



M 2021

REDUÇÃO DE EMISSÕES E CHEIRO EM MATERIAIS PLASTIFICADOS DO INTERIOR AUTOMÓVEL

LÍGIA DANIELA DUARTE CAMPOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Redução de emissões e cheiro em materiais plastificados do interior automóvel

Dissertação de Mestrado

de

Lígia Daniela Duarte Campos

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG Automotive e LSRE (Laboratório de Engenharia da Separação e Reação)



Orientador na FEUP: Prof. Dr. Alírio Rodrigues

Coorientador na FEUP: Prof. Dr. Alexandre Ferreira

Coordenador na TMG Automotive: Dr. Alfredo Araújo



julho de 2021

Agradecimentos

Um agradecimento geral a todos os envolvidos nos últimos cinco anos, que findam com a realização desta dissertação.

Particularmente, agradeço ao Prof. Dr. Alírio Rodrigues, que enquanto meu orientador académico me facultou a oportunidade de desenvolver este trabalho, recorrendo a instalações experimentais à sua responsabilidade. Ao meu coorientador académico, Prof. Dr. Alexandre Ferreira, um especial obrigado por toda a orientação, acompanhamento, ensinamentos, paciência e amizade.

Ao LSRE, em representação de todos aqueles com quem partilhei o meu dia-a-dia, por me fazerem sentir integrada, por se mostrarem disponíveis e pelos conhecimentos partilhados.

Agradeço à *TMG Automotive* pelo interesse e iniciativa nesta colaboração com a comunidade académica. Individualmente, à Dra. Isabel Furtado, por me ter concedido a oportunidade de fazer parte do dia-a-dia da empresa, proporcionando-me condições adequadas para cumprir as minhas funções. Enquanto meu orientador na empresa, um obrigado ao Dr. Alfredo Araújo por toda a competência, disponibilidade, dedicação e ajuda demonstrada. A todos os colaboradores da *TMG Automotive* que contactaram diretamente comigo uma palavra de apreço.

Mais do que um verdadeiro agradecimento, o profundo reconhecimento àqueles que tornaram este percurso possível, os meus pais. Especialmente, por todo o amor, incentivo e por todos os sacrifícios em prol do meu melhor. Ao meu mano, Bruno, por todo o apoio, carinho e companheirismo. Ao João e à Inês por completarem o maravilhoso suporte que é a família.

Aos que vivenciaram a vida académica lado a lado comigo - JoTó, Joãozinho, Helena, Vitó, Fellipe e Dudu - agradeço pelos encorajamentos e chamadas de atenção. O melhor para vocês!

Finalmente, à Sandrinha por estar a meu lado quando mais preciso. Por me lembrar que tudo pode ser alcançado, solucionado ou aprendido. Por todos os momentos partilhados!

Resumo

A redução de emissões e cheiro provenientes dos materiais plastificados do interior automóvel apresenta-se como a principal meta deste trabalho, de especial interesse para a empresa *TMG Automotive*. Este mesmo interesse advém da exigência do mercado automóvel, refletida em diversas leis e normas que visam regular a libertação de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) em espaços fechados. Além disso, o consequente “cheiro a carro novo” é considerado desagradável, essencialmente pelos consumidores do mercado chinês.

Visando solucionar o problema exposto, o trabalho desenvolvido incluiu o ajuste de formulações de resinas de PVC, pela incorporação de carvão ativado, possibilitando o fenómeno de adsorção de acetofenona (COV previamente identificado como odorante chave dos artigos de PVC produzidos pela empresa).

Parte das tarefas experimentais incluíram a caracterização dos materiais adsorventes, conseguida pela utilização de várias técnicas: adsorção de azoto a 77 K, adsorção de dióxido de carbono a 273 K, picnometria de hélio, intrusão de mercúrio, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrónica de varrimento acoplada à espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM-EDS).

Do procedimento experimental executado no LSRE, que objetivava estudar o equilíbrio de adsorção da acetofenona nos materiais adsorventes, resultou o primeiro indício do potencial deste projeto. Recorrendo a um método gravimétrico, determinaram-se as capacidades de adsorção da acetofenona no AC1 ($0,01 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), AC2 ($0,07 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) e AC3 ($0,04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), com o adsorbato a ser alimentado a 25 °C. O mesmo foi desenvolvido substituindo o adsorbato de interesse por *n*-heptano e metiletilcetona (MEC), de modo a estudar a influência do adsorbato na eficiência da adsorção. Adicionalmente, determinaram-se as isotérmicas de adsorção da acetofenona a 70 °C nos mesmos carvões ativados, através de um método manométrico, tendo o AC3 demonstrado melhor desempenho ($13,5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

Na *TMG Automotive* pretendeu-se averiguar a validade dos resultados mencionados anteriormente em matrizes de PVC, visto que o carvão ativado foi envolvido em formulações de resinas deste polímero. As formulações foram ajustadas de modo a conterem 1 % e 3 % de cada um dos carvões ativados. As mesmas deram origem a filmes de PVC, que foram analisados segundo a técnica de HS-SPME-GC/MS relativamente às emissões e recorrendo ao método VDA 270:C3, que avalia a intensidade do odor. O plastisol que continha 3 % de AC2 destacou-se pela redução de cerca de 96 % das emissões associadas à acetofenona e pela redução na escala de odor de 5,5 (obtido pelo plastisol padrão) para 2,5. As emissões totais de COVs não sofreram alteração.

Palavras Chave (Tema): Poli(cloreto de vinilo), Emissões, Odor, Adsorção, Carvão ativado.

Abstract

The main purpose of this project, within a special interest for the *TMG Automotive* company, is the reduction of the emissions and smell from plasticized materials existing in the interior of a car. This particular interest arises from the automobile market demand, reflected in several laws and guidelines that aim to regulate the Volatile Organic Compounds (VOCs) release in indoor environment. Additionally, this issue becomes more significant due to the resulting “new car smell”, which is considered as being very unpleasant, essentially amongst the consumers of the Chinese market.

Aiming to solve the problem above, the developed work included the adjustment of PVC resin formulations by the incorporation of activated carbon, enabling the phenomenon of acetophenone adsorption (VOC previously identified as a key odorant of PVC articles produced by the company).

Part of the experimental tasks comprised the characterization of the adsorbent materials, accomplished by several techniques: nitrogen adsorption at 77 K, carbon dioxide adsorption at 273 K, helium picnometry, mercury porosimetry, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS).

From the experimental procedure followed at LSRE, which intended to study the equilibrium adsorption of acetophenone on adsorbent materials, resulted the first indication of this project's potential. By means of the gravimetric method, the adsorption capacity of the acetophenone in AC1 ($0.01 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), AC2 ($0.07 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) and AC3 ($0.04 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) was calculated, having the adsorbate fed at 25 °C. The same was developed replacing the adsorbate of interest by *n*-heptane and methyl ethyl ketone (MEK), in order to study the adsorbate's influence in the adsorption efficiency. Moreover, acetophenone adsorption isotherms were determined at 70 °C on the same activated carbons, through a manometric method, with AC3 achieving the best performance ($13.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

At *TMG Automotive* the aim was to confirm the validity of the above mentioned results in PVC matrixes, since activated carbon was incorporated in resin formulations of this polymer. These formulations were adjusted so that they contained 1 wt% and 3 wt% of each of the activated carbons. They then gave rise to PVC films, which were analysed according to the HS-SPME-GC/MC technique for emissions and using the VDA 270:C3 method to assess the odor intensity. The 3 wt% of AC2 plastisol stood out for its decrease of about 96 % compared to the emissions related to acetophenone and for its reduction in the odor scale from 5.5 (obtained by the reference plastisol) to 2.5. The total emissions of VOCs did not change.

Keywords: Poly(vinyl chloride), Emissions, Odor, Adsorption, Activated Carbon.

Declaração

Lígia Daniela Duarte Campos 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

05/07/2021

Lígia Daniela Duarte Campos

Índice

Índice	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas.....	v
Notação e Glossário	vi
1 Introdução.....	1
1.1 Apresentação da Empresa	4
1.2 Contributos da autora para o Trabalho	5
1.3 Organização da Dissertação	5
2 Contexto e Estado da Arte	6
2.1 Materiais de poli(cloreto de vinilo) (PVC)	6
2.1.1 Emissão de COVs provenientes de materiais de PVC.....	7
2.1.2 Odor proveniente de materiais de PVC	9
2.2 Métodos de análise de emissões e odor.....	10
2.3 Métodos de controlo de COVs.....	10
2.3.1 Adsorção	11
2.4 Acetofenona	17
3 Materiais e Métodos	18
3.1 Materiais	18
3.2 Métodos	19
3.2.1 Caracterização dos adsorventes	19
3.2.2 Equilíbrio de adsorção.....	21
3.2.3 Produção de filmes da camada compacta de PVC.....	24
3.2.4 Análise de emissões provenientes dos filmes pela técnica HS-SPME-GC/MS.....	26
3.2.5 Análise do odor proveniente dos filmes pelo método VDA 270:C3.....	29
4 Resultados e Discussão.....	30
4.1 Caracterização dos adsorventes	30
4.2 Equilíbrio de adsorção	34

4.2.1	Método gravimétrico	34
4.2.2	Método manométrico	35
4.3	Análise de emissões provenientes dos filmes pela técnica HS-SPME-GC/MS	36
4.4	Análise do odor proveniente dos filmes pelo método VDA 270:C3	42
5	Conclusões	44
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Limitações e trabalho futuro	45
6.3	Apreciação Final	45
7	Referências	46
Anexo A - COVs provenientes de materiais de PVC e do interior automóvel.....		51
Anexo B - Capacidades de adsorção de COVs.....		57
Anexo C - Principais propriedades dos compostos estudados		60
Anexo D - Dados de equilíbrio líquido-vapor correspondentes aos compostos estudados .		62
Apêndice A - Plastisois e filmes produzidos		64
Apêndice B - Isotérmicas de adsorção da acetofenona nos carvões ativados a 70 °C		66
Apêndice C - Cromatogramas resultantes das análises das amostras 4%AC2 e 5%AC2		67

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Perfil do odor obtido pelo teste QDA correspondente a: a) amostra de tecido artificial de PVC; b) 1-hexen-3-ona; c) 1-octan-3-ona; d) acetofenona (adaptado de [11]).</i>	3
<i>Figura 2: Estruturas moleculares: a) monómero cloreto de vinilo; b) poli(cloreto de vinilo).</i>	6
<i>Figura 3: Perfil de concentração do 2-etil-hexanol emitido de um pavimento de PVC, a diferentes temperaturas [16].</i>	8
<i>Figura 4: Compostos emitidos pelo interior automóvel, pelos materiais de PVC e por ambos.</i>	9
<i>Figura 5: Classificação dos métodos de controlo de COVs (adaptado de [2]).</i>	10
<i>Figura 6: Classificação das isotérmicas de fisissorção, segundo a IUPAC [20].</i>	12
<i>Figura 7: Comparação entre adsorventes (carvão ativado, zeólitos, HPR e MOFs) relativamente a: a) área superficial específica; b) volume do poro; c) capacidade de adsorção [2].</i>	13
<i>Figura 8: Efeito na adsorção da a) área superficial específica do adsorvente[30] e do b) impedimento estereoquímico associado ao adsorbato (adaptado de [3]).</i>	14
<i>Figura 9: Relações entre a capacidade de adsorção e os parâmetros do adsorbato: a) massa molar, b) diâmetro molecular, c) polaridade, d) ponto de ebulição, e) densidade, f) pressão de vapor [33].</i>	15
<i>Figura 10: Isotérmicas de adsorção da acetona a 298 K: a) na ausência de água; b) contendo 5 mmol·g⁻¹ de água [34].</i>	16
<i>Figura 11: Estrutura molecular da acetofenona [41].</i>	17
<i>Figura 12: Rampa de aquecimento das amostras durante a análise TGA.</i>	20
<i>Figura 13: Esquema da instalação experimental do método gravimétrico utilizado.</i>	22
<i>Figura 14: Esquema da instalação experimental do método manométrico utilizado.</i>	23
<i>Figura 15: Etapas do procedimento da produção de filmes da camada compacta de PVC: a) mistura dos componentes da formulação; b) esquema explicativo da técnica knife coating; c) recobrimento do substrato e filme produzido.</i>	26
<i>Figura 16: Representação esquemática da técnica GC/MS-O (adaptado de [46]).</i>	27
<i>Figura 17: Esquema representativo da técnica HS-SPME-GC/MS utilizada.</i>	28
<i>Figura 18: Rampa de aquecimento do forno do equipamento de CG/MS utilizado.</i>	28
<i>Figura 19: Isotérmicas de adsorção de N₂ a 77 K.</i>	30
<i>Figura 20: Representação gráfica do volume do poro em função do diâmetro do mesmo.</i>	31
<i>Figura 21: Isotérmicas de adsorção de CO₂ a 273 K.</i>	31
<i>Figura 22: Termogramas obtido na análise TGA do AC1, AC2 e AC3.</i>	32

<i>Figura 23: Micrografias obtidas por SEM do AC1 (I), AC2 (II) e AC3 (III), com ampliações de 1000x (a) e 4000x (b).</i>	33
<i>Figura 24: Distribuição do tamanho de partículas dos adsorventes.</i>	33
<i>Figura 25: Espectros obtidos por SEM-EDS do AC1 (I), AC2 (II) e AC3 (III).</i>	33
<i>Figura 26: Evolução da pressão durante as sucessivas medições da adsorção da acetofenona no AC1.</i>	35
<i>Figura 27: Quantidade de acetofenona adsorvida por cada adsorvente, a 70 °C.</i>	36
<i>Figura 28: Cromatograma resultante da análise da amostra padrão.</i>	37
<i>Figura 29: Cromatogramas resultantes da análise da mesma amostra.</i>	38
<i>Figura 30: Cromatograma resultante pela análise da amostra 1%AC1.</i>	39
<i>Figura 31: Cromatograma resultante pela análise da amostra 1%AC2.</i>	39
<i>Figura 32: Cromatograma resultante pela análise da amostra 1%AC3.</i>	39
<i>Figura 33: Cromatograma resultante pela análise da amostra 3%AC1.</i>	41
<i>Figura 34: Cromatograma resultante pela análise da amostra 3%AC2.</i>	41
<i>Figura 35: Cromatograma resultante pela análise da amostra 3%AC3.</i>	41
<i>Figura 36: Estrutura molecular do n-heptano [48].</i>	60
<i>Figura 37: Estrutura molecular da MEC [50].</i>	61
<i>Figura 38: Dados de equilíbrio líquido-vapor correspondentes à acetofenona.</i>	62
<i>Figura 39: Dados de equilíbrio líquido-vapor correspondentes ao n-heptano.</i>	63
<i>Figura 40: Dados de equilíbrio líquido-vapor correspondentes à MEC.</i>	63
<i>Figura 41: Plastisois produzidos durante o trabalho experimental.</i>	64
<i>Figura 42: Filme originado pelo plastisol padrão.</i>	64
<i>Figura 43: Filme originado pelo plastisol 3%AC1.</i>	64
<i>Figura 44: Filme originado pelo plastisol 3%AC2.</i>	65
<i>Figura 45: Filme originado pelo plastisol 3%AC3.</i>	65
<i>Figura 46: Isotérmicas de adsorção da acetofenona nos adsorventes a 70 °C.</i>	66
<i>Figura 47: Cromatograma resultante pela análise da amostra 4%AC2.</i>	67
<i>Figura 48: Cromatograma resultante pela análise da amostra 5%AC2.</i>	67

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Principais aditivos utilizados nas resinas de PVC e seus respectivos efeitos nas mesmas (adaptado de [10]).</i>	7
<i>Tabela 2: Distinção entre fisissorção e quimissorção (adaptado de [23]).</i>	11
<i>Tabela 3: Principais propriedades da acetofenona [41,42].</i>	17
<i>Tabela 4: Identificação dos carvões ativados utilizados.</i>	18
<i>Tabela 5: Componentes e quantidades utilizadas nas formulações desenvolvidas.</i>	25
<i>Tabela 6: Área superficial e volume de microporos dos materiais adsorventes.</i>	30
<i>Tabela 7: Valores da densidade do sólido e da densidade aparente dos materiais adsorventes.</i>	31
<i>Tabela 8: Capacidade de adsorção obtida nas medições através do método gravimétrico e respetivas condições de temperatura e pressão a que foram realizadas.</i>	34
<i>Tabela 9: Valores das emissões totais de COVs, das emissões associadas à acetofenona provenientes da amostra estudada e do desvio-padrão relativo às mesmas.</i>	38
<i>Tabela 10: Valores das emissões totais de COVs e emissões associadas à acetofenona provenientes das amostras com 1 % de AC incorporado.</i>	40
<i>Tabela 11: Valores das emissões totais de COVs e emissões associadas à acetofenona provenientes das amostras com 3 % de AC incorporado.</i>	40
<i>Tabela 12: Valores das emissões relativas de COVs totais e emissões relativas associadas à acetofenona provenientes das amostras com incorporação de AC2.</i>	42
<i>Tabela 13: Resultados dos testes de odor realizados às várias amostras, pelo método VDA 270:C3...</i>	43
<i>Tabela 14: Compilação de COVs emitidos por materiais de PVC e pelo interior automóvel.</i>	51
<i>Tabela 15: Compilação das capacidades de adsorção de COVs citadas na literatura.</i>	57
<i>Tabela 16: Principais propriedades do n-heptano [42,48,49].</i>	60
<i>Tabela 17: Principais propriedades da MEC [42,49,50].</i>	61

Notação e Glossário

q	Capacidade de adsorção	$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$
R	Constante dos gases ideais	$\text{m}^3 \cdot \text{mbar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Δm	Diferença entre a massa final e inicial	g
m_s	Massa de amostra	g
M_w	Massa molar	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
P_1	Pressão no depósito de gás antes da abertura da válvula Val5 na medição atual	mbar
P_2	Pressão no depósito de gás após a abertura da válvula Val5 na medição anterior	mbar
P_3	Pressão no depósito de gás após a abertura da válvula Val5 na medição atual	mbar
n_{ads}	Quantidade adsorvida	mol
n_{total}	Quantidade adsorvida cumulativa	mol
n_f	Quantidade final	mol
n_i	Quantidade inicial	mol
T	Temperatura	K
V_s	Volume de sólido adsorvente	cm^3
V_1	Volume do depósito de gás	m^3
V_c	Volume do íman permanente, do cesto e da lâ de vidro	cm^3
V_2	Volume ocupado pela fase gasosa no depósito da amostra	m^3
$V_{dep amostra}$	Volume do depósito da amostra	m^3

Letras gregas

ρ_{ads}	Densidade da fase adsorvida	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_G	Densidade do gás	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Índices

i	Contador
-----	----------

Lista de Siglas

AC	<i>Activated Carbon</i>
AF	Ácido Fórmico
AO	Ácido Oxálico
AS	Ácido Sulfâmico
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BMW	<i>Bayerische Motoren Werke AG</i>
BSE	<i>Backscattered Electrons</i>
C3	Condição 3
CAR	<i>Carboxen</i>
CEB	Centro de Engenharia Biológica
-COOH	Grupo Funcional Carboxilo
COV	Composto Orgânico Volátil
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
EN	<i>European Norm</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i>
HPR	<i>Hypercrosslinked Polymeric Resin</i>

HS	<i>Headspace</i>
I3B's	Instituto de Investigação em Biomateriais, Biodegradáveis e Biomiméticos
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LSRE	<i>Laboratory of Separation and Reaction Engineering</i>
MEC	Metiletilcetona / 2-butanona
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
-NH ₂	Grupo Funcional Amina
-NO ₂	Grupo Funcional Nitro
NP	Norma Portuguesa
O	<i>Olfactometry</i>
-O	Grupo Funcional Carbonilo
OEM	<i>Original Equipment Manufacturer</i>
-OH	Grupo Funcional Hidroxilo
PDMS	<i>Polydimethylsiloxane</i>
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PIEP	Pólo de Inovação em Engenharia do Polímero
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
QDA	<i>Quantitative Descriptive Analysis</i>
SE	<i>Secondary Electrons</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
SGIDI	Sistema de Gestão de Investigação, Desenvolvimento e Inovação
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
TPD	<i>Temperature Programmed Desorption</i>
TPE	Elastómeros Termoplásticos
VDA	Associação Alemã da Indústria Automóvel

1 Introdução

1.1 Enquadramento e apresentação do projeto

Composto orgânico volátil (COV) é a denominação de qualquer composto químico orgânico com ponto de ebulição igual ou inferior a 250 °C, à pressão atmosférica normal - 1 atm [1]. As emissões destes compostos podem ser de origem natural ou antropogénica, sendo a última associada à urbanização e industrialização. Os impactos deste fenómeno, quer na saúde humana quer no meio ambiente, são já reconhecidos e revistos pela comunidade científica [1].

A exposição prolongada a COVs em espaços fechados pode resultar em irritação da mucosa, dos olhos e da pele, tonturas, dor de cabeça ou alterações na visão [2]. Em casos mais extremos, alguns COVs podem apresentar-se cancerígenos ou mutagénicos [3]. Os interiores de edifícios e automóveis são identificados como locais onde ocorre libertação destes compostos e a qualidade do ar nos mesmos tem sido fortemente estudada, pelo elevado tempo diário de permanência humana [4,5,6]. Tintas, adesivos, materiais poliméricos, têxteis e outros materiais decorativos são alguns exemplos de fontes de emissão nestes compartimentos [3,6].

Uma consequência dessa libertação no interior automóvel é o odor comumente denominado de “cheiro a carro novo”. Este fenómeno varia de acordo com o modelo e a marca do veículo e torna-se cada vez menos significativo à medida que nos distanciamos da sua data de fabrico [4]. Contudo, durante o período do verão, as emissões aumentam consideravelmente, uma vez que o automóvel pode atingir temperaturas compreendidas entre 70 °C e 80 °C [5].

