

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Análise ambiental de materiais de origem biológica para utilização em materiais flexíveis para o interior dos automóveis

INÊS MAGALHÃES RODRIGUES

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE



Orientadores académicos: **Doutor António Augusto Areosa Martins**

Doutor Vítor Jorge Pais Vilar

Orientadores na empresa: **Mestre Bárbara Cristina Ribeiro Henriques**

Doutora Helena Sofia Gomes da Silva

julho de 2021

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos orientadores que estiverem mais ativamente envolvidos na realização desta dissertação e a coorientação da Doutora Teresa Margarida Correia de Poço Mata, investigadora no INEGI - Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial. Gostaria de agradecer pelo apoio incansável que demonstraram, no esclarecimento de dúvidas e proatividade nas ideias e caminhos alternativos. Queria também agradecer e elogiar as suas capacidades de resiliência à situação atual de pandemia em que vivemos, que permitiu que eu tivesse uma experiência o mais natural possível.

Paralelamente, gostaria de expressar a minha gratidão para com a empresa, em particular à Doutora Catarina Dias, por tornar possível a realização desta dissertação na TMG Automotive e por toda a disponibilidade dispensada e amabilidade demonstrada.

Gostaria igualmente de agradecer a toda a minha família, especialmente aos meus pais e irmão, e amigos por todo o apoio e interesse nesta etapa da minha vida académica. Por último, deixo também o meu especial agradecimento à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e todos os Professores que me acompanharam neste percurso, que permitiram o fortalecimento dos meus conhecimentos, necessários para a concretização desta dissertação.

O Doutor António Augusto Areosa Martins, 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).

O Doutor Vítor Jorge Pais Vilar, orientador desta dissertação, é membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): Financiamento Base UIDB/50020/2020.

Resumo

A evolução para um desenvolvimento cada vez mais sustentável e uma economia mais circular requer o desenvolvimento de materiais baseados em matérias-primas renováveis, para substituir os recursos não renováveis ainda dominantes. Os objetivos desta dissertação pretendem contribuir para esses desideratos, em particular pela análise de um material de origem biológica, passível de substituir os atuais materiais flexíveis, de origem sintética, utilizados no interior do automóvel, e a sua análise ambiental, recorrendo a uma ferramenta de decisão ambiental – Análise Antecipatória de Ciclo de Vida (a-ACV). No estabelecimento do processo de produção do material de origem biológica, foram considerados 6 cenários, que diferem na quantidade usada de resina alquídica e *Polyurethane* (PU), tendo-se utilizado informação da literatura e da prática industrial. Para os cálculos recorreu-se ao *software* openLCA, tendo sido realizada uma comparação com o material convencional de PU da TMG Automotive. Os resultados revelam que o cenário 3 tem o melhor desempenho ambiental, correspondendo a um material com 5 % de resina alquídica e 100 partes de biocomponentes por 100 partes de PU. Contudo, mesmo o cenário mais favorável apresenta impactos ambientais relativos às quatro categorias de impacto ambiental escolhidas -Potencial de Aquecimento Global (PAG), Potencial de Eutroficação (PE), Potencial de Acidificação (PAC) e Potencial de Oxidação Fotoquímico (POF) - superiores aos do material convencional. Para ambos os materiais, a maior contribuição para os impactos ambientais corresponde à produção da malha têxtil de *Polyethylene terephthalate* (PET), seguida do consumo energético, pelo que foi considerada a substituição das fibras virgens por fibras de PET recicladas para a produção da malha têxtil. Neste caso, o material de origem biológica (cenário 3) apresenta impactos inferiores aos do material convencional apenas para a categoria de POF, pois a produção do material de origem biológica acarreta maiores consumos energéticos quando comparado com o material convencional, pelo que a substituição da malha virgem por uma malha reciclada não é suficiente para minimizar consideravelmente os impactos ambientais associados a este material. Assim, conclui-se que o material de origem biológica poderá ser uma boa alternativa ao material convencional, caso seja possível minimizar o consumo energético (por exemplo, pela melhoria da eficiência energética dos equipamentos) ou sejam introduzidas fontes energéticas com menores impactos ambientais, como fontes renováveis. Por fim, conclui-se também que este estudo antecipatório é relevante para a TMG Automotive, pois permite considerar vários tipos de design de produtos e quantificar possíveis impactos ambientais, bem como suportar possíveis decisões futuras.

Palavras-Chave: análise antecipatória de ciclo de vida (a-ACV); bagaço de azeitona; economia circular; material de origem biológica

Abstract

The evolution towards an increasingly more sustainable development and a more circular economy requires the development of materials based on renewable raw materials, to replace the still dominant non-renewable resources. The purposes of this dissertation intend to contribute to these goals, through the analysis of a bio-based material, which could replace the current flexible materials of synthetic origin, used in automotive interiors, and its environmental analysis using an environmental decision tool - Anticipatory Life Cycle Assessment (a-LCA). During the establishing of the production process of the bio-based material, 6 scenarios were considered, which differ in the amount of alkyd resin and Polyurethane (PU) used, using information from the literature and industrial practice. The calculations were carried out by the openLCA software and a comparison with the conventional PU material from TMG Automotive was made. The results show that scenario 3 has the best environmental performance, corresponding to a material with 5% alkyd resin and 100 parts of biocomponents per 100 parts of PU. However, even the most favorable scenario presents higher environmental impacts in the four chosen environmental impact categories (Global Warming Potential, Acidification Potential and Photochemical Oxidation Potential) than those presented by the conventional material. For both materials, the greatest contribution to environmental impacts corresponds to the production of the Polyethylene terephthalate (PET) knit fabric, followed by energy consumption, so the replacement of virgin fibers by recycled PET fibers to produce the knit fabric was considered. For these conditions, the bio-based material (scenario 3) presents lower impacts than the conventional material only for the Photochemical Oxidation Potential environmental category because the energy consumption in the production of the bio-based material is higher than that of the conventional material, so the replacement of the virgin knit fabric by a recycled one is not enough to considerably reduce its environmental impacts. Thus, it is concluded that the bio-based material could be a good alternative to the conventional PU material if it is also possible to minimize the energy consumption (for example, by increasing the energy efficiency of the equipment) or implement energy sources with lower environmental impacts, such as renewable energies sources. Finally, it is also concluded that this anticipatory study is relevant for TMG Automotive, as it allows to consider several product design scenarios and quantify possible environmental impacts, as well as supporting future decision making.

Keywords: anticipatory life cycle assessment (a-LCA); olive marc; circular economy; bio-based material

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

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.1.1	Interior do Automóvel.....	4
1.2	Apresentação da Empresa.....	7
1.2.1	Materiais Convencionais da TMG Automotive	8
1.3	Contributos do Trabalho.....	12
1.4	Organização da Tese.....	12
2	Contexto e Estado da Arte	13
2.1	Avaliação de Ciclo de Vida na Indústria Automóvel.....	13
2.2	Materiais de origem biológica.....	16
2.2.1	Biopolímeros.....	17
2.2.2	Biocompósitos.....	20
2.3	Extração de Azeite e Bagaço Húmido	25
3	Materiais e Métodos	28
3.1	Definição do objetivo e do âmbito	31
3.2	Inventário de ciclo de vida	36
3.3	Métodos de cálculo de impacte ambiental	44
4	Resultados e Discussão	46
4.1	Fase de inventário	46
4.2	Avaliação de impactes ambientais	48
5	Conclusões	53
6	Referências	55
Anexos	61	
Anexo A - Informação complementar	63	
Anexo B - Pressupostos Auxiliares	71	
Anexo C - Cálculos Auxiliares	77	
Anexo D - Resultados Obtidos	82	

Índice de Figuras

Figura 1-1- Evolução da produção global de veículos de passageiros, de 2008 a 2019 [Adaptado de 2]....	1
Figura 1-2 - Evolução do uso de veículos de passageiros, de 2015 a 2019, na União Europeia [Adaptado de 4].	2
Figura 1-3 - Ilustração das preocupações ambientais, associadas à indústria automóvel, ao longo do tempo [Adaptado de 3].	2
Figura 1-4- Gráfico demonstrativo da contribuição cumulativa, em quilogramas, de vários componentes do automóvel, ao longo do período entre 1975 e 2005 [Adaptado de 18].	6
Figura 1-5- Representação por camadas do material PVC Expanded Foam Foil comercializado pela TMG Automotive.	8
Figura 1-6- Representação por camadas do material PVC Artificial Leather comercializado pela TMG Automotive.	8
Figura 1-7- Representação por camadas do material convencional de PU comercializado pela TMG Automotive.	9
Figura 1-8- Ilustração da unidade de recobrimento existente na TMG Automotive [Adaptado de 22].	10
Figura 1-9- Representação por camadas dos materiais TPE Compact Foil (ilustrado à esquerda na figura) e TPE Foam Foil (ilustrado à direita na figura), comercializados pela TMG Automotive.	10
Figura 1-10- Representação por camadas do material TPE Artificial Leather comercializado pela TMG Automotive.	11
Figura 1-11- Ilustração da linha de extrusão existente nas instalações da TMG Automotive.	11
Figura 2-1- Gráfico referente às emissões de carbono por quilómetro percorrido de um automóvel, durante todo o seu ciclo de vida, para quatro cenários: atualidade, adoção de Battery Engine Vehicles (BEVs), incorporação de fontes de energia de baixo carbono e abordagem de economia circular [Adaptado de 25].	13
Figura 2-2- Representação dos resultados obtidos num estudo de ACV comparativo, realizado pela Toyota, entre os automóveis GV, HV e MIRAI (com e sem utilização de fontes renováveis), de acordo com as emissões de CO ₂ e NO _x [Adaptado de 27].	14
Figura 2-3- Gráfico referente à quantidade de material utilizado, em kg, e tipo de materiais por automóvel (GV, HV e MIRAI) [Adaptado de 26].	15

Figura 2-4- Gráfico referente aos impactes ambientais normalizados relativo à categoria PAG, em t CO ₂ eq, para todos os materiais utilizados em cada um dos automóveis (GV, HV e MIRAI) [Adaptado de 26].	15
Figura 2-5- Evolução das emissões geradas durante a fase de utilização e produção dos materiais constituintes de um automóvel, de 2020 a 2040 [Adaptado de 25].	16
Figura 2-6 - Representação dos diversos tipos de biopolímeros existentes, de acordo com a matéria-prima utilizada [Adaptado de 31].	17
Figura 2-7 - Esquematização das duas reações de esterificação responsáveis pela formação de resinas alquílicas [Adaptado de 40].	19
Figura 2-8 - Ilustração das fibras naturais existentes, capazes de serem utilizadas como reforço em biocompósitos [Adaptado de 42].	20
Figura 2-9 - Evolução da produção de azeitona para confeção de azeite, entre 1945 e 2020 [66].	26
Figura 2-10 - Representação gráfica do número de lagares, entre o ano de 2000 e 2018, para 3 tipos de lagares (tradicional, contínuo de 2 e 3 fases) e outros [Adaptado de 69].	27
Figura 3-1 - Representação das quatro fases existentes num estudo de ACV [73].	29
Figura 3-2 – Representação de um exemplo de sistema [73].	30
Figura 3-3 – Representação de vários tipos possíveis de fluxos de entrada e saída no processo [Adaptado de 70].	30
Figura 3-4 - Representação do vários passos realizados durante a fase de AICV, nomeadamente caracterização (elemento obrigatório) e ponderação (elemento opcional) [Adaptado de 71].	30
Figura 3-5 - Ilustração da fronteira dos dois sistemas considerados, nomeadamente sistema em estudo (material de origem biológica) e sistema comparativo (material convencional de PU), assim como etapas excluídas e indicação dos sistemas Foreground e Background.	33
Figura 3-6 - Representação das várias etapas intervenientes no processo definido para produção do material de origem biológica.	34
Figura 3-7 - Representação por camadas do material de origem biológica estabelecido.	36
Figura 3-8 - Processo referente ao material convencional de PU comercializado pela TMG Automotive.	36
Figura 3-9 - Representação dos 6 cenários considerados, de acordo com a % de resina alquílica utilizada na mistura A e nº ppmA/pPU utilizadas na mistura B.	41
Figura 3-10 - Representação da equação do pré-polímero e um extensor de cadeia, formando o TPU [Adaptado de 90].	41

Figura 4-1 - Esquematização do processo unitário de polimerização, com as reações, condições operacionais e os fluxos de entrada e saída.	46
Figura 4-2 - Esquematização do processo unitário de steam explosion, com as reações, condições operacionais e os fluxos de entrada e saída.	47
Figura 4-3- Gráfico representativo dos resultados normalizados dos impactes ambientais no que concerne às categorias PAG, PE, PAC e POF, para os 6 cenários considerados do material de origem biológica e para o material convencional de PU.	48
Figura 4-4 - Gráfico referente à contribuição dos vários processos unitários para os impactes ambientes no que concerne às categorias PA, PE, PAG e POF, para o material convencional de PU de TMG Automotive.	50
Figura 4-5 - Gráfico referente à contribuição dos vários processos unitários para os impactes ambientes no que concerne às categorias PA, PE, PAG e POF, para o material de origem biológica (cenário 3).	50
Figura 4-6 - Gráfico representativo dos resultados normalizados dos impactes ambientais no que concerne às categorias PAG, PE, PAC e POF, para o cenário 3 (com malha de PET virgem) e cenário 3 com incorporação da malha de PET reciclada e para o material convencional de PU.	51
Figura A-1 - Esquematização do processo de produção do polímero PLA [Adaptado de 34].	63
Figura A-2 - Esquematização do processo de produção do biopolímero PP (bio-PP) [Adaptado de 37]. .	63
Figura A-3 - Esquema representativo da produção do monómero Polyol, necessário para produzir o biopolímero PU [Adaptado de 38].	64
Figura A-4 - Ilustração por camadas do material Piñatex, com uma espessura de 200 µm [43].	65
Figura A-5 - Aspeto final do material Piñatex, nas várias cores comercializadas pela empresa [104].	66
Figura A-6 - Automóvel desportivo RS da Skoda, incorporado com tapetes feitos a partir do material Piñatex [47].	66
Figura A-7 - Esquematização das três camadas (A, B e C) constituintes do material Desserto, com uma espessura de 200 µm [43].	67
Figura A-8 - Aspeto final do material Desserto, em duas cores comercializadas pela empresa [50].	67
Figura A-9 - Esquema representativo do processo de produção dos dois biocomponentes constituintes do material VegeaTextile [Adaptado de 60].	67
Figura A-10 - Esquematização das três camadas (A, B e C) constituintes do material VegeaTextile, com uma espessura de 200 µm [43].	68
Figura A-11 - Aspeto final do material Vegea, nas diversas cores comercializadas pela empresa [105].	68

Figura A-12 - Automóvel-conceito EXP 100 GT da Bentley, incorporado com o material VegeaTextile nos assentos [60].	69
Figura A-13 - Assentos do automóvel-conceito EXP 100 GT da Bentley, utilizando o material VegeaTextile [60].	69
Figura A-14 - Representação das capacidades caloríficas, em $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, de vários óleos vegetais, para gama de temperatura de 293,15 a 433,15 K [63].	69
Figura B-1- Gráfico da capacidade calorífica líquida, em $\text{J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, em função da temperatura, em $^{\circ}\text{C}$, para diversos monoglicerídeos [Adaptado de 107].	71
Figura B-2 - Gráfico da entalpia de reação de esterificação do ácido oleico, em kcal.mol^{-1} , em função da temperatura, em K [Adaptado de 113].	72
Figura B-3 - Reação entre o ácido adípico e o hidrogénio para formação do Hexane-1,6-diol [Adaptado de 115].	74
Figura C-1 - Gráfico da capacidade calorífica, em $\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, do composto Glicerilmonooleato em função da temperatura, em $^{\circ}\text{C}$.	78
Figura C-2 - Resultados obtidos de capacidade calorífica do composto Glicerilmonooleato, em $\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, numa gama de temperatura de 0 a 260 $^{\circ}\text{C}$, a pressão constante (1,01325 bar).	79
Figura C-3 - Gráfico do número de potência (N_p) em função do número de Reynolds para 6 tipos de configuração do misturador (representados por 6 curvas distintas) [88].	79
Figura C-4 - Ilustração da determinação de N_p para os valores de Re de 57 e 71, para a curva 6 [Adaptado de 88].	81

Índice de Tabelas

Tabela 3-1 - Fontes utilizadas na recolha de dados secundários, necessários para o estudo de a-ACV	42
Tabela 4-1 - Dados de entrada e saída, por tonelada de bagaço de azeitona, no processo unitário de extração do óleo do bagaço de azeitona [Adaptado de 99].....	46
Tabela 4-2- Resultados obtidos relativamente à capacidade calorífica e número de moles, dos componentes intervenientes na polimerização	47
Tabela A-1- Propriedades de desempenho do filme das duas resinas alquídicas e do material convencional de PU [Adaptado de 41]	64
Tabela A-2 - Propriedades de resistência química das duas resinas alquídicas e do material convencional de PU [Adaptado de 41]	65
Tabela A-3 - Significado de várias categorias de impacte ambiental e respetivas unidades [79], [106] ...	70
Tabela B-1- Representação dos resultados de impactes ambientais, para cada uma das categorias, relacionados com a produção de uma fibra de PET virgem e uma fibra de PET reciclada [93], [94]	73
Tabela B-2 - Representação dos resultados de impactes ambientais, para cada uma das categorias, relacionados com a produção de uma malha têxtil de PET [79], [94].....	74
Tabela C-1- Dados relativos aos coeficientes de capacidade calorífica (A,B,C e D) do óleo, glicerol, anidrido ftálico e ácido benzóico [116]	77
Tabela C-2- Valores de massa, em g, de cada um dos componentes intervenientes na polimerização [Adaptado de 78].....	77
Tabela C-3- Propriedades físicas e químicas das quatro resinas alquídicas (T-AKD 1-4) sintetizadas no artigo em questão [Adaptado de 80].....	78
Tabela D-1 - Resultados obtidos de impactes ambientais, para as categorias PAG, PE, PAC e POF, para os 6 cenários considerados do material de origem biológica.....	82
Tabela D-2 - Resultados obtidos de impactes ambientais, para as categorias PAG, PE, PAC e POF, para o cenário 3 do material de origem biológica com a substituição da malha de PET virgem por uma malha de PET reciclada	82

Notação e Glossário

Símbolos

T	temperatura	K
p	pressão	Pa
t	tempo	s
E	energia	J
n	número de moles	mol
m	massa	kg
M	massa molar	kg.mol ⁻¹
ΔH	entalpia	J
C_p	capacidade calorífica	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
A	coeficiente de capacidade calorífica	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
B	coeficiente de capacidade calorífica	J.mol ⁻¹ .K ⁻²
C	coeficiente de capacidade calorífica	J.mol ⁻¹ .K ⁻³
D	coeficiente de capacidade calorífica	J.mol ⁻¹ .K ⁻⁴
P	potência	W
D	diâmetro	m
ρ	massa volúmica	kg.m ⁻³
μ	viscosidade	Pa.s
N	velocidade de rotação	s ⁻¹
N_p	número de potência	*
Re	número de Reynolds	*

Índices

* variável adimensional

Lista de Siglas

a-ACV	Análise Antecipatória de Ciclo de Vida
a-LCA	Anticipatory Life Cycle Assessment
ACV	Avaliação de Ciclo de Vida
AICV	Avaliação do Impacte do Ciclo de Vida
BEV	<i>Battery Engine Vehicles</i>
CSR	<i>Corporate Social Responsibility</i>
ELV	<i>End Life Vehicle</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
GEE	Gases de Efeito de Estufa
GV	<i>Gasoline Vehicle</i>
HV	<i>Hybrid Vehicle</i>
ICARRE	<i>Innovative CAR REcycling</i>
ICEV	<i>Internal Combustion Engine Vehicles</i>
ICV	Inventário de Ciclo de Vida
OEM	<i>Original Equipment Manufacturer</i>
PA	<i>Polyamides</i>
PAC	Potencial de Acidificação
PAG	Potencial de Aquecimento Global
PE	Potencial de Eutrofização
PET	<i>Polyethylene terephthalate</i>
PLA	<i>Poly(lactic acid)</i>
POF	Potencial de Oxidação Fotoquímica
PP	<i>Polypropylene</i>

PU	<i>Polyurethane</i>
PVC	<i>Polivinyllchloride</i>
RTO	<i>Regenerative Thermal Oxidizer</i>
TMG	<i>Têxtil Manuel Gonçalves</i>
TPE	<i>Thermoplastic Elastomer</i>
TPE-E	<i>Copolyester Compound</i>
TPO	<i>Thermoplastic Olefins</i>
TPU	<i>Thermoplastic Polyurethane</i>
UE	<i>União Europeia</i>
UF	<i>Unidade Funcional</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Atualmente, os automóveis são fundamentais, uma vez que contribuem com uma série de benefícios, na vida do ser humano, tanto a nível de mobilidade, crescimento económico, assim como inovação. Na perspetiva de mobilidade, os automóveis permitem a deslocação da população, mas também a aquisição de bens e serviços públicos (tal como correios e recolha de resíduos) [1]. Desta forma, a indústria automóvel tem crescido globalmente, com um aumento da produção de automóveis, em particular veículos de passageiros, tal como se pode observar na Figura 1-1 [2].

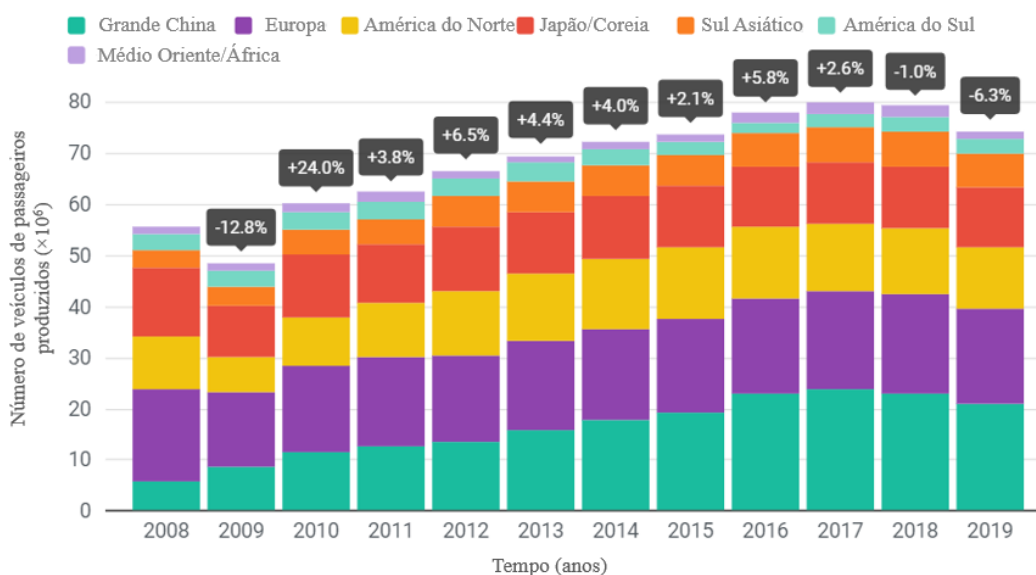


Figura 1-1- Evolução da produção global de veículos de passageiros, de 2008 a 2019 [Adaptado de 2].

Este aumento de mercado deve-se, normalmente, a dois principais fatores, nomeadamente condições económicas e mudança social. Por sua vez, o crescimento económico conjuntamente com outros fatores (tal como, por exemplo, aumento dos agregados familiares), irá potenciar vendas de novos automóveis e, consequentemente, o aumento do uso e circulação dos mesmos [3]. Este fenómeno encontra-se ilustrado na Figura 1-2, entre 2015 e 2019, na União Europeia (UE).



Figura 1-2 - Evolução do uso de veículos de passageiros, de 2015 a 2019, na União Europeia [Adaptado de 4].

Tendo em conta estas estatísticas, as preocupações ambientais começaram a ter grandes proporções, no que concerne ao ciclo de vida do automóvel (produção, uso e destino final) [5]. Estas preocupações surgiram ao longo dos anos, sendo possível diferenciar vários estágios, representadas na Figura 1-3 [3].

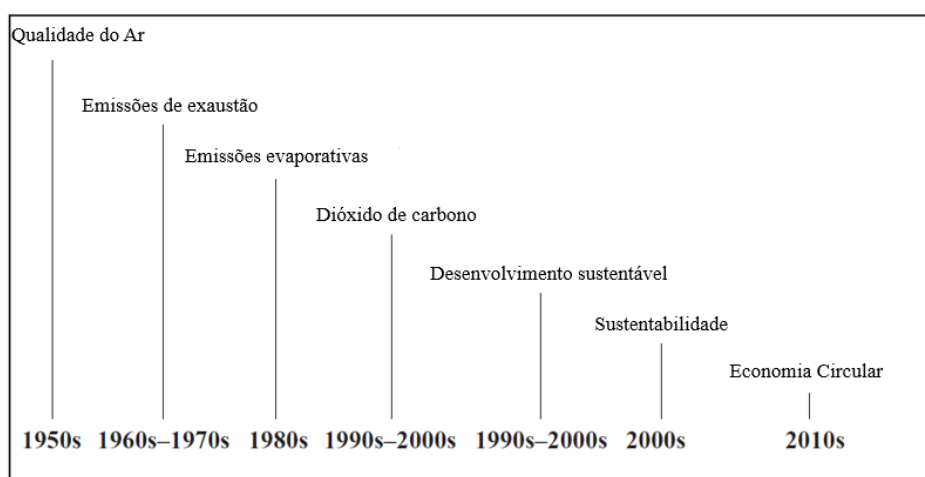


Figura 1-3 - Ilustração das preocupações ambientais, associadas à indústria automóvel, ao longo do tempo [Adaptado de 3].

Pela análise desta figura, percebe-se que as primeiras preocupações ambientais eram referentes à qualidade do ar, devido às emissões gasosas resultantes da atividade automóvel. Posteriormente, estas preocupações evoluíram para o conceito de “sustentabilidade”, conceito este muito mais abrangente, na medida em que tem em consideração as precursões dos atos atuais no futuro, não se centralizando apenas no presente [3]. Atualmente, a indústria automóvel tem como intenção uma abordagem de economia circular, isto é, planeia futuramente apresentar uma economia centralizada na eficiência dos recursos. Na prática desta abordagem, os fabricantes procuram otimizar a eficiência dos recursos (reutilizando peças) e produtos, de forma a minimizar o impacto ambiental, através da redução do consumo de energia, água e químicos, durante a produção. Para além disto, pretendem, também, otimizar a eficiência do combustível, de modo a reduzir as

emissões de CO₂. Ora, as preocupações ambientais existem ao longo de todo o ciclo de vida do automóvel, desde a sua produção até ao fim de vida. Por isso, é fundamental que a indústria prolongue o tempo de vida útil dos automóveis, minimizando os custos para os consumidores e tendo em consideração a sustentabilidade, preservando os recursos naturais e energia. Estas ações vêm-se obrigadas devido ao aparecimento de uma vasta legislação, com a finalidade de fomentar a produção sustentável, maior eficiência dos automóveis e o desmantelamento apropriado dos mesmos [6].

Assim, as preocupações ambientais tornaram-se parte das exigências dos consumidores e uma parcela fundamental para as organizações, de forma a melhorar o conjunto sociedade e ambiente e satisfazer os requisitos dos clientes. Como resultado, surgiu o termo *Corporate Social Responsibility* (CSR), que pressupõe que as empresas tomem as suas decisões com a finalidade de apoiar a sociedade e o ambiente, para além das preocupações sobre os produtos e seus lucros. Apesar desta perspetiva apresentar bons resultados, pode, no entanto, culminar em vários casos de fraude. Isto é, casos em que as empresas promovem um produto como sendo mais sustentável, aparentemente alinhado com o conceito de CSR, com o objetivo de alargar o grupo de clientes interessados, atingindo um maior número de consumidores e, por fim, maior lucro. A ocorrência destes acontecimentos denomina-se por *Greenwashing* e é definido como o ato de prestar declarações falsas ou sem argumentos, no que concerne aos benefícios ambientais de um produto, serviço, tecnologia ou atividade de uma instituição [7]. Segundo estudos realizados, uma das formas de evitar a prática de *Greenwashing* é através do envolvimento de acionistas desde início do processo, incluindo no desenvolvimento do produto/serviço. Esta ferramenta permite que os acionistas tenham acesso a toda a informação, podendo cooperar nos processos de aprovação regulamentar, fortalecer a relação com os responsáveis da empresa, bem como resolver eventuais problemas que possam surgir durante o processo [8]. Paralelamente, uma clara comunicação CSR é fundamental pois potencia novas oportunidades de mercado, minimiza o risco e prioriza eficazmente recursos e ações. Para além disto, é importante que a aplicação da comunicação CSR não apresente uma perspetiva de causa-efeito, isto é, que não seja aplicada com o propósito de gerar determinados efeitos, como, por exemplo, provar a legitimidade da empresa em questão, de forma a cativar os acionistas [8].

Um exemplo de *Greenwashing* consistiu na elaboração e aplicação de um software de sistema de controle de emissões, capaz de detetar quando os testes de emissão estão a ocorrer, ativando o controle de emissões, e levando ao cumprimento dos parâmetros de qualidade do ar. Em contrapartida, para condições normais de funcionamento, o controle de poluição encontra-se inativo, o que culmina numa maior libertação de emissões gasosas, tais como óxidos de azoto

(NOx) [9]. Em testes de emissão, realizados na estrada, foi detetado que os valores deste poluente ultrapassavam em 10 a 40 vezes o valor estipulado pelos parâmetros da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – *Environmental Protection Agency* (EPA) [10].

1.1.1 Interior do Automóvel

No que toca aos requisitos de um automóvel, estes foram-se alterando, ao longo do tempo, do exterior para o interior do mesmo. No passado, as características da carroceria eram o que garantiam a diferenciação do automóvel, enquanto que, no presente, existem outros aspetos igualmente importantes, como o interior do mesmo e o motor [11]. O interior é muito importante, pois os indivíduos passam cada vez mais tempo nos seus automóveis, seja por motivos de trabalho e acesso a serviços, ou simplesmente lazer. Assim sendo, os materiais utilizados no seu interior relevam-se como um dos mais importantes pormenores a ter em consideração durante a tomada de decisão na compra [5].

