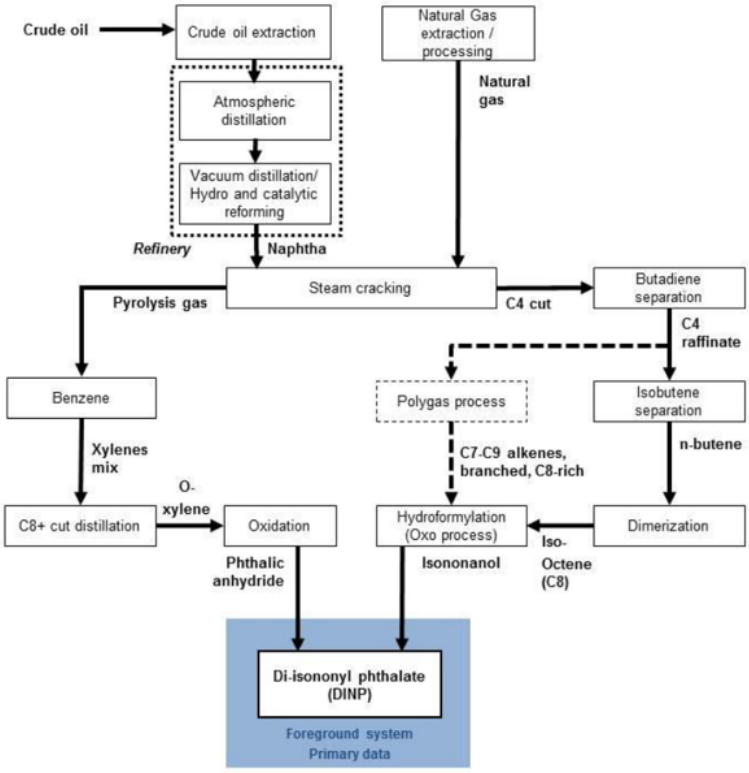


Figura D.1- Processo produtivo do plastificante DINP.

- Plastificante I

O plastificante I é sintetizado a partir do óleo de mamona hidrogenado. Esta matéria-prima sofre duas reações, primeiramente é esterificado com excesso de glicerina e, de seguida, ocorre a reação de acetilação com o ácido acético. Na Figura D.2 está representado o diagrama do

sistema de produção do plastificante I.

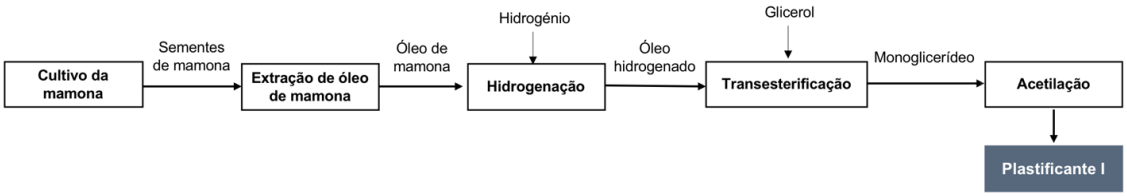


Figura D.2- Processo produtivo do plastificante I.

- ATBC

O processo produtivo deste plastificante, presente na Figura D.3 envolve duas reações: a produção do citrato de tributilo e a reação de esterificação para obter o composto final. Na primeira reação são utilizados como matéria-prima, o ácido cítrico e o butanol. De seguida, ocorre a reação de acetilação do citrato de tributilo com o ácido acético, resultando o acetil tributilo citrato [60].

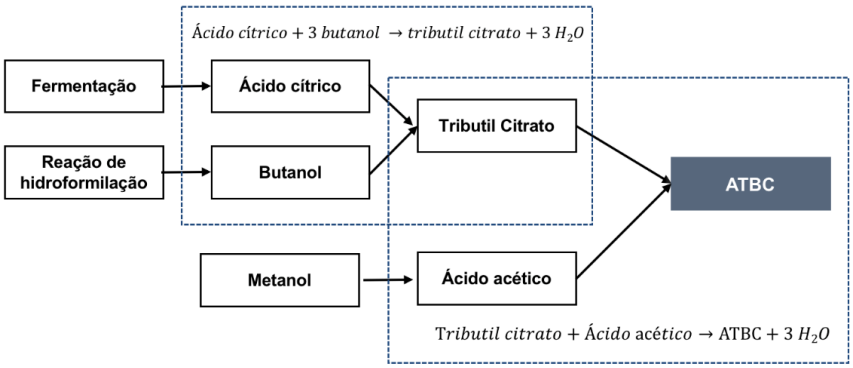


Figura D.3- Processo produtivo do plastificante ATBC.