O “cheiro a carro novo” tornou-se um fator decisivo no momento da compra de um automóvel, apresentando-se como desagradável para alguns consumidores, principalmente no mercado chinês. Num estudo realizado em 2020, este é um dos problemas mais citados pelos proprietários chineses de automóveis [7]. Para além disso, a lei chinesa GB/T 27630, que ameaça entrar em vigor há vários anos, pressupõe a realização de auditorias periódicas aleatórias ao interior automóvel, o que exigirá uma monitorização rigorosa dos materiais que o constituem. Esta lei limitará a concentração de oito compostos químicos - benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, estireno, formaldeído, acetaldeído e acroleína - no ar do interior automóvel, assim como o odor sentido na cabine do mesmo [8]. Esta problemática é agravada pela crescente perceção, e consequente preocupação, dos consumidores finais relativamente aos riscos a que se expõem diariamente, visto que o “cheiro a carro novo” tem sido noticiado como resultado de substâncias ou moléculas potencialmente perigosas. Adicionalmente, o consumidor detém a comum ideia de que o cheiro dos materiais resulta do somatório dos compostos orgânicos que o constituem, o que não corresponde à realidade. Na verdade, apenas alguns compostos (que podem estar presentes em concentrações extraordinariamente

reduzidas), e que se denominam de odorantes chave, são responsáveis pelo cheiro final dos materiais [9].

A *TMG Automotive* apresenta-se como *Tier 2* na cadeia hierárquica da indústria automóvel, o que significa que é responsável por produzir materiais plastificados com o intuito de os vender ao metro como matéria-prima a fornecedores que produzem componentes individuais (*Tier 1*), tal como portas ou assentos. Os últimos são vendidos às OEMs (do inglês, *Original Equipment Manufacturer*), que constituem o topo hierárquico da cadeia, e que são responsáveis por vender o produto final - o automóvel. Geograficamente, a empresa encontra-se presente no mercado Europeu, Americano (Norte e Sul), Africano e Asiático, sendo que o mercado externo totalizou 99 % do seu volume de negócios, em 2020. Futuramente, a empresa perspetiva um incremento da sua presença no mercado chinês. Neste sentido, e porque se prevê a inclusão de outros compostos na legislação referida anteriormente, surge a necessidade de reduzir/eliminar a emissão de COVs e compostos odoríferos provenientes dos materiais produzidos pela empresa.

O poli(cloreto de vinilo) (PVC) é um dos polímeros termoplásticos mais produzidos mundialmente, por ser considerado um plástico bastante versátil. Os materiais de PVC podem apresentar diversas características, dependendo dos aditivos (plastificante, estabilizante, retardante à chama, pigmento, agente de expansão, carga) que constituem as suas formulações e, por isso, estão inerentes a diversas áreas industriais [10]. No caso da *TMG Automotive*, os materiais de PVC representam 88 % da sua faturação.

De modo a compreender quais os compostos responsáveis pelo odor dos materiais de PVC fabricados pela *TMG Automotive*, foi realizado um estudo em parceria com a *BMW* e a Universidade de Munique. O mesmo é descrito por *Steinhaus and Reglitz* [11]. Após a injeção da fração volátil proveniente do tecido plastificado no GC-FID-O (cromatografia gasosa - detetor de ionização em chama - olfatometria) foi possível identificar vinte e dois compostos de odor ativo. Destes, apenas a 1-hexen-3-ona, a 1-octen-3-ona e a acetofenona apresentaram odor após diluição do extrato, revelando um fator de 64, o que comprova que são os compostos odoríferos mais intensos. Determinou-se que a concentração destes compostos na amostra era $0,40 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $41 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $5600 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respetivamente. Seguiu-se um teste de cheiro QDA (do inglês, *Quantitative Descriptive Analysis*), no qual os cheiros são classificados segundo a escala hedónica (em plástico pungente, gorduroso, cogumelo, cítrico e frutado), e aos quais é atribuída uma classificação de acordo com a intensidade do mesmo. A classificação sustenta-se numa escala de 0 a 3, com incrementos de 0,5 e de acordo com a seguinte correspondência: 0 - indetetável, 1 - intensidade fraca, 2 - intensidade moderada e 3 - intensidade forte. As categorias da escala hedónica foram definidas por soluções padrão dos seguintes odorantes: 1-hexen-3-ona (plástico pungente), (E,Z)-2,4-decadienal (gorduroso), 1-octen-3-ona (cogumelo), nonanal (cítrico) e 2-metil-propanoato de metilo (frutado). A amostra de PVC foi

classificada como plástico pungente. Para além da amostra, o mesmo teste foi desenvolvido individualmente para cada um dos três odorantes chave, originando os perfis apresentados na Figura 1 [11].

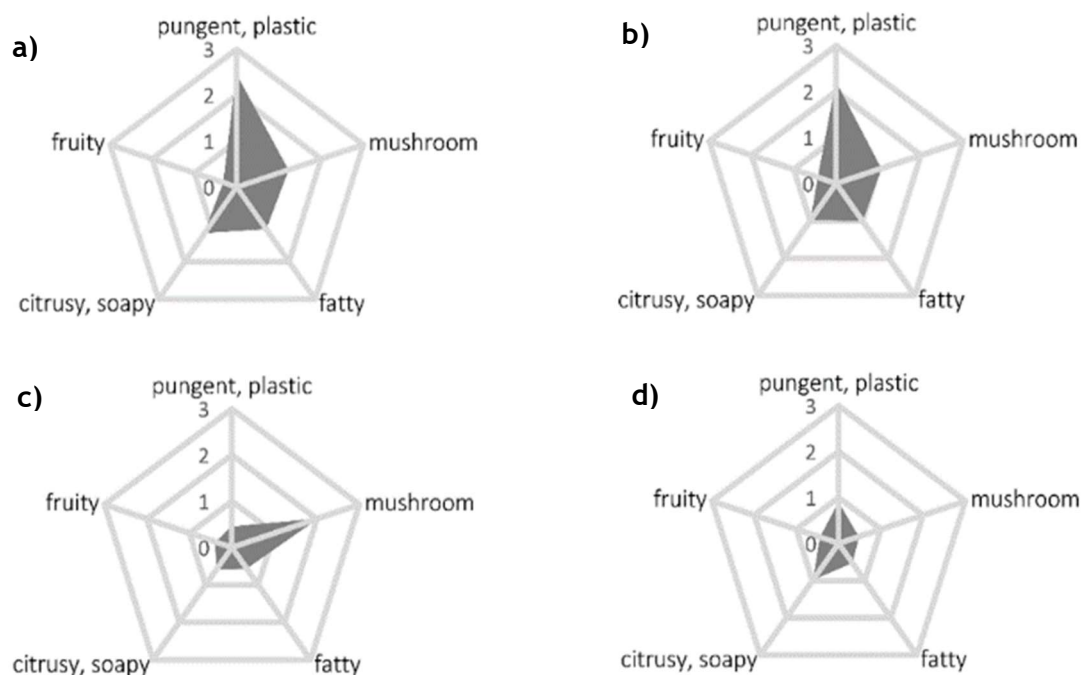


Figura 1: Perfil do odor obtido pelo teste QDA correspondente a: a) amostra de tecido artificial de PVC; b) 1-hexen-3-ona; c) 1-octen-3-ona; d) acetofenona (adaptado de [11]).

A 1-hexen-3-ona foi o composto que, individualmente, apresentou perfil mais semelhante ao da amostra, tendo o seu odor sido, também, classificado como plástico pungente. Por outro lado, o odor da 1-octen-3-ona foi categorizado como cheiro a cogumelo, enquanto o da acetofenona como cheiro a plástico pungente e cítrico. No caso dos dois últimos, os seus odores individualmente apresentaram perfis diferentes da amostra [11].

Os resultados obtidos, nomeadamente o facto da concentração de acetofenona ser várias ordens de grandeza superior à dos restantes compostos, incita que seja este o COV selecionado para estudo na presente dissertação. De facto, as reduzidas concentrações dos outros dois odorantes chave encontram-se abaixo dos limites de deteção do método GC/MS (cromatografia gasosa/espectrometria de massa), utilizado para verificar o sucesso dos trabalhos desenvolvidos neste estudo. Além disso, nunca foi possível identificar a 1-hexan-3-ona ou a 1-octan-3-ona nos cromatogramas resultantes de testes precedentes a este, desenvolvidos pela empresa. Posto isto, o propósito deste trabalho consiste no estudo da possibilidade de reduzir a acetofenona de matrizes de PVC produzidas pela *TMG Automotive*.

Nos últimos trinta anos, o processo de adsorção tem sido amplamente utilizado como tratamento de fim de linha de COVs. Este método tem permitido reter os mais variados

compostos que se enquadram nesta categoria, com eficiências próximas dos 90 % [1]. A crescente aplicação deste método induziu a investigação sobre os materiais com potencial adsorvente, dos quais o carvão ativado se destaca pela relação custo-desempenho [1].

Atendendo ao exposto, o presente documento visa analisar a hipótese de adsorver a acetofenona, através da incorporação de carvão ativado nas formulações de PVC da *TMG Automotive* e, conseqüentemente, culminar no objetivo final expresso no título do mesmo - redução de emissões e cheiro em materiais plastificados do interior automóvel.

De modo a verificar se o objetivo final foi atingido, as amostras de PVC foram sujeitas a dois testes fundamentais: teste de avaliação de intensidade de odor - VDA 270:C3 - e teste de avaliação de emissões, pela aplicação da técnica de micro-extração por fase sólida do *headspace* e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (HS-SPME-GC/MS).

1.1 Apresentação da Empresa

A *TMG Automotive* dedica-se à produção de tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel, à base de poli(cloreto de vinilo) (PVC), poliuretano (PU) e termoplásticos elastómeros (TPE). Esta integra o Grupo da Têxtil Manuel Gonçalves S.A., constituindo uma das suas diversas áreas de negócio.

O início do Grupo TMG remonta a 1937, quando Manuel Gonçalves fundou a Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale, situada em Vila Nova de Famalicão. Em 1965, esta transitou para Sociedade Anónima e adquiriu a designação atual. Ao longo dos vários anos da sua história, o Grupo TMG vem a reger-se pela filosofia do seu fundador " Tecnologia e qualidade de mãos dadas".

Da tecnologia e qualidade resultou o sucesso, permitindo à *TMG Automotive* ocupar a segunda posição entre os maiores fornecedores destes materiais na Europa e faturar anualmente mais de 130 milhões de euros. Os materiais desenvolvidos pela empresa resultam em vários componentes da linha automóvel, nomeadamente, assentos, painéis de portas, apoios de braço, travões de mão, palas de proteção de luz solar, entre outros. Os seus principais clientes incluem a *BMW*, *Mercedes-Benz*, *Volvo*, *Opel*, *Toyota*, *Jaguar* e *Porsche*.

A empresa detém a certificação do Sistema de Gestão de Investigação, Desenvolvimento e Inovação (SGIDI) pela NP 4457:2007 e, ainda, mais de 20 patentes, próprias ou em parceria. A preocupação ambiental e pela qualidade refletem-se nas certificações EN ISO 14001 e EN ISO 9001, respetivamente.

1.2 Contributos da autora para o Trabalho

O trabalho é particularmente relevante para a *TMG Automotive* na medida em que avalia a possibilidade de ultrapassar uma limitação dos artigos por si produzidos, nomeadamente ao nível das emissões e odor. No entanto, o mesmo evidencia elevado interesse científico no que diz respeito ao estudo do equilíbrio de adsorção da acetofenona em carvões ativados.

Durante o desenvolvimento do mesmo, a autora procedeu à medição de isotérmicas de adsorção da acetofenona nos carvões ativados em estudo a 70 °C e à medição da capacidade de adsorção deste composto, assim como do *n*-heptano e da metiletilcetona (MEC) à pressão de vapor destes à temperatura de 25 °C. Além disso, a mesma participou em algumas das técnicas de caracterização de materiais desenvolvidas. Por fim, foi responsável por produzir diversos filmes de PVC, a partir de formulações de plastisois por si modificadas.

1.3 Organização da Dissertação

O presente documento compreende sete capítulos distintos, dispostos da seguinte forma:

- I. **Introdução** - apresenta a motivação e interesse do projeto tanto para a empresa, como para a indústria automóvel. Cumulativamente, é estipulado o objetivo pretendido com este trabalho;
- II. **Contexto e Estado da Arte** - inclui um enquadramento teórico da problemática das emissões de COVs e compostos odoríferos provenientes de materiais de PVC. É, ainda, enfatizado o fenómeno de adsorção, particularizando a abordagem na adsorção de COVs em carvões ativados. Por fim, é dado a conhecer algumas informações relativas ao COV de interesse - acetofenona;
- III. **Materiais e Métodos** - exposição dos materiais selecionados para o estudo e descrição detalhada dos métodos experimentais adotados, indicando o objetivo particular da utilização de cada um.
- IV. **Resultados e Discussão** - engloba os resultados experimentais considerados relevantes, ao mesmo tempo que se discutem criticamente os mesmos. Ainda neste espaço, são justificadas algumas decisões tomadas durante o percurso experimental.
- V. **Conclusões** - surge como uma síntese das principais conclusões retiradas ao longo do trabalho.
- VI. **Avaliação do trabalho realizado** - consiste no parecer da autora, após a finalização do projeto, no qual se apontam algumas limitações e sugestões de trabalho futuro.
- VII. **Referências** - exibem-se todas as referências bibliográficas que sustentaram a escrita do presente documento.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Materiais de poli(cloreto de vinilo) (PVC)

Em 2019, a procura europeia total de plásticos foi de 50,7 milhões de toneladas, das quais cerca de 5 milhões de toneladas corresponderam a PVC. Do valor total, 9,6 % destinou-se a aplicações relacionadas com a indústria automóvel [12].

O poli(cloreto de vinilo) é o polímero obtido a partir do monómero cloreto de vinilo, ambos representados na Figura 2. Este material classifica-se como termoplástico, o que significa que pode apresentar a dualidade de estado, fundido ou sólido, de acordo com a temperatura e pressão a que está sujeito. Esta mudança de estado é reversível e permite moldar sucessivamente o material [10].

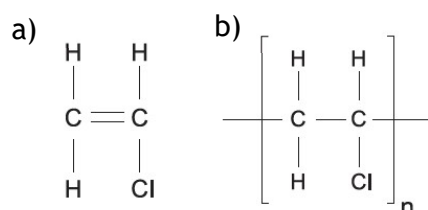


Figura 2: Estruturas moleculares: a) monómero cloreto de vinilo; b) poli(cloreto de vinilo).

Atualmente, o PCV é utilizado nas mais diversas áreas, sendo a construção civil a mais significativa. Este pode ser aplicado em revestimentos de paredes, pavimentos, tubos, produtos médico-hospitalares, material escolar, brinquedos, entre outros [10]. Na indústria automóvel, é utilizado nos revestimentos de painéis de portas, do painel de instrumentos, de assentos e do chão do veículo.

A versatilidade do PVC deve-se à possibilidade de se obter materiais com diferentes características, como flexibilidade ou rigidez, transparência ou opacidade. Estas são conseguidas uma vez que a formulação de resinas de PVC requer a incorporação de substâncias, compostos ou produtos químicos diversos - os aditivos. Ou seja, os aditivos são responsáveis pelas propriedades do material, que irão determinar o seu desempenho enquanto produto final. Os principais aditivos e os seus respetivos efeitos na formulação de PVC são apresentados na Tabela 1 [10].

Além dos aditivos, o processo de polimerização pode influenciar as propriedades do material obtido. Habitualmente, este polímero é produzido por polimerização em suspensão, em emulsão ou micro-suspensão [10], sendo que no caso da *TMG Automotive* se recorre a PVC resultante da polimerização em emulsão. Inicialmente, o monómero (cloreto de vinilo) é disperso na fase aquosa por um agente de emulsão/tensioativo; quando se atinge uma

determinada concentração - concentração micelar crítica -, as restantes moléculas de tensioativos formam micelas que recebem o monómero e o radical iniciador (gerado na fase aquosa a partir de um iniciador hidrossolúvel), iniciando-se a polimerização. O produto final é uma emulsão estável do polímero, tipicamente denominada de látex [13]. A mistura do látex e dos aditivos adquire o nome de plastisol [10].

Tabela 1: Principais aditivos utilizados nas resinas de PVC e seus respetivos efeitos nas mesmas (adaptado de [10]).

Aditivo	Substâncias normalmente utilizadas	Descrição
Plastificantes	Ftalatos, fosfatados, trimelitatos, diésteres alifáticos, benzoatos, plastificantes poliméricos, óleos epoxidados.	Substância adicionada a uma resina que promove flexibilidade.
Estabilizantes	Usualmente compostos metálicos.	Os estabilizantes inibem as reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Carga	Carbonato de cálcio, argilas, talco, amianto.	É responsável por aumentar o volume, a opacidade e resistência ao impacto.
Agente de expansão	Benzeno sulfonidrazida, azodicarbonamida (ADCA), bicarbonato de sódio.	Formação de estrutura celular, com consequente diminuição da densidade.
Pigmento	Diazo derivados da benzidina, diazo condensados, compostos policíclicos, selenetos e sulfetos de cádmio. Carvões, caso a cor desejada seja o preto.	Adicionado para modificar a coloração.
Retardantes de chama	Compostos de antimônio, parafinas cloradas e plastificantes fosfatadas.	Reduz a velocidade de propagação da chama.

2.1.1 Emissão de COVs provenientes de materiais de PVC

É comum dividir-se os COVs emitidos pelos materiais de construção em primários e secundários. Geralmente, os primários são COVs de baixa massa molecular, como resíduos de solvente, aditivos ou matérias-primas não convertidas no produto final. Por sua vez, os secundários resultam de reações de degradação, da ação microbiológica e de processos de reemissão de COVs adsorvidos [14]. No caso dos materiais de PVC, as emissões podem ocorrer quando

componentes originais das formulações ou componentes originados pela degradação do polímero migram [15]. Alguns destes compostos já identificados resultam da degradação dos estabilizantes térmicos, retardantes de chama ou plastificantes, tal como os ftalatos [10].

As variáveis temperatura e tempo são cruciais para o fenómeno de libertação de COVs mas apresentam efeitos contrários. A temperatura favorece-o, ao invés do tempo que o mitiga, como evidenciado na Figura 3, onde se apresenta o perfil de concentração de um COV libertado a partir de um material de PVC a diferentes temperaturas [15,16].

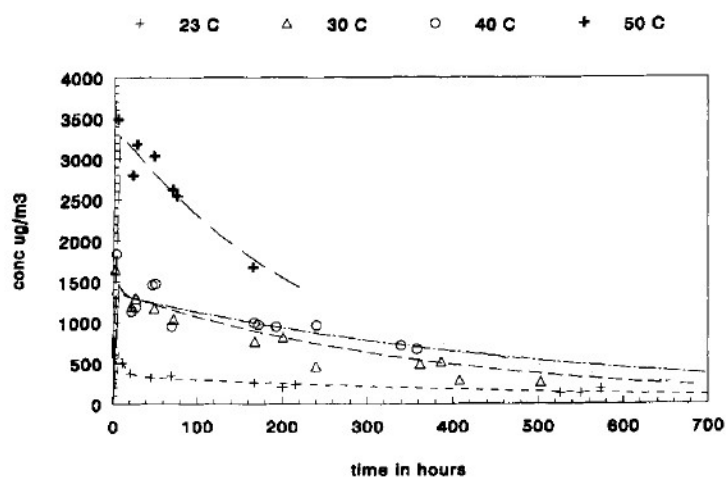


Figura 3: Perfil de concentração do 2-etil-hexanol emitido de um pavimento de PVC, a diferentes temperaturas [16].

Os mesmos efeitos destes dois parâmetros foram verificados na cabine do automóvel, pelo que as emissões registadas no período do verão são mais acentuadas e decrescem à medida que o veículo se torna mais antigo. No entanto, o efeito do tempo parece ser mais relevante, pelo que comprar um carro novo com data de fabrico mais antiga pode ser uma opção viável para o consumidor [4].

Quando comparados veículos com a mesma data de fabrico, marca, modelo e com acabamentos semelhantes, verifica-se elevada variação da concentração de COVs, o que não permite estabelecer uma relação parâmetro-efeito. Estas variações podem ser causadas por pequenas diferenças no processo ou data de fabrico de alguns componentes internos. Para além disso, os hábitos do utilizador, como o estacionamento exposto à luz solar ou o uso de ar condicionado, podem influenciar esta problemática. O primeiro, inevitavelmente, provoca o aumento da temperatura no interior do automóvel, que em alguns casos pode chegar aos 80 °C, e pode induzir reações fotoquímicas, gerando novas espécies de COVs. Um exemplo destas reações, é a transformação de produtos químicos de ftalato (plastificante comum do PVC) em 2-etil-hexanol, por hidrólise ou degradação térmica. A ventilação da cabine, através da circulação do ar, resulta na diminuição da concentração destes compostos em detrimento do aumento de outros contaminantes vindos do exterior do veículo [4].

Alguns dos COVs emitidos pelos materiais de PVC coincidem com aqueles encontrados no interior automóvel [16,17], tal como esquematizado na Figura 4. Uma lista mais completa destes compostos pode ser encontrada no Anexo A, da qual fazem parte hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, cetonas, aldeídos ou ésteres. Esta sobreposição entre os COVs provenientes de materiais de PVC e do interior automóvel foi corroborado por *Steinhaus and Reglitz*, ao identificar a 1-hexen-3-ona tanto nos materiais de PVC da TMG Automotive, como em brinquedos aquáticos à base de PVC [11].



Figura 4: Compostos emitidos pelo interior automóvel, pelos materiais de PVC e por ambos.

2.1.2 Odor proveniente de materiais de PVC

O olfato permite a distinção de odores de diferentes moléculas. Contudo, nem todas estas substâncias químicas apresentam odor ou só são detetáveis quando presentes acima de determinados níveis de concentração, o que se designa por limiar de deteção do odor. O olfato é um sentido complexo que desperta, no ser humano, sensações positivas ou negativas consoante as substâncias a que este está exposto. No caso da problemática dos COVs em espaços fechados, foi este sentido que despoletou o alerta para a mesma [6].

Inicialmente, foi fácil relacionar o odor sentido e a libertação dos COVs, estabelecendo-se uma relação de proporcionalidade entre a concentração destes e a intensidade do odor [15]. No entanto, atualmente sabe-se que essa relação não é real. Uma mistura é composta por diversos constituintes, dos quais uma parte são compostos voláteis. De entre os compostos voláteis, alguns são compostos odoríferos e só uma fração destes é responsável pelo odor de uma mistura, sendo estes denominados de odorantes chave [9].

A migração de um composto orgânico volátil do material plastificado para o ar que o rodeia é responsável pelo característico cheiro a “plástico”, muitas vezes considerado incomodativo. Diversos aldeídos e cetonas são apontados como responsáveis por este odor [15]. Ao analisar o

cheiro de uma bola de praia de PVC, Märkl, Reglitz *et al.* identificaram como odorantes chave três compostos (2-etilhexanal, 2-etilhexil 4-metilbenzoato e 2-etilhexan-1-ol), relacionados com plastificantes de PVC comuns [18]. De referir, ainda, que a 1-hexen-3-ona foi novamente considerada odorante chave, tal como tinha acontecido em Steinhaus and Reglitz [11].