Os materiais utilizados no interior dos automóveis podem ser de três categorias: pele, têxteis e polímeros (englobam espumas e plásticos) [11]. Estes são utilizados no interior do automóvel em diversos componentes, nomeadamente: assentos, painéis de porta, forro do tejadilho, pala de sol, tapetes, painel de controlo, porta-malas, capota do carro, pilares, cintos de segurança e airbag [5]. Para além dos contributos estéticos e de comodidade, que estes elementos proporcionam aos automóveis, também são responsáveis pela gestão acústica e vibração, durabilidade, segurança e otimização do peso [11].

Tal como referido anteriormente, a indústria automóvel tenciona adotar uma abordagem de economia circular, com um novo conceito de design, denominado *eco-design* [12]. Este conceito abrange os impactes ambientais derivados de todo o ciclo de vida do produto, ou seja, considera todas as etapas, desde a escolha, desenvolvimento dos materiais e método de produção até ao eventual fim de vida do produto, seja ele reutilização, reciclagem, valorização ou eliminação. Assim sendo, o *eco-design* tem como propósito fomentar métodos de manufatura mais sustentáveis, assim como produtos mais sustentáveis, que apresentem um impacto ambiental o mais reduzido possível [13]. Este conceito foi aplicado numa iniciativa experimental, proposta pela *Renault*, denominada por *Innovative CAR REcycling 95%* (ICARRE 95), que consiste na reciclagem de Veículos em Fim de Vida – *End Life Vehicle* (ELV). Com esta iniciativa, a *Renault* pretende incorporar materiais constituintes dos ELVs nos novos automóveis, com o cumprimento de todos os requisitos de desempenho, atingindo-se assim o fecho do ciclo. Neste exemplo, a aplicação do conceito de *eco-design* passa pela elaboração de critérios de projeto (seleção de materiais, procedimentos de montagem, entre outros), através do feedback recebido das atividades

de manutenção e análise de ELVs. Desta forma, o futuro refabrico e reciclagem de ELVs é potenciado, sendo, por isso, o conceito de *eco-design* uma prática fundamental na abordagem de economia circular. Como resultado, cerca de 36 % dos materiais dos automóveis *Renault* atualmente produzidos, na Europa, correspondem a materiais reciclados e cerca de 85 % dos ELVs são reciclados [14].

Outra preocupação ambiental inserida na indústria automóvel corresponde às emissões gasosas, que prevalece até aos dias de hoje, em particular as emissões de Gases com Efeito de Estufa (GEE) [15]. Em novembro de 2018, foi estabelecido, pela Comissão Europeia, que, até ao ano de 2050, a UE deverá ser climatericamente neutra, ou seja, apresentar uma economia com emissões de GEE nulas [16]. Esta meta vai de encontro à meta estabelecida pela UE, em dezembro de 2015, no Acordo de Paris (acordo legal referente à mudança climática global), que corresponde à minimização dos GEE em, pelo menos, 40 % comparativamente com as emissões de 1990, até 2030. Em dezembro de 2020, esta meta foi alterada, passando de uma minimização de 40 % para uma de 55 % comparativamente com as emissões de 1990, até 2030 [17]. Para satisfazer esta visão, atualmente, as *Original Equipment Manufacturers* (OEMs) e os seus aliados na cadeia de valor estão a considerar principalmente duas soluções: utilização de fontes energéticas com menores impactes ambientais e melhoria da eficiência do combustível do automóvel. A primeira solução passa pela utilização de automóveis híbridos, totalmente elétricos ou automóveis equipados com célula de combustível (hidrogénio como fonte de energia), que poderão potenciar a redução dos impactes ambientais. Quanto à segunda solução, esta já se encontrava em aplicação a algum tempo, no entanto, o seu objetivo atual e primordial consiste em alcançar emissões de GEE nulas [15].

Ambas as soluções podem ser alcançadas através da redução do peso do automóvel, pois esta leva ao aumento da distância percorrida por unidade de energia consumida (combustível ou eletricidade). Uma das metodologias existentes para alcançar a redução do peso do automóvel é relativa aos materiais utilizados. Nesta metodologia, os materiais automóveis convencionais são substituídos por materiais com menor densidade, que permitam manter a rigidez, durabilidade e outras propriedades de desempenho dos componentes [15]. Na Figura 1-4 está representado a contribuição acumulada, de vários elementos do automóvel, na redução do peso dos mesmos, desde o ano de 1975.

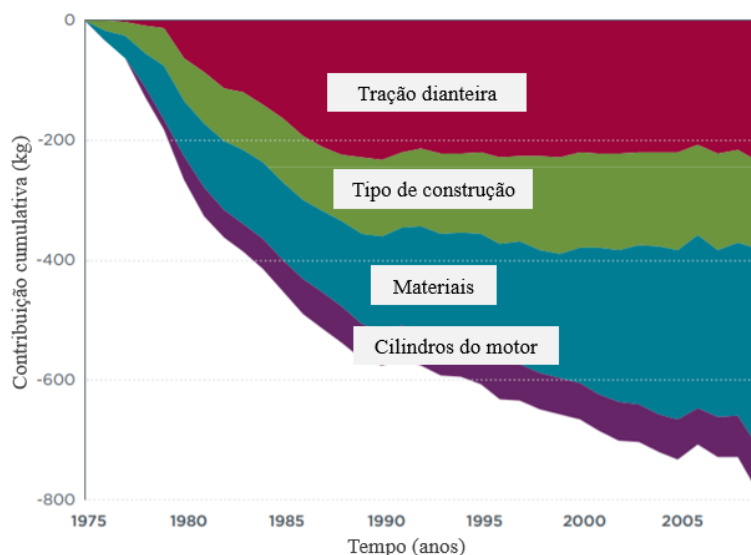


Figura 1-4- Gráfico demonstrativo da contribuição cumulativa, em quilogramas, de vários componentes do automóvel, ao longo do período entre 1975 e 2005 [Adaptado de 18].

Através da análise desta figura é possível constatar que, nos últimos 30 anos, a redução do peso dos automóveis deveu-se fundamentalmente aos materiais utilizados. Para além disto, percebe-se que, após o ano de 1980, o peso da base do automóvel permaneceu quase inalterável. A partir deste período, o peso dos automóveis tendeu a aumentar devido a uma série de fatores, nomeadamente à inclusão de elementos de lazer e segurança nos automóveis, bem como sistemas de minimização das emissões de exaustão. Estas aplicações derivaram do aparecimento de regulamentação de segurança, bem como requisitos dos consumidores, no que concerne à comodidade e espaço no automóvel, que inevitavelmente acarreta um aumento do peso do mesmo. Este facto provavelmente irá persistir no futuro, pois a regulamentação é cada vez mais rigorosa, sendo, por isso, necessário continuar a investir em sistemas mais sofisticados de segurança, que aumentam o peso dos automóveis [15].

Dentro desta temática, os materiais de origem biológica (biocompósitos reforçados com fibras naturais e biopolímeros concebidos a partir de fontes naturais), aparecem como sendo uma possível solução para a redução do peso dos automóveis. Estes materiais têm despertado interesse devido ao facto de serem renováveis e, em alguns casos, puderem ser biodegradáveis [15]. Para além disto, os materiais de origem biológica poderão, também, contribuir para a adoção do conceito de *eco-design* e, consequentemente, para o desenvolvimento sustentável [12]. No entanto, estes só poderão ser uma alternativa interessante, caso cumpram os requisitos necessários, o que se tem demonstrado ser uma tarefa complicada. De forma a ultrapassar estas dificuldades, algumas das alterações que poderão ser feitas são as seguintes: desenvolvimento de metodologias de produção/acabamento mais inovadoras, de forma a alcançar diversas propriedades mecânicas e

melhorar o desempenho dos materiais; expansão dos processos de produção a uma escala maior, essencialmente para os vários materiais que se encontram em investigação; elaboração de bases de dados de acesso livre, de forma a compensar a informação limitada de dados experimentais disponível; certificação de materiais de origem biológica [15].

1.2 Apresentação da Empresa

A empresa atualmente conhecida como Têxtil Manuel Gonçalves (TMG), foi instituída em 1937, na freguesia de São Cosme do Vale, no concelho de Vila Nova de Famalicão, denominada, nessa altura, por TMG Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale de Manuel Gonçalves [19]. Como o próprio nome indica, esta empresa foi fundada pelo Manuel Gonçalves, caracterizada por qualificações em múltiplas áreas, sendo estas tornadas independentes em 2006, dentro do grupo TMG. Uma destas áreas corresponde à área automóvel, representada por TMG - Tecidos Plastificados e Outros Revestimentos para Indústria Automóvel, vulgarmente designada por TMG Automotive.

A TMG Automotive é responsável pela conceção de tecidos plastificados e outros revestimentos para aplicação no interior do automóvel, com recurso a três materiais poliméricos, nomeadamente *Polivinyllchloride* (PVC), *Polyurethane* (PU) e *Thermoplastic elastomer* (TPE). Os produtos resultantes podem ser utilizados em diversos componentes do interior do automóvel, tais como: painel de instrumentos, painel de portas, bancos e apoios de braços, cobertura para alavancas de velocidades e travão de mão e tejadilho. Os seus maiores clientes são internacionais, focalizados maioritariamente na Europa, e correspondem a OEMs, tais como *BMW*, *Daimler*, *Toyota*, *Volvo*, entre outros [20].

A TMG Automotive apresentou sempre preocupações ambientais, nomeadamente no conceito de sustentabilidade, pelo que, em 2018, aderiu aos 10 princípios da *UN Global Compact*, apesar de estes já se encontrarem em aplicação durante a sua atividade. Esta corresponde a uma iniciativa, proposta pela Organização das Nações Unidas, que impulsiona e auxilia as empresas, através de dez Princípios Fundamentais, no que concerne aos direitos humanos, proteção ambiental, técnicas laborais e anticorrupção [20], [21].

Para além disto, a TMG Automotive apresenta uma série de certificações, de forma a conciliar as características dos seus produtos com os requisitos dos clientes, bem como assegurar a segurança e preservação do ambiente. No total, apresenta as seguintes cinco certificações: NP EN ISO 9001, relativa ao Sistema de Gestão de Qualidade; NP EN ISO 14001, referente ao Sistema de Gestão Ambiental; OHSAS 18001/NP 4397, referente ao Sistema de Gestão da Segurança e Saúde no

Trabalho; NP 4457:2007, relativa ao Sistema de Gestão da Investigação, Desenvolvimento e Inovação; IATF 16949:2016, alusiva ao Sistema de Gestão da Qualidade no Setor Automóvel [19].

1.2.1 Materiais Convencionais da TMG Automotive

Na TMG Automotive, os materiais de PVC são fundamentalmente de duas tipologias: *PVC Expanded Foam Foil* e *PVC Artificial Leather*. Os materiais *PVC Expanded Foam Foil* são compostos por duas camadas de PVC, uma compacta e uma de espuma flexível, e uma camada de laca. Relativamente ao *PVC Artificial Leather*, este é também composto por uma camada compacta e uma espuma flexível de PVC, uma laca e, ainda, uma camada adesiva de PVC e uma camada base de suporte têxtil. Estes dois materiais encontram-se ilustrados na Figura 1-5 e 1-6.



Figura 1-5- Representação por camadas do material PVC Expanded Foam Foil comercializado pela TMG Automotive.

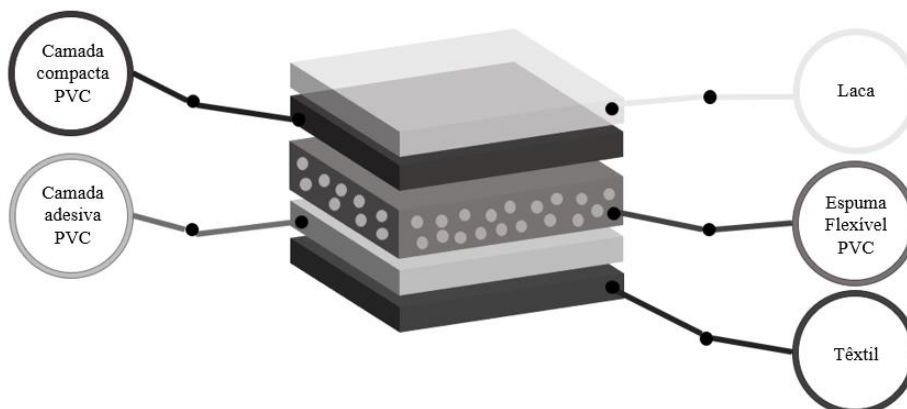


Figura 1-6- Representação por camadas do material PVC Artificial Leather comercializado pela TMG Automotive.

O material convencional de PU, produzido pela TMG Automotive, apresenta uma constituição idêntica ao *PVC Artificial Leather*, tal como se pode observar na Figura 1-7.

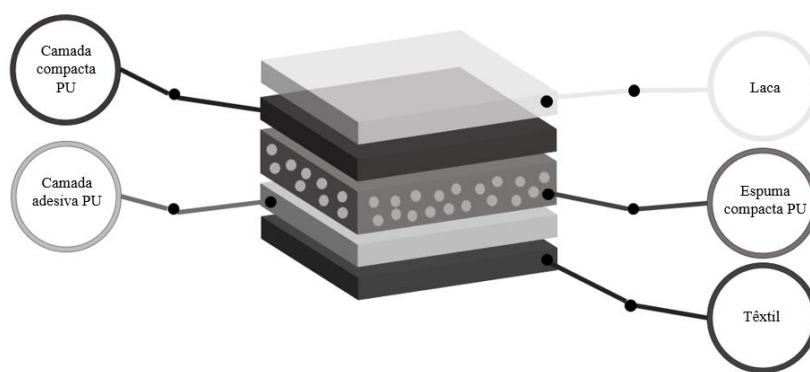


Figura 1-7- Representação por camadas do material convencional de PU comercializado pela TMG Automotive.

As resinas de PVC, utilizadas pela TMG Automotive, são produzidas, pelos fornecedores, através de um processo de polimerização em emulsão, onde ocorre a dispersão do monômero de cloreto de vinilo, sob a forma de gotas, em fase aquosa, conjuntamente com um surfactante e um iniciador solúvel em água. A TMG Automotive procede à mistura destas com o plastificante e outros aditivos, para a produção das pastas de PVC (plastissol), que corresponde à primeira etapa de formação dos materiais de PVC na TMG Automotive. Esta fase é de extrema importância, uma vez que são os aditivos que originam as características pretendidas no material, de acordo com os requisitos dos clientes, tais como flexibilidade, resistência à abrasão, cor, entre outros [22]. Os aditivos normalmente requeridos são plastificantes, estabilizantes, pigmentos, agentes de expansão, controladores de viscosidade, retardante de chama, dispersante e carga.

De seguida, o plastissol é transferido para a máquina de recobrimento, representado na Figura 1-8, que integra três principais unidades. Cada unidade é composta por: local de abastecimento de plastissol (constituída por facas e cilindros, assim como reservatório de plastissol), estufas de gelificação e fusão e cilindros de arrefecimento. O processo inicia-se com a primeira aplicação, em contínuo, do plastissol sobre um papel siliconado, com auxílio de uma faca, colocada a uma distância do papel previamente estabelecida, que determina a quantidade de plastissol aplicada e consequentemente, a espessura da camada de PVC após gelificação (processo denominado por *knife coating*). Posteriormente, o material é transferido para uma estufa, onde ocorre a gelificação, a uma temperatura entre 190-220 °C. Um segundo plastissol é aplicado sobre a camada de PVC previamente gelificada, também com auxílio de uma faca. Este plastissol, que normalmente dará origem a uma espuma, é transferido para a segunda estufa, onde ocorre uma pré-expansão, a uma temperatura de aproximadamente 150 °C. O terceiro plastissol que, no caso dos materiais *PVC Artificial Leather*, funciona como pasta de colagem, é aplicado sobre a espuma pré-expandida. O suporte têxtil é depositado sobre este plastissol e o conjunto é transferido para a terceira e última estufa, com temperaturas entre 190-220 °C, que permitem a total expansão da espuma e a colagem

do têxtil. De seguida, o material é transferido para a unidade de lacagem, onde são aplicadas lacas, normalmente PU, com o propósito de incrementar a resistência do material à radiação UV, abrasão, entre outras propriedades. Por fim, o material é personalizado, na etapa de Gravação, através da utilização de diversas texturas, consoante os requisitos dos clientes.

O processo de produção do material de PU é similar ao descrito anteriormente para os materiais de PVC, centralizando-se na unidade de recobrimento, porém as condições operacionais diferem. Neste caso, a gelificação (primeira estufa), a pré-expansão (segunda estufa) e a inclusão do têxtil (terceira estufa) dão-se às temperaturas aproximadas de 70 °C, 165 °C e 120 °C, respetivamente.

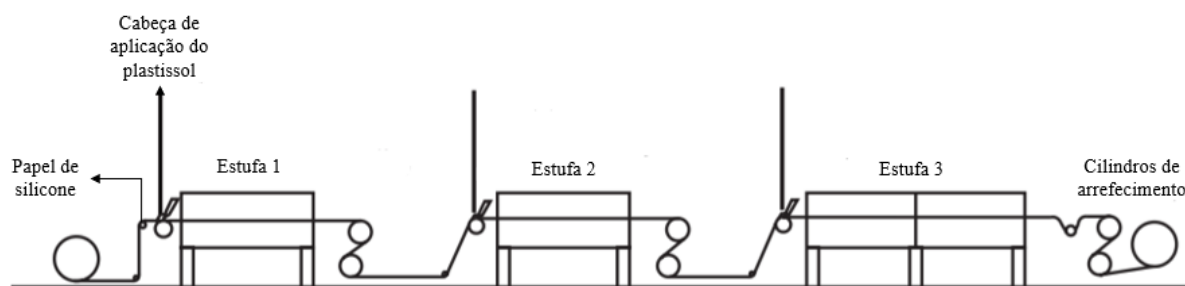


Figura 1-8- Ilustração da unidade de recobrimento existente na TMG Automotive [Adaptado de 22].

No que concerne ao polímero TPE, este pode ser de vários tipos, nomeadamente *Termoplastic Olefins* (TPO), *Copolyester Compound* (TPE-E), *Termoplastic Polyurethane* (TPU), entre outros. Na TMG Automotive, os materiais à base de TPE são três, nomeadamente *TPE Compact Foil*, *TPE Foam Foil* e *TPE Artificial Leather*. As composições destes três materiais encontram-se representadas nas Figuras 1-9 e 1-10.

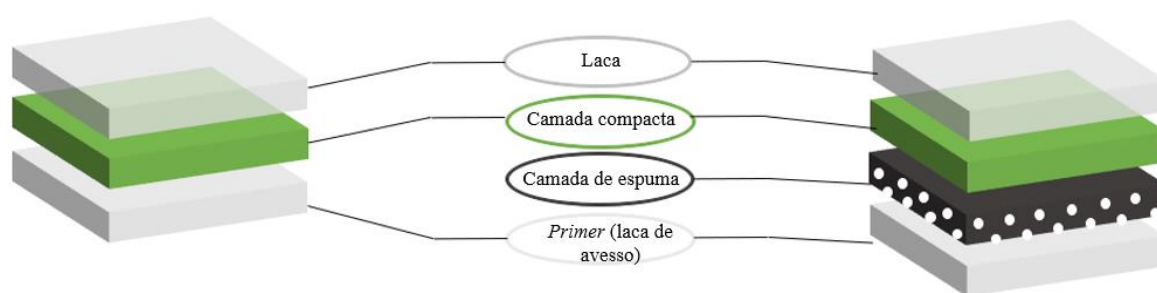


Figura 1-9- Representação por camadas dos materiais TPE Compact Foil (ilustrado à esquerda na figura) e TPE Foam Foil (ilustrado à direita na figura), comercializados pela TMG Automotive.

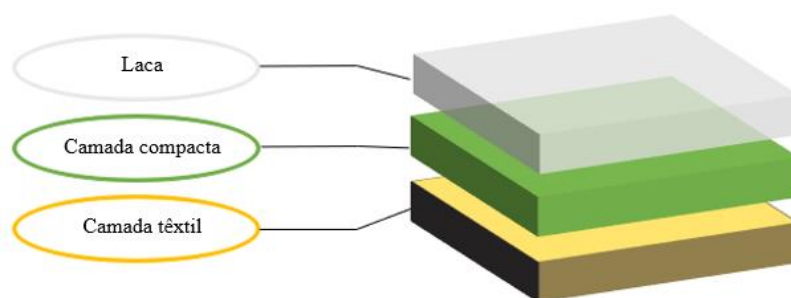


Figura 1-10- Representação por camadas do material TPE Artificial Leather comercializado pela TMG Automotive.

O processo de produção deste material inicia-se pela produção dos filmes de TPE, através de uma tecnologia denominada por extrusão. Esta tecnologia ocorre numa linha de extrusão, que contém duas extrusoras de folha, de duplo fuso, que integram uma tremonha, constituída por parafusos co rotativos, onde serão, inicialmente, alimentados os *pellets* de formulação (polímero e aditivos). Estes *pellets*, quando sujeitos a elevadas temperaturas e pressão e ao movimento rotativo, são fundidos. Posteriormente, o material fundido é transferido para uma fieira plana, cuja abertura determina qual a espessura do material resultante, levando à formação de um filme de TPE. Finalmente, o filme de TPE é sujeito a um tratamento corona, que permite dar tensão superficial ao material, de forma a garantir a adesão deste à laca. De seguida, o filme é arrefecido nos tubos de arrefecimento. Tal como referido anteriormente, um dos materiais à base de TPE apresenta uma espuma (*TPE Foam Foil*), que corresponde a um suporte, e, nesse caso, este é aplicado no início da linha de extrusão, sendo posteriormente colado ao filme, dadas as elevadas condições de temperatura e pressão. A representação da linha de extrusão encontra-se ilustrada na Figura 1-11. À semelhança do material à base de PVC, o material à base de TPE é sujeito a um processo de Lacagem, com aplicação de uma laca de PU e a um processo de Gravação, com a personalização do material através da colocação de texturas.

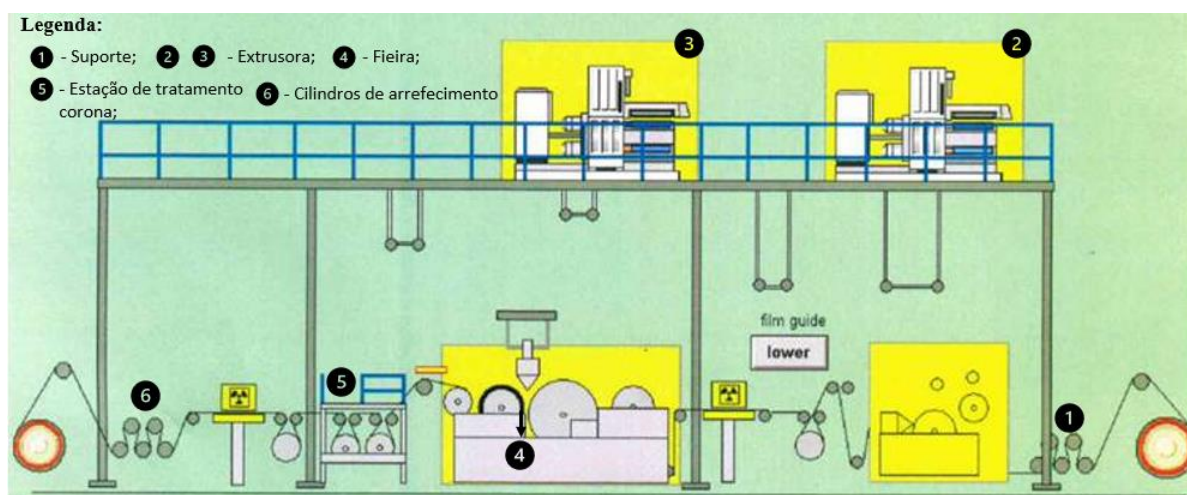


Figura 1-11- Ilustração da linha de extrusão existente nas instalações da TMG Automotive.

1.3 Contributos do Trabalho

Esta dissertação tem como principais objetivos a pesquisa de um material de origem biológica passível de substituição dos atuais materiais flexíveis, de origem sintética, utilizados no interior do automóvel e a análise ambiental do mesmo, recorrendo a uma ferramenta de decisão ambiental – Análise Antecipatória de Ciclo de Vida. Este trabalho auxiliará na perceção do contributo que uma alternativa utilizando um material de origem biológica poderá ter no desenvolvimento sustentável da TMG Automotive. Salienta-se que, no âmbito desta dissertação, quando se refere a “material de origem biológica” este corresponde a um material de origem parcialmente biológica.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação está agrupada em 6 capítulos, e respetivos subcapítulos, nomeadamente:

1. Introdução: Nesta secção é realizado um enquadramento ao tema proposto, com a abordagem de tópicos referentes à indústria automóvel, de forma a contextualizar o objetivo da dissertação. Paralelamente, é feita uma descrição da empresa, onde será realizada a dissertação, assim como os contributos para essa mesma execução.
2. Estado da Arte: Neste capítulo são abordados, em maior detalhe, aspetos relevantes ao tema proposto, tais como: alguns estudos importantes de ACV realizados na indústria automóvel; materiais de origem biológica, nomeadamente biopolímeros e biocompósitos; escolha do material de origem biológica a estudar nesta dissertação, com a referência ao setor do azeite em Portugal.
3. Materiais e Métodos: Este capítulo integra uma breve descrição da metodologia aplicada nesta dissertação, que corresponde à Ferramenta de Decisão Ambiental – Análise Antecipatória de Ciclo de Vida - a sua respetiva aplicação, em particular, definição do objetivo e âmbito do estudo e parte da análise de inventário.
4. Resultados e Discussão: Nesta secção, os resultados obtidos na fase de inventário do a-ACV são agregados e procede-se à avaliação dos impactes ambientais dos dois materiais em estudo e sua interpretação.
5. Conclusões: Neste capítulo são apresentadas todas as conclusões obtidas à posteriori da realização desta dissertação.
6. Referências Bibliográficas: Este capítulo apresenta todas as referências bibliográficas, que auxiliaram a elaboração desta dissertação.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Avaliação de Ciclo de Vida na Indústria Automóvel

Com o aumento contínuo e global da procura de automóveis, as OEMs e os seus aliados na cadeia de valor têm vindo a demonstrar uma preocupação crescente com os aspetos ambientais associados à sua produção. Assim, procuram atingir emissões de exaustão menos poluentes, minimizar as emissões de CO₂ através da otimização do combustível, assim como reduzir a utilização de combustíveis fósseis [23]. Deste modo, várias empresas recorrem à ferramenta de decisão ambiental ACV, pois permite calcular e avaliar as consequências ambientais dos veículos, durante todo o seu ciclo de vida, nomeadamente desde a aquisição de matérias-primas e produção, até à sua utilização e destino final [24].

Neste âmbito, diversos estudos têm sido realizados, utilizando esta ferramenta, comparando as emissões de CO₂, de diferentes tipos de automóveis e cenários, durante todo o ciclo de vida dos mesmos. Os resultados dos vários estudos apresentam uma tendência concordante, ilustrada na Figura 2-1.

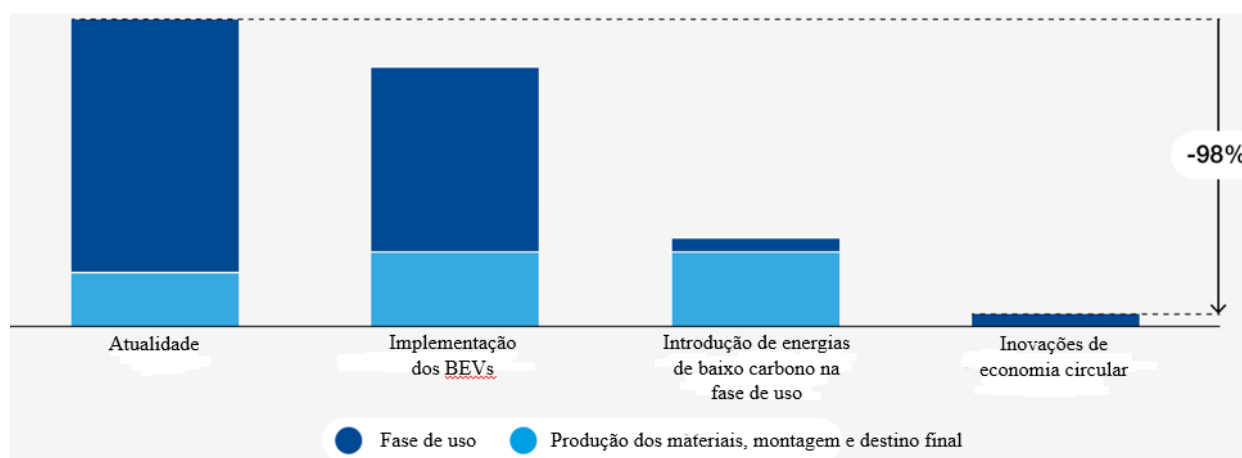


Figura 2-1- Gráfico referente às emissões de carbono por quilómetro percorrido de um automóvel, durante todo o seu ciclo de vida, para quatro cenários: atualidade, adoção de Battery Engine Vehicles (BEVs), incorporação de fontes de energia de baixo carbono e abordagem de economia circular [Adaptado de 25].

Pela análise desta figura, constata-se que, em todo o ciclo de vida, os *Internal Combustion Engine Vehicles* (ICEV), representados pela primeira coluna, são os automóveis que apresentam maiores emissões de CO₂. Os *Battery Engine Vehicles* (BEV) apresentam menores emissões na fase de utilização comparativamente com os ICEVs, apesar de o mesmo não se verificar para as restantes fases (produção dos materiais, montagem e fim de vida). Ou seja, o tipo de automóvel altera o impacto associado a cada fase de ciclo de vida. As diferenças mais acentuadas verificam-se nos

automóveis que utilizam energia proveniente de fontes renováveis, tal como se pode observar na terceira coluna da figura. Por fim, a quarta coluna corresponde a soluções inovadoras de economia circular, sendo, por isso, a alternativa que apresenta uma maior redução das emissões [25].