- PETA

O PETA é sintetizado através da reação do ácido acrílico com o pentaeritriol, onde o pentaeritriol é produzido em solução de hidróxido de sódio. Na Figura D.4 está apresentado o processo produtivo do plastificante PETA [61].

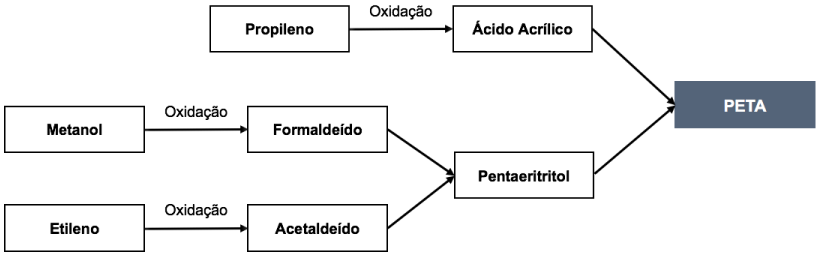


Figura D.4- Processo produtivo do plastificante PETA.

Anexo E - Fontes dos plastificantes

As bases de dados utilizadas incluem fontes como *Thinkstep*, *Ecomatters*, *Product Environmental Footprint* (PEF), *European Council for Plasticisers and Intermediates* (ECPI), *European Council of the Paint, Printing Ink and Artists' Colours Industry* (CEPE) entre outros, compatíveis com o *software OpenLCA*, tendo sido feito um esforço usar fontes de dados de acesso livre. Na Tabela 7 encontram-se as fontes dos plastificantes de origem biológica e plastificantes sem ftalatos.

Tabela 7 - Tabela de fontes dos plastificantes

Matérias-primas	Fontes
Plastificante ftalato (DINP)	Dados secundários – *Thinkstep e* ECPI [59]
Plastificante derivado de óleo de mamona	Dados secundários – Confidencial
Acetil tributilo citrato (ATBC)	Dados secundários – *Ecomatters,* PEF e CEPE [60]
Triacrilato de pentaeritritol (PETA)	Dados secundários – *Ecomatters,* PEF e CEPE [61]

Anexo F - Categorias de impacte ambiental selecionadas para o estudo

As categorias de impacte ambiental selecionadas para este estudo, foram as seguintes:

- **Aquecimento Global:** Está relacionado com o aumento das emissões de GEE na atmosfera, isto deve-se essencialmente às emissões de CO_2 e outros equivalentes de CO_2 (metano, e outros). Esta categoria provoca mudanças climáticas. Normalmente, é utilizado como uma medida comum de 100 anos para poder estimar as emissões de diferentes gases.

- **Toxicidade Humana:** Esta categoria é caracterizada como libertações de substâncias tóxicas para a atmosfera que são prejudiciais para a saúde humana.

- **Eutrofização:** refere-se ao enriquecimento de nutrientes nos ecossistemas aquáticos e terrestres, causados pelas substâncias à base de azoto ou fosfato, o que origina o aumento da biomassa e a redução do teor de O_2 nesses meios, provocando a destruição de ecossistemas.

- **Acidificação:** Esta categoria está relacionada com a libertação de substâncias que contribuem para acidificação da água e do solo, como óxido de enxofre, ácido sulfúrico, ácido nítrico, entre outros.

- **Formação de Oxidantes Fotoquímicos:** Esta categoria de impacte ambiental está relacionada com a formação de oxidantes fotoquímicos, que são resultantes da reação de óxidos de azoto com compostos orgânicos voláteis. Podem provocar a poluição atmosfera, problemas respiratórios, inflamações, entre outros.

Tabela 8- Categorias de impacte ambiental selecionadas para o estudo

Método de cálculo	Categorias de impacte	Indicadores de impacte	Unidades
ReCiPe midpoint(H) 2016 v1.1	Alterações Climáticas	Alterações Climáticas	kg CO_2 eq
	Depleção de recursos	Consumo de água doce	m^3
		Depleção fóssil	kg óleo eq
	Potencial de Eutrofização	Eutrofização de água doce	kg P eq
		Eutrofização Marinha	kg N eq
	Toxicidade Humana	Toxicidade Humana	kg 1,4-DB eq
	Formação de Oxidantes fotoquímicos	Formação Fotoquímica de Oxidantes	kg NMVOC
	Potencial de Acidificação	Acidificação Terrestre	kg SO_2 eq
Environment Footprint 2.0 midpoint (H)	Alterações Climáticas	Alterações Climáticas	kg CO_2 eq
	Depleção de recursos	Depleção de água	m^3
	Potencial de Eutrofização	Eutrofização terrestre	mol N eq
		Eutrofização Marinha	kg N eq
	Formação de Oxidantes Fotoquímicos	Formação de Oxidantes Fotoquímicos	kg NMVOC eq
	Potencial de Acidificação	Potencial de Acidificação	mol H^+ eq