2.2 Métodos de análise de emissões e odor

A medição de emissões de COVs pode ser realizada por métodos físico-químicos, métodos sensoriais ou pela combinação dos anteriores. Os métodos sensoriais implicam a utilização do nariz humano, pelo que apenas permitem detetar compostos odoríferos [19].

A indústria automóvel é fortemente regulamentada no que diz respeito às emissões de COVs (teste VDA 278) e odores oriundos de materiais do interior automóvel (ISO 12219-4:2017 e VDA 270:C3). Acrescenta-se, ainda, que a maioria das marcas procede a esta monitorização seguindo procedimentos internos próprios [19].

No âmbito do presente trabalho, o êxito das operações desenvolvidas foi avaliado segundo a técnica de HS-SPME-GC/MS e o teste VDA 270:C3, que testam as emissões e o odor, respetivamente. A descrição detalhada destes métodos encontra-se na secção 3. *Materiais e Métodos*.

2.3 Métodos de controlo de COVs

Com o objetivo de controlar as emissões de COVs para a atmosfera e mantê-las regularizadas com as quantidades legisladas, vários métodos de tratamento de fim de linha foram desenvolvidos. É comum categorizá-los em métodos de eliminação e de recuperação, como explícito na Figura 5 [2].

Métodos de controlo de COVs	
Métodos de eliminação	Métodos de recuperação
▪ Oxidação catalítica ▪ Incineração ▪ Biodegradação	▪ Absorção ▪ Adsorção ▪ Condensação ▪ Separação por membrana

Figura 5: Classificação dos métodos de controlo de COVs (adaptado de [2]).

Nos últimos trinta anos, a adsorção tem sido amplamente utilizada, validando a sua capacidade de proporcionar um controlo eficiente e económico, com um consumo energético reduzido e possibilitando a recuperação e reutilização do adsorvente e dos compostos adsorvidos [3].

2.3.1 Adsorção

Adsorção é o fenómeno no qual uma molécula de uma fase fluída (gás ou líquido) é atraída pela superfície de um sólido, depositando-se nesta e tornando-a enriquecida na espécie química depositada. A espécie química adsorvida denomina-se de adsorbato e o material da superfície onde ocorre a adsorção designa-se por adsorvente. A dessorção é o acontecimento inverso, durante o qual a quantidade de componente adsorvido diminui progressivamente [20].

O conhecimento relativo a este fenómeno é já bastante maturado, tendo a intensa investigação sobre o mesmo iniciado no final do século XIX, com a introdução do termo *adsorção*. Nos anos seguintes, surgiram as primeiras isotérmicas de adsorção, como resultado da medição deste acontecimento a uma dada temperatura [21]. Desde então, a adsorção tem sido amplamente aplicada como processo de separação e purificação de correntes líquidas ou gasosas [22].

Quando a força motriz da adsorção são forças intermolecular (forças de van der Waals), esta denomina-se de adsorção física ou fisissorção. Por outro lado, a adsorção química ou quimissorção pressupõe destruição ou formação de ligações químicas. A Tabela 2 clarifica as diferenças entre estes fenómenos [23].

Tabela 2: Distinção entre fisissorção e quimissorção (adaptado de [23]).

	Fisissorção	Quimissorção
Forças de adsorção	van der Waals	Ligações químicas
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Velocidade de adsorção	Elevada	Reduzida
Seletividade	Pouco seletiva	Seletiva
Calor de adsorção	Baixo	Alto
Camadas	Camadas simples ou múltiplas	Camadas simples

No caso de um sistema gás/sólido, sempre que um gás adsorvível contacta com a superfície de um sólido adsorvente ocorre o fenómeno de fisissorção. Para quantificar a adsorção para um determinado sistema adsorvente/adsorbato, recorre-se às isotérmicas de adsorção, que representam a quantidade adsorvida em função da pressão da fase gasosa, a uma dada temperatura. A classificação das isotérmicas de fisissorção recomendada pela IUPAC encontra-se na Figura 6 [20].

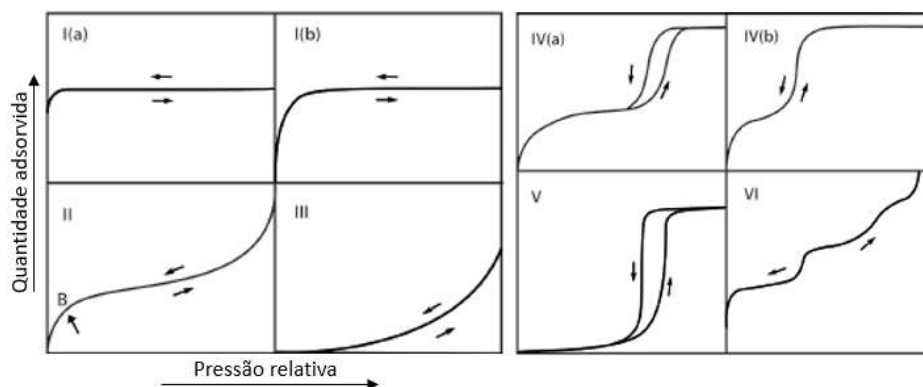


Figura 6: Classificação das isotérmicas de fisissorção, segundo a IUPAC [20].

Sucintamente, o Tipo I descreve a adsorção em monocamada e o Tipo II evidencia a progressiva passagem de adsorção em monocamada para multicamada. O Tipo III indica interações adsorvente/adsorbato fracas. Os Tipos IV e V são característicos da ocorrência de condensação capilar nos microporos, distinguindo-se pela formação ou não formação de monocamada, respetivamente. O Tipo VI é frequentemente obtido por materiais não porosos, em que a adsorção ocorre camada a camada [20].

2.3.1.1 Adsorventes

Tratando-se a adsorção de um fenómeno superficial, a sua eficiência estabelece um estreito compromisso com a área de superfície do adsorvente, requerendo a utilização de materiais porosos [3]. Cumulativamente, o adsorvente deve também apresentar bom desempenho a nível cinético. Assim, o sólido selecionado deve conter elevada área superficial, elevado volume de microporos e uma estrutura porosa que permita o transporte das moléculas para o seu interior [22]. A escolha do adsorvente não afeta só a eficiência do processo de adsorção, mas os custos de investimento, de operação, e a segurança do mesmo [2]. A nível comercial, os adsorventes mais vendidos são o carvão ativado, zeólitos, sílica gel e alumina ativada, por esta ordem [24].

A procura pela otimização deste fenómeno tem conduzido a comunidade científica a estudar diversos materiais adsorventes: carvão ativado (AC), biochar, grafeno, nanotubos de carbono, zeólitos, redes metalo-orgânicas (MOFs), polímeros orgânicos, materiais compósitos e resinas poliméricas reticuladas (HPR). Contudo, a literatura salienta a elevada utilização do carvão ativado na adsorção de COVs [22,24], enfatizando o seu baixo custo, a sua elevada capacidade de adsorção e as suas estabilidades térmica e química [1]. A estrutura destes materiais é complexa, mas muito versátil, devido à sua elevada área superficial específica e volume de microporos [2], tal como sugere a Figura 7, onde os valores médios registados na literatura são $1404 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respetivamente. Tais características resultam numa capacidade de adsorção de COVs média de $460 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [2]. A Figura 7 evidencia, ainda, a comparação destes dados com os mesmos em zeólitos, HPR e MOFs.

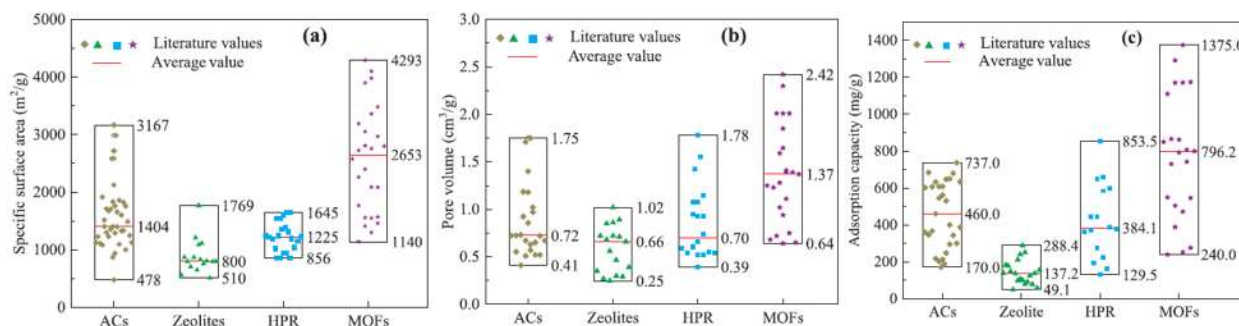


Figura 7: Comparação entre adsorventes (carvão ativado, zeólitos, HPR e MOFs) relativamente a: a) área superficial específica; b) volume do poro; c) capacidade de adsorção [2].

Qualquer material com alto teor de carbono, tais como carvões minerais, turfas, madeira ou resíduos de petróleo, pode ser precursor de carvão ativado. Durante o seu fabrico, estes materiais são sujeitos aos processos de carbonização e ativação, resultando no melhoramento da porosidade característica. É este o motivo da utilização do termo ativado. O processo de ativação pode ser de ordem térmica ou química, sendo que geralmente o primeiro consiste no aquecimento do carvão a altas temperaturas, enquanto o segundo envolve a desidratação do precursor a temperaturas mais baixas. O resultado é um material de carbono em forma de cristalites muito pequenas com estrutura gráfica. Estas cristalites encontram-se empilhadas aleatoriamente, sendo que o espaço entre estas é preenchido por carbono amorfo. O arranjo irregular dos átomos de carbono é interrompido por fissuras/poros, com dimensões variadas, que são fundamentais para o seu sucesso adsorvente [25].

2.3.1.2 Adsorção de COVs em carvão ativado

O carvão ativado revelou-se eficiente na adsorção de diversos tipos de COVs, desde alcanos, aromáticos, cetonas, ésteres, éteres, aldeídos e álcoois, com capacidades de adsorção na gama dos 10 - 600 mg·g⁻¹, como pode ser consultado no Anexo B. Todavia, este apresenta limitações relativas a higroscopicidade e bloqueio dos poros [1].

Desde cedo, através de estudos de equilíbrio de adsorção, se percebeu que as propriedades dos carvões ativados poderiam influenciar a capacidade de adsorção. Em 2001, o estudo de *Chiang et al. (2001)*, ao determinar as isotérmicas de adsorção do tetracloreto de carbono, clorofórmio, benzeno e diclorometano em três carvões ativados distintos, permitiu concluir que a eficiência da adsorção depende da forma, tamanho e distribuição dos poros do adsorvente [26]. O trabalho de *Li et al. (2012)* parece apontar no mesmo sentido, pois estruturas de poros mais complexas resultaram em velocidade de transferência de massa menor [27]. No último, os adsorbatos estudados foram o tolueno, acetona e 1,2-dicloroetano [27]. *Yang et al. (2018)* estudaram a adsorção de tolueno em cinco carvões ativados, com origem em diferentes matérias-primas. Para além dos resultados também corroborarem com a influência do volume

e estrutura dos poros, a área de superfície específica do adsorvente revelou-se favorável [28], tal como indicado na Figura 8a). Teoricamente, o aumento da área superficial específica implica o aumento de locais de adsorção disponíveis.

Conclusões semelhantes foram obtidas por Lillo-Rodenas *et al.* (2005), estudando a adsorção de tolueno e benzeno a baixas concentrações (200 ppm) em carvões ativados preparados a partir de diversos precursores. Estes carvões foram preparados sob diferentes condições - com ou sem tratamento térmico e ativados quimicamente com KOH ou NaOH. De modo geral, a ativação com KOH resultou em carvões com maior volume de microporos estreitos (tamanho < 0,7 nm), que se revelaram mais eficientes [29].

Com o objetivo de melhorar a adsorção de COVs hidrofóbicos em carvões de precursores de casca de coco, Li *et al.* (2011) modificaram os mesmos com tratamentos de amónia, hidróxido de sódio, ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico. O trabalho foi desenvolvido utilizando *o*-xileno como adsorbato. Os resultados indicam que as modificações alteram significativamente a textura e a química das superfícies dos carvões, o que pressupõe que a adsorção de um COV específico pode ser otimizada através de modificações adequadas [30].

Para além dos efeitos das propriedades do adsorvente, vários estudos apontaram para a influência das características do adsorbato. A investigação de Wang *et al.* (2004) debruçou-se sobre a adsorção de COVs aromáticos (benzeno, tolueno, *o*-xileno, *p*-xileno e *m*-xileno) em carvão ativado, sílica gel e zeólito. O benzeno foi aquele que obteve melhor capacidade de adsorção em carvão ativado, o que pode ser explicado pela sua estrutura aromática de anel simples. O tolueno e o *o*-xileno apresentaram eficiência semelhante, inferior à do benzeno, mas superior à do *p*-xileno e *m*-xileno, as mesmas similares entre si. Deste modo, conclui-se que o impedimento estereoquímico é um fator limitante da adsorção de COVs, como demonstra a Figura 8b) [3,31]. O mesmo autor, em Wang *et al.* (2005), desenvolveu um estudo semelhante, mas com hidrocarbonetos oxigenados (acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isopropilo e acetato de isobutilo). Neste caso, conclui-se que a massa molar do adsorbato favorece a adsorção [32]. Em ambos os estudos, o carvão ativado foi o adsorvente que obteve melhores resultados para todos os adsorbatos, já que era aquele que apresentava maior área superficial específica [31,32].

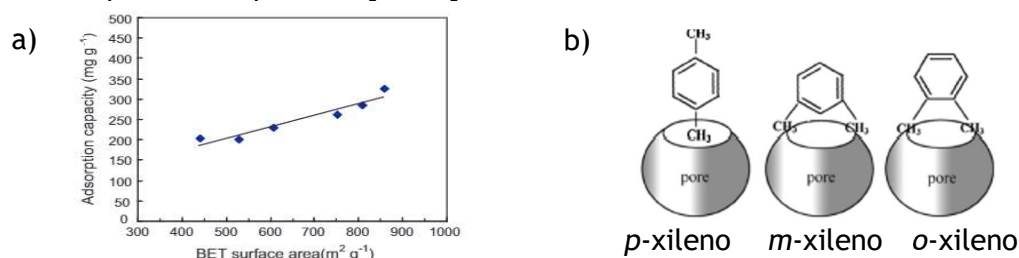


Figura 8: Efeito na adsorção da a) área superficial específica do adsorvente[30] e do b) impedimento estereoquímico associado ao adsorbato (adaptado de [3]).

O estudo de *Li et al. (Outubro 2012)*, indica que outros parâmetros relacionados com o adsorbato influenciam este fenómeno. A massa molar, o diâmetro molecular, a concentração e o ponto de ebulição do adsorbato favorecem a adsorção, enquanto a polaridade e a pressão de vapor de saturação desfavorecem-na - Figura 9. O trabalho experimental testou o desempenho da adsorção de tolueno, xileno e acetona, a 25 °C e 1 atm, em três carvões ativados diferentes. Para cada tipo de carvão ativado, a capacidade de adsorção manteve a ordem tolueno > xileno > acetona [33].

Em suma, a eficácia da adsorção de COVs depende de propriedades do adsorvente (área superficial específica, grupos funcionais de superfície, tamanho e volume do poro), do adsorbato (polaridade, estrutura molecular, ponto de ebulição) e das condições de operação (temperatura e humidade) [3].

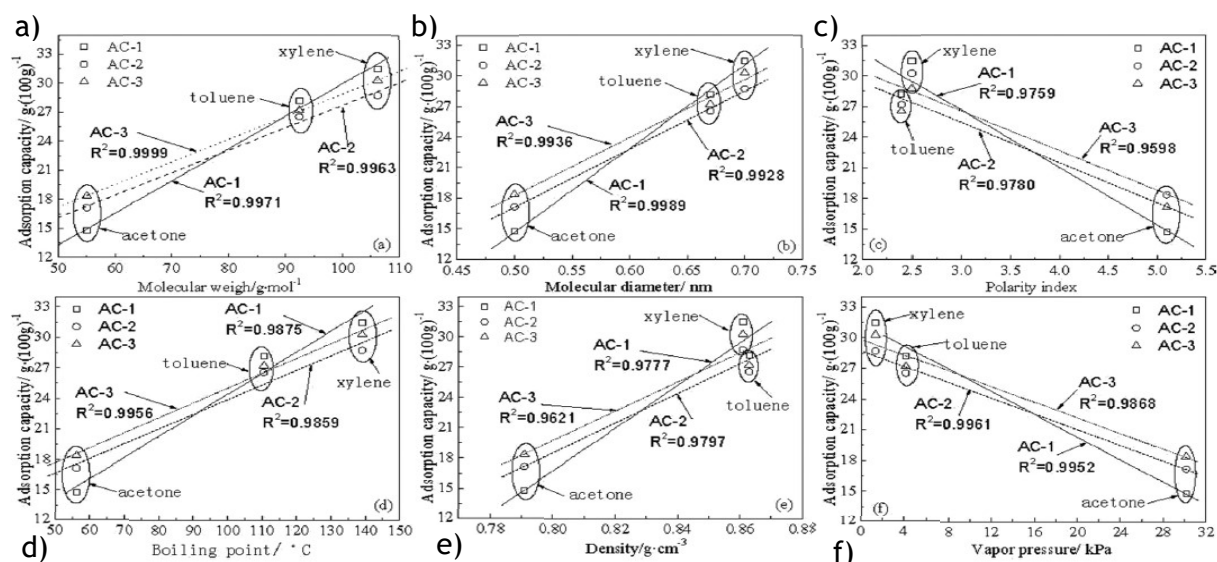


Figura 9: Relações entre a capacidade de adsorção e os parâmetros do adsorbato: a) massa molar, b) diâmetro molecular, c) polaridade, d) ponto de ebulição, e) densidade, f) pressão de vapor [33].

2.3.1.3 Adsorção de cetonas em carvão ativado

No que diz respeito à adsorção de cetonas em carvão ativado, a acetona é a mais revista na literatura. A capacidade de adsorção desta varia de estudo para estudo, e o mecanismo de adsorção da mesma em carvão ativado não é claramente conhecido [34]. Geralmente, o aumento da área de superfície do carvão leva ao aumento da capacidade de adsorção, mas no caso da acetona esta relação não é linear. Em *Zhou et al. (2018)*, modificações com MgO resultaram em melhores capacidades de adsorção, apesar de reduzirem a área superficial do carvão ativado utilizado [35].

Relativamente aos grupos funcionais de superfície, o seu efeito foi investigado por *Su et al.* (2020), através do método de simulação molecular GCMC (do inglês, *Grand Canonical Monte Carlo*). O estudo considera cinco tipos de grupos funcionais, hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), carbonilo (-O), amina (-NH₂) e nitro (-NO₂). No caso da contribuição total, as capacidades de adsorção de acetona obtidas seguiram a ordem -COOH > -OH > -NO₂ > -CO > -NH₂ > original, o que sugere que as modificações com grupos funcionais permitem melhorar a adsorção desta cetona. O mesmo trabalho, avalia a influência da condição humidade, permitindo concluir que esta tem efeito negativo na adsorção deste composto, como evidenciado na Figura 10 [34].

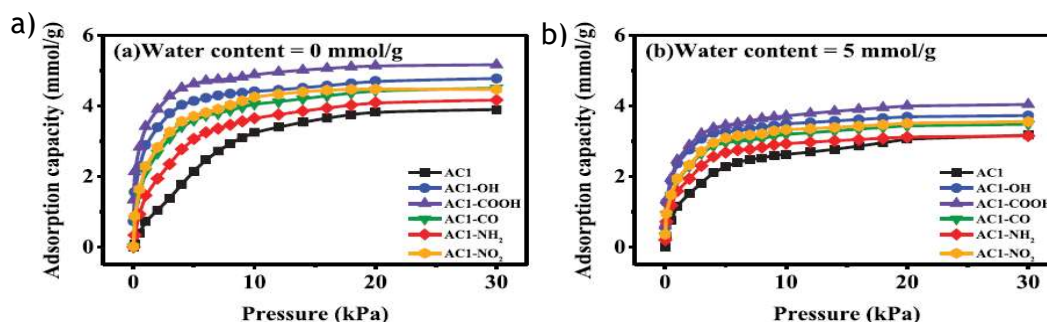


Figura 10: Isotérmicas de adsorção da acetona a 298 K: a) na ausência de água; b) contendo 5 mmol·g⁻¹ de água [34].

Estudo semelhante foi realizado por *An et al.* (2019), ao recorrer à simulação molecular GCMC com vista a compreender a adsorção de benzeno, tolueno, acetona e metanol em carvão ativado. As isotérmicas de adsorção foram obtidas a 293 K para carvões com diversos grupos funcionais à superfície, onde para elevadas pressões parciais os valores da capacidade de adsorção seguiram a ordem: nenhum > -OH ≈ -NH₂ > -COOH. Esta ordem coincide com a do volume de poros acessíveis. No mesmo, foi possível concluir que o tamanho do poro não apresenta relação linear com a capacidade de adsorção da acetona, indicando que existe um tamanho que permite otimizar este fenómeno [36].

Tang et al. (2016) modificaram carvões ativados comerciais com ácido fórmico (AF), ácido oxálico (AO), e ácido sulfâmico (AS) e estudaram a sua capacidade para adsorver isopropanol e acetona. As isotérmicas de adsorção permitiram concluir que os carvões modificados são capazes de uma melhor adsorção da acetona, pela seguinte ordem: AF > AO > AS > original. A capacidade melhorou em 13,3 %, 12,7 % e 5,1 %, sendo favorecida pela acidificação dos ácidos orgânicos [37].

A metiletilcetona ou 2-butanona (MEC) é outra cetona que tem sido alvo de interesse científico no que diz respeito à sua adsorção. *Kwang-Joong Oh et al.* (2010) utilizou uma coluna de leito empacotado com carvão ativado granular à escala laboratorial para adsorver MEC, na qual a capacidade de adsorção atingida foi de cerca de 0,34 mmol·g⁻¹, a 25 °C [38]. Resultados mais promissores foram obtidos por *Cardoso et al.* (2008), ao prepararem diversos carvões ativados

a partir de resíduos de cortiça em pó, que sofreram ativação química com KOH. Neste, a capacidade de adsorção máxima da MEC foi de $5,80 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, a 25°C [39].