Esta tendência pode ser verificada num estudo realizado pela empresa *Toyota*, que consistiu na utilização da ferramenta ACV na comparação entre o primeiro automóvel a pilha de combustível, *MIRAI*, utilizando hidrogénio, com os automóveis de referência (gasolina e híbrido) – *Gasoline Vehicle* (GV) e *Hybrid Vehicle* (HV) [26], [27]. Neste estudo, o foco residiu na utilização da Pilha de Combustível, por parte do *MIRAI*, assim como a sua fonte de energia, o Hidrogénio. Assim sendo, foram analisados os impactes derivados da utilização do hidrogénio no *MIRAI*, a eficiência da pilha de combustível, os materiais constituintes e os métodos de produção [26], [28]. Na Figura 2-2 encontra-se representado alguns dos resultados obtidos relativamente ao CO₂ e NO_x.

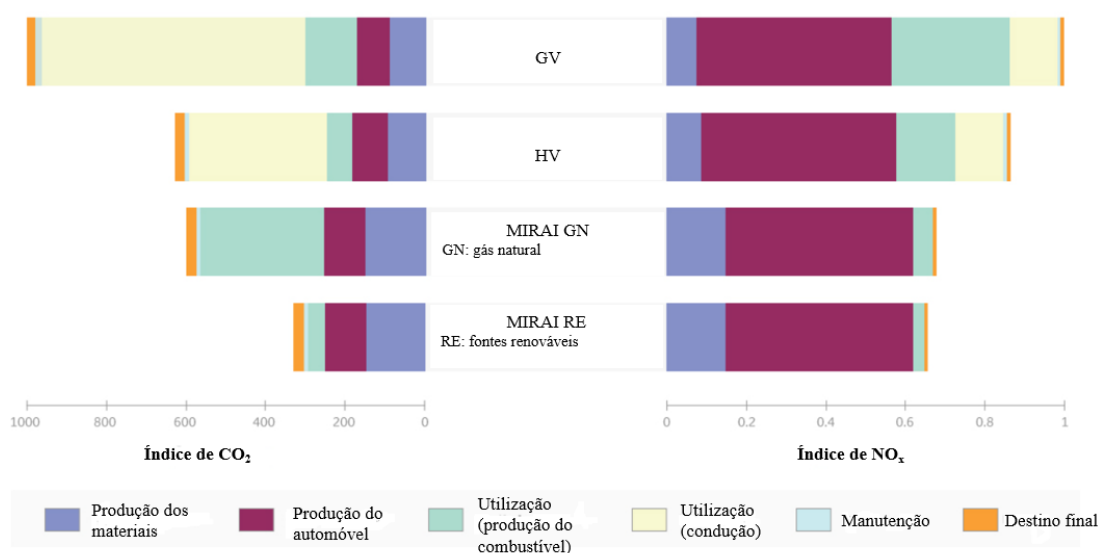


Figura 2-2- Representação dos resultados obtidos num estudo de ACV comparativo, realizado pela Toyota, entre os automóveis GV, HV e MIRAI (com e sem utilização de fontes renováveis), de acordo com as emissões de CO₂ e NO_x [Adaptado de 27].

Através da análise desta figura, é possível aferir que o automóvel *MIRAI* apresenta uma redução de CO₂ de cerca de 40 a 70 %, sendo maior quando o hidrogénio é produzido através de fontes renováveis (*MIRAI RE*). Espera-se que, no futuro, o valor de CO₂ seja praticamente nulo, na fase de utilização do automóvel, dado que a tendência é para a produção de hidrogénio através de fontes renováveis [27].

No entanto, apesar dos excelentes resultados relativamente à fase de utilização do automóvel, o mesmo não acontece com a fase de produção dos materiais, visto que esta é superior no *MIRAI* comparativamente com ambos os automóveis de referência, tanto a nível do CO₂ como NO_x. Este facto deve-se fundamentalmente ao uso de fibras de carbono (no tanque de combustível de

hidrogénio) e metais preciosos, como a platina, na produção dos materiais do *MIRAI*, tal como se pode observar na Figura 2-3 [26]. Esta Figura representa os resultados normalizados da quantidade, em kg, dos materiais constituintes por automóvel relativamente ao automóvel GV (GV=1).

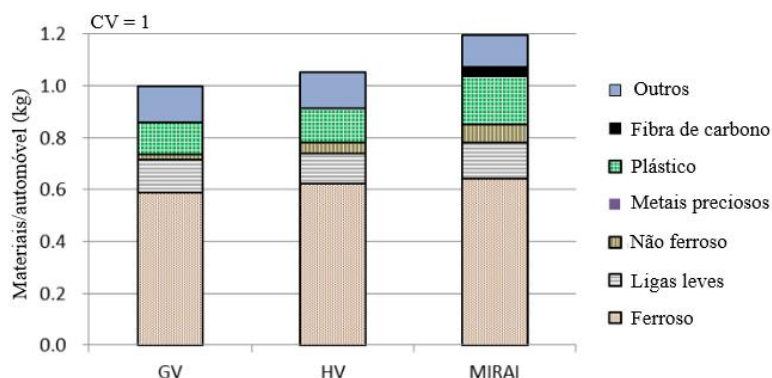


Figura 2-3- Gráfico referente à quantidade de material utilizado, em kg, e tipo de materiais por automóvel (GV, HV e MIRAI) [Adaptado de 26].

Estes materiais são caracterizados por apresentarem um grande impacto ambiental em diversas categorias de impacto ambiental, em particular na categoria Potencial de Aquecimento Global, tal como ilustrado na Figura 2-4 [26]. Os resultados obtidos de impactos ambientais foram igualmente normalizados para o automóvel GV.

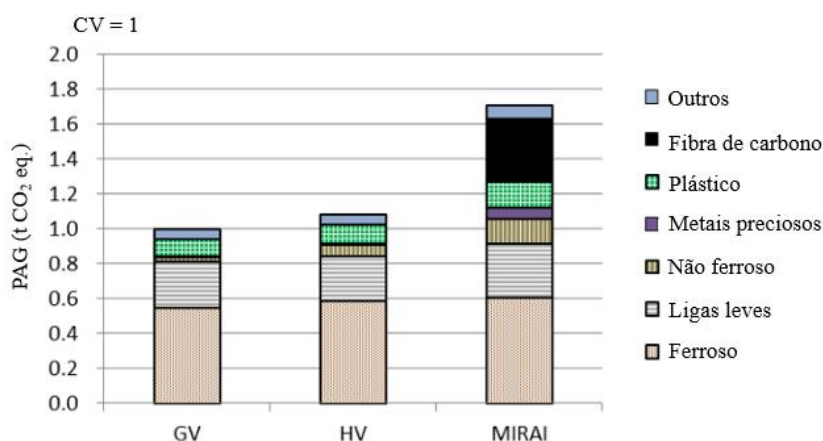


Figura 2-4- Gráfico referente aos impactos ambientais normalizados relativo à categoria PAG, em t CO₂ eq, para todos os materiais utilizados em cada um dos automóveis (GV, HV e MIRAI) [Adaptado de 26].

Em suma, considerando as metas estabelecidas pela UE, para 2030 e 2050, referentes às emissões de GEE e tendo em conta que, na fase de utilização do automóvel, os ICEVs apresentam grandes emissões de CO₂, a visão futura do mercado automóvel reside na eletrificação dos mesmos [25]. Segundo McKinsey, em 2040, as vendas de BEVs deverá atingir os 100 %, com a suspensão das vendas de ICEVs [29]. Na transição de ICEVs para BEVs, surge outra preocupação, dado que a

fase de produção dos materiais corresponde a uma das fases com maior impacto do ciclo de vida destes automóveis. Em 2040, prevê-se que a fase de produção dos materiais, no ciclo de vida dos BEVs, seja responsável por cerca de 60 % do total das emissões, tendo em conta o volume de requisitos de venda [25]. A evolução das emissões, de 2020 a 2040, referentes à fase de utilização e produção de materiais encontra-se representado na Figura 2-5. Salienta-se que a fase de fim de vida não é considerada, dado que apresenta uma contribuição reduzida comparativamente às ilustradas.

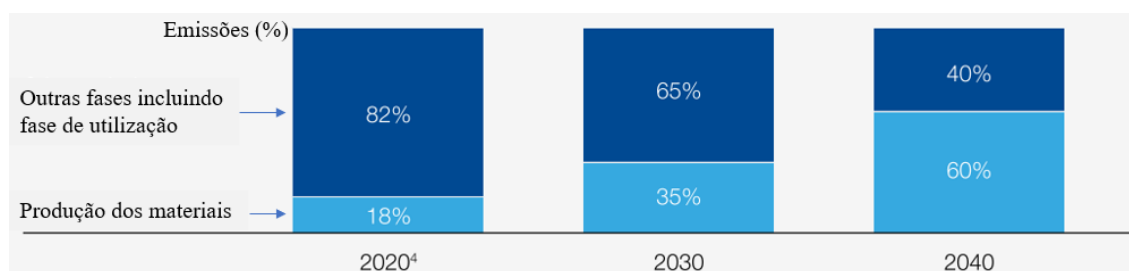


Figura 2-5- Evolução das emissões geradas durante a fase de utilização e produção dos materiais constituintes de um automóvel, de 2020 a 2040 [Adaptado de 25].

Estas estatísticas comprovam que, atualmente, o estudo de alternativas de materiais com menor impacto ambiental, nomeadamente materiais de origem biológica, é de extrema importância para as gerações futuras.

2.2 Materiais de origem biológica

A aplicação de materiais de origem biológica no interior de automóveis tem crescido consideravelmente, em alinhamento com a crescente responsabilidade e preocupação ambiental, que qualquer setor económico enfrenta. Os materiais de origem biológica apresentam definições ligeiramente distintas, dependendo da origem do material ou o seu futuro uso. Tendo em conta a origem, um material de origem biológica pode ser definido como um material produzido, com recurso a, 100 % ou menos, de matérias-primas agrícolas (amido, açúcar, óleo vegetal e celulose de madeira, fibras naturais, palha, entre outros) ou madeira, incluindo resíduos. No caso da utilização de materiais de origem biológica para o interior do automóvel, estes podem ser definidos como materiais substitutos dos atuais materiais convencionais, utilizados na produção dos diferentes componentes do interior do automóvel (como, por exemplo, têxteis, adesivos, fibras de reforço, polímeros e outros) [12], [30]. A aplicação dos materiais de origem biológica, para além das convencionais (acabamentos de madeira, tecidos de algodão e bancos de pele), é feita fundamentalmente por dois meios, nomeadamente para formação de polímeros ou como reforço e enchimento. No caso dos biopolímeros, o processo de produção passa pela utilização de várias fontes (por exemplo, cana-de-açúcar, soja, milho, entre outros) com a conversão das mesmas em

polímeros, enquanto o reforço e enchimento é realizado através de fibras naturais em biocompósitos [30].

2.2.1 Biopolímeros

Na Figura 2-6 estão representados os diferentes tipos de formação de biopolímeros.

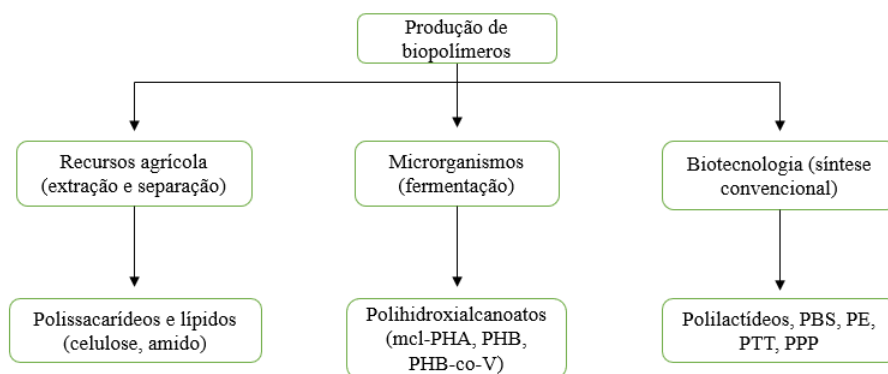


Figura 2-6 - Representação dos diversos tipos de biopolímeros existentes, de acordo com a matéria-prima utilizada [Adaptado de 31].

Os biopolímeros derivados de matérias-primas renováveis, podem ser divididos em três principais grupos [32]:

- Biopolímeros derivados de açúcar: Neste grupo está inserido o ácido polilático - *Poly(lactic acid)* (PLA), sendo que a matéria-prima do monômero do PLA corresponde ao ácido láctico, presente em substâncias como o leite, na forma de lactose, e pode também ser extraído de elementos como as batatas, cana-de-açúcar e trigo;
- Biopolímeros derivados de amido: O amido é um biopolímero, podendo ser encontrado em plantas, mais concretamente no tecido das mesmas. Este apresenta na sua composição glucose, que pode ser extraída, através de alguns processos (por exemplo, aplicação de elevadas temperaturas), de tapioca, batatas, milho e trigo;
- Biopolímeros derivados de celulose: A celulose é um biopolímero presente nas paredes celulares das plantas, sendo também rica em glucose. É vulgarmente utilizada, na forma de enchimento ou plastificante, para aperfeiçoar determinadas propriedades de outros biopolímeros.

Dos biopolímeros existentes, o PLA representa o mais vulgarmente conhecido na indústria automóvel, sendo aquele com maior capacidade para competir com os materiais convencionais, dada a sua biodegradabilidade e a sua potencialidade de cumprir os critérios de qualidade, quando modificado [32].

➤ *Poly(lactic acid)*

O PLA, caracterizado como um biopolímero natural e biodegradável, corresponde a um poliéster termoplástico, formado a partir de unidades de ácido láctico [31]. Na produção do PLA, inicialmente ocorre a conversão da biomassa (amido, milho, cana-de-açúcar, entre outros) em glucose, com a fermentação desta em ácido láctico e, conseqüentemente, ocorre uma desidratação do ácido, formando lactida. Posteriormente, a lactida sofre uma polimerização, com a formação do biopolímero [33], [34]. Este processo encontra-se esquematizado na Figura A-1 do Anexo A. Para produzir 1 kg de PLA é necessário aproximadamente 1,6 kg de açúcar fermentado, o que permite constatar que, no processo de produção do PLA, existe uma grande conservação de energia e recursos. Este material apresenta as seguintes características: baixa temperatura de amolecimento, brilhante, baixa resistência química e baixa resistência ao envelhecimento, a elevadas temperaturas [34]. Assim, na indústria automóvel, o emprego deste material só é possível quando este sofre um processo de modificação, através de diversos métodos químicos e físicos, de forma a alinhar as suas propriedades às legalmente requeridas. Dentro deste, a formação de biocompósitos é recorrente, com a colocação de aditivos, criteriosamente selecionados, correspondendo normalmente a plastificantes, reticulantes e compatibilizadores [32], [34].

➤ *Biopolyamides (Bio-PA)*

Polyamide é um polímero termoplástico, de origem fóssil, representando cerca de 10 % dos componentes plásticos que compõem os automóveis. Recentemente, houve o aparecimento deste polímero de origem biológica, produzido a partir de fontes renováveis, como sementes da planta *Ricinus communis* L. e cana-de-açúcar. Os Bio-PA apresentam algumas propriedades similares ao polímero de origem fóssil, tais como elevada resistência mecânica, resistência à água, calor e químicos (solventes e óleos) e elevada processabilidade (boa interação entre o polímero, material de enchimento, óleo e outros aditivos, no decorrer dos vários processos) [32], [35], [36].

➤ *Bio-based Polypropylene (Bio-PP)*

O processo de produção do Bio-PP, ilustrado na Figura A-2 do Anexo A, passa pela utilização da glucose na formação do iso-butanol, seguida da desidratação do mesmo e conseqüente polimerização [37]. A empresa pioneira na produção do Bio-PP, à escala-piloto, foi a *Braskem*, tendo este sido certificado como sendo 100 % renovável. O processo utilizado por eles é ainda confidencial, no entanto, a *Braskem* e *Novozymes* realizaram uma pesquisa conjunta, de forma a produzir Bio-PP, em grande escala, a partir de cana-de-açúcar [35], [37].

➤ *Bio-based Poly(urethanes) (Bio-PU)*

O Bio- PU é um polímero, cujo monómero *Polyol* é obtido através de óleos de plantas, tais como a Soja e Rícino [38]. A formação deste monómero através do óleo de soja está ilustrada na Figura A-3 do Anexo A. Este processo, para além de produzir *Polyols* de 70 a 100 % origem biológica, apresenta outras vantagens, tais como facilidade de realização, reduzido custo e ausência de solventes no decorrer do processo. Este permite a melhoria das características de flexibilidade, resistência elétrica e hidrofobia do polímero [38].

➤ Resinas Alquílicas provenientes de Óleos Vegetais

Resinas alquílicas correspondem a polímeros de condensação modificados, sendo muitas vezes utilizadas como revestimento de materiais. Estas resinas, inicialmente, eram conseguidas através da reação entre a glicerina e o anidrido ftálico, resultando num material muito frágil, incapaz de ser utilizado como revestimento. No entanto, é possível produzir revestimentos com propriedades interessantes (flexível e brilhante), combinando as resinas frágeis com óleos gordos ou ácidos gordos insaturados [39]. A formação de resinas alquílicas denomina-se por policondensação e ocorre fundamental nas seguintes fases: reação de esterificação dos ácidos gordos com glicerol, produzindo monoglicerídeo e uma molécula de água; reação entre o monoglicerídeo formado e o anidrido ftálico, produzindo a resina polimérica alquílica, mais concretamente uma resina de poliéster, e água [39], [40]. As duas etapas encontram-se representadas na Figura 2-7.

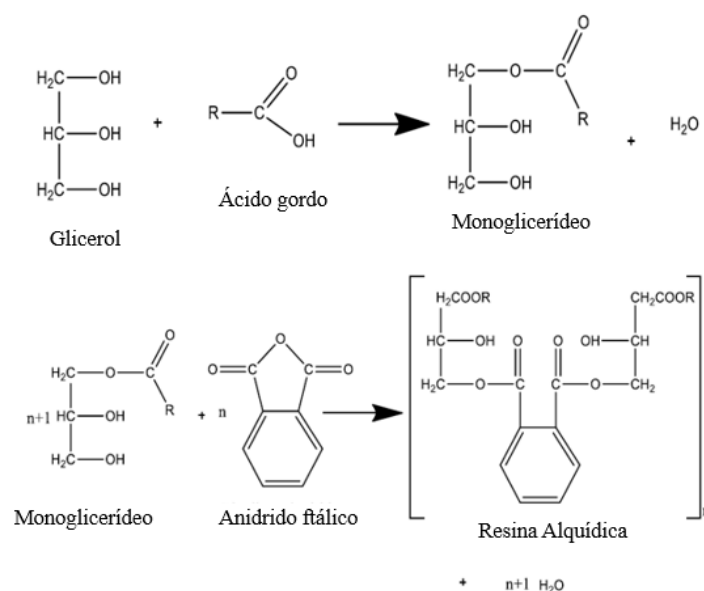


Figura 2-7 - Esquematisação das duas reações de esterificação responsáveis pela formação de resinas alquílicas [Adaptado de 40].

Desta forma, ao longos dos anos realizaram-se diversos estudos neste âmbito, utilizando vários óleos para produção das resinas alquídicas, tal como óleo de soja, óleo de ácido de girassol, óleo de colza, óleo de borracha, óleo de linhaça, óleo extraído de várias plantas (*R.heudelotti*, *Tobbaco* e *Jatropha*), entre outros. A produção de resinas alquídicas através de óleos vegetais têm demonstrado sucesso e são capazes de competir com as resinas poliméricas convencionais [39], [40]. Um exemplo destes diz respeito a um estudo realizado, que consistiu na sintetização de duas resinas a partir de óleos vegetais do girassol (óleo do ácido do girassol e do óleo refinado do girassol). Neste estudo, estas resinas foram comparadas a uma resina comercial, cujas propriedades de desempenho do filme e as propriedades de resistência química encontram-se representadas na Tabela A-1 e Tabela A-2, no Anexo A, respetivamente [41]. Pela análise das Figuras, constata-se que as propriedades das resinas sintetizadas através de óleos vegetais são semelhantes às da resina comercial em causa.

2.2.2 Biocompósitos

Os biocompósitos podem ser divididos principalmente nas três seguintes categorias [32]:

1. Polímeros derivados de petróleo, reforçados com fibras naturais (biocompósito não biodegradável);
2. Biopolímeros com reforço de fibras sintéticas (biocompósito não biodegradável);
3. Biopolímeros reforçados com fibras naturais (biocompósito biodegradável).

Na Figura 2-8 encontram-se representadas as várias fibras naturais utilizadas para reforço de biocompósitos.

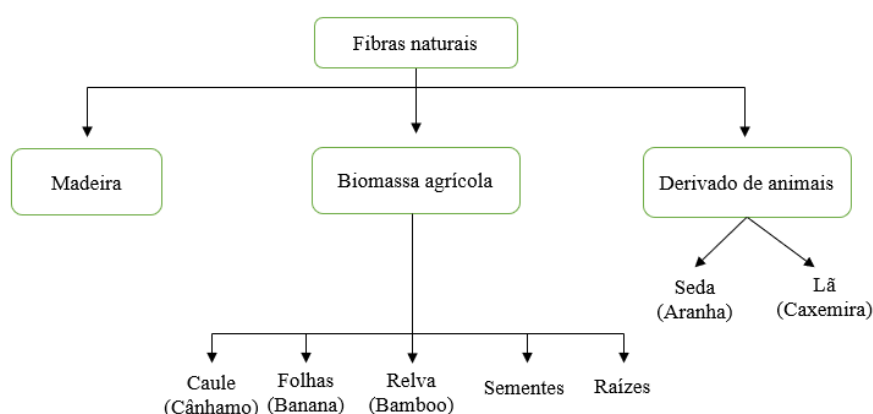


Figura 2-8 - Ilustração das fibras naturais existentes, capazes de serem utilizadas como reforço em biocompósitos [Adaptado de 42].

Contudo, importa salientar que, para a prática das fibras naturais como reforço, é necessário que estas sejam sujeitas a um processo de separação ou purificação, com o objetivo de separar as mesmas de outros compostos (hemicelulose, proteína, entre outros), existentes na respetiva fonte.

Após esta purificação, as fibras podem, então, ser aplicadas como reforço em biocompósitos, fortalecendo as propriedades mecânicas e contribuindo para a confecção de materiais mais leves [42].

Tal como referido anteriormente na Introdução, nos últimos anos, dado uma maior consciencialização relativamente aos impactes ambientais associados à indústria automóvel, tem-se verificado uma substituição das matérias-primas não renováveis de origem fóssil por materiais de origem natural. No entanto, para além deste fator, a população apresenta atualmente outras preocupações, tais como o material ser ou não de origem animal. Este fator, juntamente com fatores de sustentabilidade na produção da pele animal e emissões de GEE durante a pecuária, proporcionaram o aparecimento de alternativas à pele animal [43]. Dentro destas alternativas, têm sido consideradas peles vegetais, cujo princípio consiste na utilização de resíduos ou coprodutos vegetais. De seguida são apresentados alguns exemplos atuais destes materiais.

➤ *Piñatex*

Piñatex corresponde a um têxtil, estabelecida pela empresa *Ananas Anam*, cuja base de produção reside nas fibras das folhas do ananás (coproduto da colheita do ananás), podendo ser utilizado como um substituto à pele animal [44]. Assim, o processo de produção inicia-se com a colheita das folhas do ananás, e posterior extração das fibras, através de equipamento semiautomático. De seguida, procede-se à lavagem das mesmas e secagem (dependendo da estação do ano, pode ser ao sol ou em fornalhas apropriadas). Após secagem, as fibras são purificadas, para eliminação de eventuais impurezas, resultando numa substância felpuda, denominada por PALF. Finalmente, ocorre a mistura da PALF (cerca de 80 %) com o ácido polilático, PLA (cerca de 20 %), obtido a partir do milho, e consequente processamento desta, obtendo-se uma camada designada por *Piñafelt*. O produto final é, então, constituído pelo *Piñafelt*, com um revestimento de uma fina camada de PU (10 % da composição total do material), tal como representado na Figura A-4, do Anexo A [45], [46]. O material final *Piñatex*, ilustrado na Figura A-5, do Anexo A, é caracterizada pela sua resistência à água, abrasão e ignição de cigarros, flexibilidade, suavidade, leveza e versatilidade (disponível em várias cores, padrões, texturas e espessuras) [44]. O *Piñatex* apresenta diversas aplicações, nomeadamente calçado, malas e acessórios, moda, estofamento de interiores e automóveis [45]. Em 2018, no evento *Paris Motor Show* foi divulgado o novo modelo do automóvel desportivo RS da *Skoda*, cujos tapetes contemplam o material de origem biológica *Piñatex*, representado na Figura A-6, do Anexo A. Para além do *Piñatex*, o interior deste automóvel apresenta outro material sustentável *vegan*, tal como Poliéster reciclado, na parte superior dos assentos [47].

➤ *Desserto*

Desserto é um material orgânico, idealizado por dois mexicanos - Adrian Lopez and Marte Cazarez - cuja matéria-prima são os catos (Nopal Cactus). A metodologia de produção deste material segue as seguintes etapas: cultivo dos catos; seleção e corte das folhas maduras; trituração; secagem ao sol (normalmente durante 3 dias); definição da espessura pretendida; extração de proteína presente no pó obtido (fórmula orgânica), através de uma metodologia de congelamento; utilização desta proteína na fórmula patenteada *Desserto* (fusão da fórmula orgânica e química) para obtenção da pele vegetal [44], [48]. O produto final integra um revestimento - constituído por uma camada compacta de PU (camada A ilustrada na Figura A-7, anexo A) e uma espuma de PU combinada com a resina obtida através da fórmula orgânica (camada B)- e um suporte têxtil (camada C) de 100 % algodão ou poliéster reciclado, ou 65 % poliéster e 35 % de algodão reciclado [43], [49]. As três camadas e o aspeto final do material encontram-se representados na Figura A-7 e Figura A-8, respetivamente.

Todo o processo de produção é sustentável, dado que não existe fornecimento de energia na etapa de secagem, esta ocorre apenas com luz solar e, os catos proliferam somente com a água da chuva e com os minerais naturais presentes no solo do local. Estes minerais são exatamente os necessários e favoráveis, pois a espécie de cato semeada, denominada por *Opuntia ficus-indica*, é oriunda da região (México, estado de Zacatecas), logo os minerais que compõem o terreno são propícios à criação destes catos. Para além disto, o cultivo desta espécie de catos é perene, ou seja, é feito uma vez e permanece por cerca de 8 anos, e é caracterizada pelos seus pequenos espinhos, sua dureza e resistência, nomeadamente em relação a condições de temperatura reduzidas [49], [50].

Desserto pode ser utilizado como substituto da pele animal e aplica-se a várias áreas, tais como malas e acessórios, calçado, moda, estofamento de interiores [50]. Para além disto, é uma visão da empresa expandir o seu produto para a indústria automóvel, em particular na aplicação da pele vegetal em assentos [51], [52].

➤ *Zoa e Zi*

Zoa representa uma coleção de materiais de origem biológica, fundada pela empresa *Modern Meadow*, produzida através da proteína colagénio natural, sem qualquer derivado animal. Para a confeção destes materiais é necessário a proliferação de células de colagénio e a formatação das moléculas de DNA. As modificações no DNA determinam quais as características particulares que o material terá, pois proporcionam diferentes características no colagénio, durante a sua combinação com uma rede de fibras [53]. O primeiro material do conjunto *Zoa* denomina-se por

Zi e corresponde a uma bio-liga particular, conseguida a partir da agregação molecular de proteínas seleccionadas com um biopolímero [54], [55].

➤ *Reishi*

Reishi Fine Mycelium é um material de origem biológica produzido pela organização *MycoWorks*, que simula a estrutura do colagénio na pele animal. Este material é obtido recorrendo a métodos patenteados, que reforçam os fios micélicos interligados, de resíduos de cogumelos (da espécie *Ganoderma*). Os resultados do *Reishi*, nomeadamente de qualidade, desempenho e estética são bastante satisfatórios, sendo a sua aplicabilidade centralizada na indústria da moda. No entanto, a indústria automóvel mostrou também interesse neste material, porém a organização não apresenta mercadoria suficiente para satisfazer mercados grandes [56], [57].

➤ *VegeaTextile*

A *Vegea* é uma organização italiana, fundada em 2016 em Milão, cujo nome surgiu da fusão de “Veg” de vegan com “gea” de “mother earth” (em português “terra mãe”). Este nome elucida, numa só palavra, o compromisso da empresa com um futuro ambientalmente responsável [58]. Assim, o propósito da *Vegea* residiu na procura de alternativas derivadas de plantas, em deterioramento dos materiais produzidos através de óleos, para as mais variadas aplicações (moda, móveis, embalagens, transporte e automóveis) [59]. Desta pesquisa surgiu o designado *Vegeatextile*, que corresponde a um material de origem biológica, alternativo à pele animal e sintética, produzido a partir do bagaço da uva, que corresponde a um resíduo gerado na indústria vinícola. O método de produção deste têxtil inicia-se com a recolha do bagaço da uva, composto pelas cascas da uva, sementes e uma percentagem muito diminuta de caules (inferior a 2 %), seguida de uma etapa de estabilização, com o propósito de secar o bagaço até humidade inferior a 5 % e evitar atividade biológica considerável. A secagem do bagaço é realizada num tambor rotativo, com transmissão de ar quente, na primeira secção do tambor, e com a separação das cascas da uva e as sementes, na segunda secção. Com a separação realizada, as sementes da uva são sujeitas a um processo de extração de óleo, tendo sido este óleo obtido através de produtores comerciais. Posteriormente, ocorre a polimerização do óleo das sementes das uvas, formando uma resina alquídica, tal como descrito anteriormente no capítulo dos biopolímeros [39], [40], [60]. Paralelamente, as cascas e caules das uvas são combinados com as sementes, depois de extraído o óleo, e a mistura é sujeita a um método, de forma a produzir uma farinha. Este método consiste na suspensão da mistura em água, com condições elevadas de temperatura e pressão e reduzido tempo de residência, seguida de uma súbita descida da pressão atmosférica. Como resultado, o volume dilata e a estrutura molecular da mistura é fragmentada. O propósito desta técnica reside em dois

principais fatores, nomeadamente solubilização de componentes que possam comprometer a qualidade final do têxtil (em particular polímeros baseados em açúcar) e fratura de ligações físico-químicas, que possibilite a obtenção da farinha. Esta farinha funciona como uma fibra ou como um reforço do polímero, pois comporta-se como um ligante entre o polímero e os vários aditivos (pigmentos, antioxidantes, entre outros) e confere-lhe densidade [60]. Posteriormente, os dois biocomponentes (polímero poliéster obtido através do óleo das sementes e a farinha) desenvolvidos pela *Vegea* são agregados, através de um processo de *crosslinking* na presença do catalisador óxido de zinco. O procedimento descrito anteriormente, referente à produção e mistura dos dois biocomponentes, encontra-se representado na Figura A-9 do Anexo A.