- 1,4 DB= 1,4 Diclorobenzeno
- NMVOC = Compostos orgânicos voláteis não metânicos

Apêndice A - Formulação dos plastisóis

Tabela 9- Formulação de plastisol utilizado nos ensaios

Componente	Formulação ($\%g/g$)
Plastificante	41,62
Estabilizantes/Co-estabilizantes	6,36
PVC	52,02

Apêndice B - Caracterização das resinas de PVC

- **Microscopia Eletrónica de Varredura (MEV)**

Realizou-se a análise da morfologia das resinas de PVC convencionais e das resinas de origem renovável por MEV. Os resultados encontram-se apresentados na Figura B.1.

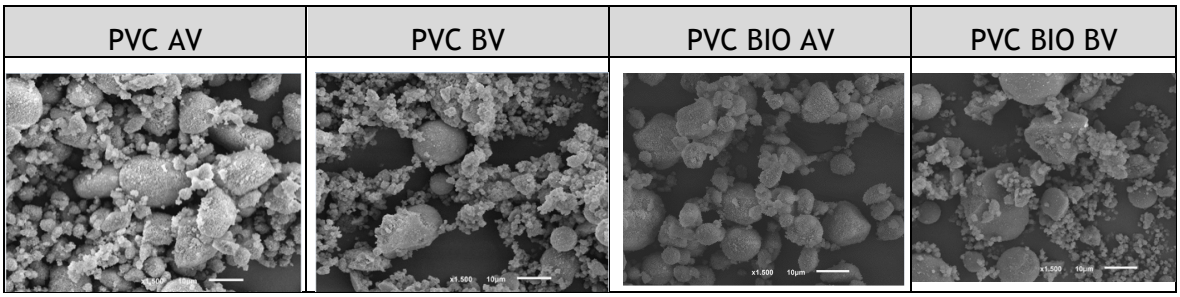


Figura B.1- Micrografias de MEV das resinas de PVC

A partir das micrografias de MEV é possível observar diferentes níveis de aglomeração entre as resinas de PVC. Os resultados apresentam morfologias semelhantes entre as resinas de alta viscosidade (AV) e entre as resinas de baixa viscosidade (BV). Pela análise da Figura B.1, verifica-se que as resinas de AV são constituídas por elevado número de agregados de partículas primárias e de aglomerados de partículas primárias com diferentes dimensões. Enquanto nas resinas de BV são compostas maioritariamente por aglomerados de partículas.

- **Análise TGA**

Efetuou-se a análise TGA para determinar a estabilidade térmicas das resinas de PVC puras. Na Figura B.2 encontra-se as curvas de decomposição térmica das resinas de PVC analisadas e a curva da primeira derivada de degradação térmica do PVC BIO BV.

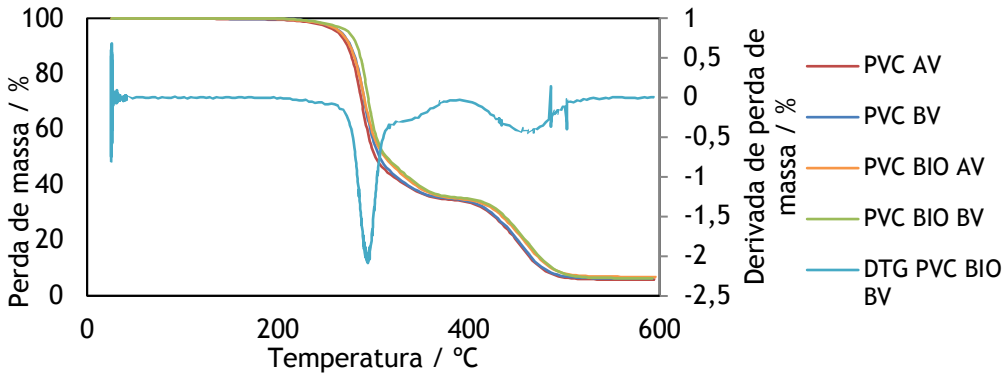


Figura B.2-Curvas de decomposição térmica das resinas de PVC.