A acetofenona, cetona em estudo nesta dissertação, foi adsorvida de águas residuais sintéticas, recorrendo a carvão ativado, obtendo-se uma percentagem de redução de 97,2 % [40]. Não foram encontrados, na literatura, registos de adsorção deste composto em fase gasosa.

2.4 Acetofenona

Acetofenona é a denominação do composto 1-feniletanona, ou seja, a cetona aromática mais simples. A sua estrutura molecular encontra-se apresentada na Figura 11, enquanto a Tabela 3 contém algumas das suas principais propriedades.

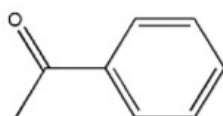


Figura 11: Estrutura molecular da acetofenona [41].

Tabela 3: Principais propriedades da acetofenona [41,42].

Fórmula molecular linear	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$
Número CAS	98-86-2
Massa molar / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	120,15
Ponto de fusão / $^\circ\text{C}$	19,4
Ponto de ebulição / $^\circ\text{C}$	202,1
Densidade a 20°C / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1028,1
Pressão de vapor a 25°C / mbar	0,529
Limiar de deteção do odor / ppm	0,00024 - 0,59

Este composto é utilizado como ingrediente de fragâncias, catalisador para a polimerização de olefinas e solvente para plásticos e resinas [41]. A última aplicação mencionada fundamenta o facto de este composto ter sido identificado em amostras de materiais plastificados de PVC, poliestireno (PS) e poli(tereftalato de etileno) (PET). Nestas, o seu odor revelou-se floral e semelhante a maçapão [19].

No âmbito do processo industrial da *TMG Automotive*, pensa-se que a acetofenona é proveniente de um dos estabilizantes que pertence à formulação padrão de PVC.

3 Materiais e Métodos

O trabalho experimental desenvolvido no contexto da presente dissertação integra três tópicos:

i) Caracterização dos materiais adsorventes, o que possibilita a interpretação dos resultados obtidos ao mesmo tempo que sustenta a comparação entre os materiais em estudo; ii) Estudo do equilíbrio de adsorção, que inclui a medição da capacidade de adsorção da acetofenona, do *n*-heptano e da metiletilcetona (MEC) nos materiais adsorventes, a diferentes condições; iii) Análise das emissões e cheiro provenientes de materiais de PVC desenvolvidos a partir de formulações com incorporação de carvão ativado, avaliando o cumprimento do objetivo principal.

3.1 Materiais

Para este estudo, foram selecionados três carvões ativados na forma de pó, adquiridos a diferentes fornecedores. As informações relativas ao fornecedor e série dos materiais estudados são apresentadas na Tabela 4, onde também se encontra a denominação adotada para identificar cada um dos materiais ao longo do presente documento.

Tabela 4: Identificação dos carvões ativados utilizados.

Denominação adotada	Fornecedor	Série
AC1	<i>Puragen Activated Carbons</i>	OxPure 325B-9
AC2	<i>Jacobi</i>	EcoSorb CP1
AC3	<i>Kansai Coke and Chemicals Co, Ltd</i>	Maxsorb

Relativamente aos adsorbatos, foram utilizados acetofenona (*Sigma-Aldrich*), com grau de pureza igual ou superior a 99 %, *n*-heptano (*Fisher Chemical*), com grau de pureza superior a 99 %, e MEC (obtida pela *TMG Automotive à Drovigo* e ao *Grupo RNM*), com pureza superior a 99,5 %. Algumas propriedades dos últimos compostos podem ser encontradas no Anexo C.

A produção dos filmes de PVC implicou a utilização das matérias-primas do processo industrial da *TMG Automotive*, seguindo a formulação padrão implementada pela mesma e formulações ajustadas durante o trabalho desenvolvido. Uma vez que se pretende salvaguardar a confidencialidade dos materiais utilizados pela empresa, estes são designados na Tabela 5 (presente na secção 3.2.3. *Produção de filmes da camada compacta de PVC*), de acordo com a sua função enquanto aditivos.

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização dos adsorventes

a) Adsorção de azoto (N_2) a 77 K

A determinação das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K permitiu calcular a área superficial dos adsorventes e conhecer a estrutura porosa dos mesmos. Neste caso, os resultados foram obtidos na Universidade de Málaga, recorrendo a um equipamento *Micromeritics ASAP 2420*. A área superficial específica dos AC1 e AC2 foi estimada utilizando o método de Langmuir, enquanto a do AC3 pela implementação do método Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume de microporos foi determinado pelo método t.

b) Adsorção de dióxido de carbono (CO_2) a 273 K

As isotérmicas de adsorção de CO_2 a 273 K foram determinadas na Universidade de Málaga, utilizando o equipamento *Micromeritics ASAP 2020*.

c) Picnometria de hélio (He)

Visando determinar a densidade dos sólidos adsorventes, foi realizada picnometria de He, através do equipamento *Micromeritics AccuPyc II 1340*, na Universidade de Málaga. O equipamento incorpora dois compartimentos, sendo que um contém uma quantidade conhecida de amostra de sólido. Inicialmente, é injetado hélio nesse compartimento e medida a pressão no mesmo, após o equilíbrio ter sido atingido. De seguida, direciona-se o gás para o outro compartimento e regista-se a pressão neste, após o novo estado de equilíbrio. A diferença de pressão permite determinar o volume ocupado pela amostra e, consequentemente, determinar a densidade real do sólido.

d) Intrusão de mercúrio (Hg)

Esta técnica de caracterização foi solicitada à Universidade de Málaga, com o intuito de determinar a densidade aparente dos adsorventes. A mesma foi realizada utilizando o equipamento *Micromeritics AutoPore IV 9500*, no qual uma amostra de sólido está imersa em mercúrio. À medida que diferentes pressões vão sendo geradas pelo equipamento, o mercúrio vai preenchendo os poros do sólido, sendo as pressões mais elevadas responsáveis por preencher os poros de menor dimensão. Considerando a pressão capaz de preencher a totalidade dos poros da amostra, determina-se o volume ocupado por esta e, posteriormente, a densidade aparente do material.

e) Análise termogravimétrica (TGA)

O método de TGA (do inglês, *Thermogravimetric analysis*) consiste em acompanhar a perda de massa de um material, em função da temperatura a que este é exposto, em atmosfera

controlada. Dependendo se o ensaio é realizado em atmosfera reativa ou atmosfera inerte, pode estudar-se, respetivamente, os fenómenos de reação e combustão entre os constituintes do sólido e do ar, ou o fenómeno de degradação térmica. Recorrendo a um analisador termogravimétrico *Pyris 1 TGA* da marca *PerkinElmer* disponível no PIEP (Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros), aplicou-se esta técnica em atmosfera inerte, segundo um caudal de N_2 igual a $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. A variação da temperatura ocorreu dos 30°C até aos 300°C , a um ritmo de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e dos 300°C até 900°C com um incremento de $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, tal como descrito na Figura 12.

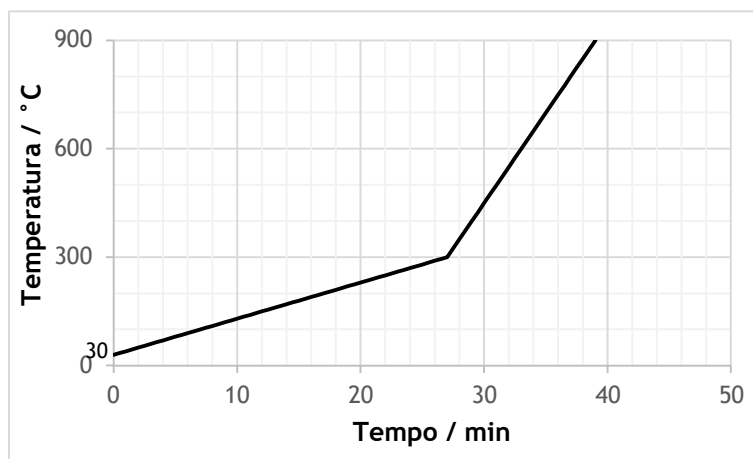


Figura 12: Rampa de aquecimento das amostras durante a análise TGA.

f) Microscopia eletrónica de varrimento - Espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM-EDS)

Completou-se a caracterização dos materiais adsorventes, implementando a técnica SEM-EDS (do inglês, *Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), que permitiu obter imagens tridimensionais dos adsorventes e a composição elementar da superfície dos mesmos. O funcionamento desta técnica baseia-se na incidência de um feixe de eletrões ao longo da superfície da amostra, varrendo-a ponto por ponto. Como resposta à receção do feixe, são difundidos pela amostra eletrões secundários (SE) ou eletrões retrodifundidos (BSE), constituindo um sinal eletrónico, que após tratamento permite criar uma imagem pixel. A determinação da composição elementar da superfície da amostra por EDS é possível pelo facto de cada elemento químico gerar conjuntos de picos no espetro de raios-X característicos, como resultado da excitação dos seus eletrões.

As amostras foram coladas numa base metálica circular através de fita de carbono *TED PELLA* e recobertas com ouro no equipamento *Cressington Sputter Coater 108 Auto*. Posteriormente, foram analisadas num microscópio de varrimento *JOEL JSM-6010LV*, que se encontra no I3B's (Instituto de Investigação em Biomateriais, Biodegradáveis e Biomiméticos).

3.2.2 Equilíbrio de adsorção

Este item do trabalho experimental foi desenvolvido no LSRE, apresentando como objetivo averiguar a ocorrência de adsorção na presença simultânea de acetofenona e dos materiais adsorventes selecionados. Com vista a cumprir esta meta, estudou-se o equilíbrio de adsorção dos sistemas acetofenona/carvão ativado, à pressão de vapor da acetofenona à temperatura ambiente (25 °C), recorrendo a um método gravimétrico. O mesmo foi desenvolvido para o *n*-heptano e a MEC, de modo a relacionar os resultados com as propriedades destes adsorbatos e do COV de interesse. Para além disso, determinaram-se as isotérmicas de adsorção da acetofenona nos diversos carvões ativados a 70 °C, através de um método manométrico.

3.2.2.1 Método gravimétrico

Genericamente, um método gravimétrico pressupõe a determinação da quantidade adsorvida através da medição direta da alteração da massa do adsorvente.

Neste caso específico, utilizou-se uma microbalança de suspensão magnética (*Rubotherm*) com precisão de 0,01 mg, cujo interior da mesma contém um cesto que permite depositar a amostra de adsorvente. A temperatura no interior da câmara da microbalança pode ser controlada recorrendo a uma resistência elétrica. Cumulativamente, esta possui também ligação a um sistema de válvulas, agulha e de três vias, o que permite a alimentação do adsorbato à câmara. O adsorbato, por sua vez, está inicialmente armazenado num pequeno depósito, exposto à temperatura ambiente (25 °C). As medições de temperatura e pressão no interior da câmara são conseguidas recorrendo a um termopar do tipo-K e a três sensores de pressão, respetivamente. Os sensores de pressão apresentam limites de deteção compreendidos entre 0 - 200 bar, 0 - 10 bar e 0 - 350 mbar. O sistema de controlo e a aquisição de dados recorrem ao software *LabVIEW*. Para além disso, a ativação da amostra e a regeneração da mesma são possíveis através da utilização de uma bomba de vácuo. A Figura 13 esquematiza a instalação experimental descrita.

A princípio, adiciona-se uma determinada quantidade de carvão ativado ao cesto da microbalança, assim como lã de vidro, de modo a assegurar que a amostra permanece no cesto. Sob vácuo, aumenta-se a temperatura da célula que contém a amostra de adsorvente até 120 °C, à velocidade de 1 °C·min⁻¹, e procede-se à ativação da amostra durante cerca de 8 horas. Posteriormente, manipula-se a temperatura do interior da câmara até se alcançar a temperatura desejada para a medição.

Após se garantir a estabilização do sistema, regista-se a massa inicial medida pela microbalança de suspensão magnética. Alimenta-se o adsorbato à câmara da mesma e, após o equilíbrio ter sido atingido, é feito o registo da massa final medida pelo mesmo equipamento.

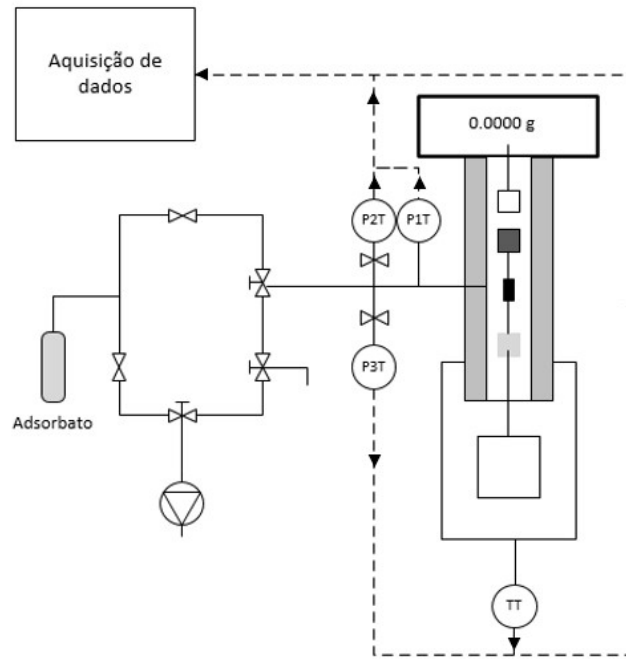


Figura 13: Esquema da instalação experimental do método gravimétrico utilizado.

A impulsão é uma força exercida verticalmente sobre um sólido que se encontra imerso num fluido e corresponde ao peso do fluido deslocado por esse sólido. Embora este efeito não altere a massa do sólido, pode afetar a medição da mesma. Por este motivo, habitualmente, neste tipo de sistema procede-se à correção do efeito da impulsão no cálculo da quantidade adsorvida. Esta correção é conseguida com recurso à Equação 1 [43]:

$$q = \frac{\Delta m + \rho_G(V_s + V_c)}{m_s M_w} \frac{\rho_{ads}}{\rho_{ads} - \rho_G} \quad (1)$$

Onde q corresponde à capacidade de adsorção, Δm diz respeito à diferença entre a massa final e inicial (medidas pela microbalança de suspensão magnética), m_s corresponde à massa da amostra de adsorvente, M_w à massa molar do adsorbato, ρ_{ads} à densidade da fase adsorvida, que pode ser aproximada à da fase líquida, ρ_G à densidade do gás à temperatura medida, V_s ao volume de sólido adsorvente e V_c ao volume do íman permanente, do cesto da amostra e da lâ de vidro.

Contudo, uma vez que as pressões medidas durante o trabalho experimental são muito inferiores a 1 bar, o efeito da impulsão pode ser desprezado, pois $\rho_G \ll \rho_{ads}$. Assim sendo, a Equação 2, que é obtida por simplificação da equação anterior, permite a determinação da capacidade de adsorção.

$$q = \frac{\Delta m}{m_s M_w} \quad (2)$$

A massa da amostra de carvão ativado (m_s) é estimada pela diferença entre os valores da massa do cesto cheio e vazio, medidos pela microbalança de suspensão magnética, sob vácuo.

3.2.2.2 Método manométrico

Um método denomina-se manométrico quando a medição da quantidade adsorvida se sustenta na variação da pressão medida, durante o fenómeno de adsorção.

Com o objetivo de obter as isotérmicas de adsorção da acetofenona a 70 °C recorreu-se à instalação experimental esquematizada na Figura 14. Esta é constituída por um forno (*Dani Instruments Spa*), que contém no seu interior três compartimentos distintos, três válvulas pneumáticas, uma válvula manual, dois sensores de pressão e dois termopares do tipo-K. No exterior do forno, encontram-se duas válvulas e uma bomba de vácuo.

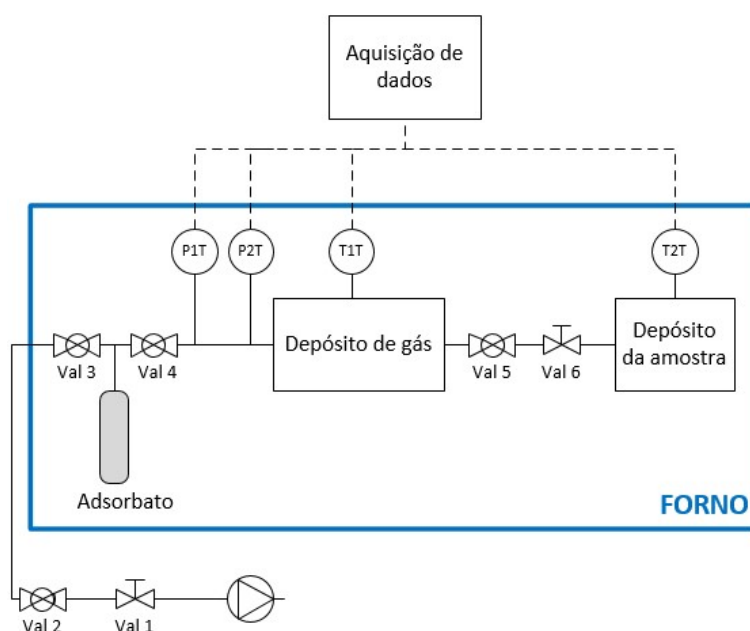


Figura 14: Esquema da instalação experimental do método manométrico utilizado.

Inicialmente, deve medir-se a massa do depósito da amostra vazio numa balança analítica, deve colocar-se o carvão ativado que se pretende estudar no seu interior e proceder, novamente, à medição da massa do mesmo, desta vez cheio. Posteriormente, realiza-se a ativação do carvão ativado com recurso a uma fita de aquecimento, capaz de assegurar o aquecimento local da amostra até 120 °C. Este aquecimento é desenvolvido de modo gradual, à velocidade de 1 °C·min⁻¹, sob vácuo. A duração da etapa de ativação é de cerca de 8 horas, tal como no método gravimétrico. Posto isto, repete-se a medição da massa do depósito cheio recorrendo à balança analítica, visto que a diferença entre as massas do depósito cheio após ativação e vazio permite determinar a quantidade de amostra de adsorvente utilizada (m_s).

O depósito de gás é alimentado com o vapor do adsorbato, proveniente do seu contentor de armazenamento, quando a válvula pneumática Val4 é aberta. De forma semelhante, a abertura da válvula pneumática Val5 permite transferir o vapor para o depósito que contém a amostra de carvão ativado (mantendo a válvula Val4 fechada). As pressões no depósito de gás antes e

após a abertura da válvula Val5 são medidas, recorrendo a um sensor de pressão com limite de deteção teórico compreendido entre 0 - 350 mbar, e a sua diferença permite determinar a quantidade de vapor removido da fase gasosa, logo adsorvido pela amostra. Ressalva-se que esta alteração na pressão deve ser superior à gerada pela expansão do gás. O descrito anteriormente repete-se de forma sucessiva, até ocorrer a saturação completa do material adsorvente. Deste modo, a quantidade adsorvida (expressa em *mol*) - n_{ads} - é obtida pelas Equações 3,4 e 5, onde V_1 corresponde ao volume do depósito de gás, V_2 ao volume ocupado pela fase gasosa no depósito da amostra, resultando da diferença entre o volume do depósito da amostra e o volume da própria amostra de sólido ($V_2 = V_{dep amostra} - V_s$), P_1 equivale à pressão medida no depósito de gás antes da abertura da válvula Val5 na medição atual, P_2 à pressão medida no depósito de gás após a abertura da válvula Val5 na medição imediatamente anterior, P_3 à pressão medida no depósito de gás após a abertura da válvula Val5 na medição atual, R diz respeito à constante dos gases perfeitos e T à temperatura. As variáveis n_i e n_f correspondem à quantidade (expressa em *mol*) no instante inicial e final de cada medição.

$$n_{ads} = n_i - n_f \quad (3)$$

$$n_i = \frac{V_1 P_1 + V_2 P_2}{RT} \quad (4)$$

$$n_f = \frac{P_3(V_1 + V_2)}{RT} \quad (5)$$

A capacidade de adsorção (q) é calculada com base na Equação 6, onde n_{total} corresponde à quantidade adsorvida cumulativa, que inclui a quantidade adsorvida durante todas as medições.

$$q = \frac{n_{total}}{m_s} = \frac{\sum_1^i n_{ads}}{m_s} \quad (6)$$

Contrariamente ao método gravimétrico, este permite que o depósito de armazenamento do adsorbato se encontre à temperatura da medição, o que neste caso corresponde a 70 °C.

3.2.3 Produção de filmes da camada compacta de PVC

Os artigos de PVC produzidos pela *TMG Automotive* podem ser compostos por duas estruturas, sendo que uma inclui duas camadas (camada compacta e camada de espuma) e a outra compreende três camadas (camada compacta, camada de espuma e suporte têxtil). Ambas implicam a camada compacta, pelo que os testes de emissões e odor foram realizados sobre filmes deste tipo.

Em primeira instância, e tendo por base a formulação padrão já utilizada pela empresa na produção dos seus artigos, desenvolveram-se novas formulações, ajustando as quantidades dos seus componentes à percentagem em massa de adsorvente que se pretendia incorporar. Os

componentes e quantidades empregues em cada formulação são apresentadas na Tabela 5. À exceção da formulação padrão, as demais são enunciadas segundo uma denominação do tipo “n%AC@”, em que *n* corresponde à percentagem em massa de AC incorporado e @ indica que a mesma formulação pode ter sido utilizada em triplicado, para incorporar AC1, AC2 e AC3. A formulação 1%ACET corresponde ao caso em que se adicionou 1 % em massa de acetofenona, mas esta amostra apenas foi sujeita ao teste de odor.

Para produzir os diversos plastisois, adicionaram-se os componentes presentes na Tabela 5, seguindo a ordem com que aparecem na mesma, de cima para baixo. A homogeneização das misturas foi conseguida pela utilização de um agitador mecânico, tal como demonstrado na Figura 15a). Concluída esta etapa, os plastisois foram acondicionados em ambiente seco e fresco, de modo a evitar o contacto com contaminantes.

Tabela 5: Componentes e quantidades utilizadas nas formulações desenvolvidas.