Finalmente, o material é transferido para a unidade de recobrimento, onde uma determinada quantidade de material é colocada no suporte e a espessura pretendida é definida com recurso a uma lâmina, com secagem controlada numa estufa [60]. O material final é composto por três camadas: uma fina camada compacta de PU (camada A ilustrada na Figura A-10, anexo A); uma camada de espuma de PU revestida com a mistura do polímero, obtido a partir do óleo das sementes, e a farinha do bagaço (camada B); um suporte de têxtil de origem celulósica - algodão (camada C) [43], [60]. As três camadas e o aspeto final do material encontram-se representados na Figura A-10 e Figura A-11, respetivamente.

Tendo em conta que os requisitos de alguns clientes dos automóveis *Bentley* vão de encontro ao compromisso da *Vegea* de um futuro ambientalmente consciente, a *Bentley* celebrou o seu centésimo aniversário com a apresentação do carro-conceito *EXP 100 GT*, cujos assentos apresentam *Vegeatextile* na sua constituição [61]. A Figura A-12 e Figura A-13, do Anexo A, ilustram os assentos produzidos de *Vegeatextile* no interior deste automóvel.

➤ *NAFILEan*

NAFILEan corresponde a um biocompósito constituído pelo polímero polipropileno, reforçado com 20 % de fibras de cânhamo e a sua produção consiste num processo de injeção. A aplicação deste material resulta numa minimização do peso do automóvel de aproximadamente 5 kg [62]. O lançamento deste material foi realizado no *Frankfurt Motor Show*, contemplado nos painéis de portas do novo *Peugeot 308* [62]. Para além dos painéis de portas, este biocompósito pode também ser aplicado nos componentes cobertos dos painéis de instrumentos, assim como consola central [62].

Perante as soluções existentes de materiais de origem biológica, aplicados no interior dos automóveis e tendo em conta os resultados satisfatórios da produção de resinas alquídicas, através

de óleos vegetais, apresentados anteriormente, considerou-se a hipótese de produzir uma resina através do óleo do bagaço húmido da azeitona (resíduo gerado na extração do azeite). No entanto, foi inicialmente necessário estudar a viabilidade deste óleo comparativamente com os já confirmados na literatura. A similaridade dos óleos e respetivos ácidos gordos que os constituem varia consoante a propriedade a considerar, como por exemplo densidade, capacidade calorífica, viscosidade, comportamento químico, entre outros [63]. Todavia, neste caso em particular, os ácidos gordos do óleo do bagaço húmido irão intervir fundamentalmente na primeira fase da reação de polimerização, que corresponde à reação dos ácidos gordos com o glicerol, formando-se um monoglicerídeo. Assim sendo, as propriedades mais importantes a considerar são o comportamento químico e a capacidade calorífica.

➤ Comportamento químico

A reação de esterificação em questão envolve um grupo do álcool (glicerol neste caso) e um grupo carboxílico do ácido gordo. Tendo em conta o mecanismo desta reação, a cadeia do ácido gordo não participa na mesma, por isso é plausível assumir que a reatividade dos diferentes ácidos gordos é similar [64].

➤ Capacidade calorífica

Quanto a esta propriedade, constata-se que a mesma varia pouco entre os vários óleos vegetais, tal como se pode verificar na Figura A-14 do Anexo A. Deste modo, de acordo com estas duas propriedades é plausível considerar que aplicação do óleo do bagaço húmido de azeitona, para formação de resinas alquílicas, é viável. Perante isto, a escolha final deste resíduo deveu-se também a alguns fatores relacionados com a indústria do azeite, descritos no subcapítulo seguinte.

2.3 Extração de Azeite e Bagaço Húmido

A União Europeia é responsável por 64 % da produção de azeite mundial, sendo que a Espanha é o maior produtor (39,1 %), a Itália (10,8 %) em segundo e em terceiro a Grécia (9,5 %). Portugal corresponde ao quarto país da UE com maior produção de azeite (4 %) e, no ano de 2019/2020, produziu um total de aproximadamente 125 mil toneladas de azeite [65].

Paralelamente, em Portugal continental, a produção de azeitona para azeite tem crescido consideravelmente, a partir do ano de 2010, atingindo, em 2019, o valor mais elevado de aproximadamente 979 mil toneladas, tal como ilustrado na Figura 2-9 [66].

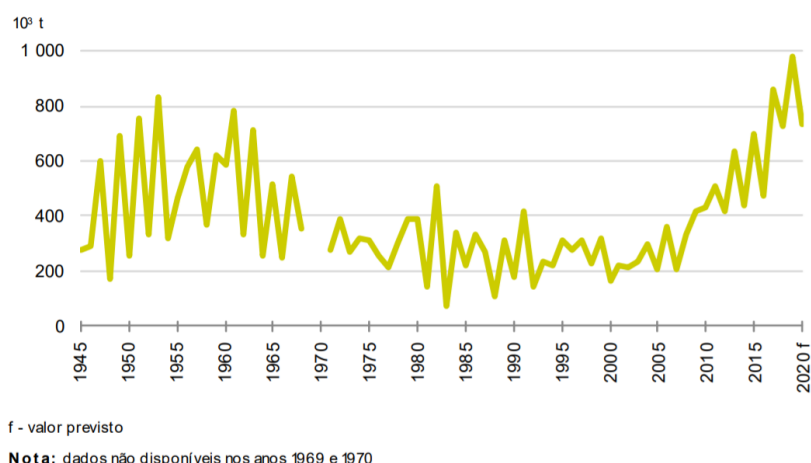


Figura 2-9 - Evolução da produção de azeitona para confeção de azeite, entre 1945 e 2020 [66].

No processo de produção do azeite, os resíduos gerados correspondem à água-ruça e ao bagaço, no sistema de extração tradicional de prensa e sistema contínuo de três fases e corresponde somente ao bagaço húmido para o sistema de extração de duas fases. Deste modo, a quantidade de bagaço de azeitona produzido difere consoante o sistema de extração utilizado, apresentando uma gama de 400 a 950 kg de bagaço (utilizando inicialmente 1000 kg de azeitonas) [67], [68]. Este resíduo é constituído fundamentalmente por água (presente na azeitona e utilizada na manutenção), tegumento da azeitona e polpa (cerca de 30 a 35 %), caroço (30 a 35 %) e apresenta, ainda, cerca de 8 a 10 % de óleo residual [68]. No caso do bagaço húmido, a percentagem de água é superior, variando entre 60 a 80 % [69]. A percentagem de óleo remanescente no bagaço pode ser extraída, através de vários métodos, que poderão ter diferentes aplicabilidades, tal como na alimentação, como fertilizante ou ração para animais e valorização energética. Esta última corresponde à prática atual mais frequente, em que se utiliza o elevado poder calorífico do bagaço para produzir energia elétrica [68].

Desta forma, a escolha deste resíduo no âmbito desta dissertação, como matéria-prima do processo de produção do material de origem biológica, a aplicar no interior do automóvel, deveu-se a dois principais fatores: o crescimento considerável da produção de azeite em Portugal e, consequentemente, o bagaço gerado deste processo e a quantidade acrescida de bagaço produzido, na extração do azeite.

Quanto ao tipo de bagaço a utilizar, verifica-se que, em Portugal, existe uma tendência, ao longo dos anos, para um decréscimo do número de lagares do tipo extração tradicional e contínua de 3 fases e um aumento dos lagares do tipo extração contínua de 2 fases [70]. Isto deve-se ao facto de o sistema de extração contínuo de 2 fases produzir azeite com uma qualidade superior (estabilidade e propriedades organoléticas), comparativamente aos outros dois tipos de lagares e de gerar apenas

um resíduo - bagaço húmido [67]. Esta evolução no número de lagares existentes em Portugal pode ser observada na Figura 2-10, para os três sistemas de extração existentes, de 2000 até 2019.

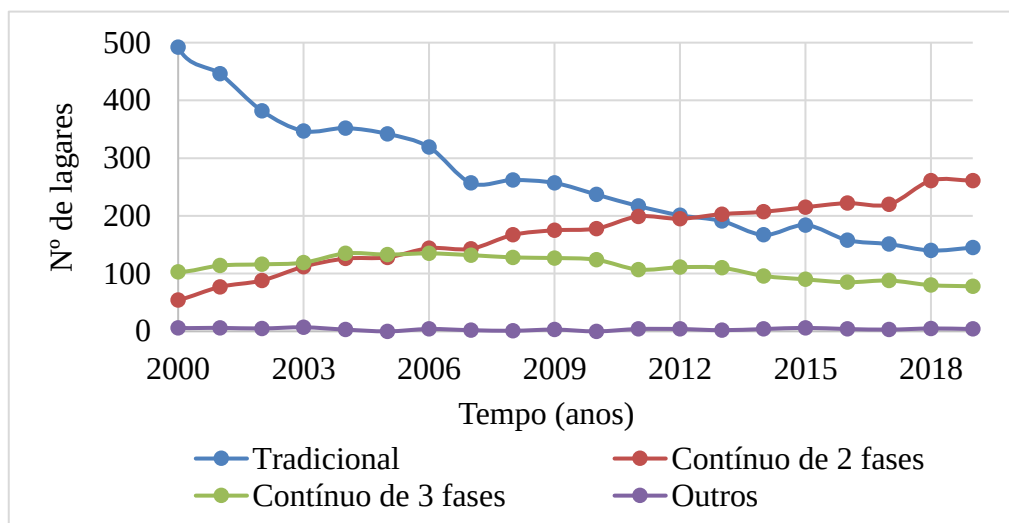


Figura 2-10 - Representação gráfica do número de lagares, entre o ano de 2000 e 2018, para 3 tipos de lagares (tradicional, contínuo de 2 e 3 fases) e outros [Adaptado de 69].

Em 2019, de um total de 448 lagares existentes em Portugal, 261 correspondem a lagares equipados com sistema de extração contínuo de 2 fases [70]. Assim, por todas as razões mencionadas, considerou-se, no âmbito desta dissertação, a utilização do bagaço húmido e no decorrer da mesma, mencionar-se-á o bagaço húmido de azeitona como apenas “bagaço de azeitona”, de forma a simplificar a transmissão de informações.

3 Materiais e Métodos

No âmbito desta dissertação, utilizou-se a ferramenta de decisão ambiental ACV, de forma a comparar o material estabelecido de origem biológica (como referido anteriormente corresponde a um material parcialmente biológico) com os materiais convencionais de PU utilizados na TMG Automotive. Esta ferramenta, definida pelas normas ISO 14040 e 14044, permite a avaliação de aspetos ambientais (elementos que podem interferir com o ambiente) e possíveis impactes ambientais (modificações, benéficas ou não, no ambiente, podendo ser totalmente ou parcialmente provocadas por determinados aspetos ambientais) relacionados com sistemas de produtos/serviços [71], [72]. Na aplicação da mesma procede-se à análise de um produto/serviço, desde o seu “berço”, onde ocorre a extração das matérias-primas, passando pela sua produção e uso até ao seu eventual destino final, designado por “túmulo” (seja ele reutilização, reciclagem multimaterial, valorização ou eliminação). A ACV pode ser utilizada com diversos propósitos, nomeadamente para tomada de decisão, exploração/conhecimento ou comunicação. Independentemente do propósito, um estudo de ACV permite a alteração ou a melhoria do processo e/ou sistema diretamente, no caso da tomada de decisão, ou indiretamente através da influência de comportamento no mercado ou descoberta de alternativas potenciais. Por vezes, a ACV é utilizada em análises comparativas entre sistemas, tendo que, para isso, ser verificada à priori a compatibilidade entre eles, de forma a possibilitar a sua comparação. Assim, em estudos comparativos, uma série de fatores têm de ser idênticos entre os dois sistemas, tais como: unidade funcional (UF), fronteira do sistema, desempenho, qualidade dos dados, procedimentos de alocação, normas de decisão na análise das entradas e saídas do sistema e avaliação de impactes ambientais. A realização de um estudo de ACV parte, muitas vezes, de preocupações ambientais por parte de indústrias, organismos políticos, bem como do público em geral. Assim sendo, é uma ferramenta poderosa na identificação de alternativas ambientalmente mais sustentáveis e consensualmente considerada atualmente como a metodologia mais adequada para avaliar os impactes ambientais de um produto, serviço e sistema ao longo do seu ciclo de vida [71], [73].

Segunda a ISO 14040, um estudo de ACV apresenta 4 fases (Figura 3-1), nomeadamente fase de definição do objetivo e do âmbito, fase de inventário do ciclo de vida (ICV), fase de avaliação de impacto do ciclo de vida (AICV) e interpretação [73].



Figura 3-1 - Representação das quatro fases existentes num estudo de ACV [73].

Inicialmente, o objetivo e o âmbito do estudo de ACV são definidos, sendo, na fase seguinte, estabelecido o sistema, composto pelas várias etapas do ciclo de vida (processos unitários), assim como os fluxos de energia e matéria através das fronteiras do sistema. Ainda nesta fase, procede-se à determinação das emissões geradas e recursos utilizados, em todo o ciclo de vida do produto/serviço [71]. A Figura 3-2 ilustra um exemplo de sistema e a Figura 3-3 representa os dados de entrada e saída no processo, que são necessários reunir na fase de ICV, para prosseguir com os cálculos.

Na fase de AICV, os resultados de inventário são relacionados com uma série de problemas ambientais (saúde humana, uso de recursos, consequências ecológicas, entre outros), segundo um método de classificação e caracterização (elementos obrigatórios). Nesta fase podem também ser aplicados métodos opcionais, tais como a ponderação, que consiste na colocação de todos os impactes ambientais considerados numa única escala [71], [74]. Esta informação encontra-se resumidamente esquematizada na Figura 3-4, com a caracterização e ponderação dos resultados obtidos na fase de ICV. Os modelos de caracterização podem ser *Midpoint* ou *Endpoint*, sendo que os *Midpoint* correspondem a variáveis localizadas no intermédio das intervenções ambientais e os modelos *Endpoint* (diretamente interligados com a preocupação ambiental) [75]. No âmbito desta dissertação serão considerados apenas modelos de caracterização *Midpoint*, que representam de forma mais direta as relações.

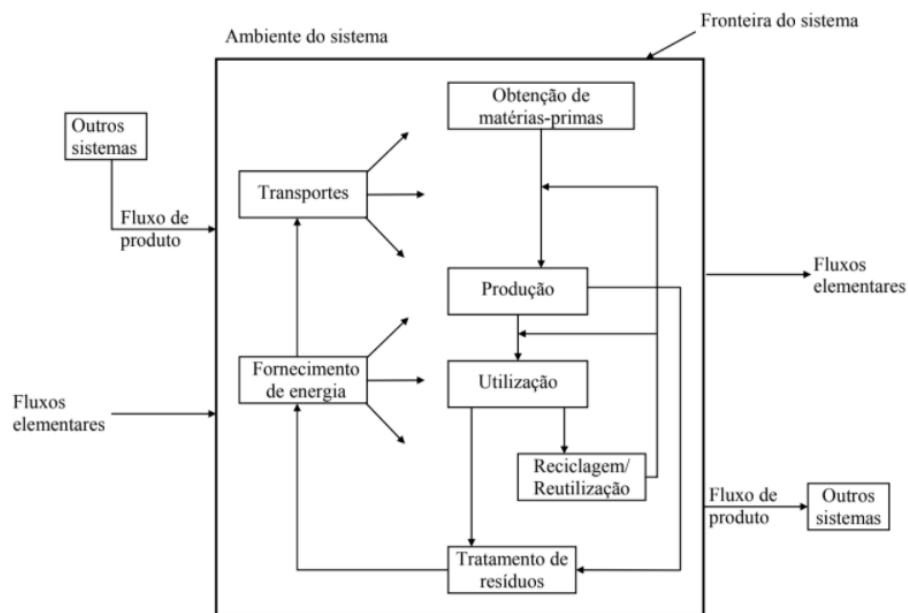


Figura 3-2 – Representação de um exemplo de sistema [73].

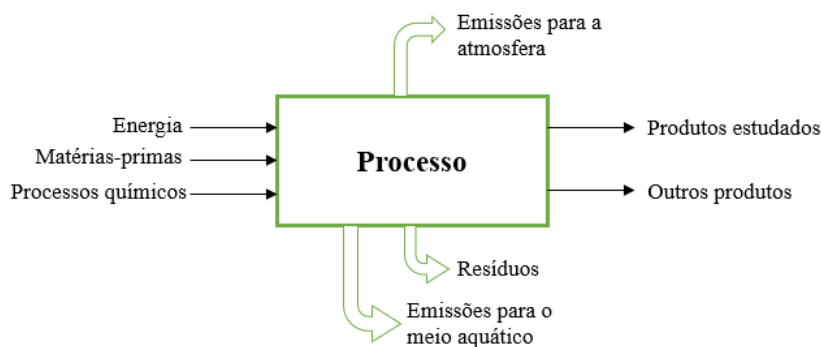


Figura 3-3 – Representação de vários tipos possíveis de fluxos de entrada e saída no processo [Adaptado de 70].

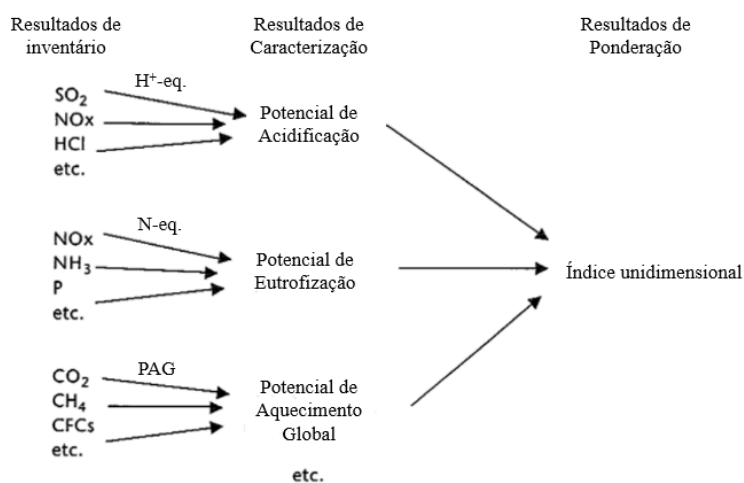


Figura 3-4 - Representação dos vários passos realizados durante a fase de AICV, nomeadamente caracterização (elemento obrigatório) e ponderação (elemento opcional) [Adaptado de 71].

Na última fase, os resultados são interpretados e é realizada uma análise, tendo em conta aspetos de integrabilidade, sensibilidade e coerência, de forma a estabelecer conclusões, limitações e possíveis recomendações para reduzir os impactes ambientais do sistema [71], [74]. Salienta-se que não é necessário prosseguir com todas as etapas referidas anteriormente, em casos em que o objetivo do estudo de ACV é cumprido, utilizando somente as fases de ICV e interpretação. Nestas situações particulares, o estudo de ACV denomina-se por estudo de ICV, dado que omite a fase de AICV [73].

Usualmente a metodologia de ACV foca-se em produtos ou serviços já existentes. No entanto, a ACV pode ser aplicada também na avaliação de impactes ambientais de produtos ainda em desenvolvimento ou mesmo não existentes, possibilitando, sempre que necessário, o ajuste nos estágios de produção e design do mesmo. Este tipo de estudo designa-se por análise antecipatória, a-ACV, e consiste numa ferramenta que produz uma série de modelos com algum grau de incerteza, com o objetivo de analisar uma variedade de possibilidades futuras. Ou seja, esta ferramenta não pretende prever o futuro, mas sim contribuir para o mesmo, na medida em que prepara antecipadamente para os vários resultados possíveis [76], [77].

3.1 Definição do objetivo e do âmbito

➤ Objetivo

Os objetivos do estudo de a-ACV, apresentados nesta dissertação, correspondem à análise antecipatória dos impactes ambientais relativos a um novo produto, de origem biológica - um revestimento de interior automóvel produzido utilizando como recurso o bagaço de azeitona - e a sua comparação com o material convencional de PU comercializado pela empresa TMG Automotive. A análise comparativa permitirá perceber as diferenças nas diversas categorias de impacto ambiental entre os dois materiais. Os resultados destinam-se a uso interno da empresa TMG Automotive e a especialistas na área.

➤ Natureza do estudo

O estudo é atributivo, na medida em que quantificam os impactes ambientais associados a um produto e por unidade funcional.

➤ Funções do sistema de produto

As funções de ambos os produtos correspondem à aplicação dos mesmos no interior dos automóveis, nomeadamente assentos, painéis de porta, entre outros.

➤ Unidade Funcional

Tendo em conta que este representa um estudo comparativo, a unidade funcional é definida com base na unidade funcional do estudo de ACV já efetuado para os produtos da TMG Automotive - 1 m² de produto acabado, que corresponde à unidade funcional mais utilizada na indústria em questão.

➤ Fronteira do Sistema

A fronteira de ambos os sistemas é do tipo *cradle-to-gate*, ou seja, integra parte do ciclo de vida do produto, desde a obtenção das matérias-primas até à produção do mesmo, neste caso, até ao portão de fábrica da TMG Automotive [78]. Este tipo de sistema exclui as fases de utilização e destino final do automóvel, que corresponde ao cenário mais indicado para a TMG Automotive. Isto porque normalmente o tempo de vida útil do automóvel é grande, possibilitando transformações nos materiais, o que dificulta na atualidade a determinação dos impactes ambientais associados aos mesmos. No caso do sistema em estudo, como parte deste provém de um resíduo, não é necessário contabilizar as etapas precedentes à geração do mesmo, logo a fronteira prolonga-se desde a recolha do resíduo (para a formação do material de origem biológica) e extração de matérias-primas (para produção do material convencional de PU) até ao portão de fábrica da TMG Automotive. Neste âmbito, é necessário ter em conta dois tipos de sistemas: *Foreground* ou *Background*. Os sistemas *Foreground* dizem respeito a processos que são específicos do sistema e/ou são afetados diretamente pelas tomadas de decisão do estudo de ACV em análise, enquanto nos sistemas *Background*, os processos integram o sistema, mas têm controlo indireto ou nenhum sobre as decisões do estudo de ACV. Normalmente, os dados primários (recolhidos diretamente do processo) devem ser utilizados nos sistemas *Foreground* e os secundários (recolhidos na literatura) nos sistemas *Background* [79]. Deste modo, nos dois sistemas considerados nesta dissertação, apenas o processo referente à Fábrica da TMG Automotive corresponde a um sistema *Foreground*, sendo os restantes *Background*. A Figura 3-5 representa estes dois sistemas, destacando-se a fronteira de cada um.

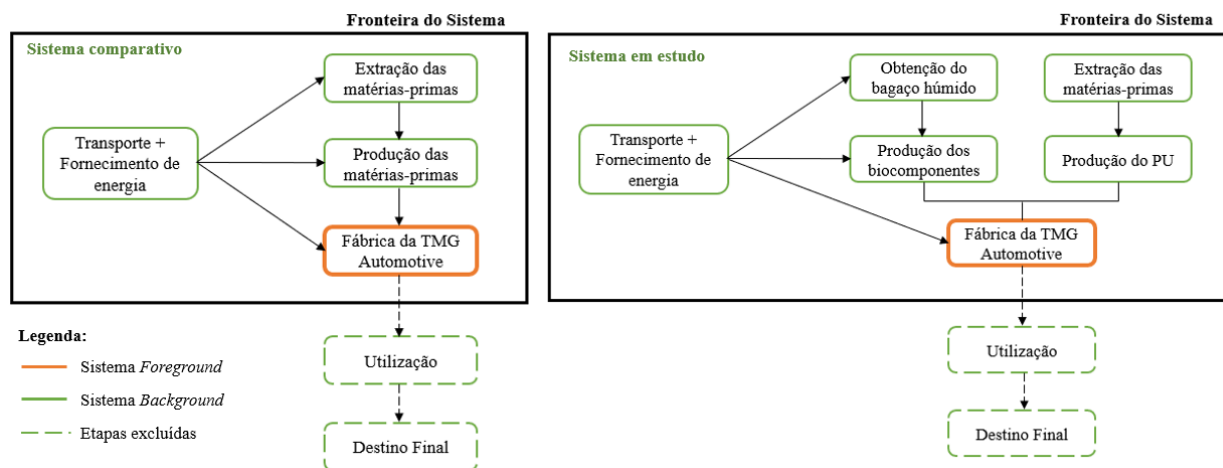


Figura 3-5 - Ilustração da fronteira dos dois sistemas considerados, nomeadamente sistema em estudo (material de origem biológica) e sistema comparativo (material convencional de PU), assim como etapas excluídas e indicação dos sistemas Foreground e Background.

➤ Sistema do produto a ser estudado

O sistema do produto corresponde à recolha do resíduo (bagaço da azeitona) e consequente produção do material de origem biológica. O sistema do produto comparativo será o mesmo, isto é, inclui a receção das matérias-primas e produção do material convencional. Na Figura 3-6 encontra-se esquematizado as várias etapas do processo de produção do material de origem biológica, que inclui a formação de dois biocomponentes (resina alquídica e farinha) através do resíduo bagaço de azeitona e consequente incorporação do polímero PU.

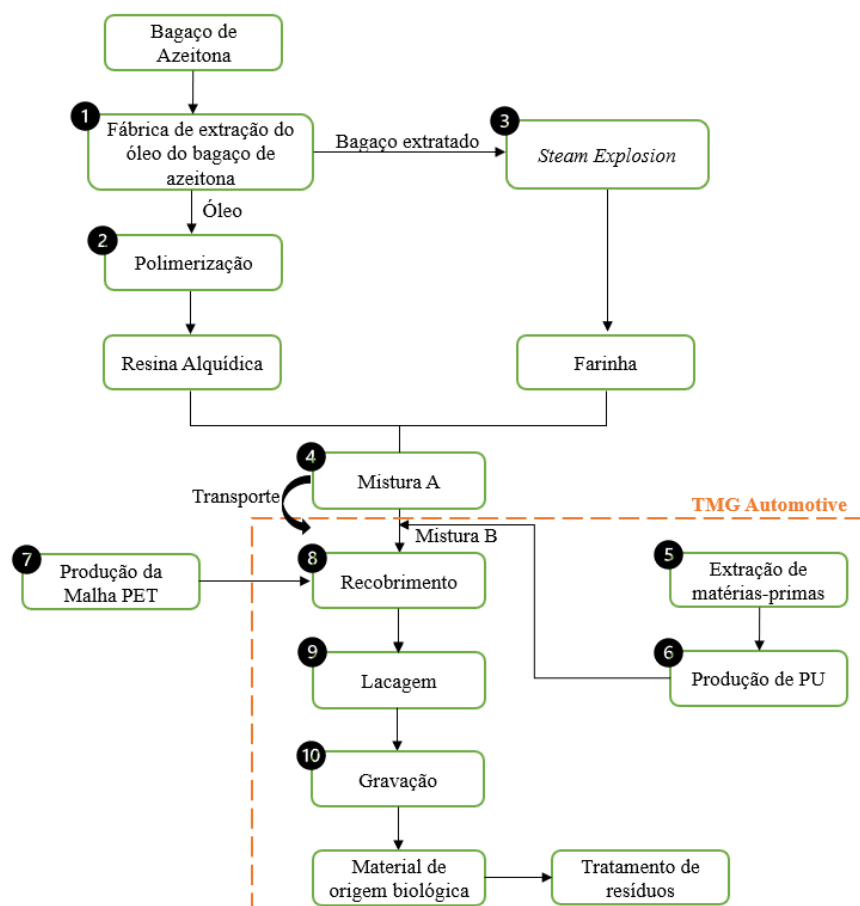


Figura 3-6 - Representação das várias etapas intervenientes no processo definido para produção do material de origem biológica.

O processo analisado inicia-se com a recolha do bagaço de azeitona, que corresponde a um resíduo sólido da produção do azeite em lagares. O bagaço é encaminhado para uma fábrica de extração do óleo do bagaço, ocorrendo inicialmente o descarçamento, caso este não se tenha realizado ou se tenha realizado parcialmente nos lagares. Posteriormente, o bagaço é sujeito a uma secagem, com o objetivo de reduzir a percentagem de humidade até cerca de 8-12 %, seguida da extração do óleo, utilizando hexano como solvente. Da extração do óleo resulta um líquido e um sólido, respetivamente o óleo do bagaço de azeitona e o bagaço extratado sem o óleo. Paralelamente, os caroços retirados e uma parte do bagaço extratado são reintroduzidos no processo, de forma a produzir energia elétrica e utilização no processo ou unidade fabril ou injeção na rede de distribuição [69].

Posteriormente, na mesma fábrica, o óleo e o bagaço extratado são utilizados para produzir, respetivamente uma resina alquídica e uma farinha. O óleo do bagaço de azeitona é utilizado num processo de polimerização, que apresenta as duas seguintes fases (apresentadas previamente no capítulo do Estado de Arte): reação de esterificação entre o óleo e o glicerol, na presença de CaCO_3 como catalisador a uma temperatura entre 220 e 240 °C durante 1 hora, para formação de um

monoglicerídeo e água; reação entre o monoglicerídeo e o anidrido ftálico e ácido benzóico, a uma temperatura de 240 °C durante 4 horas, com a formação de uma resina alquídic, correspondente a um poliéster orgânico [39], [40], [60], [80], [81].