Segundo Nisar et al [62], a curva típica de degradação térmica das resinas de PVC é composta por duas fases, sendo que a primeira corresponde à etapa de eliminação de HCl e a segunda fase à rutura das estruturas formadas na primeira fase. O mecanismo de decomposição é o

mesmo descrito no Anexo B. Conforme a Figura B.2 pode-se efetivamente verificar a existência das duas fases de decomposição das resinas, através da curva da primeira derivada da degradação do PVC BIO de BV, onde se identifica a primeira fase entre as temperaturas de 280 ºC e de 300 ºC, e a segunda entre um intervalo de temperaturas de 450 ºC a 500 ºC.

Na Tabela 10 está representado as temperaturas de *onset* (T_{onset}), temperaturas de degradação dos patamares (T_{p1} e T_{p2}) e as temperaturas para a perda de massa de 1 %, 5 % e 10 % ($T_{1\%}$, $T_{5\%}$ e $T_{10\%}$).

Tabela 10- Resultados da análise de TGA

Provetes	T_{onset} / ºC	T_{p1} / ºC	T_{p2} / ºC	$T_{1\%}$ / ºC	$T_{5\%}$ / ºC	$T_{10\%}$ / ºC
PVC AV	271,03	287,58	454,27	223,29	262,1	273,23
PVC BV	273,91	289,69	454,73	234,53	265,54	276,47
PVC BIO AV	272,15	289,68	459,62	229,21	265,33	275,77
PVC BIO BV	279,97	293,82	464,25	234,73	274,12	283,21

Com base nos resultados presentes na Tabela 10, entre as resinas estudadas, o PVC mais estável é aquele que possui a temperatura de degradação mais elevada, ou seja, o PVC BIO de BV, tendo iniciado o processo de degradação aos 280,0 ºC. A máxima diferença entre as temperaturas de *onset* das resinas de PVC foi de 9 ºC, em que o PVC AV é o primeiro a ser degradado. Assim pode-se ordenar a seguinte sequência de estabilidade térmica: PVC BIO de BV > PVC de BV > PVC BIO de AV > PVC de AV.

No estudo de Liu et al [17], a resina de PVC puro começou a decompor-se aos 279 ºC, e a temperatura de degradação da primeira etapa e da segunda etapa da decomposição do PVC foi, respetivamente, de 298 ºC e 479 ºC. Em comparação à resina mais estável deste estudo, as T_{onset} apresentam valores são muito semelhantes, enquanto as temperaturas das fases de decomposição diferem apenas de 1,4 % e de 3,1 %, respetivamente.

As temperaturas de degradação para o primeiro patamar da curva da degradação e o segundo patamar registou-se resultados muito próximos entre as resinas, sendo que o T_{p1} ocorre entre 287,6 ºC a 293,8 ºC e T_{p2} entre 454,3 ºC a 464,3 ºC.

Relativamente à perda de massa, apesar do PVC BIO de BV ser mais estável do que o PVC de BV, para a perda da massa igual a 1 %, as temperaturas da degradação foram praticamente iguais. Nas restantes frações verifica-se uma maior velocidade de degradação nas resinas PVC de BV. Entre as resinas de AV, as percentagens de perdas de massa de 1 %, 5 % e 10 %, as temperaturas não diferem no máximo até 5,9 ºC, sendo a resina de PVC BIO de AV a mais estável.

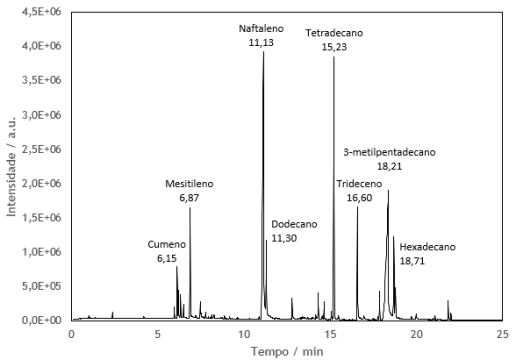
- **Análise de GC-MS**

A análise de GC-MS foi realizada com o intuito de avaliar os COVs ou semi-voláteis presentes apenas nas resinas de PVC puro (pós), sem a adição de qualquer aditivo. Os resultados estão presentes na Tabela 11. Analisando a Tabela 11, na resina de AV detetaram-se os seguintes compostos: cumeno, mesitileno, 2-etilhexanol, naftaleno, dodecano, 1,4-Dicloro-2-buteno, tetradecano, trideceno e hexadecano. Os hidrocarbonetos que estão presentes em todas as resinas, como tetradecano, hexadecano, dodecano representam estabilizantes de emulsão. Nas resinas de PVC BV também se emitiu 2-etilhexanol, pseudocumeno, naftaleno e octadeceno. Relativamente às resinas de PVC BIO, para além dos hidrocarbonetos, registou-se mesitileno, tridecanol para a resina de AV, e para a BV detetou-se a presença de 1,2,3-trimetilbenzeno e o ciclododecano. Dentro destes compostos, o tridecanol é um emulsionante não iónico.