Componente	Quantidade / g					
	Padrão	1%AC@	3%AC@	4%AC@	5%AC@	1%ACET
PVC 1	20,00	19,80	19,40	19,20	19,00	19,80
PVC 2	40,00	39,60	38,80	38,40	38,00	39,60
Plastificante	53,00	52,47	51,41	50,88	50,35	52,47
Estabilizante 1	2,00	1,98	1,94	1,92	1,90	1,98
Estabilizante 2	0,27	0,27	0,26	0,26	0,26	0,27
Estabilizante 3	1,80	1,78	1,75	1,73	1,71	1,78
Estabilizante 4	1,20	1,19	1,16	1,15	1,14	1,19
AC@	-	1,18	3,55	4,73	5,91	-
Acetofenona	-	-	-	-	-	1,18

A conversão dos plastisois em filmes de PVC foi efetuada com recurso à técnica de recobrimento *knife coating* (Figura 15b)), num equipamento *Werner Mathis AG* (Figura 15c)) presente no Centro Tecnológico da empresa. A técnica *knife coating* consiste no espalhamento de uma quantidade excessiva de plastisol sobre um substrato (neste caso, papel *Versakote* da empresa *SAPPI*), pelo movimento de arraste exercido pela faca (*knife*), permitindo controlar a espessura do filme desejado. Definiu-se a gramagem de 350 g·m⁻² para os filmes produzidos, por corresponder ao valor típico pretendido pela *BMW*. Estabelecida a espessura do filme e recoberto o papel, ativa-se o sistema de transporte do equipamento de modo a introduzir a

amostra no seu interior, que se encontra à temperatura de 210 °C, cumprindo o tempo de residência de 1 minuto. Posto isto, os filmes arrefecem no exterior do equipamento, são retirados do substrato e depositados entre folhas de papel, evitando contaminações. Por fim, os mesmos devem ser embalados individualmente em folha de alumínio selável. Fotografias de alguns dos plastisois e filmes produzidos encontram-se no Apêndice A.

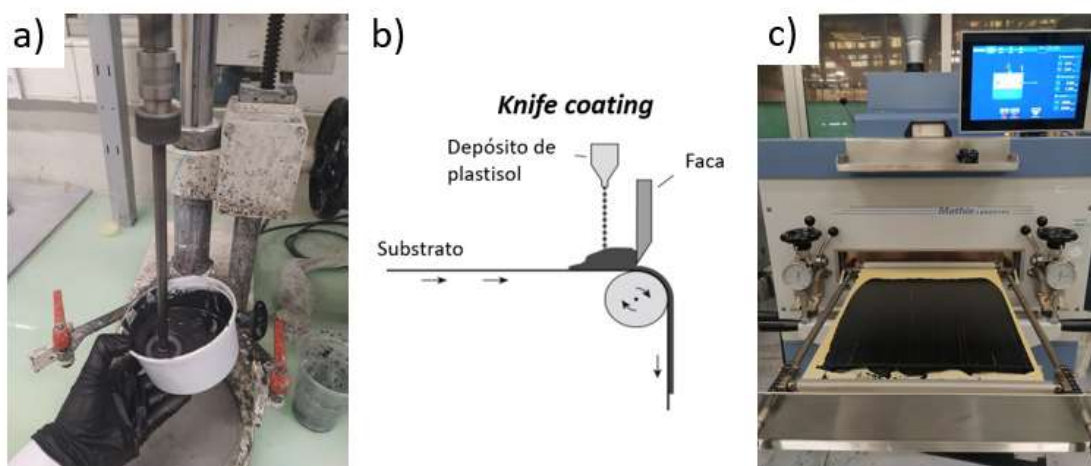


Figura 15: *Etapas do procedimento da produção de filmes da camada compacta de PVC: a) mistura dos componentes da formulação; b) esquema explicativo da técnica knife coating; c) recobrimento do substrato e filme produzido.*

3.2.4 Análise de emissões provenientes dos filmes pela técnica HS-SPME-GC/MS

A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) envolve duas etapas. A primeira consiste em separar os compostos que constituem a mistura de gases, através de uma coluna cromatográfica revestida internamente por uma fase estacionária. Posteriormente, a identificação de cada um dos compostos através dos seus pesos moleculares é possível recorrendo ao espectrómetro de massa [19]. Aliando estas duas etapas, é possível colocar em prática procedimentos de engenharia reversa, de modo a resolver misturas complexas e perceber quais as substâncias químicas que constituem uma determinada amostra.

A cromatografia gasosa baseia-se nas interações estabelecidas entre duas fases, a estacionária e a móvel. Sobre a fase estacionária, contida na coluna cromatográfica, desloca-se a fase móvel, ou gás de arraste, que abarca os analitos que serão separados. Ao longo da passagem pela coluna, os analitos são distribuídos e retidos conforme a sua afinidade físico-química (peso molecular, polaridade), acabando por ser eluídos seletivamente até ao detetor do espectrómetro de massa [44].

Um espectrómetro de massa inclui, tipicamente, pelo menos uma fonte de iões, um analisador e um detetor. À medida que os analitos provenientes da coluna cromatográfica alcançam este aparelho, a fonte de iões origina iões destas substâncias. Estes são fragmentados seguindo um

padrão constante e único para uma determinada energia de ionização (no caso de impacto eletrónico - 70 keV), de acordo com as suas ligações químicas. De seguida, o analisador separa os iões de acordo com a sua razão massa-carga (m/z) e o detetor contabiliza os iões para cada uma das razões. Por fim, o computador converte os dados adquiridos pelo analisador e detetor num espectro de massa, relacionando todos os dados da amostra com aqueles provenientes da livreria de massas (comercial) ou com resultados de injeções de padrões analíticos. [45]

Esta técnica pode ser utilizada juntamente com olfatometria, resultando no método GC/MS-O, o que permite identificar se os compostos detetados apresentam odor ativo. O funcionamento deste é semelhante, mas após a passagem pela coluna de cromatografia ocorre divisão da amostra de modo que os compostos sigam dois caminhos distintos. Para além de se manter a conexão com o espectrómetro de massa, a outra fração segue até uma porta, onde ocorre a identificação sensorial dos compostos ativos, através do nariz humano de um avaliador [19], tal como representado na Figura 16.

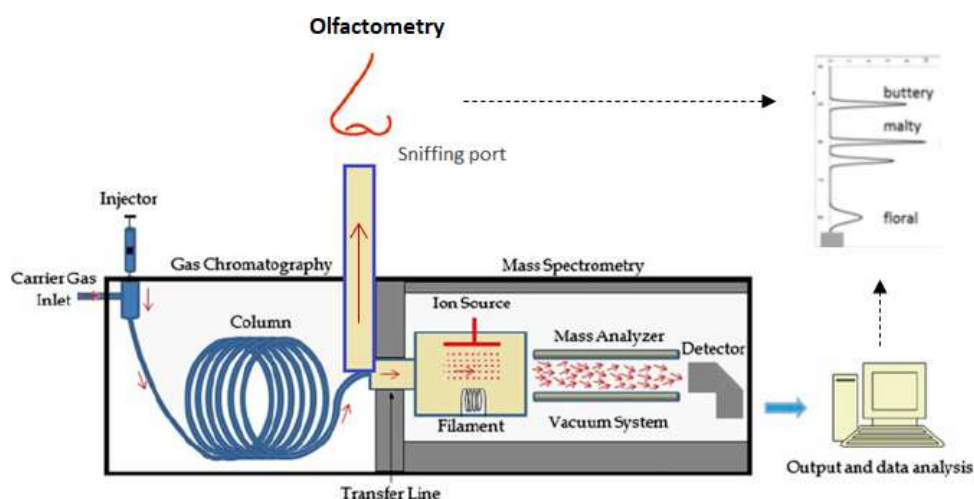


Figura 16: Representação esquemática da técnica GC/MS-O (adaptado de [46]).

A técnica GC/MS requer pré-tratamento da amostra, sendo a micro-extração em fase sólida através do *headspace* (HS-SPME, do inglês *headspace - solid phase microextraction*), a técnica mais comum no caso da análise de COVs proveniente de matrizes de plástico [19]. A micro-extração em fase sólida recorre a um aplicador semelhante a uma microsseringa convencional, mas de fibra de sílica fundida revestida por adsorventes poliméricos. Nesta técnica estão envolvidas três etapas: i) adsorção dos analitos do *headspace* da amostra numa camada de sílica fundida modificada; ii) estabelecimento do equilíbrio entre os analitos adsorvidos e a camada mencionada; iii) dessorção dos analitos para a coluna cromatográfica, com o injetor, normalmente, a temperatura igual ou superior a 250 °C [47].

O procedimento seguido para analisar as emissões dos filmes de PVC produzidos foi desenvolvido internamente pela *TMG Automotive*, tendo por base o método VDA 278 e recorrendo à técnica

HS-SPME-GC/MS. Inicialmente, desembala-se o filme previamente produzido da folha de alumínio selável e procede-se ao recorte do mesmo, devendo este adquirir formato circular com 60 mm de diâmetro. De seguida, a amostra é colocada num frasco *Schott* de 100 mL e permanece na estufa (*Memmert Modell 500*) sem ventilação a 80 °C durante 30 minutos. A fibra 75 µm CAR/PDMS (Carboxeno/Polidimetilsiloxano) é exposta ao ambiente do *headspace* durante o período de permanência da amostra na estufa. Durante esta etapa é expectável que os COVs libertados sejam concentrados na fibra, para posteriormente se proceder à técnica de GC/MS, como representado na Figura 17.

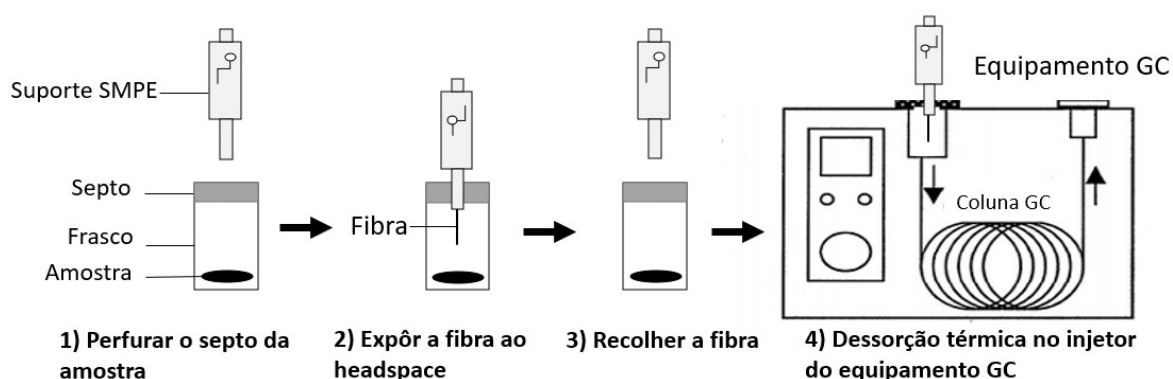


Figura 17: Esquema representativo da técnica HS-SPME-GC/MS utilizada.

A técnica GC/MS foi realizada recorrendo ao equipamento *Bruker Scion 436-SQ*, disponível no CEB (Centro de Engenharia Biológica), adaptado com uma coluna *SUPELCO DB-5ms* (30mx0,25mmx0,25µm). A transferência dos analitos da fibra para o equipamento ocorre no pórtilco de injeção, sob o efeito da temperatura (250 °C). Durante cada ensaio, o forno do equipamento é aquecido de 50 °C até 150 °C, a um ritmo de 7 °C·min⁻¹ e de 150 °C até 250 °C, a 10 °C·min⁻¹, permanecendo à temperatura máxima de 250 °C durante 10 minutos, como ilustra a Figura 18. Como gás de arraste utiliza-se hélio, a um caudal de 1 mL·min⁻¹.

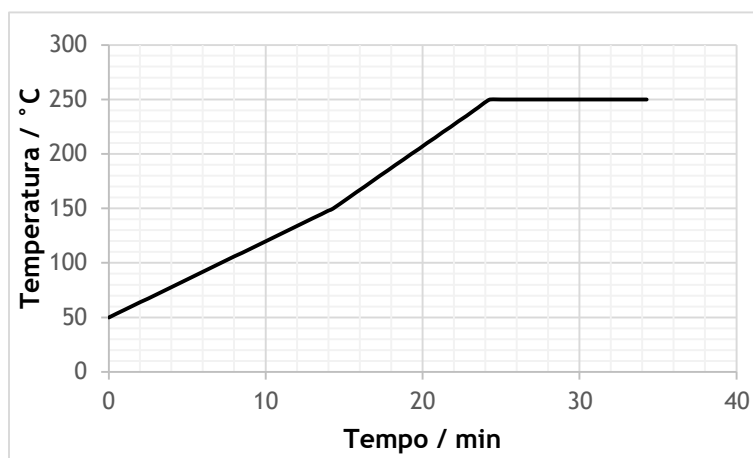


Figura 18: Rampa de aquecimento do forno do equipamento de CG/MS utilizado.

3.2.5 Análise do odor proveniente dos filmes pelo método VDA 270:C3

O método VDA 270 é um teste comum utilizado na indústria automóvel, que pretende avaliar a suscetibilidade de uma amostra em emitir compostos voláteis acompanhados de um odor perceptível, sob a influência de temperatura. Neste caso específico, a amostra é um componente plástico utilizado no fabrico de diversos elementos individuais do automóvel que estão em contacto com o ar da cabine do mesmo.

Os provetes são embalados usando folha de alumínio selável, entre 2 a 8 horas após a sua produção. Antes do ensaio, estes são acondicionados à temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ durante 7 dias ± 1 hora.

Os recipientes de teste fechados hermeticamente permanecem 2 horas ± 10 minutos numa estufa a $(80 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Após o tempo do ensaio, os recipientes são retirados da estufa e arrefecidos até à temperatura de $(60 \pm 5) ^\circ\text{C}$, instante em que se inicia a avaliação, feita, no mínimo, por três avaliadores.

Os avaliadores têm que estar livres de cheiros perturbadores, assim como o espaço em que se avaliam as amostras. Estes classificam o odor segundo uma escala de seis notas, onde podem atribuir meia unidade: 1) não perceptível, 2) perceptível, mas não desagradável, 3) claramente perceptível, mas ainda não desagradável, 4) desagradável, 5) altamente desagradável e 6) insuportável. A classificação de cada provete testado corresponde à média das notas atribuídas arredondada à meia unidade mais próxima. Na eventualidade dos valores individuais atribuídos discrepar em duas notas, o teste tem de ser repetido com um mínimo de cinco avaliadores.

A implementação deste método durante o presente trabalho foi assegurada por colaboradores da *TMG Automotive* devidamente especializados para a função de avaliador.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos adsorventes

As isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K são apresentadas na Figura 19 e os dados relativos à área superficial e volume de microporos, obtidos através das mesmas, são exibidos na Tabela 6. A análise dos últimos indica claramente que o AC3 se destaca dos restantes adsorventes, pela sua elevada área superficial e pelo seu elevado volume de microporos. É, também, evidente que o AC2 apresenta estas propriedades relativamente mais desenvolvidas que o AC1.

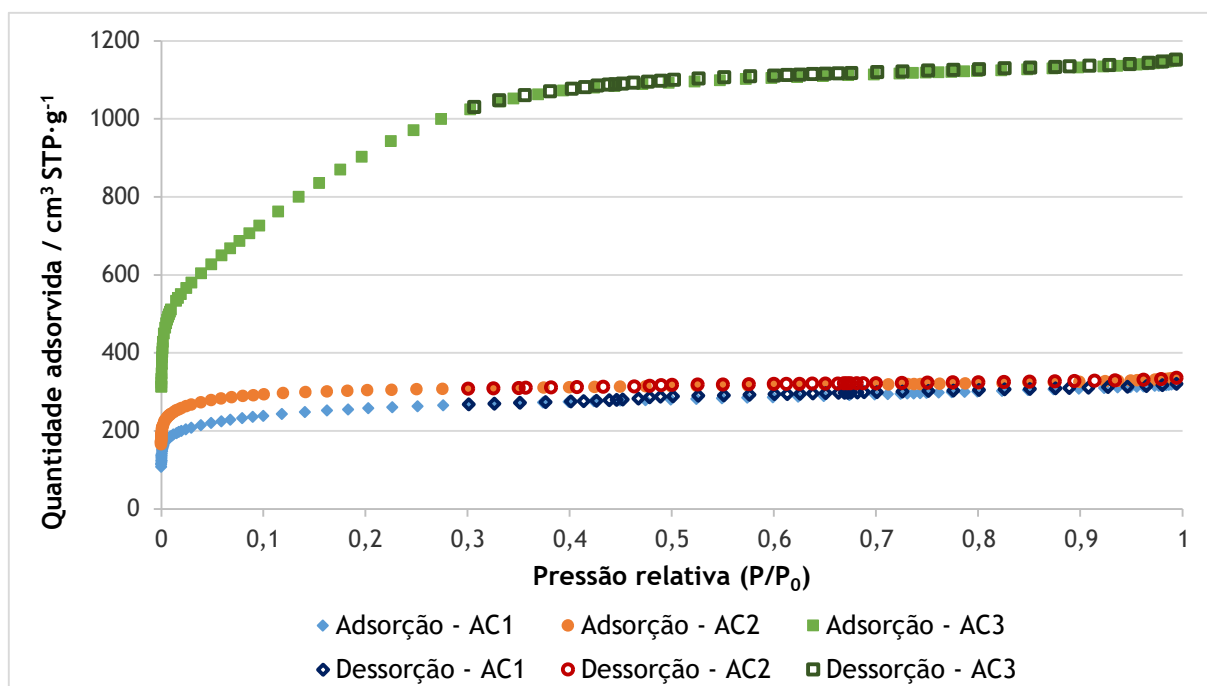


Figura 19: Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K.

Tabela 6: Área superficial e volume de microporos dos materiais adsorventes.

	AC1	AC2	AC3
Área superficial Langmuir / $m^2 \cdot g^{-1}$	1210,3	1370,5	-
Área superficial BET / $m^2 \cdot g^{-1}$	-	-	3371,4
Volume de microporos / $cm^3 \cdot g^{-1}$	0,361	0,455	1,426

Ainda, através da adsorção de N_2 a 77 K, foi possível obter a Figura 20, onde se encontra representada a relação volume-diâmetro dos poros. Verifica-se que o AC2 é o material que contém poros de dimensões mais reduzidas, enquanto o AC3 se apresenta como o material com maior volume de poros de reduzidas dimensões.

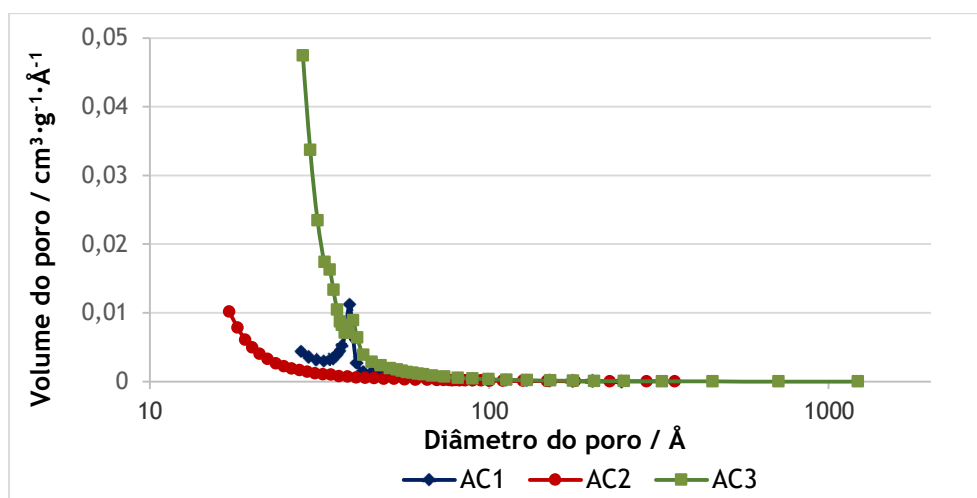


Figura 20: Representação gráfica do volume do poro em função do diâmetro do mesmo.

As isotérmicas de adsorção de CO_2 a 273 K determinadas estão ilustradas na Figura 21, a qual demonstra que o AC2 atinge quantidades adsorvidas superiores aos restantes materiais, a pressões relativas reduzidas. Contudo, a partir de uma determinada pressão relativa (aproximadamente 0,025) é o AC3 que exibe maior capacidade de adsorção. Tais evidências estão de acordo com as conclusões provenientes da Figura 20, ou seja, o carvão ativado AC2 é o que apresenta maior ultramicroporosidade.

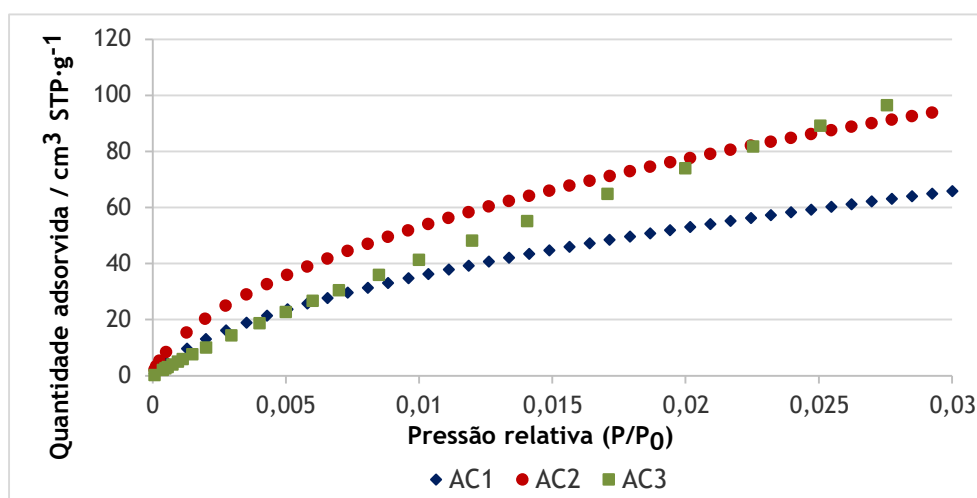


Figura 21: Isotérmicas de adsorção de CO_2 a 273 K.

As técnicas de picnometria de He e intrusão de Hg possibilitaram o conhecimento das densidades real e aparente do sólido, respetivamente, apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Valores da densidade do sólido e da densidade aparente dos materiais adsorventes.