Simultaneamente, dá-se um processo de *steam explosion*, num reservatório com vapor, utilizando o bagaço extratado sem o óleo, com o objetivo de produzir uma farinha, que funcionará como um reforço ao polímero poliéster formado. Este processo consiste no aumento da temperatura e pressão, no interior do reservatório durante um curto período, seguida de uma abrupta descida da pressão [60], [82]. Ou seja, este processo leva à dilatação do volume, com a consequente quebra da estrutura molecular e formação de uma farinha. Os dois biocomponentes obtidos (a resina alquídic e a farinha) são misturados (mistura A na Figura 3-7), à temperatura ambiente [83]. Finalmente, o produto da mistura A é transportada até à TMG Automotive, sendo posteriormente misturado com o polímero PU (mistura B na Figura 3-7), que representará a camada intermédia do material final de origem biológica. O procedimento de produção do material final é semelhante ao atualmente utilizado na TMG Automotive (descrito no capítulo da Introdução), composto pelos processos de Recobrimento, Lacagem e Gravação. Inicialmente, na unidade de recobrimento, é colocada uma determinada quantidade de PU, que funcionará como a camada superficial do material final, sobre um papel de silicone, sendo a espessura pretendida definida com recurso a uma lâmina. De seguida, é adicionada a mistura do PU e o resultante da mistura A e, por fim, uma malha têxtil de *Polyethylene terephthalate* (PET). Todo este processo é controlado em três estufas, finalizando-se numa unidade de arrefecimento e remoção do papel, que funciona como suporte. Por fim, este é sujeito aos processos de Lacagem e Gravação. Todos os resíduos gerados nas instalações da TMG Automotive sofrem um tratamento adequado, nomeadamente a reciclagem de papel e misturas de plásticos, a incineração de resíduos perigosos, bem como a deposição em aterro dos resíduos equiparados a urbanos. Assim, o material final é composto pelas seguintes camadas: fina camada de laca de PU (5-10 %); camada compacta de PU (5-10 %); camada intermédia constituída pelo produto da mistura B, ou seja, uma espuma de PU revestida com o produto da mistura A produzida a partir do bagaço de azeitona (15-25 %); camada base composta por uma malha têxtil de PET (65-75 %) [43]. A Figura 3-7 apresenta a constituição final do material de origem biológica.

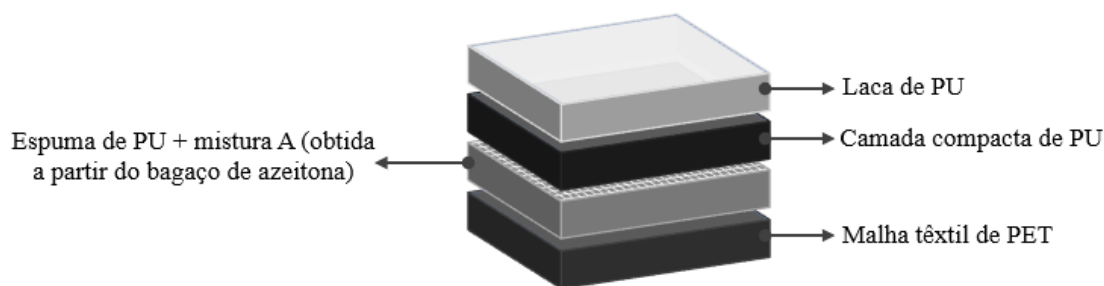


Figura 3-7 - Representação por camadas do material de origem biológica estabelecido.

Quanto ao processo de produção do material convencional de PU da TMG Automotive, este encontra-se demonstrado na Figura 3-8, sendo que a descrição do mesmo já foi mencionada na Introdução. Salienta-se que a etapa “Acabamentos” engloba o processo de Lacagem e Gravação.

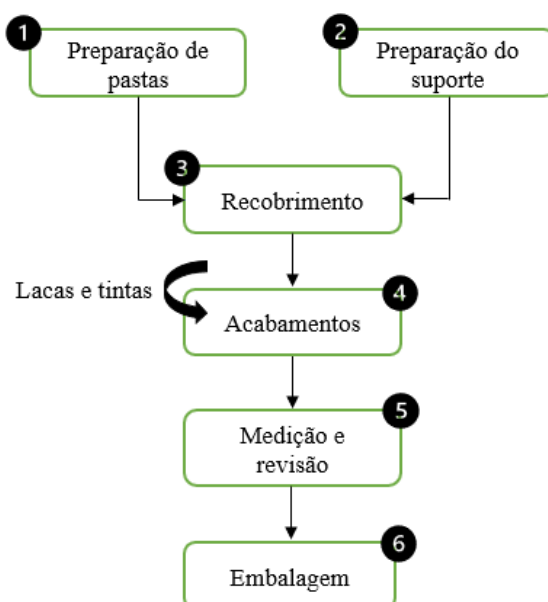


Figura 3-8 - Processo referente ao material convencional de PU comercializado pela TMG Automotive.

3.2 Inventário de ciclo de vida

A realização do inventário de ciclo num estudo de a-ACV é um desafio, visto que a maioria da informação e dados necessários não estão disponíveis através de fontes primárias diretamente associadas ao processo produtivo. Desse modo, é necessário estimar os dados do inventário, que pode ser realizado de várias formas. A mais rigorosa consiste em simular o processo usando simuladores de processos, como por exemplo o *software Aspen Plus*. No entanto, seria necessária informação que não está disponível na literatura nem existem metodologias fiáveis para estimá-la, em particular as cinéticas das reações envolvidas e as propriedades físico-químicas dos componentes envolvidas. Assim, recorreu-se a informação de sistemas similares ao analisado,

correlações, ou aproximações simplificativas que permitam calcular estimativas dos consumos de materiais e energia do processo.

As hipóteses mais relevantes consideradas neste estudo de a-ACV são listadas de seguida, ordenadas por etapa do ciclo de vida.

➤ Extração do óleo (Etapa 1):

1. Na etapa inicial, considerou-se que a extração do óleo do bagaço de azeitona se realiza numa fábrica localizada no Alentejo, dado que esta região contribui com cerca de 80 % para a produção total de azeite em Portugal [84]. Logo, considerou-se uma distância de aproximadamente 300 km da fábrica à TMG Automotive e que o transporte se realiza num camião com carga máxima de 22 t. Assumiu-se também que as etapas 2, 3 e 4 foram realizadas nesta fábrica.

➤ Polimerização (Etapa 2):

1. Na fase de polimerização, consideraram-se as condições operacionais de experiências realizadas na formação de resinas alquídicas, utilizando óleo da planta *Tobacco* e óleo da planta de Soja, como aproximação. Esta foi possível dado a similaridade química entre estes óleos vegetais e o azeite, em particular na capacidade calorífica e comportamento químico, referido anteriormente;
2. As reações ocorrem em reatores *batch* fechado perfeitamente agitado;
3. Os componentes (reagentes, solventes, catalisador e material inerte) são aquecidos separadamente, sendo posteriormente misturados. Nesta mistura, assumiu-se que a mesma não provoca variação na energia interna da solução, pelo que a entalpia de mistura é nula;
4. Como as duas reações ocorrem separadamente, foi necessário considerar a capacidade calorífica do composto formado na primeira reação, que corresponde ao Glicerilmonooleato. Desta forma, foi igualmente necessário confirmar a viabilidade deste composto para a formação da resina alquídica, de acordo com as mesmas propriedades – comportamento químico e capacidade calorífica – tendo-se chegado à conclusão que é viável a utilização deste composto. As hipóteses que sustentam esta conclusão encontram-se representadas no Anexo B -;
5. A temperatura inicial da reação assume-se como sendo 20 °C, pois corresponde à temperatura ambiente que se encontra no interior das unidades em que operam este tipo de reatores;
6. As reações de esterificação que ocorrem, para formação das resinas alquídicas, são reações de equilíbrio, pelo que é possível deslocar estas reações, através da remoção de um dos

componentes do meio reacional. Como as reações ocorrem a uma temperatura superior à temperatura de ebulição da água (100 °C), a mesma é vaporizada, e, por isso, considerou-se que a água do sistema seria removida, de modo a que a reação seja deslocada para conversão completa. Assim, a vaporização dos restantes componentes, no decorrer das reações, é desprezável;

7. O reator é adiabático, pelo que as perdas de calor através das paredes do mesmo são desprezáveis;
8. Na recolha dos dados e respetivos cálculos, assumiu-se que o ácido oleico é representativo do óleo extraído do bagaço, dado que o ácido oleico é o ácido gordo livre que apresenta maior percentagem no azeite;
9. No cálculo da energia necessária para aquecimento dos componentes, assume-se que esta é equivalente à soma da variação dos compostos, a pressão constante, permanecendo estes no estado líquido, com a exceção do catalisador (estado sólido);
10. A energia de agitação do reator depende do tipo de reator, pelo que se considerou desprezável;
11. As duas reações de esterificação, responsáveis pela polimerização, são praticamente atérmicas, ou seja, apresentam libertação de energia muito baixa, pelo que se considerou um valor percentual de 20 %, relativamente à energia de aquecimento dos compostos (primeira parcela), para cada uma das reações (no total 40 %). As razões subjacentes que suportam esta hipótese são apresentadas no Anexo A -;
12. Assumiu-se que o glicerol utilizado na polimerização é produzido a partir de óleos vegetais como subproduto da produção de biodiesel;
13. De forma a equilibrar as suposições e aproximações realizadas no decorrer dos cálculos, considerou-se que a energia real é superior à energia calculada, numa gama de 25 %.

Assim, a energia total envolvida na polimerização, assumindo operação isotérmica, corresponde ao somatório da energia de aquecimento dos componentes, a energia de agitação e a energia utilizada para aquecer o reator (integra o calor das reações e perdas de calor através do reator), tal como se pode observar na equação 1 [85].

$$\Delta E_{total} = \Delta E_{aquec.componentes} + \Delta E_{agitação} + \Delta E_{aquec.reator} \quad (1)$$

A energia de aquecimento de cada componente pode então ser calculada através da seguinte expressão [85]:

$$\Delta H = m \int_{T_0}^{T_R} C_p(T) dT \quad (2)$$

Sendo que, ΔH é a variação de entalpia do componente, m é a massa do componente, $C_p(T)$ é a capacidade calorífica do componente em função da temperatura T , T_0 é a temperatura inicial e T_R a temperatura de reação. Esta pode ser generalizada, no caso de uma mistura de componentes, assumindo que os efeitos de mistura são desprezáveis (entalpia de mistura nula) obtendo-se a seguinte expressão [85]:

$$\Delta H_T = \sum_{i=1}^n m_i \int_{T_0}^{T_R} C_{pi}(T) dT \quad (3)$$

Em que, m_i é a massa do componente i , ΔH_T é a variação de entalpia da mistura e C_{pi} é a capacidade calorífica do componente i [85].

Tendo em conta as suposições 7,9, 10, 11 e 13, a energia total envolvida na polimerização pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$\Delta E_{total} = [(\Delta H_T + \Delta H_T \times 0,4)] \times 0,25 \quad (4)$$

➤ *Steam Explosion* (Etapa 3):

1. As condições operacionais normalmente utilizadas, neste tipo de processo, correspondem a: $T = 160\text{-}260\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 7\text{-}50\text{ bar}$ e $t = 30\text{ s-}20\text{ min}$ [82]. Assim sendo, foram considerados os valores intermédios destas gamas, isto é, $T = 210\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 29\text{ bar}$ e $t = 10\text{ min}$;
2. Na recolha dos dados e cálculos realizados, assumiu-se que a biomassa corresponde a um material lignocelulósico;
3. Adicionalmente, considerou-se 10 % do consumo energético para eventuais perdas de calor pelas paredes do reator.

➤ *Mistura A* (Etapa 4):

1. Na etapa de mistura da resina alquídica com a farinha, as percentagens de cada um dos componentes foi definida de acordo com um estudo semelhante realizado. Neste estudo, dirigido por Kakati, Assanvo e Kalita [83], era combinada uma resina alquídica, produzida através do óleo da planta *Ricinus dendron*, com uma farinha, produzida através da planta de soja. Assim sendo, foram considerados 2 cenários, utilizando-se 5 % (cenário 1) e 10 % (cenário 2) da resina alquídica em relação à quantidade total de farinha;
2. As condições operacionais subjacentes à mistura foram baseadas igualmente neste estudo, que consiste na mistura à temperatura ambiente, durante 3 horas [83]. Neste mesmo artigo, referem também uma velocidade de mistura de 12000 rpm, porém neste caso foi assumida

uma velocidade inferior (1000 rpm), de forma a evitar a degradação da resina alquídica. Adicionalmente, considerou-se um misturador do tipo *marine*, pois são vulgarmente utilizados na indústria [86];

3. Para determinar a massa volúmica da mistura, recorreu-se à literatura, tendo-se verificado que para uma resina alquídica sintetizada a partir do óleo de palma, o ρ varia entre 0,9145 e 0,9502 g.cm⁻³ [87]. Assumiu-se o valor de 0,9502 g.cm⁻³, dado que na mistura em análise, um dos componentes corresponde a uma farinha. Quanto ao diâmetro do misturador, assumiu-se o valor de 150 mm, típico de um misturador tipo *marine*, dado ser vulgarmente utilizado na indústria [86].

A potência da mistura depende da viscosidade, densidade, diâmetro do misturador e número de potência e foi calculada através da expressão 5.

$$P (W) = N_P \cdot \rho \cdot N^3 \cdot D^5 \quad (5)$$

Sendo que, P corresponde à potência do misturador, N_P corresponde à variável adimensional número de potência, ρ corresponde à massa volúmica da mistura (kg.m⁻³), N corresponde à velocidade de rotação (s⁻¹) e D o diâmetro do misturador (m) [88]. O N_P foi determinado através do gráfico, representado na Figura C-20 do Anexo C, tendo em conta o número de Reynolds (Re) e a configuração do misturador. Os cálculos subjacentes a esta variável encontram-se representados no Anexo C -. Assim sendo, o consumo energético pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$E (kWh) = P \times 10^{-3} \times t = P \times 10^{-3} \times 3 \quad (6)$$

➤ Mistura B:

1. Tendo em conta gamas existentes na literatura e patentes, na mistura entre o produto da mistura A e o PU considerou-se uma gama de 0,05 a 100 do produto da mistura A por 100 partes do polímero. Neste sentido, assumiram-se 3 cenários, dois extremos e um intermédio, ou seja, 10 (cenário 1), 50 (cenário 2) e 100 (cenário 3) partes de produto da mistura A por 100 partes do polímero (ppmA/pPU);
2. Nesta etapa considerou-se que a mistura ocorre naturalmente, sem qualquer adição de compostos extra ou energia, devido à escassez de informação sobre a mesma.

A partir dos cenários considerados na mistura A e B, obtêm-se 6 cenários, tal como ilustrado na seguinte figura.

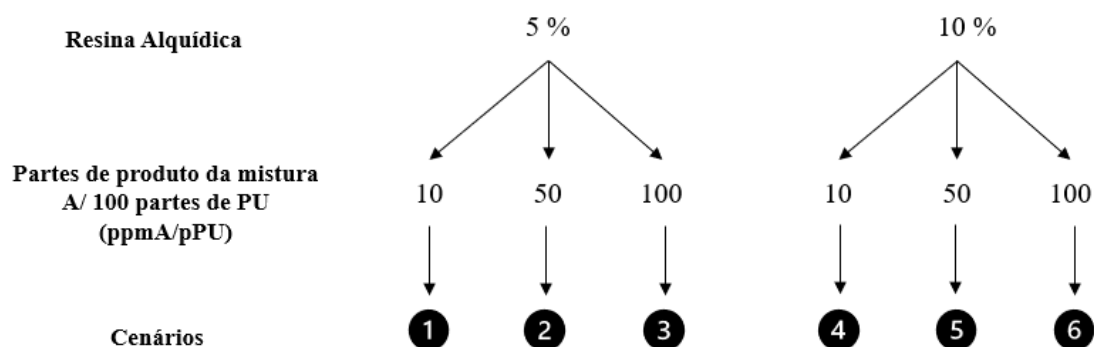


Figura 3-9 - Representação dos 6 cenários considerados, de acordo com a % de resina alquídica utilizada na mistura A e nº ppmA/pPU utilizadas na mistura B.

➤ Extração de matérias-primas e produção de PU (Etapa 5 e 6):

Na recolha de dados, para o processo de produção do polímero PU, foi necessário utilizar bases de dados relativas ao TPU, uma vez que estas são as mais representativas da matéria-prima utilizada no processo de recobrimento na TMG Automotive. A produção do TPU pode ser realizada através da abordagem *one-shot* ou da abordagem “pré-polímero”, sendo esta última utilizada quando se pretende obter um aumento da massa molecular do TPU. A TMG Automotive utiliza como matéria-prima um TPU produzido através da abordagem “pré-polímero”, que consiste na reação, em excesso, de um diisocianato com um poliol ou um diol, de cadeia longa, que origina um pré-polímero. Posteriormente, este pré-polímero reage com um extensor de cadeia, através dos grupos NCO livres, de forma a completar as ligações e formar o TPU, tal como ilustrado na Figura 3-10, [89], [90].

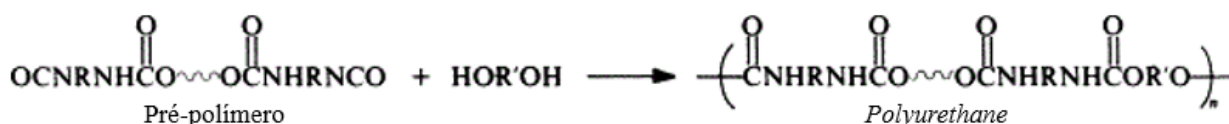


Figura 3-10 - Representação da equação do pré-polímero e um extensor de cadeia, formando o TPU [Adaptado de 90].

No âmbito desta dissertação, o extensor de cadeia escolhido foi o Hexane-1,6-diol, todavia, a base de dados utilizada, relativa ao TPU, não contempla este elemento, pelo que se estimou o inventário desse elemento. No Anexo B - encontra-se representado os dados necessários para o inventário, assim como os cálculos realizados.

As fontes utilizadas, para as etapas 5 até à 9, ou seja, referente ao processo interno da TMG Automotive encontram-se representadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Fontes utilizadas na recolha de dados secundários, necessários para o estudo de a-ACV

	Dados secundários
TPU	<i>Sphera Solutions</i> - Software Gabi [91]
Laca de PU	<i>Sphera Solutions</i> - Software Gabi [92]
Fibra de PET	Caso de estudo ACV “PET bottle-to-fibre recycling” [93]
Malha de PET	Relatório “LCA update of cotton fiber and fabric life cycle inventory” [79]
Funcionamento das Instalações da TMG Automotive	Comunicação pessoal da TMG Automotive em 2021

No que concerne às diversas etapas fabris existentes na TMG Automotive, foram definidos os seguintes pressupostos:

- Produção da Malha têxtil de PET

Tendo em conta a inexistência de uma base de dados relativa a este tipo de malha, com a fronteira pretendida (*cradle-to-gate*), recorreu-se à literatura para recolha de dados. Primeiro, para a fibra de PET, que originará a malha, utilizou-se um estudo de ACV comparativo, desenvolvido pelo Departamento de Ciência, Tecnologia e Sociedade da Universidade de Utrecht, entre o processo de produção de uma fibra de PET reciclada e uma fibra de PET virgem, numa perspetiva *cradle-to-gate* [93]. No que toca ao consumo de *blue water*, este estudo não contempla esta informação, pelo que se recorreu a um outro estudo, elaborado pela C&A e a *Water Footprint Network*, onde é referido que o processo de produção de fibras de PET consome cerca de $31 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ [94]. Alguma informação adicional e os resultados de impacte ambiental por unidade funcional (1 kg de fibra de PET) encontram-se na Tabela B-14, do Anexo B.

No que concerne à produção da malha têxtil de PET, recorreu-se a um relatório, realizado pelas empresas *thinkstep* e *Cotton Incorporated*. Este relatório apresenta informação detalhada sobre o ICV do processo de produção de fibras e malhas de algodão, numa perspetiva *cradle-to-grave*, e um estudo de ACV, de forma a quantificar os impactes ambientais destes ICV em roupas de algodão [79]. Salienta-se que foi possível usar dados de malhas de algodão, pois para têxteis com o mesmo ponto (neste caso, do tipo *jersey*), o processo de produção é idêntico, independentemente do tipo de fibra utilizada à priori [TMG Automotive, Comunicação pessoal]. Na modelação dos processos *Foreground* utilizaram-se dados fornecidos diretamente pelos intervenientes da cadeia produtiva do setor têxtil, e nos processos *Background* recorreu-se a bases de dados do software de ACV GaBi. Os resultados apresentados no relatório dos impactes ambientais da produção da malha

têxtil de algodão por unidade funcional (1 kg de malha têxtil) encontram-se na Tabela B-25, do Anexo B.

- Consumo Energético na TMG Automotive

No que concerne ao consumo energético (eletricidade e gás natural) do processo de produção na TMG Automotive, este não é linear diariamente e difere consoante o produto final, isto é, varia entre os vários materiais de PVC, PU e TPE, pelo que não é possível quantificar o consumo energético por produto. As unidades de tratamento de gases poluentes - *Regenerative Thermal Oxidizer* (RTO), cuja função consiste no tratamento dos gases poluentes gerados nas várias etapas fabris, correspondem às unidades com maior consumo energético da empresa, no entanto não é possível quantificar a contribuição energética particular de cada etapa. Assim sendo, no âmbito desta dissertação, utilizaram-se os consumos globais de eletricidade e gás natural, de 2017, sendo de 1,02 kWh.m⁻² e 7,53 MJ.m⁻², respetivamente. No entanto, como este valor de eletricidade engloba o processo unitário de extrusão, e esse não faz parte do processo global de produção do material convencional de PU, foi necessário descontar essa parcela ao consumo global. No caso do gás natural, utilizou-se o consumo global pois este é consumido nas caldeiras (presentes nas etapas de Recobrimento e Lacagem) e nos RTOs, ou seja, não é consumido na etapa de Extrusão.

Na recolha de dados relativos à eletricidade utilizou-se informação da base de dados do *Ecoinvent* versão 3.5, disponível no *software* SimaPro. Quanto ao gás natural, utilizou-se a base de dados ELCD 3.0, referente a 27 países da União Europeia (EU-27) e diz respeito à produção e importação de gás natural dos países exportadores para o país consumidor. Esta base de dados contempla toda a cadeia de fornecimento do gás natural, nomeadamente a extração de matérias-primas, produção e processamento (por exemplo, dessulfurização), incluindo perdas durante a distribuição [95].

- Emissões gasosas nas instalações da TMG Automotive

As emissões gasosas, tratadas nos RTOs, não podem ser quantificadas para cada um dos produtos, pelo que foi necessário alocá-las à quantidade de produto gerado.

- Tratamento de resíduos – TMG Automotive

Nesta etapa foram assumidos pressupostos similares aos definidos no consumo energético, descontando-se à quantidade total de resíduos gerados, no ano de 2017, cerca de 5 %, devido à etapa de extrusão, sendo este valor representativo de todas as etapas fabris, dada a impossibilidade de quantificar particularmente cada uma delas. A base de dados utilizada na modelação desta etapa foi a *Ecoinvent*, disponível no *software* Simapro V8.5.2, através do método CML 2001 (*all impact categories*).

No estudo de a-ACV é considerada uma versão simplificada, que detém somente 71 % da formulação original do material convencional de PU, produzido pela TMG Automotive. Esta simplificação é possível, uma vez que a restante percentagem da formulação diz respeito maioritariamente a aditivos, cuja quantidade e, consequentemente, impactes ambientais são diminutos comparativamente com os restantes componentes presentes no material de PU. Para além disto, o acesso às bases de dados relativamente a estes aditivos é restrito, o que impede a quantificação dos impactes ambientais associados aos mesmos. Realça-se que não foram realizados procedimentos de alocação.

3.3 Métodos de cálculo de impacte ambiental

➤ Metodologia de AICV e categorias de impactes ambientais

Tendo em conta o objetivo deste estudo, as categorias de impacte ambiental selecionadas foram as consideradas pela TMG Automotive, nomeadamente Potencial de Aquecimento Global (PAG), Potencial de Eutrofização (PE), Potencial de Acidificação (PAC) e Potencial de Oxidação Fotoquímica (POF). Na Tabela A-3, do Anexo A, encontra-se representado o significado de cada uma das categorias e respetivas unidades. A TMG Automotive não considera as categorias de impacte ambiental Toxicidade Humana e Ecotoxicidade Terrestre e Aquática, uma vez que os dados científicos existentes atualmente são escassos para os produtos da empresa, o que levaria a resultados pouco representativos. Para além disso, a Comissão de Testagem de Toxicidade e Avaliação de Agentes Ambientais afirma que os testes de toxicidade, relativos a agentes ambientais existentes, envolvem uma grande diversidade de abordagens de testagem, tais como triagem de vários agentes químicos e aplicação de dados específicos baseados em recentes exposições ou efeitos na saúde [96].

➤ Software utilizado

Na simulação do estudo de a-ACV e determinação dos impactes ambientais relacionados com os dois materiais considerados utilizou-se o *software* openLCA, versão 1.10.3. Este foi o *software* escolhido pois corresponde a uma *open source*, ou seja, é um *software* de acesso livre e gratuito para Avaliação de Ciclo. O openLCA permite realizar estudos de ACV rapidamente, com informações detalhadas no que concerne aos cálculos e análise de resultados, tais como fluxos e processos com maior contribuição para diferentes categorias de impacte ambiental, ou a localização dessas contribuições no mapa. Para além disto, é capaz de importar e exportar ficheiros, facilitando a partilha dos estudos [97].

➤ Método de Cálculo

O método de cálculo selecionado teve em conta o método aplicado atualmente pela empresa, que corresponde ao CML 2001. Este método de avaliação de impacto ambiental é do tipo *Midpoint* e foi desenvolvido pela Universidade de Leiden, na Holanda [98]. A TMG Automotive utiliza este método pois este é bastante conceituado, aceite pela comunidade ACV e o mais usual na indústria automóvel.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados do estudo de a-ACV realizado nesta dissertação, desde o inventário até à posterior avaliação dos impactos ambientais do material de origem biológica comparativamente com o material convencional de PU da TMG Automotive.

4.1 Fase de inventário

A etapa 1, referenciada na Figura 3-6, corresponde à secagem e extração do óleo do bagaço de azeitona, realizada numa fábrica própria para o efeito [99]. Os dados primários de entrada e de saída deste processo, por tonelada de bagaço de azeitona, são apresentados na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Dados de entrada e saída, por tonelada de bagaço de azeitona, no processo unitário de extração do óleo do bagaço de azeitona [Adaptado de 99]

		Dados (por t de bagaço de azeitona)
Entradas	Bagaço de azeitona (t)	41
	Energia Elétrica (kWh)	95
	Combustível – Gasóleo (L)	50
	Hexano (kg)	1,1
	Bagaço extratado (t)	1,85
Saídas	Bagaço extratado (t)	7,35
	Óleo do bagaço de azeitona (t)	1

Na Figura 4-1 está esquematizada a etapa de polimerização, sendo que os fluxos de entrada correspondem aos componentes e energia de aquecimento dos mesmos, e a resina alquídica como fluxo de saída.

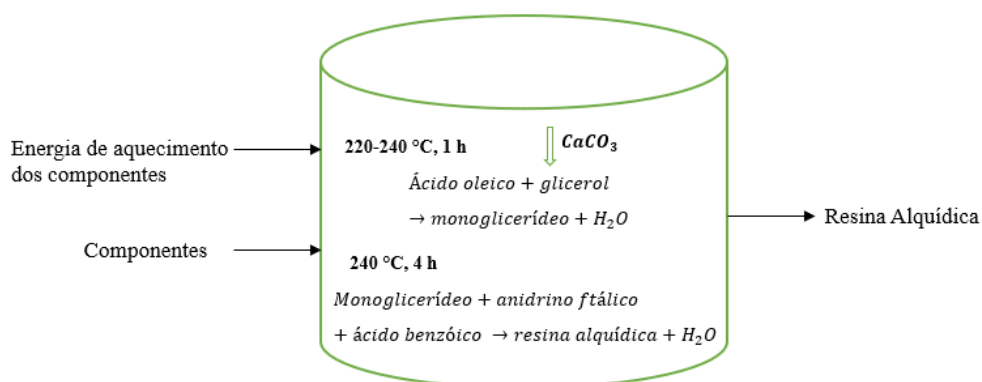


Figura 4-1 - Esquematização do processo unitário de polimerização, com as reações, condições operacionais e os fluxos de entrada e saída.

Nesta etapa, os dados relativos às capacidades caloríficas e número de moles dos vários componentes intervenientes nas reações encontram-se representados na Tabela 4-2, sendo que os cálculos subjacentes a estes estão representados no Anexo A -. Salienta-se que o C_p do CaCO_3 não foi calculado mas sim recolhido diretamente e que o óleo representa cerca de 78 % da resina alquídica sintetizada [80].

Tabela 4-2- Resultados obtidos relativamente à capacidade calorífica e número de moles, dos componentes intervenientes na polimerização

Componentes	Capacidade calorífica, C_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Moles, n (mol)
Óleo	817,9	$5,5 \times 10^{-1}$
Anidrido ftálico	274,9	$1,7 \times 10^{-1}$
Glicerol	255,7	$1,6 \times 10^{-1}$
Glicerilmonooleato	892,8	$5,1 \times 10^{-1}$
CaCO_3	79,4 [100]	$2,0 \times 10^{-3}$
Ácido Benzóico	287,4	$3,9 \times 10^{-2}$

De acordo com a fórmula de cálculo apresentada no subcapítulo 3.2, a energia necessário para aquecer os compostos é de 225,5 kJ e a energia total envolvida na polimerização é de 394,7 kJ.

Na Figura 4-2 está esquematizado a etapa de *steam explosion*, sendo que os fluxos de entrada correspondem aos componentes, energia de aquecimento dos mesmos, bem como a energia para pressurizar o sistema e o fluxo de saída corresponde à farinha.

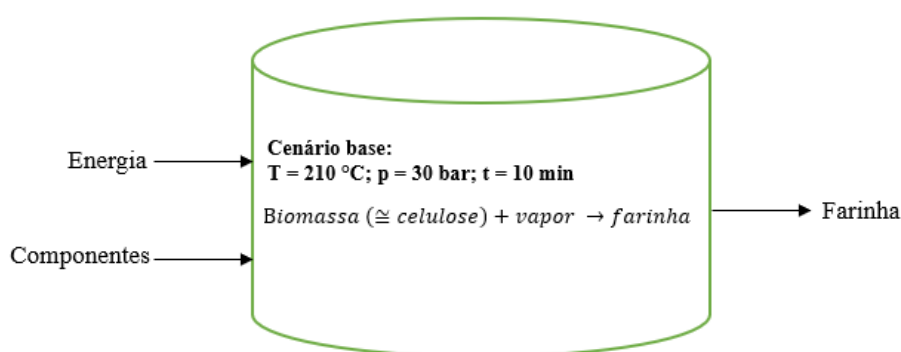


Figura 4-2 - Esquematização do processo unitário de *steam explosion*, com as reações, condições operacionais e os fluxos de entrada e saída.