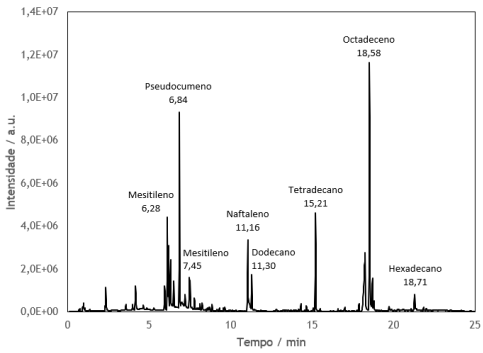
Pela análise da Figura B.3, verifica-se que para os mesmos compostos em resinas diferentes têm intensidades diferentes. Nas resinas de AV, a intensidade de emissão do mesitileno e do hexadecano, presente no PVC AV, é quase o triplo do PVC BIO AV, e aproximadamente 1,5 superior para o tetradecano. O dodecano nas resinas de AV apresentam intensidades mais elevadas. Em relação às resinas de BV, as resinas de uso corrente emitem o dobro de intensidade para o dodecano e o tetradecano, e para hexadecano aproximadamente 38 vezes mais. De um modo geral, as resinas BIO apresentam emissões inferiores às resinas convencionais, o que vai ao encontro dos resultados obtidos no ensaio de *fogging* (refletómetro).

Estes compostos voláteis presentes nas resinas também podem ser provenientes da matéria-prima, isto é, das impurezas do etileno, ou formados durante o processamento do etileno para a produção do monómero. O etileno utilizado para a produção das resinas convencionais é obtido por craqueamento do petróleo bruto e é por isso que apenas estas resinas contêm o naftaleno. Já as resinas de PVC BIO, o etileno é sintetizado a partir de resíduos de de madeira, o que reduz significativamente o número de COVs. Para além destas justificações, a presença de maior número COVs pode estar relacionado com o processo de síntese das resinas e as suas características. Como por exemplo, o tamanho e a porosidade das partículas influenciar na remoção de impurezas contidas nas resinas.

a) PVC AV

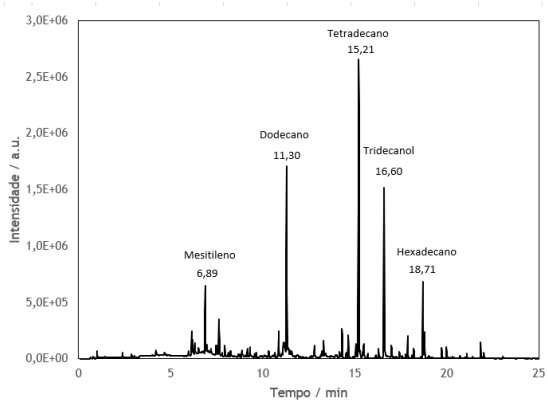


b) PVC BV



:

c) PVC BIO AV



d) PVC BIO BV

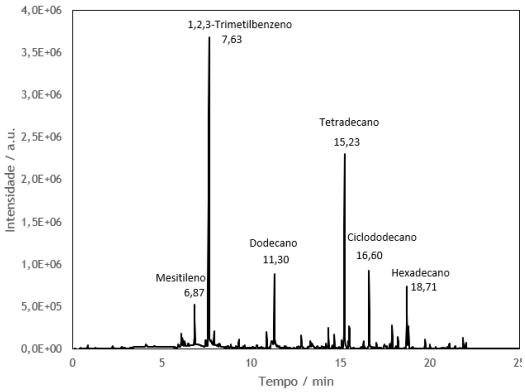


Figura B.3- Cromatograma: a) PVC AV; b) PVC BV; c) PVC BIO AV d) PVC BIO BV

Tabela 11- Compostos voláteis e semi-voláteis das resinas de PVC

Compostos voláteis	Tempos de retenção	Area / %	Intensidades
	PVC AV		
Cumeno	6,15	1,24	788459
Mesitileno	6,87	3,33	1643263
2-etilhexanol	7,63	2,34	265406
Naftaleno	11,13	2,21	3916509
Dodecano	11,30	8,42	1170001
1,4-Dicloro-2-buteno	12,82	1,01	312439
Tetradecano	15,23	16,37	3848336
Trideceno	16,60	8,56	1663483
Hexadecano	18,71	3,73	1901454
	PVC BV		
Mesitileno	6,28	1,00	4423773
Pseudocumeno	6,84	3,01	9330086
2-etilhexanol	7,63	24,96	1478443
Naftaleno	11,17	1,48	3362320
Dodecano	11,30	4,69	1736263
Tetradecano	15,21	11,82	4624568
Octadeceno	18,58	0,10	11643147
Hexadecano	18,71	3,42	1409875
	PVC BIO AV		
Mesitileno	6,89	4,40	651453
Dodecano	11,30	3,65	1706262
Tetradecano	15,21	11,34	2656797
Tridecanol	16,60	4,58	1517548
Hexadecano	18,71	3,79	686897
	PVC BIO BV		
1,2,3-Trimetilbenzeno	6,87	9,29	527966
1,2,3-Trimetilbenzeno	7,63	0,44	3684267
Dodecano	11,30	1,83	887608
Tetradecano	15,23	4,67	2303544
Ciclododecano	16,60	0,20	920609
Hexadecano	18,71	1,89	37149

- **Envelhecimento térmico**

Na TMG Automotive foram realizados dois envelhecimentos para as temperaturas de 100 ºC e 120 ºC. Os envelhecimentos térmicos são realizados conforme as especificações das OEMs e também da aplicabilidade do artigo, como por exemplo, o envelhecimento a 120 ºC que é geralmente efetuado para os artigos com maiores exigências (painéis de instrumentos e volantes). Os resultados do ensaio envelhecimento térmico estão presentes na Tabela 12.

Tabela 12- Resultados de envelhecimento térmico

Provete	ΔE^*			
	Temperatura de 100 ºC		Temperatura de 120 ºC	
	240 h	500 h	168 h	336 h
PVC AV	14,3	20,7	35,1	36,7
PVC BV	12,7	15,0	18,9	45,4
PVC BIO AV	13,8	16,1	24,8	53,1
PVC BIO BV	11,8	13,9	23,6	45,8

Pela análise da Tabela 12, verifica-se que quanto maior for a temperatura de envelhecimento, maior é o valor de ΔE^*, ou seja, os provetes são mais degradados e consequentemente mais envelhecidos. Além disso, também se verifica que, para a mesma temperatura, o aumento do tempo de permanência na estufa favorecerá a desidrocloração das resinas de PVC. Esta técnica está diretamente relacionada com a reologia dos plastisóis e com o processo de gelificação. Conforme os resultados obtidos, já seria de esperar que as resinas de AV fossem as mais envelhecidas em comparação com as resinas de BV, devido à alta resistência à difusão moléculas do plastificante para o interior do PVC. À temperatura de 100 ºC observa-se um comportamento semelhante de degradação de todos os provetes para os dois tempos de ensaio. Contudo, verificou-se melhores resultados nos PVC BIO do que nas resinas convencionais. O aumento do tempo de ensaio, de 240 h para 500 h, leva a um aumento de degradação de 16,5 % a 18,5 % nas resinas, com exceção da resina PVC AV em que houve um aumento de 44,6 %. Nos envelhecimentos a 120 ºC a 168 h, entre as resinas convencionais, o provete com a resina de PVC de AV degradou mais de 85 % do que o PVC de BV e entre as resinas de PVC BIO, os valores de ΔE^* são bastantes próximos, tendo uma diferença de 1,1. Para 336 h, verifica-se um rápido envelhecimento em todos os provetes, com exceção do PVC AV, que apenas aumentou de 1,6 em relação às 168 h.

Apêndice C - Tabelas de resultados dos filmes de PVC

Tabela 13- Resultados de estabilidade térmica

Provetes	Tempo / min								Tempo de degradação / min
	0	5	10	15	20	25	30	35	
PVC AV									30
PVC BV									25
PVC BIO AV									35
PVC BIO BV									25

Tabela 14- Resultados de *Fogging*

Provetes	Fogging Gravimétrico (mg)	Fogging refletómetro (%)
PVC AV	0,27	94,0
PVC BV	0,32	91,4
PVC BIO AV	0,25	96,7
PVC BIO BV	0,39	96,8

Tabela 15-Resultados da resistência às aminas

Provetes	Δb^*	ΔE^*
PVC AV	6,18	6,50
PVC BV	8,93	9,17
PVC BIO AV	2,81	2,89
PVC BIO BV	4,69	4,82

Tabela 16- Resultados de resistência ao óxido de azoto

Provetes	Δa^*	ΔE^*
PVC AV	5,87	18,89
PVC BV	4,29	15,46
PVC BIO AV	3,75	16,37
PVC BIO BV	1,09	11,51

Tabela 17- Tabela dos resultados da solidez à luz e estabilidade UV.