	AC1	AC2	AC3
Densidade real do sólido / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	2021	2055	2451
Densidade aparente do sólido / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1289	914	676

A análise termogravimétrica (TGA) permitiu estudar a degradação térmica dos três carvões ativados, cujos resultados se encontram na Figura 22. No caso do AC1 é possível visualizar um decréscimo abrupto na massa da amostra durante o aquecimento até próximo dos 100 °C, o que se deve à dessorção de moléculas de água e outros contaminantes. Durante o restante aquecimento, a perda de massa da amostra de AC1 mantém-se ligeira, voltando a sofrer uma diminuição mais acentuada a partir dos 650 °C. Este carvão ativado demonstrou uma perda de massa global de cerca de 12 %. A amostra AC2 apresentou comportamento semelhante, ainda que o fenómeno de libertação de moléculas de água se tenha verificado menos significativo. O mesmo não aconteceu no caso do AC3, que apresentou uma perda de massa ligeira, ao longo de todo o aquecimento. De modo geral, o AC2 e o AC3 perderam aproximadamente 5 % da sua massa inicial.

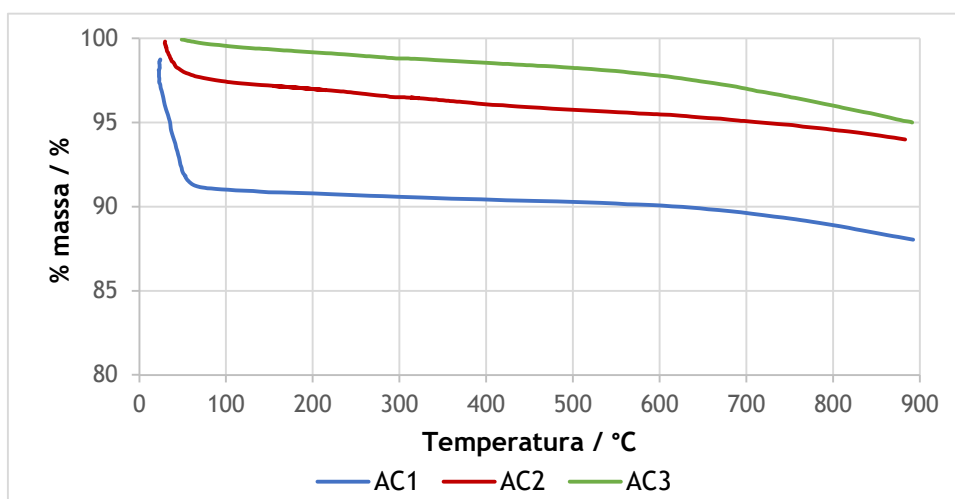


Figura 22: Termogramas obtido na análise TGA do AC1, AC2 e AC3.

Não considerando a dessorção de moléculas de água e limitando a análise dos termogramas à temperatura máxima atingida durante o processo industrial da *TMG Automotive* - 300 °C - é possível concluir que todos os carvões ativados são termicamente estáveis.

As micrografias obtidas pela técnica SEM são apresentadas na Figura 23, onde é possível verificar que os diferentes carvões apresentam partículas com morfologia e tamanho irregular. Com base nestes resultados, estudou-se a distribuição do tamanho de partículas dos adsorventes, originando a Figura 24. Da mesma é possível concluir que o AC3 apresenta tamanho médio de partícula superior aos restantes, ainda que este valor seja bastante próximo dos demais. Além disso, é evidente que o AC1 contém um elevado número de partículas de reduzidas dimensões.

A operação da técnica SEM-EDS possibilitou o conhecimento da composição dos elementos da superfície dos adsorventes, presente na Figura 25. Os espectros resultantes evidenciam que o carbono (C) é o elemento predominante (>90 %) de todos os ACs, sendo a superfície destes também constituída por oxigénio (O), o que pressupõe a presença de grupos funcionais à

superfície. A presença de picos característicos de ouro (Au) é justificada pelo recobrimento dos materiais com este elemento durante o pré-tratamento das amostras.

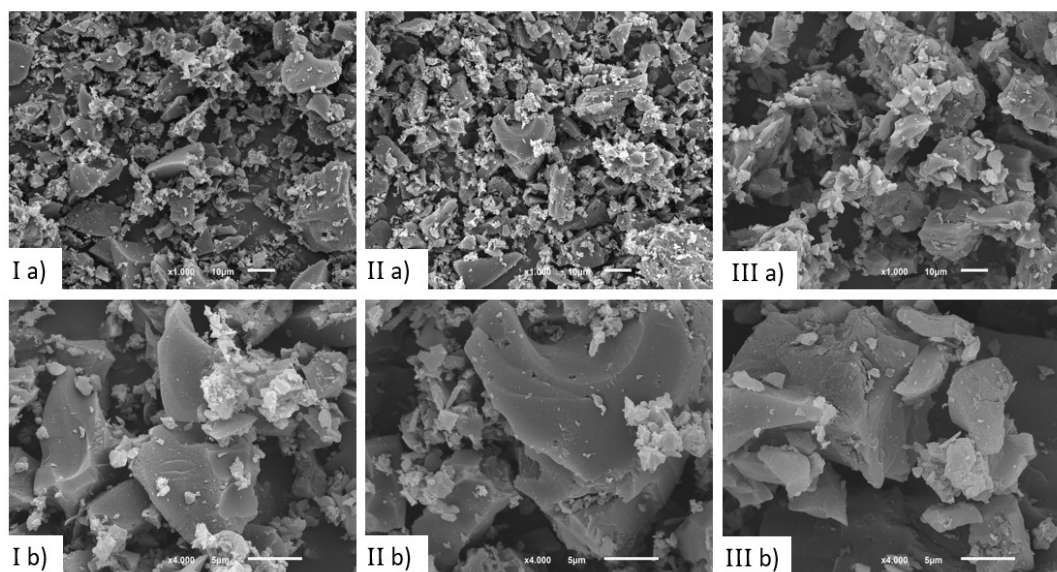


Figura 23: Micrografias obtidas por SEM do AC1 (I), AC2 (II) e AC3 (III), com ampliações de 1000x (a) e 4000x (b).

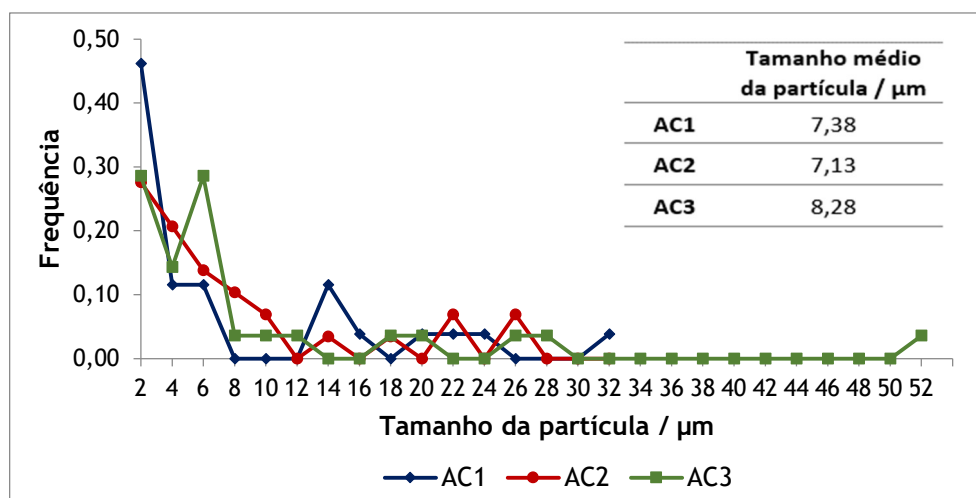


Figura 24: Distribuição do tamanho de partículas dos adsorventes.

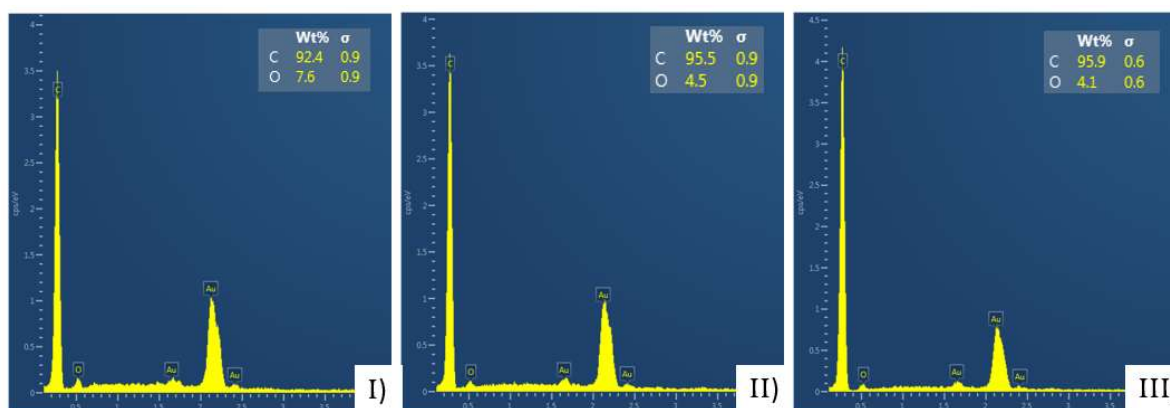


Figura 25: Espectros obtidos por SEM-EDS do AC1 (I), AC2 (II) e AC3 (III).

4.2 Equilíbrio de adsorção

4.2.1 Método gravimétrico

As capacidades de adsorção obtidas para as diferentes combinações adsorvente/adsorbato estudadas encontram-se sintetizada na Tabela 8, onde consta ainda as temperaturas de realização de cada medição. Além disso, a mesma apresenta a pressão de vapor de cada componente, à temperatura da medição, obtida através dos dados teóricos presentes no Anexo D.

Tabela 8: Capacidade de adsorção obtida nas medições através do método gravimétrico e respectivas condições de temperatura e pressão a que foram realizadas.

	Acetofenona	MEC	<i>n</i> -heptano
AC1			
q / mmol·g⁻¹	0,01	4,51	3,17
T / ° C	30,0	29,5	27,7
P_{vapor} / mbar	0,69	148,60	69,64
AC2			
q / mmol·g⁻¹	0,07	5,04	3,05
T / ° C	30,0	30,0	30,0
P_{vapor} / mbar	0,69	152,07	77,83
AC3			
q / mmol·g⁻¹	0,04	17,21	10,87
T / ° C	30,0	30,0	30,0
P_{vapor} / mbar	0,69	152,07	77,83

Globalmente, os resultados obtidos indicam que maior pressão de vapor resulta em maior capacidade de adsorção, correspondendo a capacidade de adsorção mais elevada à MEC e a mais reduzida à acetofenona, independentemente do adsorvente utilizado.

No que diz respeito à acetofenona (COV de interesse), verificou-se a seguinte ordem crescente nas capacidades de adsorção: AC1 < AC3 < AC2. Esta ordem está de acordo com o averiguado a pressões relativas reduzidas, durante a adsorção de CO₂ a 273 K (Figura 21). Importa referir que a regeneração do AC2, quando este se encontrava saturado com acetofenona, se apresentou como uma tarefa difícil, o que pode indicar que a dessorção da acetofenona neste material é um acontecimento improvável.

Quanto aos restantes adsorbatos, salienta-se a elevada capacidade de adsorção do AC3, tendo sido obtidos valores cerca de três vezes superiores aos do AC1 e AC2, que evidenciaram resultados semelhantes entre si.

4.2.2 Método manométrico

Este método visava determinar as isotérmicas de adsorção da acetofenona nos diversos ACs, a 70 °C. Embora o objetivo tenha sido cumprido, os resultados obtidos encontram-se comprometidos pelo limite mínimo de deteção do sensor de pressão utilizado, que corresponde a 0,55 mbar. Esta limitação da instalação experimental dificultou a medição da pressão exata no depósito de gás após a abertura da válvula Val5, uma vez que o sensor de pressão saturava sempre que esta era inferior ao valor mencionado. A Figura 26 dá conta disso, ao explicitar o registo da pressão durante as sucessivas medições da adsorção da acetofenona no AC1.

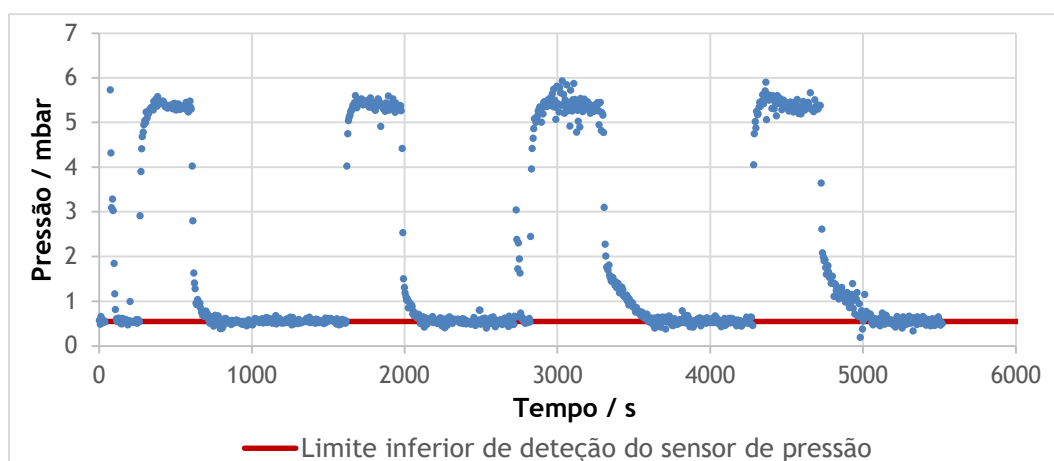


Figura 26: *Evolução da pressão durante as sucessivas medições da adsorção da acetofenona no AC1.*

Com vista a ultrapassar este entrave, na aplicação das Equações 4 e 5 consideraram-se dois possíveis cenários: que o valor exato da pressão no depósito de gás era igual a 0 mbar ou a 0,55 mbar. Tendo em conta estas duas hipóteses, a capacidade de adsorção a uma dada pressão é apresentada num intervalo de valores, em que o extremo máximo deste corresponde à utilização do valor 0 mbar como pressão exata e o extremo mínimo do intervalo coincide com a hipótese deste ser igual a 0,55 mbar.

A medição da isotérmica relativa ao AC3 revelou-se um processo extremamente moroso, já que a instalação experimental não se encontrava otimizada para medir este tipo de sistema (com pressão de vapor tão reduzida). Por este motivo, como solução de recurso, optou-se por saturar completamente o AC3 com acetofenona, medir a massa do depósito da amostra imediatamente a seguir numa balança analítica (ainda que à temperatura ambiente) e proceder ao mesmo método, mas acompanhando a dessorção da acetofenona, pela variação da pressão.

As isotérmicas determinadas podem ser encontradas no Apêndice B, as quais devem ser analisadas cuidadosamente, tendo em conta a natureza cumulativa do método e o potencial erro associado ao mesmo.

Atendendo às características das isotérmicas obtidas, nomeadamente o facto da capacidade de adsorção ser praticamente constante em toda a faixa de pressões estudadas, construiu-se a Figura 27, de modo a enfatizar a informação relevante nesta fase da tarefa. Ou seja, foi essencial perceber a afinidade que os adsorventes demonstravam em relação à acetofenona e a ordem de grandeza da sua capacidade de adsorção, de modo a prever o sucesso do restante trabalho.

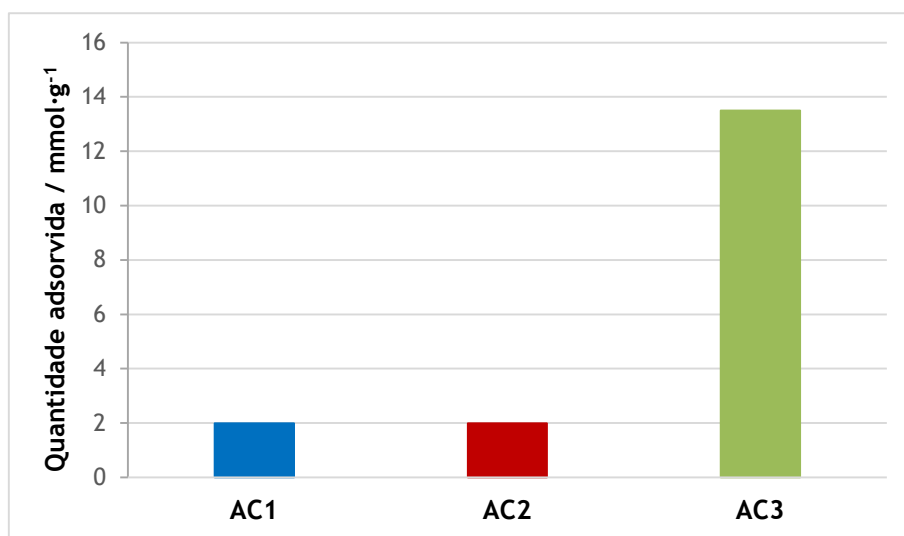


Figura 27: Quantidade de acetofenona adsorvida por cada adsorvente, a 70 °C.

Foi possível identificar o AC3 como o material que apresenta maior capacidade de adsorção, com valores próximos dos 13,5 mmol·g⁻¹. Verificou-se, ainda, que o AC1 e o AC2 alcançaram resultados semelhantes, atingido capacidades de adsorção próximas de 2 mmol·g⁻¹. Estas evidências estão de acordo com o constatado na Figura 19, onde o AC3 também apresentou capacidade de adsorção bastante superior aos restantes carvões ativados, por apresentar área superficial superior e maior volume de microporos.

4.3 Análise de emissões provenientes dos filmes pela técnica HS-SPME-GC/MS

Análise do cromatograma obtido pela amostra padrão

O cromatograma obtido pela análise da amostra padrão dá indicação dos compostos libertados pelos filmes de PVC que constituem os artigos fabricados pela *TMG Automotive*. Estes são apresentados na Figura 28, dos quais se destacam a acetofenona (por se tratar do COV de interesse), a MEC (por se ter estudado o seu equilíbrio de adsorção), o

1-(2-metoxipropoxi)-2-propanol, o éter monobutílico de dietilenoglicol e o 1-decanol. Realça-se que o pico característico da acetofenona se situa aos 13 minutos do tempo de retenção.

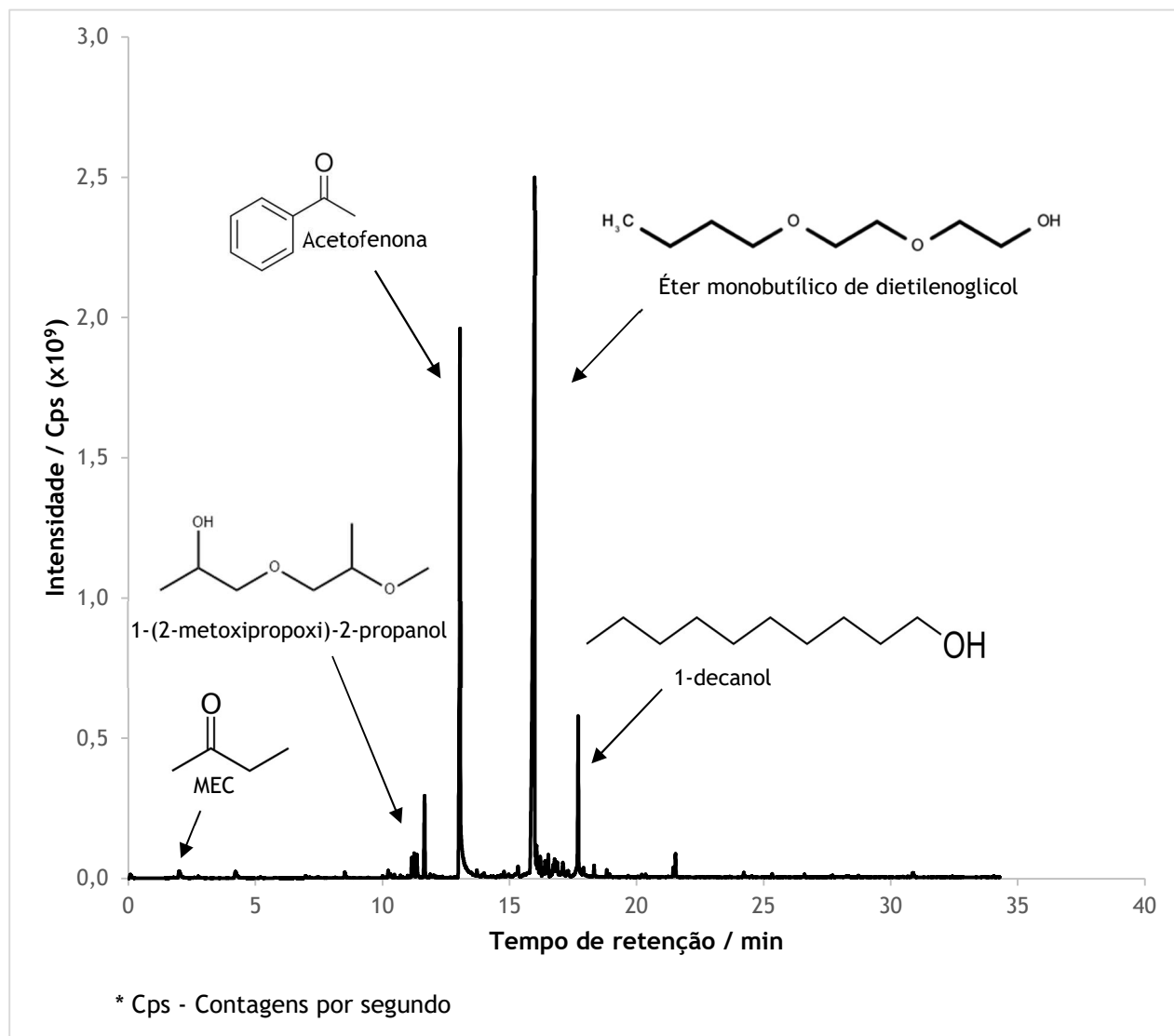


Figura 28: Cromatograma resultante da análise da amostra padrão.

Análise da reprodutibilidade do método

Os cromatogramas resultantes da técnica HS-SPME-GC/MS apenas nos permitem analisar qualitativamente as emissões provenientes dos filmes produzidos, por comparação com o cromatograma padrão. Por este motivo, considerou-se fundamental analisar a mesma amostra em triplicado, de modo a examinar a reprodutibilidade e sensibilidade do método. A Figura 29 corresponde aos cromatogramas resultantes dessa avaliação, onde é evidente uma elevada sobreposição dos mesmos, demonstrando que o método pode ser considerado reprodutível. Salienta-se que esta conclusão é apenas válida para ensaios realizados no mesmo dia, pelo mesmo utilizador e utilizando a mesma fibra. Não foi averiguado o que se sucederia caso as condições fossem diferentes das anteriores.