Para determinar o consumo energético derivado deste processo recorreu-se à literatura, tendo-se verificado que este é de aproximadamente 2000 kJ/kg de biomassa, para materiais lignocelulósicos [101], [102]. Na etapa seguinte, onde ocorre a mistura da resina alquídica e a farinha, o consumo energético necessário corresponde a 3,21 kWh e 3,81 kWh para o cenário 1 e 2, respetivamente.

Posteriormente, estes valores de energia calculados foram colocados no software openLCA, conjuntamente com as quantidades dos vários componentes usados nos vários processos unitários. O cálculo das quantidades dos compostos foi realizado sucessivamente, da etapa de mistura B até as etapas precedentes. Para uma determinada massa de PU, fornecida pela TMG Automotive, calculou-se a massa do produto da mistura A, através da gama definida de 10-100 partes do produto por 100 partes de PU. Posteriormente, com a massa do produto da mistura A, calculou-se as quantidades dos dois reagentes da mistura A, a resina e a farinha, pois assumiu-se à priori dois cenários: a resina alquídica corresponde a 5 ou 10 % da quantidade total de farinha. Este procedimento foi realizado para as restantes etapas.

4.2 Avaliação de impactes ambientais

Os impactes ambientais do material de origem biológica, produzido através do bagaço de azeitona, para os 6 cenários definidos anteriormente e considerando as categorias de impacte ambiental PAG, PE, PAC e POF, são apresentados na Tabela D-1 do Anexo D. Na Figura 4-3 estão representados graficamente os resultados normalizados para os 6 cenários comparativamente com o material convencional de PU (identificado como “PU” no gráfico).

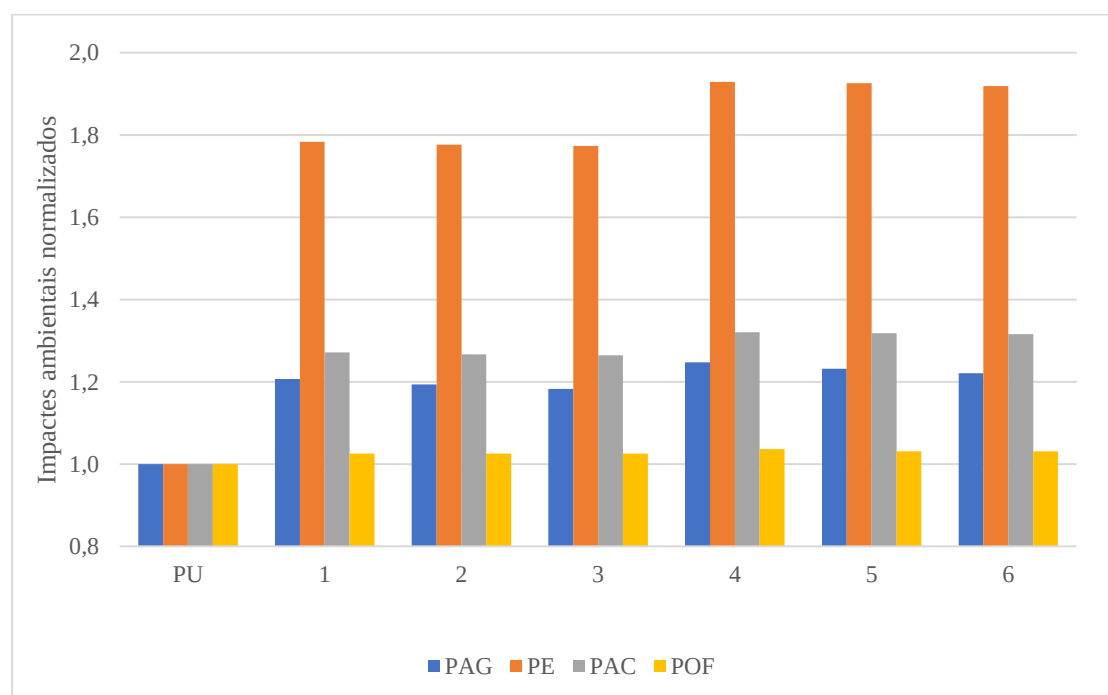


Figura 4-3- Gráfico representativo dos resultados normalizados dos impactes ambientais no que concerne às categorias PAG, PE, PAC e POF, para os 6 cenários considerados do material de origem biológica e para o material convencional de PU.

Pela análise da Figura 4-3, observa-se que o material de origem biológica tem sempre um desempenho ambiental pior quando comparado com o material convencional de PU,

comercializado pela TMG Automotive, sendo particularmente relevante para a categoria de impacto ambiental PE, em que os valores são 80 a 90% mais elevados que o material convencional. As variações são menores para a categoria POF, em que os impactos ambientais são muito similares ao material convencional. Para além disto, percebe-se que os impactos ambientais relativos às quatro categorias diminuem ligeiramente (ou mantêm-se em alguns casos) do cenário 1 (10 ppmA/100pPU) para o 3 (100 ppmA/100pPU) devido ao sucessivo aumento do nº de partes do produto da mistura A por 100 partes de PU, acontecendo o mesmo do cenário 4 para o 6. Ou seja, os impactos ambientais diminuem com o aumento da incorporação dos biocomponentes de bagaço de azeitona e diminuição da quantidade de PU utilizado. Para além disto, verifica-se que, para o mesmo nº de ppmA/100pPU, os cenários mais favoráveis são aqueles que contemplam maior percentagem de farinha (95 %), tendo em conta que neste caso a viscosidade é menor e consequentemente o consumo energético na agitação também. Desta forma, o cenário mais favorável corresponde ao cenário 3, pois integra maior % de farinha na mistura A e maior nº de ppmA/100pPU na mistura B. No entanto, mesmo o cenário mais favorável apresenta valores de impacto ambiental superiores aos obtidos para o material convencional de PU.

De modo a esclarecer essa questão, nas Figuras 4-4 e 4-5 encontram-se representados para as quatro categorias de impacto ambiental os valores relativos aos impactos ambientais, para cada um dos processos unitários, do material convencional de PU da TMG Automotive e do material de origem biológica, tendo-se utilizado o cenário 3 por ser o mais favorável, respetivamente. Realça-se que foram agrupados, na categoria “Outros”, processos unitários cuja contribuição é pequena quando comparado com os restantes processos, tais como: produção do hexano, ácido adípico, ácido benzóico, *glycerine*, vapor e diesel e que a categoria “Produção da Malha de PET” inclui a produção da malha de PET e a fibra de PET. Pela análise das Figuras 4-4 e 4-5, constata-se que os processos unitários com maior contribuição para os impactos ambientais correspondem à produção da malha de PET, consumo energético aquando da produção do material final na TMG Automotive e produção do PU, tanto para o material convencional como para o material de origem biológica. Neste último, o consumo energético é superior resultado do tratamento do bagaço de azeitona usado no material de origem biológica. Esta conclusão é suportada também pelas emissões mais elevadas de carbono obtidas para os vários cenários, resultado do maior consumo de energia e consequentemente de combustíveis fósseis, mostrando que o consumo energético global é superior para o material de origem biológica.

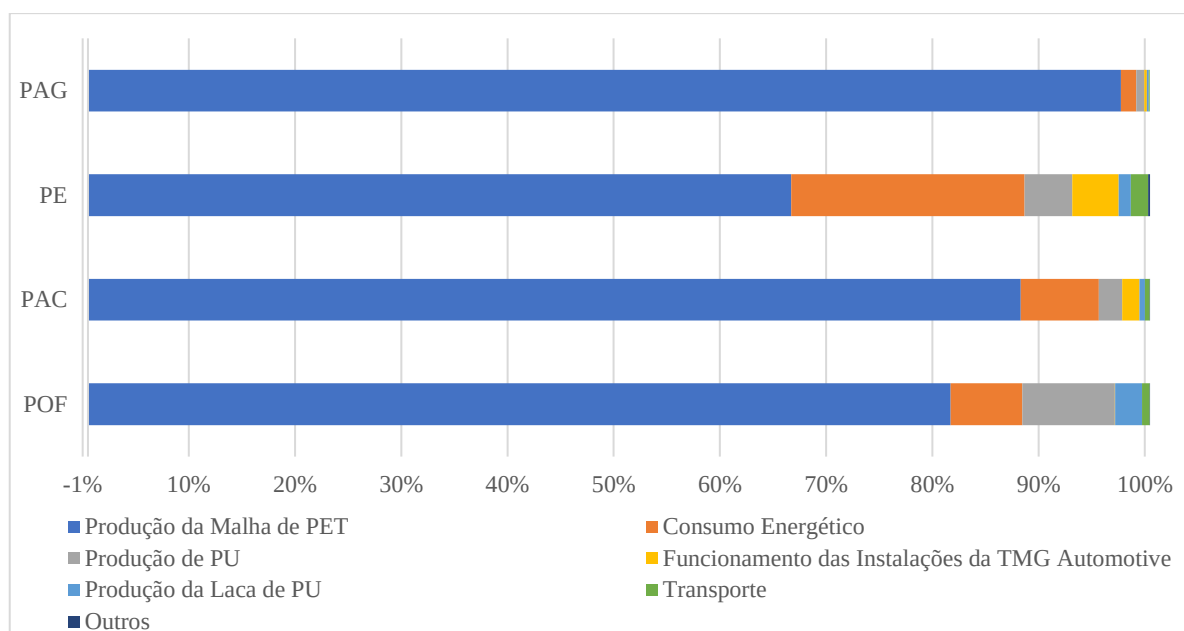


Figura 4-4 - Gráfico referente à contribuição dos vários processos unitários para os impactos ambientais no que concerne às categorias PA, PE, PAG e POF, para o material convencional de PU de TMG Automotive.

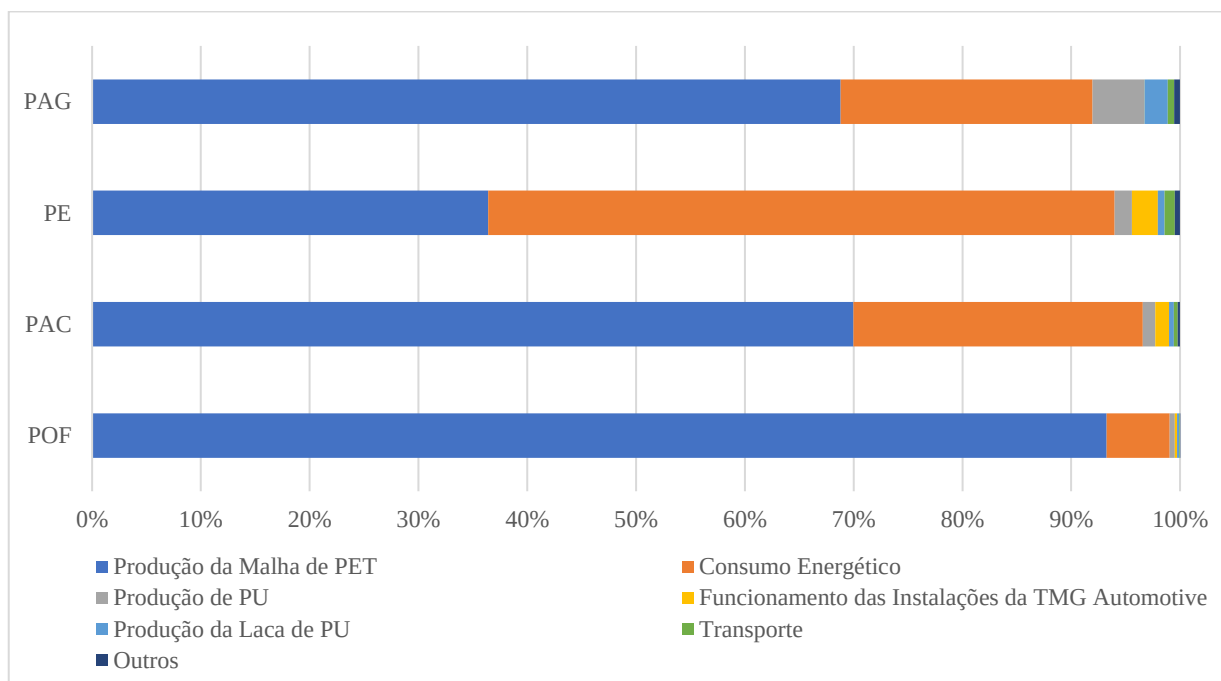


Figura 4-5 - Gráfico referente à contribuição dos vários processos unitários para os impactos ambientais no que concerne às categorias PA, PE, PAG e POF, para o material de origem biológica (cenário 3).

A combustão de combustíveis fósseis (principalmente carvão, petróleo e gás natural) para produção de eletricidade liberta CO₂, responsável pelo aquecimento global, bem como óxidos de azoto (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x), capazes de provocar a acidificação quando em contacto com água, a oxidação fotoquímica (NO_x é um dos precursores responsáveis pela formação do ozono troposférico) e a eutrofização de águas e solos (motivo pelo qual os impactos ambientais para a categoria PE são 80-90 % mais elevados quando comparados com os impactos do material

convencional) [79], [103]. Desta forma, com o aumento da incorporação dos biocomponentes, a contribuição do consumo energético para os impactos ambientais aumenta, resultando em impactos ambientais superiores para o material de origem biológica.

Os resultados apresentados nas Figuras 4-4 e 4-5 mostram também que um dos fatores chave no desempenho ambiental de ambos os materiais corresponde ao processo de produção da malha têxtil de PET (inclui a produção da fibra e da malha de PET). Assim, foi reconsiderado o seu processo, de modo a alcançar-se impactos ambientais menores para o material de origem biológica. A alternativa escolhida residiu na produção de uma malha através de fibras de PET recicladas, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela D-2 do Anexo D. Novamente, foi considerado apenas o cenário 3 nos cálculos realizados. Na Figura 4-6 são apresentados graficamente os resultados normalizados para o cenário 3 original, cenário 3 com substituição da malha virgem pela malha de PET reciclada, comparativamente com o material convencional de PU.

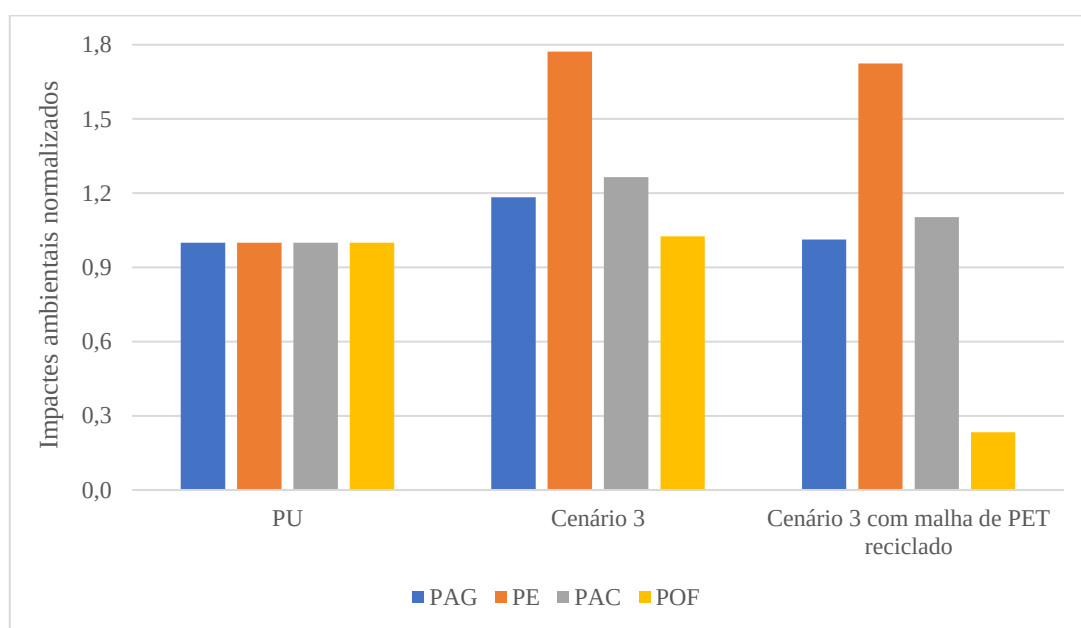


Figura 4-6 - Gráfico representativo dos resultados normalizados dos impactos ambientais no que concerne às categorias PAG, PE, PAC e POF, para o cenário 3 (com malha de PET virgem) e cenário 3 com incorporação da malha de PET reciclada e para o material convencional de PU.

Segundo a Tabela B-14, do Anexo B, o processo de produção da fibra de PET reciclada consome menos eletricidade e apresenta impactos ambientais inferiores relativamente ao processo de produção da fibra de PET virgem, para as quatro categorias. Este facto pode ser comprovado pela análise da Figura 4-6, quando se compara o cenário 3 com o cenário 3 com incorporação da malha de PET reciclada, sendo particularmente evidente para a categoria POF (os impactos ambientais reduzem cerca de 77,2 %). No entanto, o material de origem biológica com malha de PET reciclada

apresenta impacto ambiental inferior ao do material convencional de PU apenas para a categoria POF (os impactos ambientais reduzem cerca de 76,6 %). Isto porque, no cenário 3, a produção da malha de PET virgem tem uma contribuição superior a 90 % para esta categoria, logo a substituição desta por uma malha de PET reciclada, diminui substancialmente este impacto. Quanto às restantes categorias, o mesmo já não acontece, pois a contribuição do processo de produção da malha virgem (incluindo a produção da fibra e malha de PET) é menor, principalmente na categoria PE (contribuição inferior a 35 %). Para estas três categorias, o consumo energético (derivado fundamentalmente da etapa mistura A) corresponde a uma grande parcela da totalidade dos impactos ambientais, não sendo, por isso, suficiente a substituição da malha PET virgem por uma malha de PET reciclada para que ocorra uma redução considerável dos impactos ambientais.

Deste modo, uma alternativa interessante, de modo a reduzir ainda mais os impactos ambientais do material de origem biológica, consiste na alteração das fontes de energia utilizadas no processo. Em particular, implementação de energia de origem renovável, quer seja fotovoltaica para a eletricidade utilizada ou biomassa para a energia térmica, sendo esta uma opção de exploração de melhoria no futuro.

5 Conclusões

Este trabalho teve como objetivos a pesquisa de um material de origem biológica passível de substituição dos atuais materiais flexíveis, de origem sintética, utilizados no interior do automóvel e a sua análise ambiental, através de um estudo de a-ACV. O processo de obtenção do material de origem biológica foi modelizado utilizando informação da literatura de processos similares, com o cuidado de ser o mais próximo possível a um potencial processo industrial para a sua produção. Pela análise dos resultados obtidos verifica-se que para os seis cenários considerados, todos apresentam resultados de impactes ambientais superiores ao material convencional de PU atualmente comercializado pela TMG Automotive. O cenário 3 é o mais favorável, dado que apresenta maior nº de partes de produto da mistura A por 100 partes de PU e maior % de farinha (95 %). O fator mais importante do desempenho ambiental do material de origem biológica e do material convencional é a produção de malha de PET, seguido do consumo energético. Deste modo, foi considerado uma alternativa ao cenário 3, substituindo-se a malha de PET virgem por uma malha de PET reciclada. Esta alternativa reduz os impactes ambientais do material de origem biológica, porém apenas para a categoria de Potencial de Oxidação Fotoquímica os impactes ambientais são inferiores ao material convencional. Isto porque o consumo energético tem uma contribuição considerável nos impactes ambientais do material de origem biológica, em particular na etapa mistura A, pelo que a substituição da malha virgem por uma malha reciclada não é suficiente para minimizá-los consideravelmente. Assim, conclui-se que o material de origem biológica estabelecido não é satisfatório, no entanto este cenário pode alterar com a introdução de energias renováveis no sistema ou o reajuste das etapas do processo com maior consumo energético, de modo a reduzir os impactes ambientais deste material comparativamente com o material convencional de PU.

Assim, conclui-se que todos os objetivos foram cumpridos e que este estudo terá utilidade para a TMG Automotive, na medida em que permite considerar vários tipos de design de produtos e suportar o processo de tomada de decisão relativamente a escolhas/alternativas futuras, em particular envolvendo materiais de origem biológica, de forma a otimizar o sistema e minimizar os impactes ambientais associados ao mesmo. Esta é uma das vantagens da análise antecipatória de ciclo de vida, permitindo reduzir os custos de desenvolvimento de novos produtos. O trabalho realizado pode ser melhorado e estendido de modo a obterem-se resultados rigorosos. Além da utilização de energia renovável no processo, a utilização de dados primários obtidos experimentalmente (quantidade necessária dos reagentes), em particular das várias reações químicas envolvidas na obtenção da resina alquídica através do óleo do bagaço de azeitona,

permitirá ter estimativas mais rigorosas dos impactes ambientais. Os resultados deste estudo de a-ACV podem contribuir para definir com maior certeza quais serão as condições experimentais que deverão ser analisadas. Desse modo, será possível reduzir o tempo de desenvolvimento e os custos envolvidos, facilitando a introdução no mercado de produtos inovadores e mais sustentáveis.

6 Referências

- [1] European Automobile Manufacturers Association (ACEA), "Facts about the Automobile Industry", 2020. <https://www.acea.be/automobile-industry/facts-about-the-industry> (acedido Fev. 07, 2021).
- [2] European Automobile Manufacturers Association (ACEA), "EU passenger car production", 2020. <https://www.acea.be/statistics/article/eu-passenger-car-production> (acedido Fev. 07, 2021).
- [3] P. Nieuwenhuis e P. Welles, *The automotive industry and the environment*. Florida: Woodhead Publishing Limited and Technomic Publishing Company, 2003.
- [4] European Automobile Manufacturers Association (ACEA), "Vehicles in use Europe 2017", 2017. <https://www.acea.be/statistics/tag/category/report-vehicles-in-use> (acedido Fev. 07, 2021).
- [5] W. Fung e M. Hardcastle, *Textiles in automotive engineering*. Lancaster: Woodhead Publishing Limited and Technomic Publishing Company, 2001.
- [6] European Automobile Manufacturers Association (ACEA), "Circular Economy". <https://www.acea.be/industry-topics/tag/category/circular-economy> (acedido Fev. 07, 2021).
- [7] L. Dixon, "Autonowashing: The Greenwashing of Vehicle Automation", *Transp. Res. Interdiscip. Perspect.*, vol. 5, p. 100113, 2020, doi: 10.1016/j.trip.2020.100113.
- [8] A. Vollero, M. Palazzo, A. Siano, e W. J. L. Elving, "Avoiding the greenwashing trap: Between CSR communication and stakeholder engagement", *Int. J. Innov. Sustain. Dev.*, vol. 10, n. 2, pp. 120–140, 2016, doi: 10.1504/IJISD.2016.075542.
- [9] M. Majláth, "How Does Greenwashing Effect the Firm, the Industry and the Society -the Case of the VW Emission Scandal", *Obuda Univ.*, pp. 111–126, 2016, [Em linha]. Disponível em: https://www.merriam-webster.com/dictionary/greenwashing%0Ahttps://kgk.uni-obuda.hu/sites/default/files/12_Majláth.pdf.
- [10] S. R. H. Barrett *et al.*, "Impact of the Volkswagen emissions control defeat device on US public health", *Environ. Res. Lett.*, vol. 10, n. 11, 2015, doi: 10.1088/1748-9326/10/11/114005.
- [11] Recticel Flexible Foams, "Material developments in car interior and engine compartment". 2017, [Em linha]. Disponível em: www.recticelflexiblefoams.com.
- [12] S. Prodanovic e M. Milutinovic, "Some Applications of Biomaterials in Automotive Industry", *Adv. Appl. Ind. Biomater.*, pp. 1–20, 2017. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-62767-0_1.
- [13] P. Cicconi, "Eco-design and Eco-materials: An interactive and collaborative approach", *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 23, 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00135.
- [14] Ellen Macarthur Foundation, "Case Studies - Short-loop recycling of plastics in vehicle manufacturing". <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/case-studies/short-loop-recycling-of-plastics-in-vehicle-manufacturing> (acedido Mar. 09, 2021).
- [15] J. Reiland, B. Laszio, e L. Marcos, "A Vision on The Future of Automotive Lightweighting", n. Accelerating the decarbonisation of automotive mobility by means of lightweighting, 2020.
- [16] European Comission, "2050 long-term strategy | Climate Action". https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en (acedido Mar. 20, 2021).
- [17] European Comission, "Paris Agreement | Climate Action". https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en (acedido Mar. 26, 2021).
- [18] International Council on Clean Transportation, "Lightweighting Technology Developments", 2017. Disponível em: https://theicct.org/sites/default/files/publications/PV-Lightweighting_Tech-Briefing_ICCT_07032017.pdf.
- [19] TMG Group, "TMG - Certifications". <https://www.tmg.pt/> (acedido Fev. 13, 2021).

- [20] TMG Automotive, "2018 Sustainability Report", 2018. Disponível em: https://s3-us-west-2.amazonaws.com/ungc-production/attachments/cop_2019/471484/original/COP_20190201_GC.pdf?1549055019.
- [21] UN Global Compact Network Portugal, "UN Global Compact". <https://globalcompact.pt/about/un-global-compact> (acedido Fev. 18, 2021).
- [22] L. R. Nunes, A. Rodolfo Junior, e W. Ormanji, *Tecnologia do PVC*, 2ª ed. São Paulo: Braskem S.A., 2006.
- [23] Mazda Motor Corporation, "Sustainability Report 2020", 2020. Disponível em: https://www.mazda.com/globalassets/en/assets/csr/download/2020/2020_all.pdf.
- [24] MAZDA, "LCA - Life Cycle Assessment". <https://www.mazda.com/en/csr/environment/lca/> (acedido Mar. 10, 2021).
- [25] World Economic Forum, "Forging Ahead: A materials roadmap for the zero-carbon car", 2020. Disponível em: http://www3.weforum.org/docs/WEF_Forging_Ahead_2020.pdf.
- [26] Toyota Motor Corporation, "The MIRAI Life Cycle Assessment Report for communication", 2015.
- [27] Toyota, "Making a start for the better - The MIRAI". <https://www.toyota-europe.com/world-of-toyota/feel/environment/just-better/mirai-start-for-better> (acedido Mar. 11, 2021).
- [28] Toyota, "Toyota avança para o futuro da mobilidade a hidrogénio com segunda geração do Mirai". <https://www.toyota.pt/world-of-toyota/articles-news-events/2020/Toyota-avanca-mobilidade-a-hidrogenio-com-2a-geracao-Mirai.json> (acedido Mar. 10, 2021).
- [29] McKinsey & Company, "Recharging economies: The EV-battery manufacturing outlook for Europe", 2019. <https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/recharging-economies-the-ev-battery-manufacturing-outlook-for-europe> (acedido Mar. 26, 2021).
- [30] K. Hill, B. Swiecki, e J. Cregger, "The Bio-Based Materials Automotive Value Chain", *Cent. Automot. Res.*, n. April, pp. 1–82, 2012. Disponível em: <https://www.cargroup.org/publication/the-bio-based-materials-automotive-value-chain/>.
- [31] M. Barletta e A. Cicci, "Production and processing of biodegradable and compostable biomaterials", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 179, pp. 231–242, 2019, doi: 10.1016/B978-0-444-64337-7.00013-6.
- [32] P. Bhagabati, *Biopolymers and biocomposites-mediated sustainable high-performance materials for automobile applications*. INC, 2020.
- [33] Textile Exchange, "Quick Guide To Biosynthetics". 2018. Disponível em: <https://textileexchange.org/wp-content/uploads/2018/01/Textile-Exchange-Quick-Guide-To-Biosynthetics-2018.pdf>.
- [34] F. Barillari e F. Chini, "Biopolymers - Sustainability for the Automotive Value-added Chain", *ATZ Worldw.*, vol. 122, n. 11, pp. 36–39, 2020, doi: 10.1007/s38311-020-0298-6.
- [35] D. Rusu, M. F. Lacrampe, P. Krawczak, e S. A. . Boyer, "Bioplastics in automotive applications", *Bioplastic Mag. Issue 01/2012*, vol. 7, n. 1, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257918746_Bioplastics_in_automotive_applications.
- [36] ScienceDirect, "Processability". <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/processability> (acedido Abr. 02, 2021).
- [37] V. Siracusa e I. Blanco, "Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications", *Polymers (Basel)*, vol. 12, n. 8, p. 1641, 2020, doi: 10.3390/polym12081641.
- [38] R. Ryntz e S. Kozora, "Sustainable materials in automotive", *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, n. 12, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1515/psr-2019-0021.
- [39] ScienceDirect, "Alkyd Resins". <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/alkyd-resins> (acedido Fev. 21, 2021).