Provetes	1 Ciclo	3 Ciclos	5 Ciclos
PVC AV	1,83	2,62	2,37
PVC BV	2,71	3,64	3,18
PVC BIO AV	3,43	4,32	4,41
PVC BIO BV	3,1	4,22	4,22

Apêndice D - Tabelas de resultados dos filmes de PVC com diferentes plastificantes

Tabela 18- Resultados de estabilidade térmicas dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato

Estabilidade térmica	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Temperatura de degradação /ºC	20+	20+	20+	20+	15+	20-	20+	10	20-	25	20+

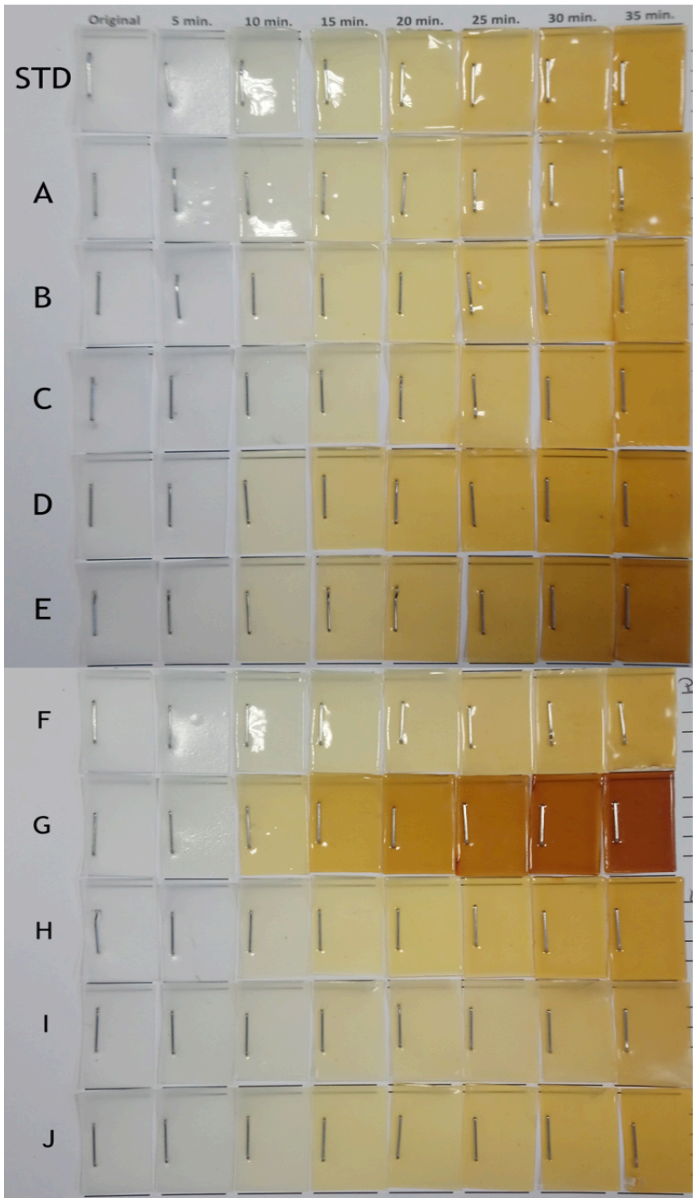


Figura D.1- Estabilidade térmica dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato.

Tabela 19-Resultados de *fogging* dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato.

Teste	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Fogging Gravimétrico (mg)	0,29	0,68	0,32	0,71	1,82	0,71	0,78	1,20	0,35	0,67	0,51
Fogging refletómetro (%)	99,8	89,8	97,2	96,5	81,6	94,9	46,2	47,05	93,0	97,85	78,1

Tabela 20- Resultados do teste de cheiro dos filmes de PVC.

Teste	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	3,5	4	3	4,5	3,5	4	3	4,5	3,5	3,5	3
2	3	3,5	3	4,5	3,5	4	3	4	3,5	3	2,5
3	3,5	4	3	4,5	4	5	3,5	4,5	3	3,5	3

Tabela 21- Resultados de dureza dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato.

Teste	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1 Semana	62	56	66	67	65	59	56	55	65	57	62
4 Semanas	62	55	66	67	65	60	57	58	66	58	64
8 Semanas	61	58	66	68	66	61,5	56	59	66	59	64

Tabela 22- Resultados de rigidez dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato.

Teste	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Teia	0,12	0,12	0,17	0,22	0,13	0,11	0,2	0,14	0,19	0,14	0,14
Trama	0,15	0,14	0,15	0,23	0,12	0,12	0,12	0,14	0,16	0,12	0,16

Tabela 23-Resultados de resistência às aminas dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato.