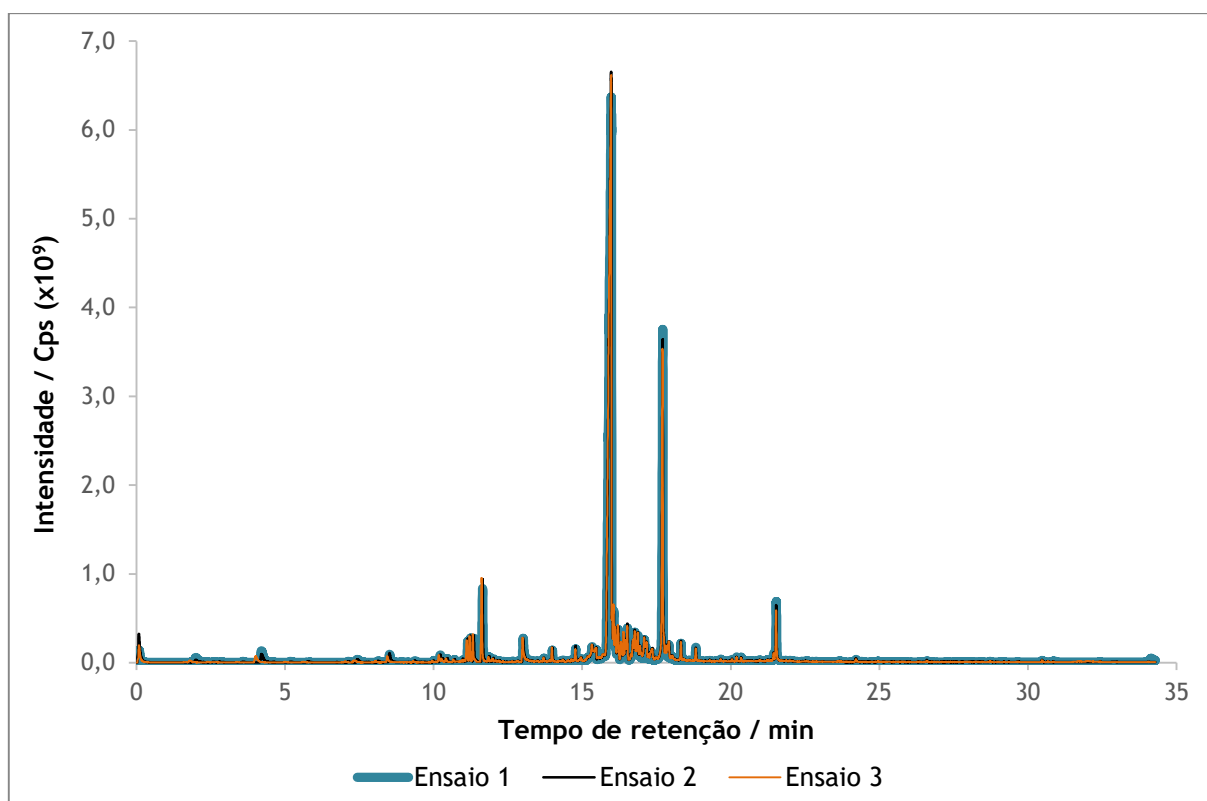


Figura 29: Cromatogramas resultantes da análise da mesma amostra.

De modo a simplificar a comparação dos cromatogramas, determinou-se o valor das emissões totais de COVs pelo cálculo da área abaixo da curva do cromatograma, recorrendo à Regra dos Trapézios. De forma similar, calcularam-se as emissões associadas à acetofenona através da área do pico correspondente. Os resultados destas variáveis podem ser consultados na Tabela 9, assim como o desvio-padrão relativo a cada uma.

Tabela 9: Valores das emissões totais de COVs, das emissões associadas à acetofenona provenientes da amostra estudada e do desvio-padrão relativo às mesmas.

	Emissões totais COVs / Cps·min	Emissões Acetofenona / Cps·min
Ensaio 1	$1,62 \times 10^9$	$1,58 \times 10^7$
Ensaio 2	$1,79 \times 10^9$	$1,72 \times 10^7$
Ensaio 3	$1,73 \times 10^9$	$1,68 \times 10^7$
Desvio-padrão	$7,01 \times 10^7$	$5,91 \times 10^5$

Análise dos cromatogramas obtidos pela análise dos filmes de PVC produzidos

Os primeiros testes da alteração das formulações incluíram a incorporação de 1 % de AC na formulação padrão, tendo sido obtidos os cromatogramas das Figuras 30, 31 e 32. Os resultados das emissões provenientes destas amostras foram sintetizados na Tabela 10.

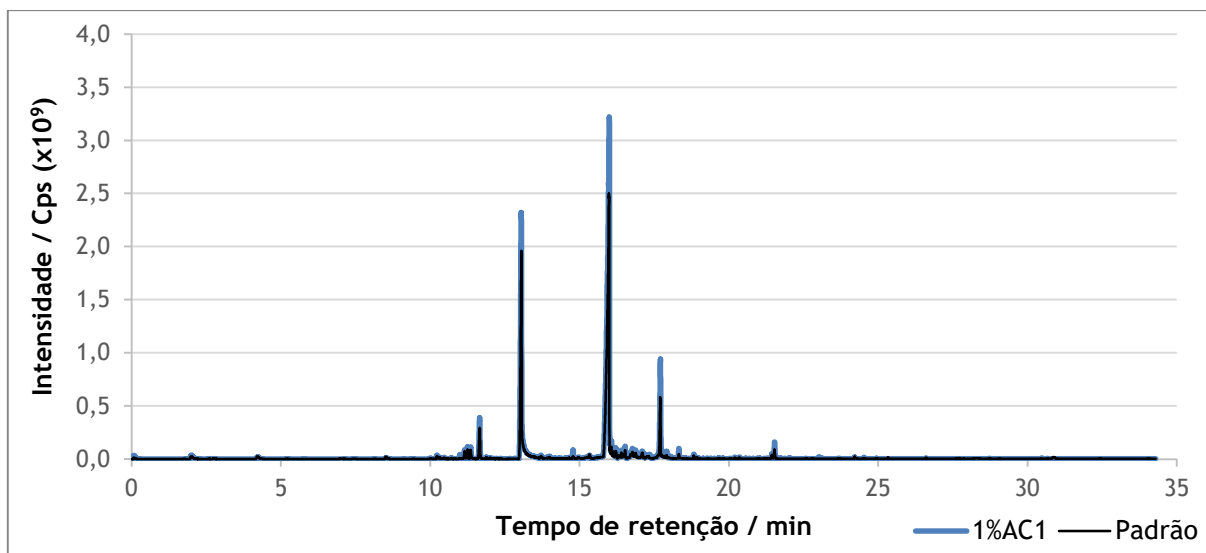


Figura 30: Cromatograma resultante pela análise da amostra 1%AC1.

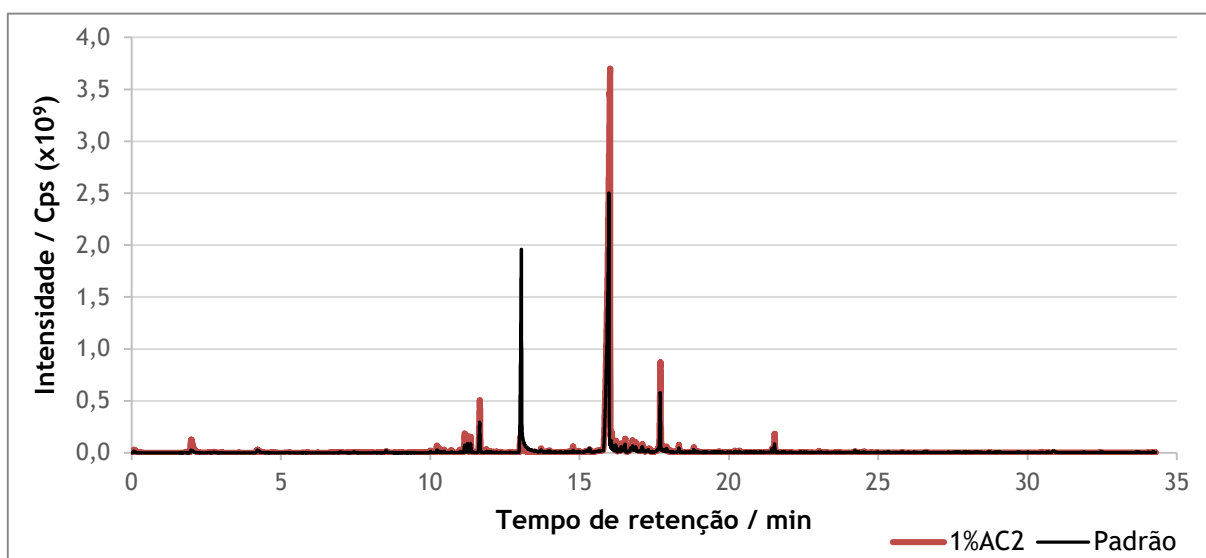


Figura 31: Cromatograma resultante pela análise da amostra 1%AC2.

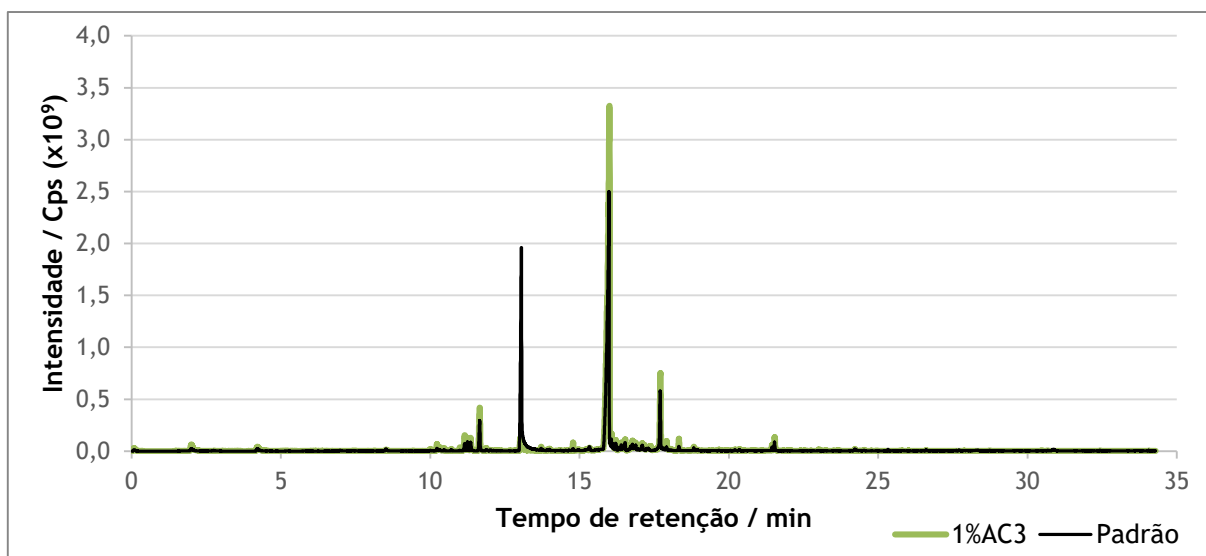


Figura 32: Cromatograma resultante pela análise da amostra 1%AC3.

Tabela 10: Valores das emissões totais de COVs e emissões associadas à acetofenona provenientes das amostras com 1 % de AC incorporado.

Amostra	Emissões totais COVs / Cps·min	Emissões Acetofenona/ Cps·min
Padrão	5,81 x 10 ⁸	1,13 x 10 ⁸
1%AC1	7,49 x 10 ⁸	1,32 x 10 ⁸
1%AC2	7,38 x 10 ⁸	1,33 x 10 ⁷
1%AC3	6,39 x 10 ⁸	1,12 x 10 ⁷

A incorporação de 1 % de AC1 resultou num aumento de cerca de 15 % em relação às emissões totais de COVs e num aumento de 16 % relativamente às emissões associadas à acetofenona, pelo que esta formulação de plastisol não cumpre com o objetivo desejado. Por outro lado, as formulações que contêm 1 % de AC2 e AC3 alcançaram resultados bastante positivos relativamente às emissões de acetofenona, com diminuição de cerca de 88 % e 90 %, respetivamente. No entanto, o plastisol 1%AC3 apresentou melhorias mais significativas, uma vez que as emissões totais de COVs se mantiveram iguais, enquanto para o 1%AC2 se verificou um aumento de 13 % no mesmo parâmetro.

Os resultados da análise dos filmes que integram 3 % de ACs são demonstrados nas Figuras 33, 34 e 35. Adicionalmente, as emissões totais de COVs e as associadas à acetofenona podem ser consultadas na Tabela 11. Contrariamente ao que se sucedeu com a incorporação de 1 % de AC3, a adição de 3 % deste adsorvente resultou no pior desempenho ao nível desta percentagem de incorporação. Neste caso, as emissões associadas à acetofenona reduziram em cerca de 90 %, em detrimento de um aumento de cerca de 25 % nas emissões totais de COVs. Como resultado intermédio surge a adição de 3 % de AC1, revelando um ligeiro incremento (cerca de 2 %) nas emissões totais de COVs e uma redução considerável de emissões associadas à acetofenona (cerca de 95 %). O plastisol 3%AC2 demonstrou ser aquele com melhor potencial quer ao nível desta percentagem de incorporação, quer a nível global, atingindo uma redução de 96 % nas emissões relativas à acetofenona ao mesmo tempo que não sofreu alteração nas emissões totais.

Tabela 11: Valores das emissões totais de COVs e emissões associadas à acetofenona provenientes das amostras com 3 % de AC incorporado.

Amostra	Emissões totais COVs / Cps·min	Emissões Acetofenona / Cps·min
Padrão	5,81 x 10 ⁸	1,13 x 10 ⁸
3%AC1	6,62 x 10 ⁸	5,50 x 10 ⁶
3%AC2	5,86 x 10 ⁸	4,44 x 10 ⁶
3%AC3	8,17 x 10 ⁸	1,07 x 10 ⁷

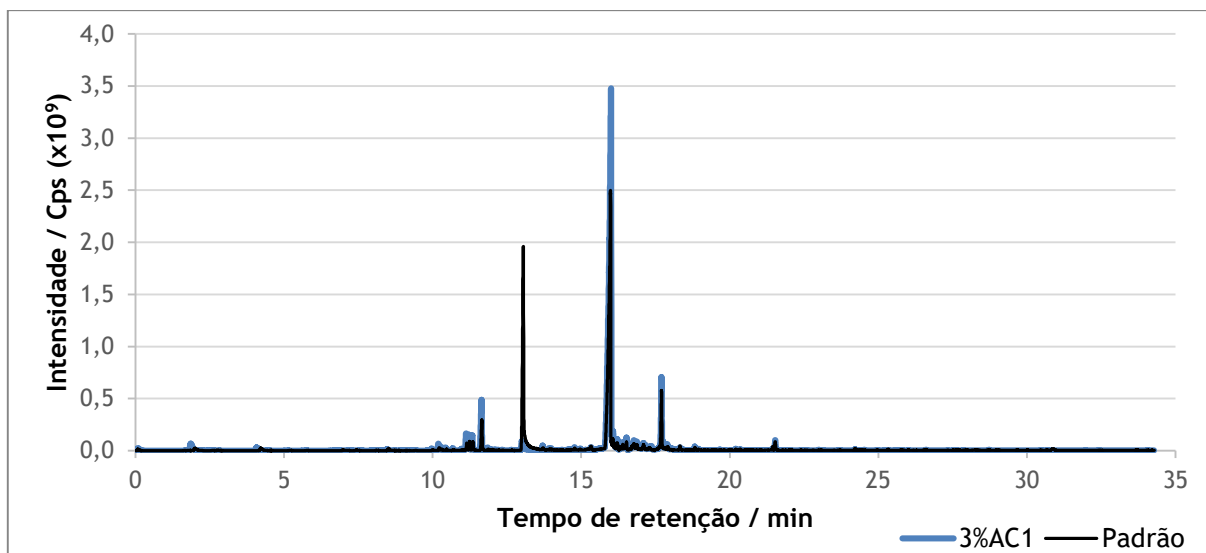


Figura 33: Cromatograma resultante pela análise da amostra 3%AC1.

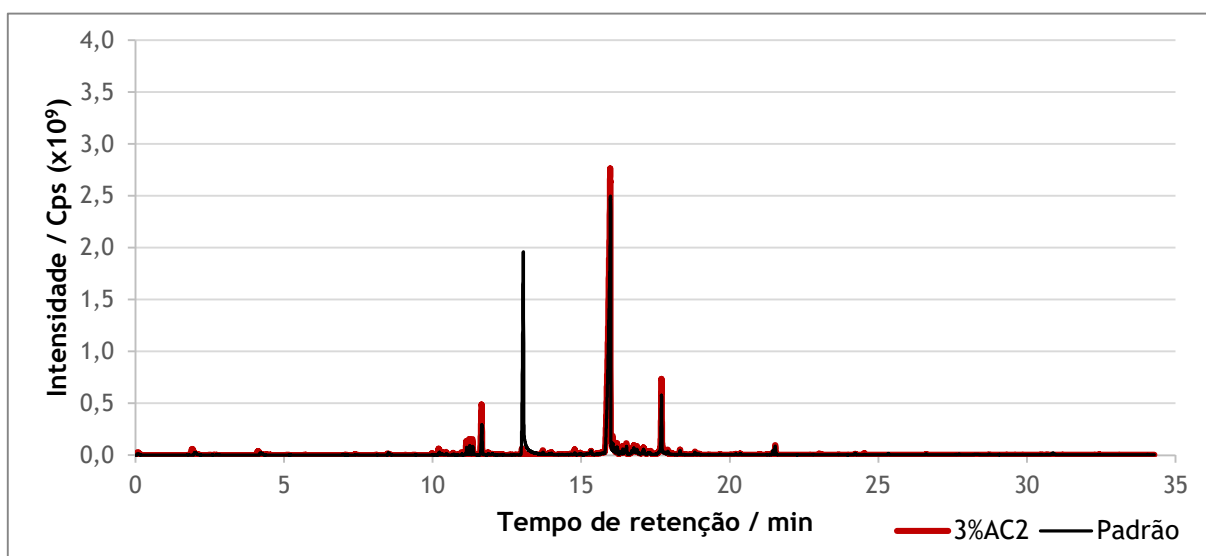


Figura 34: Cromatograma resultante pela análise da amostra 3%AC2.

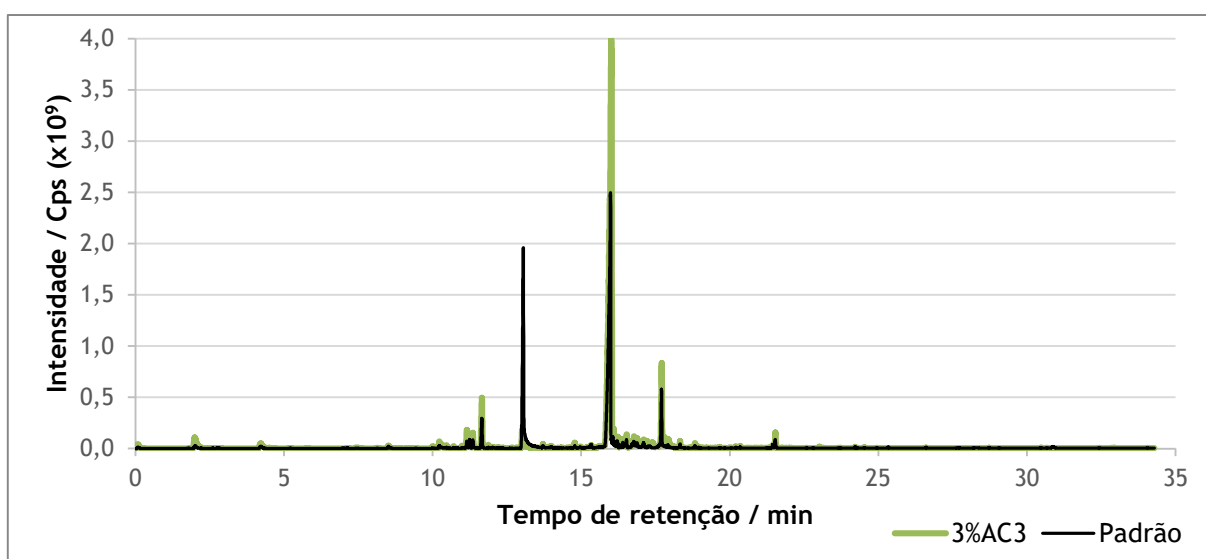


Figura 35: Cromatograma resultante pela análise da amostra 3%AC3.

Atendendo aos bons resultados obtidos pelo AC2, decidiu-se alargar o estudo à incorporação de 4 % e 5 % deste material, verificando-se pior desempenho tanto ao nível global das emissões como ao nível do COV de interesse, como demonstra a Tabela 12 e o Apêndice C. Embora este tópico careça de um estudo de otimização, os resultados parecem indicar que a percentagem de incorporação ótima se situa próxima dos 3 %.

Na totalidade dos cromatogramas verificou-se que o COV mais afetado pela presença dos carvões ativados foi mesmo a acetofenona, o que evidencia a seletividade destes em relação à mesma. Contudo, a redução tão significativa da altura do pico deste composto pode ser justificada pelo facto de este ser o primeiro composto a ser libertado, saturando os poros do material adsorvente. Isto porque, em comparação, por exemplo, com a MEC, que se verificou possuir uma elevada tendência de interação com os ACs, no estudo do equilíbrio de adsorção, não se confirmou nenhuma alteração no seu pico. Além disso, a elevada concentração com que a acetofenona se apresenta incita a difusão deste composto durante o processo.

Tabela 12: Valores das emissões relativas de COVs totais e emissões relativas associadas à acetofenona provenientes das amostras com incorporação de AC2.

Amostra	Emissões totais COVs / Cps·min	Emissões Acetofenona / Cps·min
Padrão	$5,81 \times 10^8$	$1,13 \times 10^8$
1%AC2	$7,38 \times 10^8$	$1,33 \times 10^7$
3%AC2	$5,86 \times 10^8$	$4,44 \times 10^6$
4%AC2	$1,68 \times 10^9$	$7,02 \times 10^6$
5%AC2	$1,60 \times 10^9$	$5,00 \times 10^6$

Salienta-se que durante a produção de todos os filmes mencionados, aqueles que incorporaram AC2 apresentaram propriedades físicas mais similares às desejadas (Apêndice A). No entanto, esta informação baseia-se apenas na observação grosseira dos filmes produzidos, não estando sustentada pela realização de testes adequados, pois não pertenciam ao âmbito deste trabalho.