- [40] A. Suzuki, F. Lage, L. Oliveira, e A. Franca, "Biological Materials as Precursors for the Production of Resins", em *Advances in Environmental Research*, n. 9, J. A. Daniels, Ed. Nova Science Publishers, 2016, pp. 1–38.
- [41] P. P. Chiplunkar e A. P. Pratap, "Utilization of sunflower acid oil for synthesis of alkyd resin", *Prog. Org. Coatings*, vol. 93, pp. 61–67, 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.01.002.
- [42] G. Koronis e A. Silva, Eds., *Green Composites for Automotive Applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [43] M. Meyer, S. Dietrich, H. Schulz, e A. Mondschein, "Comparison of the technical performance of leather, artificial leather, and trendy alternatives", *Coatings*, vol. 11, n. 2, pp. 1–15, 2021, doi: 10.3390/coatings11020226.
- [44] L. Coelho *et al.*, "Innovation of Textiles through Natural By-Products and Wastes", em *Waste in Textile and Leather Sectors*, vol. 32, IntechOpen, 2020, pp. 137–144.
- [45] Piñatex, "Piñatex". <https://www.ananas-anam.com/> (acedido Fev. 17, 2021).
- [46] Piñatex, "FAQs". <https://www.ananas-anam.com/faqs/> (acedido Abr. 15, 2021).
- [47] MaterialDistrict, "New Skoda Vision RS's interior sports vegan materials". <https://materialdistrict.com/article/skoda-vision-rs-interior-vegan-materials/> (acedido Fev. 17, 2021).
- [48] Ruptly, "Mexican entrepreneurs invent leather alternative based on cactus", *Youtube*, 2019. https://www.youtube.com/watch?v=gc43eRWe07U&ab_channel=Ruptly (acedido Fev. 17, 2021).
- [49] Material Innovation Initiative, "DESSERTO". <https://www.materialinnovation.org/desserto-innovator-profile> (acedido Fev. 17, 2021).
- [50] Desserto, "What is Desserto?". <https://desserto.com.mx/why-desserto%3F> (acedido Fev. 17, 2021).
- [51] The Vegan Review, "Desserto: Turning cactus into vegan leather for the world's top fashion brands", 2020. <https://theveganreview.com/desserto-turning-cactus-into-vegan-leather-for-the-worlds-top-fashion-brands/> (acedido Mar. 09, 2021).
- [52] Fashion Channel, "DESSERTO Cactus Vegan Leather MCFW Digital Edition 2020 Montecarlo", *Youtube*, 2020. https://www.youtube.com/watch?v=Fxpd-OOCzi4&ab_channel=FashionChannel (acedido Mar. 09, 2021).
- [53] Leather International, "Modern Meadow's first bioleather – Zoa", 2018. <https://www.leathermag.com/features/featurematerial-gains-6713680/> (acedido Fev. 20, 2021).
- [54] Zoa, "About Zoa". <https://www.zoamaterials.com/about> (acedido Fev. 20, 2021).
- [55] Zoa, "Technology- Building with Biology". <https://www.zoamaterials.com/technology> (acedido Fev. 20, 2021).
- [56] Material Innovation Initiative, "MycoWorks: Reishi". <https://www.materialinnovation.org/mycoworks-innovator-profile> (acedido Fev. 20, 2021).
- [57] Cool Hunting, "MycoWorks Debuts Their Plastic-Free, Non-Animal Premium Leather Alternative, Reishi", 2020. <https://coolhunting.com/style/made-with-reishi/> (acedido Abr. 07, 2021).
- [58] Material Innovation Initiative, "VEGEA". <https://www.materialinnovation.org/vegea-innovator-profile> (acedido Fev. 21, 2021).
- [59] Vegea, "Company - Biomaterials for fashion, furniture, packaging, automotive & transportation". <https://www.vegeacompany.com/company/> (acedido Fev. 21, 2021).
- [60] European Comission, "Innovative biomaterials production from wine industry waste - Results". <https://cordis.europa.eu/project/id/805055/results> (acedido Jun. 23, 2021).
- [61] Vegea, "Bentley Chooses Vegea For The Interiors Of The New EXP 100 GT", 2019. <https://www.vegeacompany.com/bentley-chooses-vegea-for-the-interiors-of-the-new-exp-100-gt/> (acedido Fev. 21, 2021).

- [62] Automotive Performance Materials, "What is NAFILlean?". <https://www.apm-planet.com/products/nafilean/what-is-nafilean/> (acedido Fev. 24, 2021).
- [63] E. E. G. Rojas, J. S. R. Coimbra, e J. Telis-Romero, "Thermophysical properties of cotton, canola, sunflower and soybean oils as a function of temperature", *Int. J. Food Prop.*, vol. 16, n. 7, pp. 1620–1629, 2013, doi: 10.1080/10942912.2011.604889.
- [64] D. Klein, *Organic Chemistry*, 3ª ed. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc., 2017.
- [65] International Olive Council (IOC), "Production of olive oil". <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2020/05/IOC-Olive-Oil-Dashboard-Apr-2020-rev1.html#production-2> (acedido Fev. 27, 2021).
- [66] Instituto Nacional de Estatística, "Previsões Agrícolas - 31 de janeiro 2021", 2021. Disponível em: https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_destaques&DESTAQUESdest_boui=458510531&DESTAQUESmodo=2&xlang=pt.
- [67] M. S. De Almeida, "Tratamento e Valorização de efluentes de lagares de azeite integrando processos de membranas, adsorção/permuta iónica e oxidação avançada", Universidade de Coimbra, 2016.
- [68] R. F. Brito, "Valorização Integrada de Resíduos e Subprodutos da Extração do Azeite: Extração e Caracterização de Compostos Bioativos do Bagaço de Azeitona", Universidade do Algarve, 2016.
- [69] M. De Belém e B. Tomás, "Otimização dos processos de controlo laboratorial e análise de fatores que influenciam a extração e qualidade do óleo de bagaço de azeitona", Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [70] Pordata - Base de Dados Portugal Contemporâneo, "Nova Consulta". <https://www.pordata.pt/DB/Portugal/Ambiente+de+Consulta/Tabela> (acedido Mar. 18, 2021).
- [71] H. Baumann e A.-M. Tillman, *The Hitch Hiker's Guide to LCA - An orientation in LCA methodology and application*. Sweden: Studentlitteratur, 2004.
- [72] ISO (International Organization for Standardization), *Environmental management systems - Requirements with guidance for use*. .
- [73] IPQ (Instituto Português de Qualidade), *Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e enquadramento*. 2008.
- [74] IPQ (Instituto Português da Qualidade), *Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e linhas de orientação*. 2010.
- [75] J. M. dos S. Furtado, "Comparação de Métodos e Ferramentas de Análise de Impacto de Ciclo de Vida, aplicados a processos químicos alternativos", Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2014.
- [76] B. A. Wender *et al.*, "Anticipatory life-cycle assessment for responsible research and innovation", *J. Responsible Innov.*, vol. 1, n. 2, pp. 200–207, 2014, doi: 10.1080/23299460.2014.920121.
- [77] V. Göswein, C. Rodrigues, J. D. Silvestre, F. Freire, G. Habert, e J. König, "Using anticipatory life cycle assessment to enable future sustainable construction", *J. Ind. Ecol.*, vol. 24, n. 1, pp. 178–192, Fev. 2020, doi: 10.1111/jiec.12916.
- [78] Life Cycle Initiative, "Glossary of Life Cycle Terms". <https://www.lifecycleinitiative.org/resources/life-cycle-terminology-2/> (acedido Abr. 22, 2021).
- [79] J. Jewell, C. Koffler, e S. Murphy, "LCA update of cotton fiber and fabric life cycle inventory", 2017. Disponível em: <http://resource.cottoninc.com/LCA/2016-LCA-Full-Report-Update.pdf>.
- [80] D. S. Ogunniyi e T. E. Odetoye, "Preparation and evaluation of tobacco seed oil-modified alkyd resins", *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n. 5, pp. 1300–1304, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.02.044.
- [81] K. Wutticharoenwong, J. Dziczkowski, e M. D. Soucek, "Tung based reactive diluents for alkyd systems: Film properties", *Prog. Org. Coatings*, vol. 73, n. 4, pp. 283–290, 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.017.

- [82] ScienceDirect, "Steam Explosion". <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/steam-explosion> (acedido Mar. 22, 2021).
- [83] N. Kakati, E. F. Assanvo, e D. Kalita, "Synthesis and Performance Evaluation of Unsaturated Polyester Blends of Resins and Its Application on Non-woven/Fabric Jute Fibers Reinforced Composites", *J. Polym. Environ.*, vol. 27, n. 11, pp. 2540–2548, 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01537-5.
- [84] Bio-based Industries Consortium (BIC), "Mapping Portugal's bio-based potential".
- [85] Y. Cengel, M. Boles, e M. Kanoglu, *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 9ª ed. McGraw-Hill Education, 2018.
- [86] W. A. Rowin, R. Sean Sanders, e S. Ghaemi, "A Recipe for Optimum Mixing of Polymer Drag Reducers", *J. Fluids Eng. Trans. ASME*, vol. 140, n. 11, 2018, doi: 10.1115/1.4040109.
- [87] M. R. Islam, M. D. H. Beg, e S. S. Jamari, "Alkyd based resin from non-drying oil", *Procedia Eng.*, vol. 90, pp. 78–88, 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.11.818.
- [88] J. N. Tilton, "Fluid and Particle Dynamics", em *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 3ª ed., I. The McGraw-Hill Companies, Ed. 2008.
- [89] Omnexus, "Complete Guide on Thermoplastic Polyurethanes (TPU)". <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/thermoplastic-polyurethanes-tpu> (acedido Mai. 27, 2021).
- [90] ScienceDirect, "Polyurethane". <https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/polyurethane> (acedido Mai. 27, 2021).
- [91] Sphera, "Process data set: Thermoplastic polyurethane (TPU, TPE-U) adhesive; reaction of methylene diisocyanate and polyether polyol; production mix, at plant; 66.5% methylene diisocyanate, 33.5% polyether polyol (en)". <http://gabi-documentation-2021.gabi-software.com/xml-data/processes/9318cb4c-6dc3-44f2-a736-b0809eef9ffe.xml> (acedido Mai. 27, 2021).
- [92] Sphera, "Process data set: Clear coat solvent-based (parquet) (A1-A3); parquet, PUR dispersion, 34% organic solvents; production mix, at plant; 1 kg (en)". <http://gabi-documentation-2021.gabi-software.com/xml-data/processes/74cb78fd-7c63-4d25-8c45-e489da22d957.xml> (acedido Jun. 01, 2021).
- [93] L. Shen, E. Worrell, e M. K. Patel, "Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling", *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, n. 1, pp. 34–52, 2010, doi: 10.1016/j.resconrec.2010.06.014.
- [94] A. Freitas, G. Zhang, e R. Mathews, "Water Footprint Assessment of polyester and viscose and comparison to cotton", 2017.
- [95] openLCA Nexus, "openLCA Nexus - natural gas". [https://nexus.openlca.org/search/query=natural gas!database=ELCD!locationName=EU-27](https://nexus.openlca.org/search/query=natural%20gas!database=ELCD!locationName=EU-27) (acedido Jun. 07, 2021).
- [96] D. Krewski *et al.*, "Toxicity testing in the 21st century: A vision and a strategy", *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part B Crit. Rev.*, vol. 13, n. 2–4, pp. 51–138, 2010, doi: 10.1080/10937404.2010.483176.
- [97] openLCA, "The world's leading, high performance, open source Life Cycle Assessment software". <https://www.openlca.org/> (acedido Jun. 03, 2021).
- [98] Sphera, "CML 2001". <http://www.gabi-software.com/support/gabi/gabi-lcia-documentation/cml-2001/> (acedido Mai. 10, 2021).
- [99] F. F. Filipa Figueiredo, Filipe Maia, Érica Castanheira, José Alberto Pereira, Elsa Ramalhosa, António Ramos, Artur Gonçalves, Filipe Rodrigues, Pedro Marques, Paulo Gomes, Fátima Peres, João Carneim, António Ferreira, Luís Pinto de Andrade, Manuel Feliciano, *Ecoeficiência e Ecogestão no Setor do Azeite: Uma Avaliação de Ciclo de Vida*. 2015, p. 62.
- [100] C. L. Yaws, *Yaws Handbook of Thermodynamic Properties for Hydrocarbons and Chemicals*.

- Knovel, 2009.
- [101] H. Shahrukh, A. O. Oyedun, A. Kumar, B. Ghiasi, L. Kumar, e S. Sokhansanj, "Net energy ratio for the production of steam pretreated biomass-based pellets", *Biomass and Bioenergy*, vol. 80, pp. 286–297, 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.06.006.
- [102] D. Barchyn e S. Cenkowski, "Process analysis of superheated steam pre-treatment of wheat straw and its relative effect on ethanol selling price", *Biofuel Res. J.*, vol. 1, n. 4, pp. 123–128, 2014, doi: 10.18331/BRJ2015.1.4.4.
- [103] A. Korre, Z. Nie, e S. Durucan, "Life cycle modelling of fossil fuel power generation with post-combustion CO₂ capture", *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 4, n. 2, pp. 289–300, 2010, doi: 10.1016/j.ijggc.2009.08.005.
- [104] Material Innovation Initiative, "ANANAS ANAM: PINATEX". <https://www.materialinnovation.org/ananas-anam-innovator-profile> (acedido Mar. 11, 2021).
- [105] The World's Most Rubbish, "Vegea". <https://theworldsmostrubbish.com/directory/vegea> (acedido Mar. 11, 2021).
- [106] Ecochain, "Impact Categories (LCA) - Overview". <https://ecochain.com/knowledge/impact-categories-lca/> (acedido Jun. 05, 2021).
- [107] L. Zong, S. Ramanathan, e C. C. Chen, "Predicting thermophysical properties of mono- and diglycerides with the chemical constituent fragment approach", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n. 11, pp. 5479–5484, 2010, doi: 10.1021/ie901948v.
- [108] A. K. Biswas e D. Ganguly, "Esterification of Fatty Acids with Glycerol", *Nature*, vol. 188, pp. 56–57, Out. 1960, doi: 10.1038/188056b0.
- [109] S. Z. Hassan e M. Vinjamur, "Analysis of Sensitivity of Equilibrium Constant to Reaction Conditions for Esterification of FattyAcids with Alcohols", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n. 3, pp. 1205–1215, 2013, doi: 10.1021/ie301881g.
- [110] P. N. Dange e V. K. Rathod, "Equilibrium and thermodynamic parameters for heterogeneous esterification of butyric acid with methanol under microwave irradiation", *Resour. Technol.*, vol. 3, n. 1, pp. 64–70, 2017, doi: 10.1016/j.reffit.2016.11.012.
- [111] A. Sharma, A. K. Dalai, e S. P. Chaurasia, "Thermodynamic study of hydrolysis and esterification reactions with immobilized lipases", *Eur. Int. J. Sci. Technol.*, vol. 4, n. 2, pp. 128–136, 2015.
- [112] H. Trinh, S. Yusup, e Y. Uemura, "Optimization and kinetic study of ultrasonic assisted esterification process from rubber seed oil", *Bioresour. Technol.*, vol. 247, n. 9, pp. 51–57, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.075.
- [113] M. V.D. Silva, C. E. Hori, e M. H. M. Reis, "Thermochemical data of the oleic acid esterification reaction: A quantum mechanics approach", *Fluid Phase Equilib.*, vol. 406, pp. 168–174, 2015, doi: 10.1016/j.fluid.2015.07.050.
- [114] F. Hitt, "Le caractère fonctionnel des représentations", *Ann. didacique Sci. Cogn.*, vol. 8, n. 1938, pp. 255–271, 2003, doi: 10.1002/14356007.a01.
- [115] V. J. Murphy, E. Dias, e J. A. . Maker, "Production of 1,6-Hexanediol from adipic acid", 2014.
- [116] C. L. Yaws, *Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*. Knovel, 2003.
- [117] The Engineering ToolBox, "Hydrogen - Specific Heat". https://www.engineeringtoolbox.com/hydrogen-d_976.html (acedido Mai. 28, 2021).
- [118] ScienceDirect, "Newtonian Fluid". <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/newtonian-fluid> (acedido Jun. 13, 2021).

Anexos

Anexo A - Informação complementar

➤ Biopolímeros

O processo inerente à produção do polímero PLA e Bio-PP encontra-se esquematizado na Figura A-1 e A-2, respetivamente.

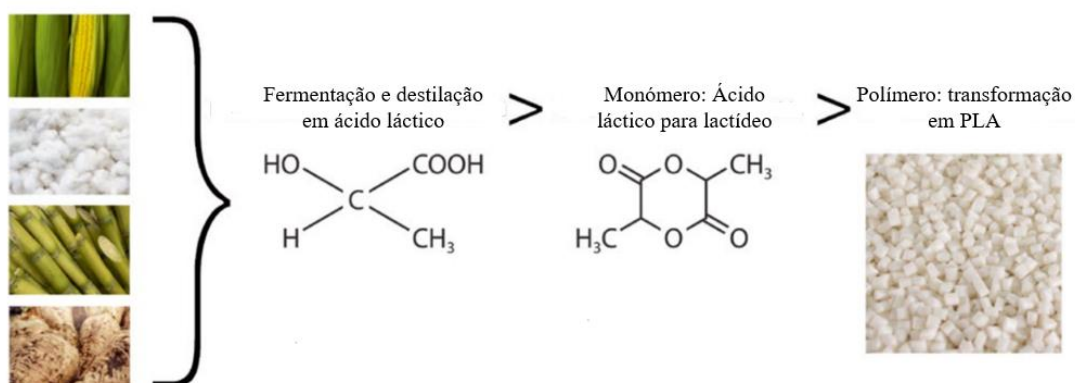


Figura A-1 - Esquematização do processo de produção do polímero PLA [Adaptado de 34].

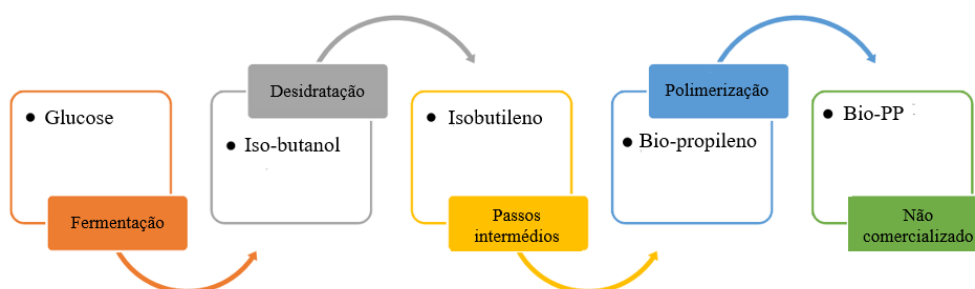


Figura A-2 - Esquematização do processo de produção do biopolímero PP (bio-PP) [Adaptado de 37].

A formação do monómero *Polyol*, para produção do polímero Bio-PU, através do óleo de soja encontra-se ilustrada na Figura A-3.

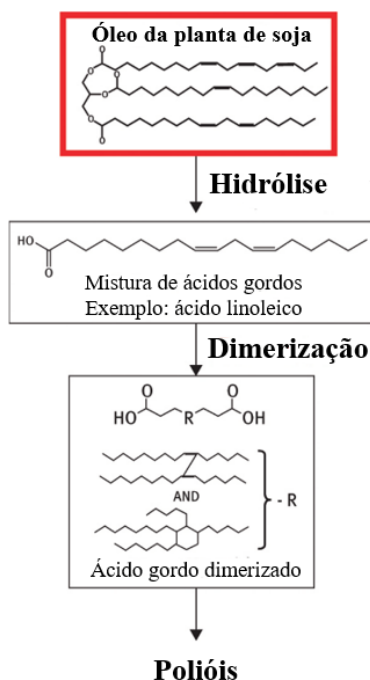


Figura A-3 - Esquema representativo da produção do monômero Polyol, necessário para produzir o biopolímero PU [Adaptado de 38].

➤ Sintetização de resinas alquídicas através de óleos vegetais

Na Figura A-4 estão representadas as propriedades de desempenho do filme e na Figura A-5 as propriedades de resistência química de duas resinas alquílicas sintetizadas através de óleos vegetais de girassol e uma resina comercial.

Tabela A-1- Propriedades de desempenho do filme das duas resinas alquídicas e do material convencional de PU
[Adaptado de 41]

Tipo de resina alquídic	Resinas	Tempo de ajuste ao toque (min)	Tempo seco ao toque (min)	Dureza	Teste de curvatura	Adesão	Brilho 60°
Óleo de ácido girassol	SAO-AR 1	186	256	3H	Passou	5B	92,5
	SAO-AR 2	163	225	2H	Passou	5B	89,2
	SAO-AR 3	149	198	HB	Passou	5B	82,8
Óleo de Girassol refinado	RSO-AR 1	192	260	2H	Passou	5B	91,4
	RSO-AR 2	167	221	H	Passou	5B	87,3
	RSO-AR 3	144	194	HB	Passou	5B	80,6
Resina comercial	CAR	178	267	2H	Passou	5B	92,8

Tabela A-2 - Propriedades de resistência química das duas resinas alquídicas e do material convencional de PU
[Adaptado de 41]

Tipo de resina alquídica	Resinas	Resistência à alcalinidade	Resistência a ácidos	Resistência ao sal	Resistência à água	Resistência ao solvente
Óleo de ácido girassol	SAO-AR 1	Razoável	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
	SAO-AR 2	Pobre	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
	SAO-AR 3	Pobre	Excelente	Bom	Excelente	Bom
Óleo de Girassol refinado	RSO-AR 1	Razoável	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
	RSO-AR 2	Pobre	Excelente	Bom	Excelente	Excelente
	RSO-AR 3	Pobre	Excelente	Bom	Excelente	Bom
Resina comercial	CAR	Pobre	Excelente	Excelente	Excelente	Bom

Salienta-se que para cada um dos óleos vegetais utilizados, foram sintetizadas 3 resinas (SAO-AR 1, 2 e 3; RSO-AR 1, 2 e 3), que diferem somente na percentagem de anidridos utilizados no processo [41].

➤ Exemplos de peles vegetais no mercado

Na Figura A-4 encontra-se representado a pele vegetal *Piñatex*, mais concretamente, as 2 camadas que a constituem, nomeadamente uma camada do *Piñafelt* e uma fina camada de PU (cerca de 10 % da composição total do material). A Figura A-5 ilustra o aspeto final desta pele vegetal.

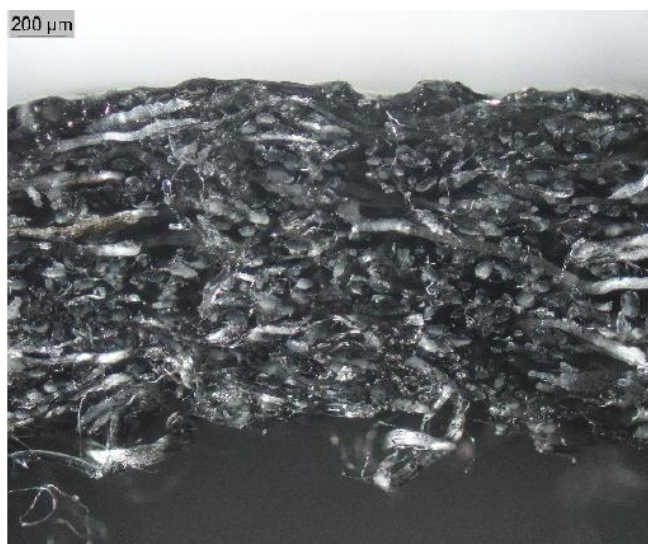


Figura A-4 - Ilustração por camadas do material *Piñatex*, com uma espessura de 200 μm [43].



Figura A-5 - Aspeto final do material Piñatex, nas várias cores comercializadas pela empresa [104].

Tal como referido anteriormente, o *Piñatex* foi utilizado nos tapetes do automóvel desportivo RS da *Skoda*, demonstrado na Figura A-6.



Figura A-6 - Automóvel desportivo RS da Skoda, incorporado com tapetes feitos a partir do material Piñatex [47].

Na Figura A-7 encontra-se representado a pele vegetal *Desserto*, em particular as 3 camadas que a constituem: camada compacta de PU (camada A da Figura A-7), uma espuma de PU combinada com a resina obtida através da fórmula orgânica (camada B) e um suporte têxtil (camada C) de 100 % algodão ou poliéster reciclado, ou 65 % poliéster e 35 % de algodão reciclado. A Figura A-8 ilustra o aspeto final desta pele vegetal.



Figura A-7 - Esquematização das três camadas (A, B e C) constituintes do material Desserto, com uma espessura de 200 μm [43].



Figura A-8 - Aspeto final do material Desserto, em duas cores comercializadas pela empresa [50].

O procedimento relativo à produção e mistura dos dois biocomponentes incorporados na *VegeaTextile*, encontra-se representado na Figura A-9.

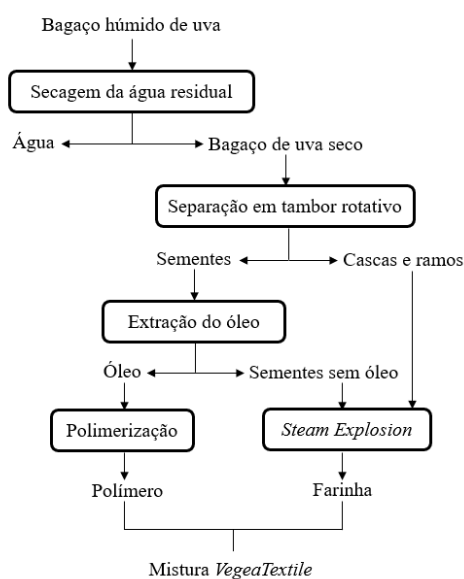


Figura A-9 - Esquema representativo do processo de produção dos dois biocomponentes constituintes do material *VegeaTextile* [Adaptado de 60].

Na Figura A-10 encontra-se representado as 3 camadas constituintes o material *VegeaTextile*: uma fina camada compacta de PU (camada A na Figura A-10); uma camada de espuma de PU revestida com a mistura do polímero, obtido a partir do óleo das sementes, e a farinha do bagaço (camada B) e um suporte de têxtil de origem celulósica - algodão (camada C). A Figura A-11 ilustra o aspeto final do *VegeaTextile*.



Figura A-10 - Esquematização das três camadas (A, B e C) constituintes do material *VegeaTextile*, com uma espessura de 200 µm [43].

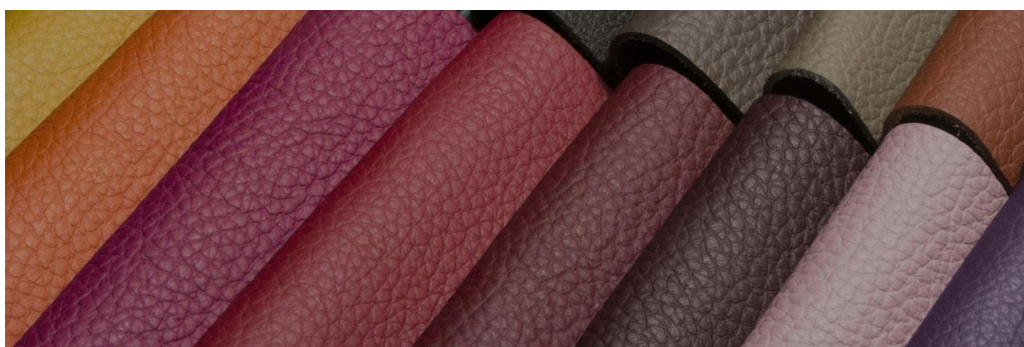


Figura A-11 - Aspeto final do material *Vegea*, nas diversas cores comercializadas pela empresa [105].

Nas Figuras A-12 e A-13 está representado a incorporação do *VegeaTextile* nos assentos do automóvel-conceito *EXP 100 GT* da *Bentley*.



Figura A-12 - Automóvel-conceito EXP 100 GT da Bentley, incorporado com o material VegeaTextile nos assentos [60].



Figura A-13 - Assentos do automóvel-conceito EXP 100 GT da Bentley, utilizando o material VegeaTextile [60].

➤ Capacidade calorífica de óleos vegetais

As capacidades caloríficas de diversos óleos vegetais estão representadas na Figura A-14.

	Temperature (K)														
	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15	373.15	383.15	393.15	403.15	413.15	423.15	433.15
Oil	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$
Cotton	1.950	2.016	2.007	2.066	2.108	2.131	2.185	2.249	2.248	2.314	2.338	2.393	2.426	2.464	2.529
Canola	1.837	1.904	1.938	2.010	2.052	2.099	2.181	2.235	2.249	2.336	2.355	2.426	2.440	2.544	2.607
Sunflower	2.124	2.153	2.179	2.268	2.266	2.314	2.388	2.410	2.453	2.520	2.509	2.570	2.598	2.675	2.700
Corn	1.956	2.008	1.985	2.029	2.057	2.066	2.105	2.154	2.140	2.190	2.201	2.241	2.259	2.283	2.332
Soybean	1.918	1.974	1.957	2.006	2.038	2.052	2.095	2.148	2.140	2.194	2.209	2.254	2.277	2.306	2.359

Figura A-14 - Representação das capacidades caloríficas, em $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$, de vários óleos vegetais, para gama de temperatura de 293,15 a 433,15 K [63].

➤ Descrição das categorias de impacto ambiental em estudo

Na Tabela A-3 encontra-se descrito o significado das categorias de impacto ambiental estudadas e respetivas unidades.

Tabela A-3 - Significado de várias categorias de impacto ambiental e respetivas unidades [79], [106]

Categoria de impacto ambiental	Significado	Unidades
Potencial de Aquecimento Global	Indicador do possível aquecimento global resultante de emissões de gases de efeito de estufa para a atmosfera	kg CO ₂ -eq
Potencial de Eutrofização	Indicador do aumento de nutrientes (azoto e fósforo) num determinado ecossistema aquático derivado da emissão de compostos contendo estes nutrientes	kg PO ₄ ³⁻ -eq
Potencial de Acidificação	Indicador da possível acidificação de solos e água devido à emissão de alguns gases, tais como óxidos de azoto e óxidos de enxofre	kg SO ₂ -eq
Potencial de Oxidação Fotoquímica	Indicador de emissão de gases que interferem com a formação de ozono fotoquímico na troposfera	kg C ₂ H ₄ -eq
Depleção de Recursos Abióticos - elementos	Indicador da diminuição de recursos naturais não fósseis	kg Sb-eq
Potencial de Depleção da Camada de Ozono	Indicador de emissões atmosféricas capazes de destruir a camada de ozono (localizada na estratosfera)	kg CFC-11-eq
Toxicidade Humana	Impacto provocado nos Homens devido à libertação de emissões tóxicas para a atmosfera	kg 1,4-DCB-eq
Ecotoxicidade Terrestre	Impacto provocado nos organismos terrestres resultante da libertação de emissões tóxicas para o ambiente	kg 1,4-DCB-eq
Ecotoxicidade de Águas Doces	Impacto nos organismos existentes nas águas doces derivado da libertação, para o ambiente, de substâncias tóxicas	kg 1,4-DCB-eq
Partículas Atmosféricas na Saúde Humana	Indicador da quantidade de partículas emitidas para a atmosfera, de diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm	kg PM _{2,5} -eq
Consumo de Blue Water	Medida da entrada e saída de água doce durante o ciclo do sistema do produto	m ³
Consumo de Energia Primária	Medida do consumo total de energia primária, produzida a partir da Terra (fontes renováveis e fontes não renováveis), tendo em conta as respetivas eficiências de conversão	MJ

Anexo B - Pressupostos Auxiliares

➤ Reações de esterificação envolvidas na polimerização

No que concerne ao comportamento químico, da ligação do ácido oleico com o glicerol resulta uma cadeia acilo, que não participa na segunda reação, com o anidrido ftálico. Assim, assumiu-se que a reatividade deste composto, comparativamente aos já utilizados na produção de resinas alquídicas, é similar.