Teste	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Δb^*	12,54	7,48	8,58	13,78	12,49	11,03	8,89	6,13	12,74	7,68	13,59
ΔE^*	12,82	7,69	8,79	14,05	12,68	11,27	9,10	6,33	12,99	7,88	13,78

Tabela 24- Resultados de resistência ao azoto dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato.

Teste	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Δa^*	-0,18	0,03	-0,06	-0,25	-0,09	-0,29	-0,22	-0,42	-0,94	0,34	0,06
ΔE^*	1,77	1,50	1,05	1,97	1,47	2,08	2,32	7,91	4,11	3,70	1,68

Tabela 25-Tabela dos resultados da solidez à luz e estabilidade UV dos filmes com plastificantes alternativos ao ftalato.

Teste	Plastificantes										
	STD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1 Ciclo	5,58	3,37	9,25	7,03	15,58	5,34	6,03	11,64	9,48	5,09	2,54
3 Ciclos	5,68	3,26	11,19	9,45	37,89	6,27	6,56	27,09	11,18	5,86	2,49
5 Ciclos	9,08	6,39	18,33	34,02	-	27,25	6,86	-	22,43	6,51	2,67

- Amostra ficou rígida, foi impossível de realizar a leitura

Apêndice E - Tabelas de resultados de impactes ambientais dos plastificantes

Tabela 26- Resultados de impactes ambientais calculados *por ReCiPe Midpoint (H)* para o DINP e plastificante I para uma UF = 1 kg de plastificante.

Categoria de impacte ambiental	Unidades	DINP	Plastificante I	Razão entre o Plastificante I/DINP
Alterações Climáticas	kg CO_2 eq	2,24	1,95	0,87
Toxicidade Humana	kg 1,4-DB eq	$1{,}71 \times 10^{-1}$	$8{,}86 \times 10^{-1}$	5,18
Formação de Oxidantes Fotoquímicos	kg NMVOC	$3{,}26 \times 10^{-3}$	$1{,}47 \times 10^{-2}$	4,51
Acidificação Terrestre	kg SO_2 eq	$3{,}92 \times 10^{-3}$	$2{,}71 \times 10^{-2}$	6,91
Consumo de água doce	m^3	$1{,}22 \times 10^{-2}$	$1{,}01 \times 10^{-2}$	0,83
Depleção fóssil	kg óleo eq	1,70	1,25	0,74
Eutrofização de água doce	kg P eq	$5{,}85 \times 10^{-6}$	$1{,}07 \times 10^{-3}$	182,91
Eutrofização Marinha	kg N eq	$2{,}11 \times 10^{-5}$	$1{,}34 \times 10^{-2}$	635,07

Tabela 27- Resultados de impactes ambientais calculados por *Environmental Footprint Midpoint (H*) para o DINP, ATBC e PETA para uma UF = 1 kg de plastificante.

Categoria de impacte ambiental	Unidades	DINP	ATBC	PETA
Alterações Climáticas	kg CO_2 eq	2,25	4,09	3,45
Potencial de Acidificação	mol H^+ eq	$5{,}79 \times 10^{-3}$	$2{,}10 \times 10^{-2}$	$1{,}11 \times 10^{-2}$
Formação de Oxidantes Fotoquímicos	kg NMVOC eq	$5{,}47 \times 10^{-3}$	$1{,}14 \times 10^{-2}$	$7{,}96 \times 10^{-3}$
Eutrofização terrestre	mol N eq	$1{,}05 \times 10^{-2}$	$5{,}46 \times 10^{-2}$	$2{,}26 \times 10^{-2}$
Eutrofização Marinha	kg N eq	$9{,}98 \times 10^{-4}$	$6{,}53 \times 10^{-3}$	$2{,}37 \times 10^{-3}$
Depleção de água	m^3	$5{,}24 \times 10^{-1}$	$-2{,}42 \times 10^{-1}$	$8{,}29 \times 10^{-1}$

Tabela 28- Normalização dos impactes ambientais obtidos por ATBC e PETA com o DINP para uma UF = 1 kg de plastificante.

Categoria de impacte ambiental	Razão entre o ATBC/DINP	Razão entre o PETA/DINP
Alterações Climáticas	1,82	1,53
Potencial de Acidificação	3,63	1,92
Formação Fotoquímica de Oxidantes	2,08	1,46
Eutrofização terrestre	5,20	2,16
Eutrofização Marinha	6,54	2,37
Depleção de água	-0,46	1,58