Quanto à capacidade calorífica, existe uma semelhança desta propriedade, entre os diferentes monoglicerídeos (compostos por diferentes ácidos gordos), tal como se pode observar na Figura B-1.

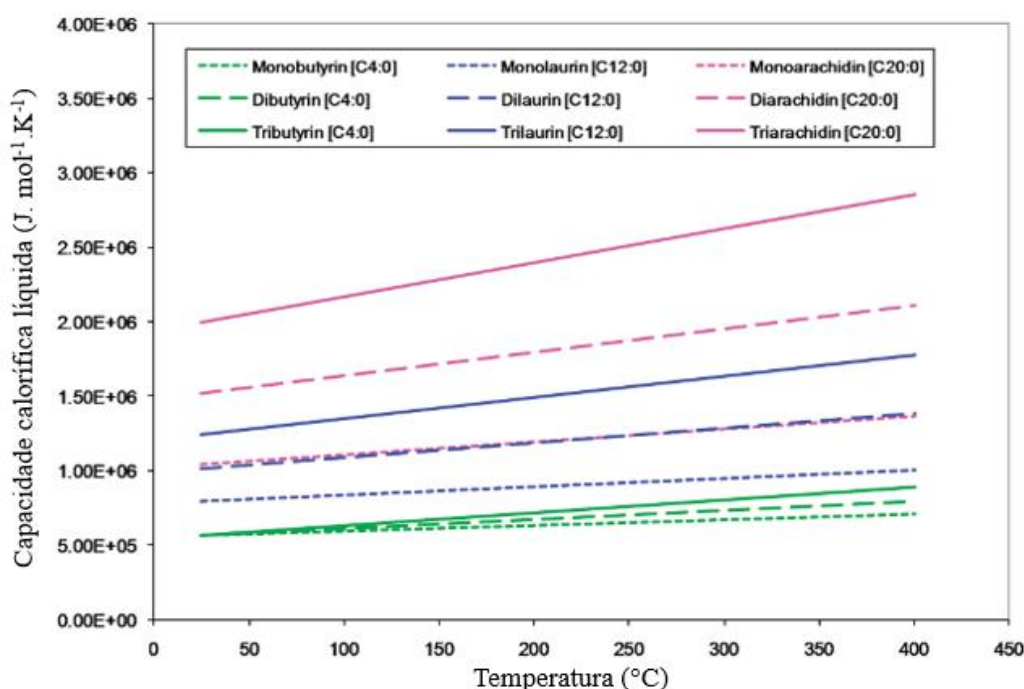


Figura B-15- Gráfico da capacidade calorífica líquida, em $J \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}$, em função da temperatura, em $^{\circ}C$, para diversos monoglicerídeos [Adaptado de 107].

Pela análise desta figura, constata-se que a capacidade calorífica líquida dos monoglicerídeos têm o mesmo comportamento qualitativo e o seu valor varia pouco, entre aproximadamente $5,00 \times 10^5$ (ácido gordo C 4:0) e $1,00 \times 10^6 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ (ácido gordo C 20:0). Deste modo, é viável a utilização do glicerilmonooleato na segunda reação de formação da resina alquídica.

Segundo estudos realizados, constata-se que reações de esterificação envolvendo ácidos gordos e glicerol, levam à formação de dois tipos de monoglicerídeos, nomeadamente 1-monoglicerídeo e 2 monoglicerídeo, dependendo da posição da ligação éster existente no grupo glicerol. De acordo com Biswas, para temperaturas de operação superiores a $180^{\circ}C$, o 2-monoglicerídeo tem

tendência para completar a isomerização, transformando-se em 1-monoglicerídeo, por ser mais estável, no entanto, o mesmo não acontece para temperaturas inferiores, pelo que desprezar o 2-monoglicerídeo seria errado. Desta forma, o esquema reacional considerado, demonstrado na Figura 2-7 no capítulo Estado da Arte, corresponde a uma aproximação razoável da realidade, dado que apresenta a formação dos dois tipos de monoglicerídeo [107], [108].

➤ Calor das reações de esterificação

Assumi-se que as duas reações de esterificação, envolvidas na polimerização, são atérmicas pois segundo diversos estudos realizados sobre este tipo de reações, verificou-se que estas tanto podem ser exotérmicas como endotérmicas, porém, em ambos os casos, o calor de reação é baixo [109]–[112].

De acordo com um artigo, elaborado por Marcos Silva, Carla Hori e Miria Reis, que consiste no estudo da reação de esterificação do ácido oleico, concluiu-se que o calor desta reação é ligeiramente endotérmico [113]. Na Figura B-2 está representada a entalpia da reação em função da temperatura.

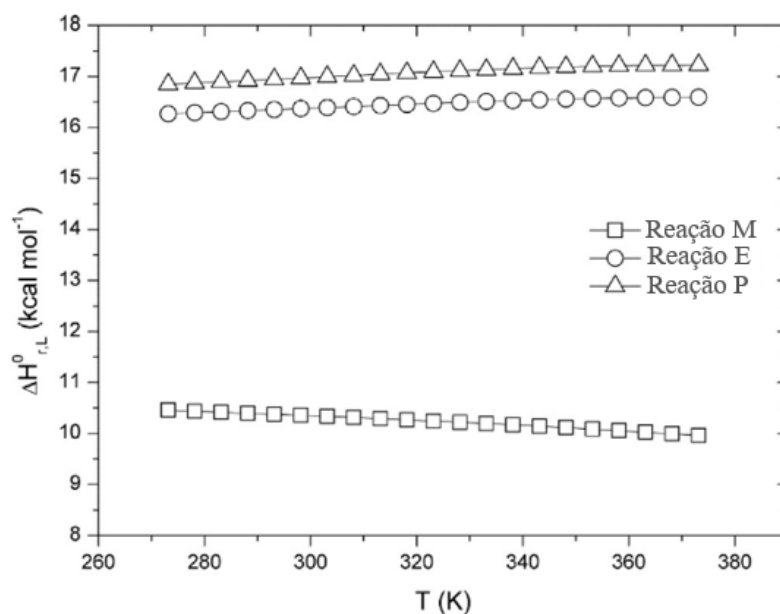


Figura B-16 - Gráfico da entalpia de reação de esterificação do ácido oleico, em kcal.mol^{-1} , em função da temperatura, em K [Adaptado de 113].

Pela análise desta figura, percebe-se que a entalpia não varia significativamente com a temperatura, sendo por isso que se assumiu a reação como sendo atérmica.

➤ Produção da Fibr e Malha PET

Na Tabela B-1 estão representados os resultados dos impactes ambientais para a fibra de PET virgem (por UF igual a 1 kg de fibra de PET virgem) e para a fibra de PET reciclada (por UF igual a 1 kg de fibra de PET reciclada), sendo estes referentes à Europa Ocidental.

Tabela B-1 - Representação dos resultados de impactes ambientais, para cada uma das categorias, relacionados com a produção de uma fibra de PET virgem e uma fibra de PET reciclada [93], [94]

Categoria de impacto ambiental	Unidades	Resultado	
		Produção da Fibra de PET virgem	Produção da Fibra de PET reciclada
Potencial de Aquecimento Global (PAG100)	kg CO ₂ eq	4,1	0,96
Potencial de Acidificação	kg SO ₂ eq	$2,1 \times 10^{-2}$	3×10^{-3}
Potencial de Eutrofização	kg PO ₄ ³⁻ eq	$1,2 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-4}$
Depleção de Recursos Abióticos	kg Sb eq	$4,5 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-3}$
Toxicidade Humana	kg 1,4-DB eq	4,4	0,36
Ecotoxicidade de Águas Doces	kg 1,4-DB eq	$5,8 \times 10^{-2}$	0,30
Ecotoxicidade Terrestre	kg 1,4-DB eq	$1,2 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-3}$
Potencial de Oxidação Fotoquímica	kg C ₂ H ₄ eq	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$
Consumo de <i>Blue Water</i>	m ³ H ₂ O	31	31
Consumo de Energia Primária	MJ	95	13

Os resultados de impacto ambiental, por unidade funcional (1 kg de malha têxtil de algodão), resultantes da produção da malha têxtil de PET estão representados na Tabela B-2. Salienta-se que o fabrico da malha têxtil foi modelado para os três maiores produtores mundiais deste material, segundo o relatório, nomeadamente Ásia, Euroásia e América Latina [79].

Tabela B-2 - Representação dos resultados de impactos ambientais, para cada uma das categorias, relacionados com a produção de uma malha têxtil de PET [79], [94]

Categoria de impacto ambiental	Unidades	Resultados (por UF = 1 kg de malha têxtil)
Potencial de Aquecimento Global (PAG100)	kg CO ₂ eq	10,7
Potencial de Acidificação	kg SO ₂ eq	7,96×10 ⁻²
Potencial de Eutrofização	kg PO ₄ ³⁻ eq	4,43×10 ⁻³
Potencial de Depleção de Recursos de Abióticos	kg Sb eq	2,53×10 ⁻⁵
Partículas Atmosféricas na Saúde Humana	kg PM 2,5 eq	1,51×10 ⁻²
Potencial de Depleção do Ozono	kg R11 eq	1,78×10 ⁻⁹
Potencial de Oxidação Fotoquímica	kg C ₂ H ₄ eq	4,90×10 ⁻³
Consumo de Blue Water	m ³ H ₂ O	182
Consumo de Energia Primária	MJ	133

➤ Determinação do inventário do Hexane-1,6-diol

Hexane-1,6-diol é um composto orgânico, representado pela fórmula química (CH₂CH₂CH₂OH)₂. O processo industrial de produção deste composto consiste na hidrogenação catalítica do ácido adípico ou os seus ésteres. A reação ocorre para temperaturas entre 170 e 240 °C e uma pressão entre 150 e 30 MPa, encontrando-se representada na Figura B-3 [114].

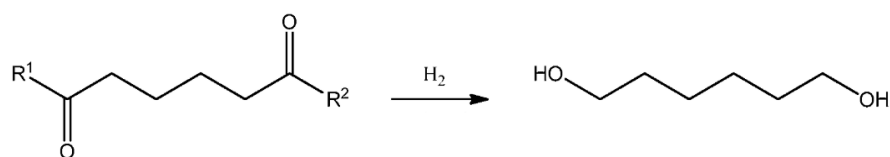


Figura B-17 - Reação entre o ácido adípico e o hidrogénio para formação do Hexane-1,6-diol [Adaptado de 115].

Assim sendo, foi necessário calcular as quantidades de ácido adípico e hidrogénio, assim como a energia de aquecimento destes reagentes. Salienta-se que não foi considerado o catalisador nos cálculos realizados, dado que, neste tipo de reação, estes apresentam um tempo de vida elevado, sendo por isso os seus impactos ambientais desprezáveis.

A reação do Hexane-1,6-diol com o pré-polímero de PU é de 1:1, porém não existe informação sobre a massa molar do pré-polímero, pelo que se considerou que este se encontra em excesso e, assim sendo, a massa de Hexane-1,6-diol necessária é a mesma de PU. Considerando 1 kg de

Hexane-1,6-diol, o número de moles deste composto pode ser determinado através da seguinte expressão:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (\text{B.1})$$

Com n_i representado o número de moles do componente i, m_i a massa do componente i e M_i a massa molar do componente i.

De acordo com a reação ilustrada na Figura B-3, o número de moles de Hexane-1,6-diol é igual ao número de moles do hidrogénio e ácido adípico, pelo que a quantidade dos dois reagentes foi determinada através da seguinte expressão:

$$n_{\text{hexane-1,6-diol}} = m_{\text{hexane-1,6-diol}} \times M_{\text{hexane-1,6-diol}} = n_{H_2} = n_{\text{ácido adípico}} \quad (\text{B.2})$$

$$\Leftrightarrow n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \quad (\text{B.3})$$

$$\Leftrightarrow m_{H_2} = (m_{\text{hexane-1,6-diol}} \times M_{\text{hexane-1,6-diol}}) \times M_{H_2} \quad (\text{B.4})$$

$$n_{\text{ácido adípico}} = \frac{m_{\text{ácido adípico}}}{M_{\text{ácido adípico}}} \Leftrightarrow \quad (\text{B.5})$$

$$m_{\text{ácido adípico}} = (m_{\text{hexane-1,6-diol}} \times M_{\text{hexane-1,6-diol}}) \times M_{\text{ácido adípico}} \quad (\text{B.6})$$

Quanto à energia de aquecimento dos reagentes, utilizou-se a expressão 1 (demonstrada no capítulo 3), apresentada anteriormente, tendo em conta as capacidades caloríficas dos mesmos, considerando uma temperatura de operação de 205 °C (478,5 K). A capacidade calorífica de cada componente é calculada através da seguinte expressão:

$$C_p = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 \quad (\text{B.7})$$

Sendo que, C_p corresponde à capacidade calorífica (J.mol⁻¹.K⁻¹), A,B,C e D correspondem aos coeficientes de capacidade calorífica e T é a temperatura de operação, em kelvin [116].

$$C_p = -66,12 + 2,228 \times 478,15 + (-4,259 \times 10^{-3}) \times (478,15^2) + 3,168 \times 10^{-6} \times (478,15^3)$$

$$C_p = 371,6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

A capacidade calorífica do hidrogénio, para a temperatura de operação considerada, foi determinada através de um método de interpolação. Sabendo a capacidade calorífica para as temperaturas de 450 e 500 K (temperatura de operação dentro deste intervalo), em $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, determina-se o C_p para $T=478,15\text{ K}$ [117].

$$\frac{C_p(T=500\text{ K}) - C_p(T=450\text{ K})}{C_p(T=500\text{ K}) - C_p(T=478,15\text{ K})} = \frac{500 - 450}{500 - 478,15} \quad (\text{B.8})$$

$$\Rightarrow C_p(T=478,15\text{ K}) = C_p(T=500\text{ K}) - \left(C_p(T=500\text{ K}) - C_p(T=450\text{ K}) \times \left(\frac{500 - 478,15}{500 - 450} \right) \right) \quad (\text{B.9})$$

$$\Rightarrow C_p(T=478,5\text{ K}) = 14,51 - \left(14,51 - 14,50 \times \left(\frac{21,85}{50} \right) \right) = 14,51 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (\text{B.10})$$

Anexo C - Cálculos Auxiliares

A capacidade calorífica de cada componente interveniente na polimerização foi determinada pela expressão apresentada no anexo B, através dos coeficientes de capacidade calorífica A , B , C e D [116]. Os coeficientes A , B , C e D , para todos os componentes das reações, encontram-se representados na Tabela C-1.

Tabela C-1 - Dados relativos aos coeficientes de capacidade calorífica (A , B , C e D) do óleo, glicerol, anidrido ftálico e ácido benzóico [116]

	A (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	B (J.mol ⁻¹ .K ⁻²)	C (J.mol ⁻¹ .K ⁻³)	D (J.mol ⁻¹ .K ⁻⁴)
Óleo*	278,7	2,543	$-5,436 \times 10^{-3}$	$4,924 \times 10^{-6}$
Glicerol	90,11	0,8601	$-1,975 \times 10^{-3}$	$3,688 \times 10^{-6}$
Anidrido ftálico	54,19	1,055	$-2,109 \times 10^{-3}$	$1,739 \times 10^{-6}$
Ácido benzóico	-157,5	2,374	$-4,828 \times 10^{-3}$	$3,688 \times 10^{-6}$

*definido como ácido oleico

Tendo em conta que a variável C_p está expressa em moles, foi necessário calcular o número de moles para a massa de cada componente, utilizada na experiência do óleo de Tobbaco. Para isso, recorreu-se à expressão B.1, apresentada anteriormente. Os valores de m_i encontram-se representados na Tabela C-2.

Tabela C-2 - Valores de massa, em g, de cada um dos componentes intervenientes na polimerização [Adaptado de 78]

	m_i (g)
Óleo	156,0
Glicerol	14,8
Anidrido ftálico	25
Ácido benzóico	4,8
CaCO₃	0,2

Salienta-se que, no artigo em questão, são consideradas 4 resinas, cuja diferença reside na percentagem de óleo utilizado na sintetização (diferentes massas de óleo). No âmbito desta dissertação, considerou-se a resina com percentagem de óleo mais elevado (representada por T-AKD 4), cerca de 78 %, pois esta apresenta menor viscosidade e acidez, tal como ilustrado na Tabela C-3 [80]. Uma menor viscosidade e acidez facilitará o processamento da resina, pois existem menos grupos carboxilos livres, reduzindo a reatividade, e diminui a degradação da mesma.

Tabela C-3- Propriedades físicas e químicas das quatro resinas alquídicas (T-AKD 1-4) sintetizadas no artigo em questão [Adaptado de 80]

Amostra resina alquídica	Valor do ácido (mg KOH. g ⁻¹)	Cor	Viscosidade (cP)
T-AKD 1	12,4	Chocolate	66,1
T-AKD 2	9,5	Castanho-escuro	40,0
T-AKD 3	9,2	Vermelho-tijolo	23,8
T-AKD 4	7,8	Castanho	19,8
K-AKD	11,8	Amarelo jasmim	15,9
P-AKD	10,2	Amarelo (sol)	34,7

A capacidade calorífica do composto Glicerilmonooleato foi calculada com recurso ao *software Aspen Plus*, utilizando o método de cálculo UNIQUAC, tendo-se obtido os resultados apresentados na Figura C-1 e C-2, para um intervalo de temperaturas entre 0 e 260 °C.

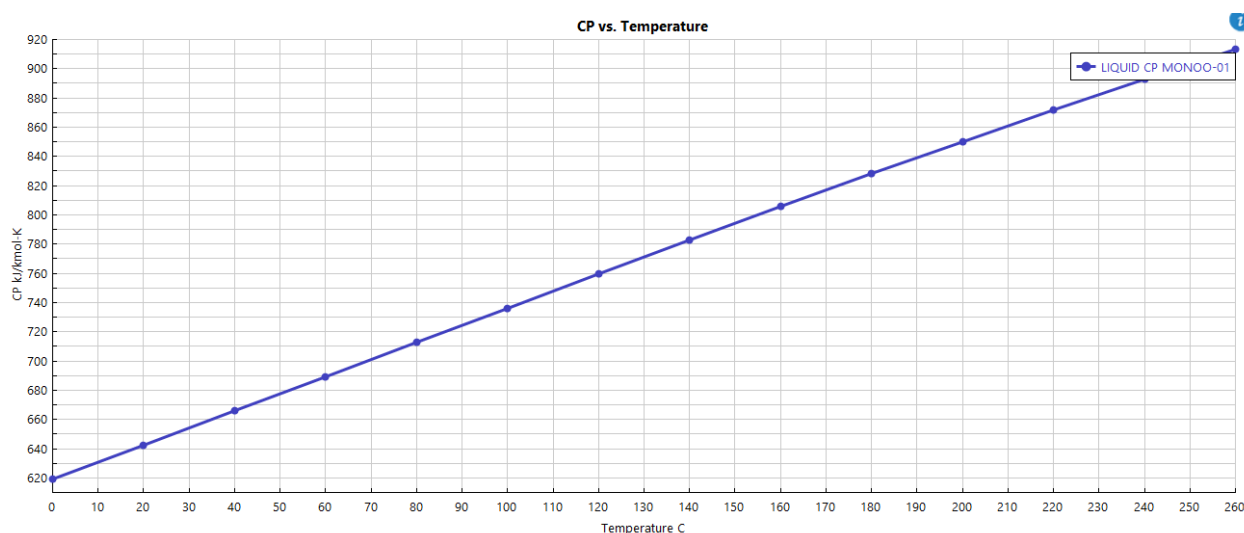


Figura C-18 - Gráfico da capacidade calorífica, em kJ.kmol⁻¹.K⁻¹, do composto Glicerilmonooleato em função da temperatura, em °C.

Pure component properties analysis results

TEMP	PRES	LIQUID CP MONOO-01
C	bar	kJ/kmol-K
0	1,01325	619,465
20	1,01325	642,358
40	1,01325	666,094
60	1,01325	689,069
80	1,01325	712,57
100	1,01325	736,228
120	1,01325	759,774
140	1,01325	783,025
160	1,01325	805,872
180	1,01325	828,261
200	1,01325	850,185
220	1,01325	871,667
240	1,01325	892,762
260	1,01325	913,544

Figura C-19 - Resultados obtidos de capacidade calorífica do composto Glicerilmonooleato, em $\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, numa gama de temperatura de 0 a 260 °C, a pressão constante (1,01325 bar).

Pela análise da Figura C-1 e C-2, observa-se que para a temperatura de operação 240 °C, a capacidade calorífica do Glicerilmonooleato corresponde a $892,762 \text{ kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

➤ Cálculo da variável N_P

A Figura C-3 representa um gráfico do N_P em função do número de Reynolds, para várias configurações do misturador (curva 1 à 6) [88].

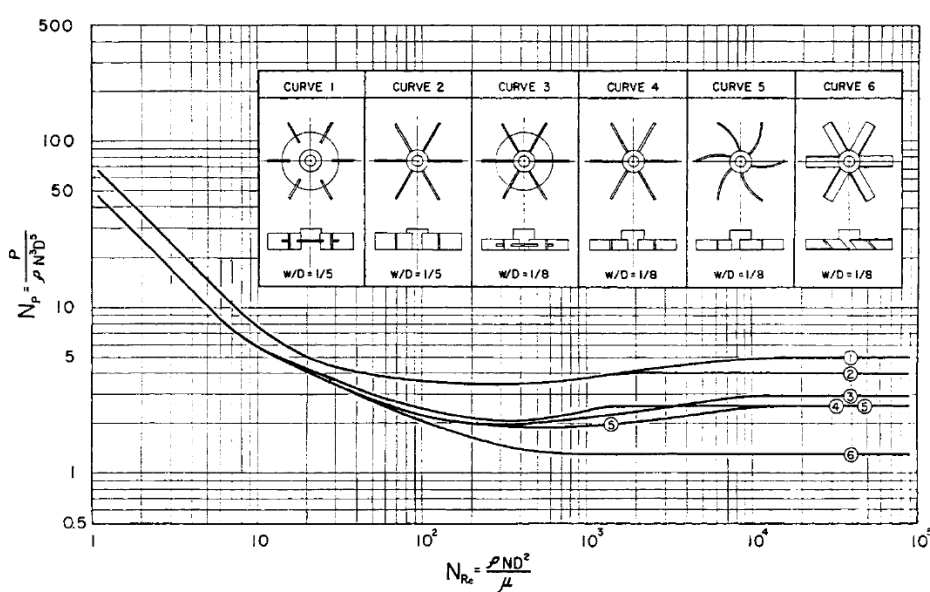


Figura C-20 - Gráfico do número de potência (N_P) em função do número de Reynolds para 6 tipos de configuração do misturador (representados por 6 curvas distintas) [88].

Primeiramente, para determinar o N_P , foi necessário calcular o número de Reynolds da mistura, através da seguinte expressão:

$$Re = \frac{\rho N D^2}{\mu} \quad (C.1)$$

Em que, Re corresponde ao número de Reynolds, ρ corresponde à massa volúmica da mistura (kg.m^{-3}), N corresponde à velocidade de rotação (s^{-1}), D corresponde ao diâmetro do misturador (m) e μ corresponde à viscosidade da mistura (Pa.s) [88].

Tal como referido anteriormente, D corresponde a 150 mm (0,15 m), ρ a $0,952 \text{ g.cm}^{-3}$ ($950,2 \text{ kg.m}^{-3}$) e N corresponde a 1000 rpm ($16,7 \text{ s}^{-1}$). Quanto à viscosidade da mistura, recorreu-se à mesma literatura utilizada previamente na definição dos pressupostos da mistura A (artigo científico elaborado por Kakati, Assanvo e Kalita). Segundo este artigo, a mistura da resina alquídica com a farinha apresenta uma viscosidade de 4,97 e 6,24 Pa.s para o cenário 1 e 2, respetivamente [83]. A utilização destes valores foi possível pois assumiu-se que o produto da mistura A corresponde a um fluido newtoniano, ou seja, um fluido que apresenta viscosidade constante [118]. No que toca à configuração do misturador, considerou-se a curva 6, dado que este tipo de misturador é o mais idêntico ao utilizado nas misturas de polímeros na TMG Automotive. Assim sendo, o número de Reynolds pode ser calculado da seguinte forma:

$$\text{Cenário 1} \rightarrow Re = \frac{950,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 16,7 \frac{1}{\text{s}} \times (0,15 \text{ m})^2}{4,97 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m.s}} \right) \times \text{s}} = 72$$

$$\text{Cenário 2} \rightarrow Re = \frac{950,2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 16,7 \frac{1}{\text{s}} \times (0,15 \text{ m})^2}{6,24 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m.s}} \right) \times \text{s}} = 57$$

Finalmente, a partir da Figura C-3, determina-se os valores de N_P para ambos os cenários, fazendo corresponder os valores de Re (eixo do x) com a curva 6 e lendo os valores de N_P (eixo do y). Os valores de N_P correspondem aproximadamente a 3,2 e 3,8, para o cenário 1 e 2, respetivamente, tal como pode ser observado na Figura C-4.

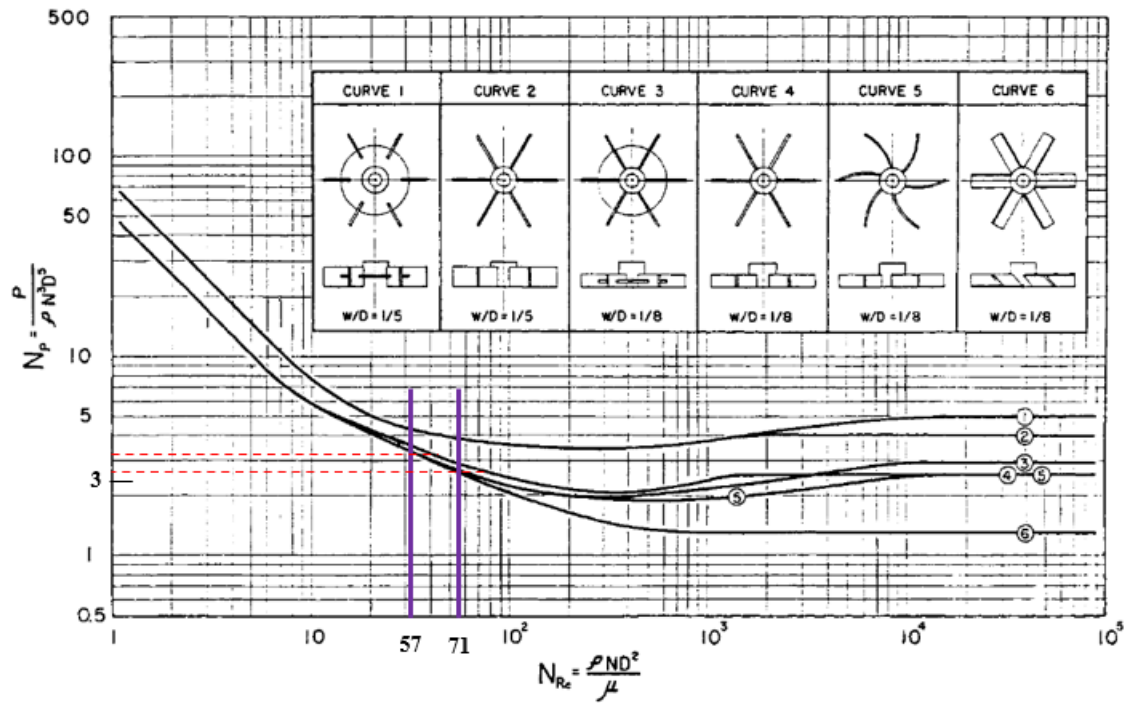


Figura C-21 - Ilustração da determinação de N_p para os valores de Re de 57 e 71, para a curva 6 [Adaptado de 88].

Anexo D - Resultados Obtidos

Os impactos ambientais para as categorias PAG, PE, PAC e POF, relativamente ao material de origem biológica com malha de PET virgem (para ambos os cenários) e com malha de PET reciclada (para o cenário 3, mais favorável), encontram-se expressas na Tabela D-1 e D-2, respetivamente.

Tabela D-1 - Resultados obtidos de impactos ambientais, para as categorias PAG, PE, PAC e POF, para os 6 cenários considerados do material de origem biológica

Categoria Cenários	Potencial de Aquecimento Global (kg CO₂ eq/m²)	Potencial de Eutrofização (kg PO₄³⁻ eq/m²)	Potencial de Acidificação (kg SO₂ eq/m²)	Potencial de Oxidação Fotoquímica (kg C₂H₄ eq/m²)
1	6,96	$5,15 \times 10^{-3}$	$5,73 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-2}$
2	6,88	$5,13 \times 10^{-3}$	$5,71 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-2}$
3	6,82	$5,12 \times 10^{-3}$	$5,70 \times 10^{-2}$	$1,85 \times 10^{-2}$
4	7,19	$5,57 \times 10^{-3}$	$5,95 \times 10^{-2}$	$1,87 \times 10^{-2}$
5	7,10	$5,56 \times 10^{-3}$	$5,94 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-2}$
6	7,04	$5,54 \times 10^{-3}$	$5,93 \times 10^{-2}$	$1,86 \times 10^{-2}$

Tabela D-2 - Resultados obtidos de impactos ambientais, para as categorias PAG, PE, PAC e POF, para o cenário 3 do material de origem biológica com a substituição da malha de PET virgem por uma malha de PET reciclada

Categoria de Impacte Ambiental	Material de origem biológica com malha de PET reciclada (cenário 3)
Aquecimento Global (kg CO₂ eq/m²)	5,84
Potencial de Eutrofização (kg PO₄³⁻ eq/m²)	$4,98 \times 10^{-3}$
Potencial de Acidificação (kg SO₂ eq/m²)	$4,97 \times 10^{-2}$
Potencial de Oxidação Fotoquímica (kg C₂H₄ eq/m²)	$4,22 \times 10^{-3}$

Realça-se que estes resultados contabilizam também os impactos ambientais derivados do tratamento dos resíduos, gerados no decorrer do processo da TMG Automotive.