4.4 Análise do odor proveniente dos filmes pelo método VDA 270:C3

O método VDA 270:C3 permitiu relacionar as áreas dos picos da acetofenona obtidos por HS-SPME-GC/MS com o odor proveniente dos filmes produzidos.

Na Tabela 13 é possível encontrar as classificações individuais e a média das mesmas, obtidas por cada uma das amostras analisadas. Relembrando que a escala da classificação está compreendida entre 1 e 6, destaca-se a amostra 1%ACET por ter sido classificada com o extremo máximo da mesma. A decisão de incluir 1 % de acetofenona numa das amostras visava poder-se concluir que este composto é de facto odorante chave dos filmes produzidos. O resultado, como

expectável, confirma tal facto. Seguindo a ordem decrescente da classificação, a média da amostra padrão evidencia a problemática abordada ao longo de todo o documento, comprovando a importância deste trabalho para a empresa. É claramente notório que os materiais produzidos seguindo a formulação padrão apresentam odor intenso e incomodativo.

Ao nível do odor, as amostras podem ser sequenciadas, por ordem decrescente da classificação média obtida, da seguinte forma: Padrão > 1%AC1 > 1%AC3 $\approx$ 3%AC1 $\approx$ 3%AC3 > 1%AC2 $\approx$ 3%AC2. Contudo, relativamente às emissões relativas à acetofenona, a seriação obtida foi 1%AC1 > Padrão > 1%AC2 > 1%AC3 > 3%AC3 > 3%AC1 > 3%AC2. Ainda que os resultados dos métodos de análise de emissões e odor não estabeleçam uma relação direta de proporcionalidade, é notório um compromisso entre ambos. Uma vez mais, a incorporação de carvão ativado nas formulações resultou na diminuição do odor proveniente dos materiais produzidos, tal como tinha resultado na diminuição das emissões associadas à acetofenona. E de forma semelhante, o AC2 apresenta-se como o material com resultados mais promissores.

Tabela 13: Resultados dos testes de odor realizados às várias amostras, pelo método VDA 270:C3.

Classificação				
Amostra	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Média
Padrão	5,5	5,0	5,5	5,5
1%AC1	4,5	4,0	4,0	4,0
1%AC2	2,5	2,5	2,5	2,5
1%AC3	3,5	3,0	3,0	3,0
3%AC1	3,0	3,0	3,0	3,0
3%AC2	2,5	2,5	2,5	2,5
3%AC3	3,0	3,0	2,5	3,0
1%ACET	6,0	6,0	6,0	6,0

Nota referir que o método VDA 270:C3 foi realizado em condições menos favoráveis, por consequência das medidas de prevenção à pandemia da Covid-19, tendo os analistas de utilizar obrigatoriamente máscara de proteção, só a podendo retirar no momento do cheiro do material. Tal facto pode ter comprometido os resultados do método, já por si difícil de executar, pela subjetividade que lhe é inerente.

5 Conclusões

O objetivo da presente dissertação foi estudar a possibilidade de incorporar carvão ativado nos plastisois de PVC produzidos pela *TMG Automotive*, de modo a reduzir as emissões e cheiro dos materiais fabricados.

Os materiais adsorventes em estudo, carvões ativados, foram caracterizados através de diferentes técnicas: adsorção de N_2 a 77 K, adsorção de CO_2 a 273 K, picnometria de hélio, intrusão de mercúrio, análise termogravimétrica e SEM-EDS. A primeira indicou que o AC3 apresenta maior área superficial e maior volume de microporos do que os restantes adsorventes. Da mesma, concluiu-se que o AC2 é o material com poros de dimensões mais reduzidas (ultramicroporos). As isotérmicas de adsorção de CO_2 a 273 K permitiram destacar o AC2 como o material com maior capacidade de adsorção a pressões relativas reduzidas. Como resultados da picnometria de He e da intrusão de Hg, identificou-se que o AC3 apresenta menor densidade aparente, mas maior densidade real que os restantes, acontecendo o oposto com o AC1. A análise termogravimétrica aponta que todos os carvões ativados são termicamente estáveis na faixa de temperaturas de interesse do projeto. Por fim, as micrografias obtidas por SEM ilustram partículas de tamanho e forma irregular, com o AC3 a apresentar tamanho médio de partículas superior aos restantes. Todos os materiais são maioritariamente constituídos por carbono, verificando-se uma pequena percentagem de oxigénio na sua composição superficial.

O sucesso deste trabalho dependia da capacidade de adsorção de acetofenona dos materiais selecionados. Por este motivo, determinou-se este parâmetro, quer com o adsorbato a ser alimentado a 25 °C, quer a 70 °C. Para além disso, procedeu-se ao primeiro estudo substituindo a acetofenona, por *n*-heptano e MEC. Nesta etapa, compostos com pressões de vapor superiores resultaram em capacidades de adsorção superiores, seguindo a ordem MEC > *n*-heptano > acetofenona. Relativamente ao COV de interesse - acetofenona - sob a condição da alimentação a 25 °C, o AC2 foi aquele que atingiu capacidade de adsorção mais elevada (0,07 mmol·g⁻¹). Por outro lado, alterando a condição da temperatura de alimentação para os 70 °C, o resultado mais promissor foi alcançado pelo AC3 (13,5 mmol·g⁻¹).

Posteriormente, a análise das emissões e odor provenientes de filmes produzidos com base em formulações ajustadas, com incorporação de carvão ativado, permitiu verificar o cumprimento de parte do objetivo principal. Embora nunca se tenha registado a diminuição de emissões totais de COVs, as mesmas associadas à acetofenona e o odor dos materiais foram reduzidos. De entre os demais materiais, o AC2 permitiu obter resultados mais próximos dos desejados, especialmente ao ser incorporado 3 % do mesmo.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Findado o trabalho, é possível considerar que o objetivo principal proposto - estudo da hipótese de redução das emissões e cheiro dos materiais de PVC produzidos pela *TMG Automotive*, como resultado da inclusão de carvão ativado nas formulações que lhes dão origem - foi parcialmente concluído. Verificou-se uma diminuição significativa ao nível das emissões associadas à acetofenona, e conseqüentemente, o odor foi reduzido. Contudo, no que diz respeito às emissões totais de COVs, não ocorreu nenhuma melhoria.

Como objetivos secundários estabeleceu-se o estudo do equilíbrio de adsorção da acetofenona em carvão ativado e a caracterização dos materiais adsorventes, tendo estes sido alcançados.

6.2 Limitações e trabalho futuro

Ao nível do trabalho experimental, a maior limitação prendeu-se no estudo do equilíbrio de adsorção, por se trabalhar numa faixa de pressões de vapor muito reduzidas, na gama dos mbar. Esta poderia ter sido ultrapassada com um estudo prévio de otimização da instalação experimental utilizada. Adicionalmente, e apesar de haver fortes indícios da relação entre a microporosidade e o desempenho do adsorvente, a caracterização dos grupos funcionais de superfície deveria ter sido feita, recorrendo, por exemplo, à técnica TPD (*Temperature Programmed Desorption*).

Sustentado nos resultados promissores obtidos, há ainda alguns tópicos que devem ser explorados até uma futura reformulação dos plastisois utilizados na produção da empresa. Deverá ser feito um estudo de otimização da quantidade a incorporar na nova formulação, acompanhado de um estudo da influência desta quantidade nas propriedades físicas dos filmes desenvolvidos. Além disso, há a necessidade de estudar as restantes camadas que compõe o artigo final, averiguando se estas devem ou não sofrer alguma alteração. Acrescenta-se, ainda, que a incorporação do carvão ativado terá um efeito indesejado ao nível da coloração dos plastisois, o que acrescentará um novo desafio.

6.3 Apreciação Final

Considerando o cumprimento do objetivo proposto inicialmente e a elevada quantidade de informação relevante, para a empresa e para a comunidade científica, que foi possível reter com a realização deste trabalho, o sentimento final é de dever cumprido.

Salienta-se, ainda, a importância da transferência e partilha de conhecimento entre a investigação desenvolvida na comunidade académica (LSRE) e empresarial (*TMG Automotive*).

7 Referências

- [1] Zhu, L., D. Shen, and K. H. Luo. "A Critical Review on Vocs Adsorption by Different Porous Materials: Species, Mechanisms and Modification Methods." *J Hazard Mater* 389 (Maio 2020): 122102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122102>. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32058893>.
- [2] Li, Xiuquan, Li Zhang, Zhongqing Yang, Peng Wang, Yunfei Yan, and Jingyu Ran. "Adsorption Materials for Volatile Organic Compounds (Vocs) and the Key Factors for Vocs Adsorption Process: A Review." *Separation and Purification Technology* 235 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>.
- [3] Zhang, X., B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, and Y. Li. "Adsorption of Vocs onto Engineered Carbon Materials: A Review." *J Hazard Mater* 338 (Setembro 2017): 102-23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28535479>.
- [4] Chien, Yeh-Chung. "Variations in Amounts and Potential Sources of Volatile Organic Chemicals in New Cars." *Science of The Total Environment* 382, no. 2-3 (2007): 228-39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.022>.
- [5] Geiss, Otmar, Salvatore Tirendi, Josefa Barrero-Moreno, and Dimitrios Kotzias. "Investigation of Volatile Organic Compounds and Phthalates Present in the Cabin Air of Used Private Cars." *Environment International* 35, no. 8 (2009): 1188-95. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.07.016>.
- [6] Senthilnathan, Jaganathan, Ki-Hyun Kim, Jo-Chun Kim, Jin-Hong Lee, and Hee Nam Song. "Indoor Air Pollution, Sorbent Selection, and Analytical Techniques for Volatile Organic Compounds." *Asian Journal of Atmospheric Environment* 12, no. 4 (2018): 289-310. <https://doi.org/10.5572/ajae.2018.12.4.289>.
- [7] J.D.Power. "One-Fourth of New-Vehicle Owners in China Choose Domestic Brands for Good Quality or Performance." 2021, no. 04/03. (2020). https://doi.org/https://www.jdpower.com/sites/default/files/2020%2520China%2520I%20QS_EN_final.pdf.
- [8] (GB/T 27630-2011). Acedido em 04/03. https://doi.org/http://english.mee.gov.cn/Resources/standards/Air_Environment/quality_standard1/201605/W020160511490604310624.pdf.
- [9] Thomas-Danguin, T., Charlotte Sinding, S. Romagny, M. Thomsen, E. Guichard, and G. Coureaud. "Perception of Odour Mixtures: The Next Challenge in Flavour Analysis." 2018.

- [10] Jr, Antonio Rodolfo, Luciano R. Nunes, and Wagner Ormanji. Tecnologia Do Pvc Segunda ed. Edited by ProEditores Associados and Braskem. 2006.
- [11] Steinhaus, Martin, and Klaas Reglitz. "Key Odorants in the Artificial Leather of Car Interiors." (2018). Acedido em 04/03. <https://doi.org/https://diglib.tugraz.at/download.php?id=5b6957d92eaef&location=browse>.
- [12] Europe, Plastics. Plastics - the Facts 2020. (2020). <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020>
- [13] Chern, C. S. "Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics." Progress in Polymer Science 31, no. 5 (2006): 443-86. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>.
- [14] Silva, Gabriela Ventura Alves da. "Estudo De Emissões De Cova Por Materiais Usados Em Interiores De Edifícios." Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2000.
- [15] Wypych, George. Handbook of Odors in Plastic Materials. Edited by William Andrew Publishing. 2013. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-51-5.50002-4>.
- [16] VanderWal, J. F., A. W. Hoogeveen, and P. Wouda. "The Influence of Temperature on the Emission of Volatile Organic Compounds from Pvc Flooring, Carpet, and Paint." [In English]. Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate 7, no. 3 (Setembro 1997): 215-21. <Go to ISI>://WOS:A1997XW33400007.
- [17] Brodzik, K., J. Faber, D. Lomankiewicz, and A. Golda-Kopek. "In-Vehicle Vocs Composition of Unconditioned, Newly Produced Cars." [In English]. Journal of Environmental Sciences 26, no. 5 (Maio 2014): 1052-61. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60459-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60459-3). <Go to ISI>://WOS:000335489400012.
- [18] Märkl, Isabella, Klaas Reglitz, and Martin Steinhaus. "Odour-Active Compounds in an Inflatable Pvc Beach Ball." (2018). Acedido em 12/03/2021. <https://openlib.tugraz.at/download.php?id=5b6957d92f7b5&location=browse>.
- [19] Cabanes, A., F. J. Valdes, and A. Fullana. "A Review on Vocs from Recycled Plastics." [In English]. Sustainable Materials and Technologies 25 (Setembro 2020). <https://doi.org/ARTN e00179>
- [20] Thommes, M., K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing. "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (Iupac Technical Report)." [In English]. Pure and Applied Chemistry 87, no. 9-10 (Outubro 2015): 1051-69. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>. <Go to ISI>://WOS:000364625400012.
- [21] Rouquerol, Françoise, Jean Rouquerol, Kenneth S. Sing, Philip Llewellyn, and Guillaume Maurin. Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications. 2014.

- [22] Do, Duong D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. doi:10.1142/p111. <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/p111>.
- [23] Králík, Milan. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. Chemical Papers. 68. 10.2478/s11696-014-0624-9.
- [24] "Sorbent Selection: Equilibrium Isotherms, Diffusion, Cyclic Processes, and Sorbent Selection Criteria." In Adsorbents: Fundamentals and Applications, 17-53, 2003.
- [25] Henning, Klaus-Dirk, and Hartmut von Kienle. "Carbon, 5. Activated Carbon." In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [26] Chiang, Y. C., P. C. Chaing, and C. P. Huang. "Effects of Pore Structure and Temperature on Voc Adsorption on Activated Carbon." [In English]. Carbon 39, no. 4 (2001): 523-34. [https://doi.org/Doi 10.1016/S0008-6223\(00\)00161-5](https://doi.org/Doi%2010.1016/S0008-6223(00)00161-5). <Go to ISI>://WOS:000167746900006.
- [27] Li, Li-qing, Jian-fei Song, Xiao-long Yao, Gui-jie Huang, Zheng Liu, and Ling Tang. "Adsorption of Volatile Organic Compounds on Three Activated Carbon Samples: Effect of Pore Structure." Journal of Central South University 19, no. 12 (2012): 3530-39. <https://doi.org/10.1007/s11771-012-1439-x>.
- [28] Yang, Xi, Honghong Yi, Xiaolong Tang, Shunzheng Zhao, Zhongyu Yang, Yueqiang Ma, Tiecheng Feng, and Xiaoxu Cui. "Behaviors and Kinetics of Toluene Adsorption-Desorption on Activated Carbons with Varying Pore Structure." Journal of Environmental Sciences 67 (2018): 104-14. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.06.032>.
- [29] Lillo-Rodenas, M. A., D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano. "Behaviour of Activated Carbons with Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations." [In English]. Carbon 43, no. 8 (Julho 2005): 1758-67. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.023>. <Go to ISI>://WOS:000229986400020.
- [30] Li, L., S. Q. Liu, and J. X. Liu. "Surface Modification of Coconut Shell Based Activated Carbon for the Improvement of Hydrophobic Voc Removal." [In English]. Journal of Hazardous Materials 192, no. 2 (Agosto 2011): 683-90.
- [31] Wang, C. M., K. S. Chang, T. W. Chung, and H. D. Wu. "Adsorption Equilibria of Aromatic Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13x Zeolite." [In English]. Journal of Chemical and Engineering Data 49, no. 3 (Maio-Junho 2004): 527-31. <https://doi.org/10.1021/je0302102>. <Go to ISI>://WOS:000221486100027.
- [32] Wang, C. M., T. W. Chung, C. M. Huang, and H. Wu. "Adsorption Equilibria of Acetate Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13x Zeolite." [In English]. Journal of Chemical and Engineering Data 50, no. 3 (Maio-Junho 2005): 811-16.

- [33] Li, L., Z. Sun, H. Li, and T. C. Keener. "Effects of Activated Carbon Surface Properties on the Adsorption of Volatile Organic Compounds." *J Air Waste Manag Assoc* 62, no. 10 (Outubro 2012): 1196-202. <https://doi.org/10.1080/10962247.2012.700633>. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23155865>.
- [34] Su, Zhibin, Yingying Zhang, Liangliang Huang, Shanshan Wang, Yudan Zhu, Licheng Li, and Xiaohua Lu. "Acetone Adsorption on Activated Carbons: Roles of Functional Groups and Humidity." *Fluid Phase Equilibria* 521 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112645>.
- [35] Zhou, Ke, Liqing Li, Xiancheng Ma, Yamian Mo, Ruofei Chen, Hailong Li, and Haoyang Li. "Activated Carbons Modified by Magnesium Oxide as Highly Efficient Sorbents for Acetone." *RSC Advances* 8, no. 6 (2018): 2922-32. <https://doi.org/10.1039/c7ra11740j>.
- [36] An, Yaxiong, Qiang Fu, Donghui Zhang, Yayan Wang, and Zhongli Tang. "Performance Evaluation of Activated Carbon with Different Pore Sizes and Functional Groups for Voc Adsorption by Molecular Simulation." *Chemosphere* 227 (2019): 9-16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.011>.
- [37] Tang, Lin, Liqing Li, Ruofei Chen, Chunhao Wang, Weiwu Ma, and Xiancheng Ma. "Adsorption of Acetone and Isopropanol on Organic Acid Modified Activated Carbons." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, no. 2 (2016): 2045-51. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.031>.
- [38] Oh, Kwang-Joong, Dae-Won Park, Seong-Soo Kim, and Sang-Wook Park. "Breakthrough Data Analysis of Adsorption of Volatile Organic Compounds on Granular Activated Carbon." *Korean Journal of Chemical Engineering* 27, no. 2 (2010): 632-38. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0079-9>.
- [39] B. Cardoso, A.S. Mestre, A.P. Carvalho, J. Pires, Activated carbon derived from cork powder waste by koh activation: preparation, characterization, and vocs adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5841-5846.
- [40] Harrison, W., R. D. Flotard, and D. Ford. *Assessment of Activated Carbon for Environmental Control of Trace Organics in Petroleum Refinery Wastewater.* (Water Resources Research Program: 1979).
- [41] National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary for CID 7410, Acetophenone" PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetophenone>. Acedido em 16/03/2021.
- [42] Murnane, Sharon S., Alex H. Lehocky, and Patrick D. Owens. 2013. Odor thresholds for chemicals with established health standards. <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpOTCEOHS7/odor-thresholds-for>.

- [43] Ferreira, A. F. P., J. C. Santos, M. G. Plaza, N. Lamia, J. M. Loureiro, and A. E. Rodrigues. "Suitability of Cu-Btc Extrudates for Propane-Propylene Separation by Adsorption Processes." *Chemical Engineering Journal* 167, no. 1 (Fevereiro 2011): 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.041>. <Go to ISI>://WOS:000288586100001.
- [44] Anderson, R. A. "Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Principles and Techniques by F. W. Karasek and R. E. Clement. Published by Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1988). Isbn 0-444-42760-0, Pp. 201, Us \$ 79.00." *Journal of High Resolution Chromatography* 12, no. 5 (1989): 286-87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jhrc.1240120506>. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jhrc.1240120506>.
- [45] de Hoffmann, Edmond. "Mass Spectrometry." In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [46] Emwas, A. H., Z. A. Al-Talla, Y. Yang, and N. M. Kharbatia. "Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Biofluids and Extracts." *Methods Mol Biol* 1277 (2015): 91-112. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2377-9_8. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25677149>.
- [47] Mottaleb, M. Abdul, Mohammed J. Meziani, and M. Rafiq Islam. "Solid-Phase Microextraction and Its Application to Natural Products and Biological Samples." In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1-28.
- [48] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 8900, Heptane. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Heptane>. Acedido em 29/06/2021.
- [49] Appendix A: Useful Tables and Charts." In *Physical and Chemical Equilibrium for Chemical Engineers*, 303-17, 2012.
- [50] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 6569, Methyl ethyl ketone. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-ethyl-ketone>. Acedido em 29/06/2020.
- [51] Horstmann, S., H. Gardeler, M. Wilken, K. Fischer, and J. Gmehling. "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium and Excess Enthalpy Data for the Binary Systems Water+1,2-Ethenediol and Propene Plus Acetophenone." [In English]. *Journal of Chemical and Engineering Data* 49, no. 6 (Novembro-Dezembro 2004): 1508-11

Anexo A - COVs provenientes de materiais de PVC e do interior automóvel

Neste anexo encontra-se uma compilação dos COVs emitidos por materiais de PVC e pelo interior automóvel, registados na literatura.

Tabela 14: *Compilação de COVs emitidos por materiais de PVC e pelo interior automóvel.*

COV	Materiais de PVC	Interior automóvel
Alcanos		
2-metilpentano		X
3-metilpentano		X
Hexano		X
2,2-dimetilpentano		X
3,3-dimetilpentano		X
2-metilhexano		X
2,3-dimetilpentano		X
3-metilhexano		X
3-etilpentano		X
Heptano		X
2,4-dimetilhexano		X
2,3-dimetilhexano		X
2-metilheptano		X
3-metilheptano		X
4-metilheptano		X

Octano		X
2,5-dimetilheptano		X
2,3-dimetilheptano		X
3,4-dimetilheptano		X
2-metiloctano		X
3-metiloctano		X
2,2-dimetiloctano		X
3,3-dimetiloctano		X
2,3-dimetiloctano		X
2-metilnonano		X
Decano	X	X
Undecano		X
Dodecano	X	X
Tridecano	X	X
Tetradecano		X
Pentadecano		X
Cicloalcanos		
Metilciclopentano		X
Ciclohexano	X	X
1,1-dimetilciclopentano		X
Cis-1,3-dimetilciclopentano		X
Trans-1,3-dimetilciclopentano		X

Trans-1,2-dimetilciclopentano		X
Metilciclohexano		X
Etilciclohexano		X
Ctc-1,2,4-trimetilciclopentano		X
Ctc-1,2,3-trimetilciclopentano		X
Ctt-1,2,4-trimetilciclopentano		X
Trans-1,4-dimetilciclohexano		X
Trans-1,2-dimetilciclohexano		X
Propilciclopentano		X
Cis-1,2-dimetilciclohexano		X
ccc-1,3,5-trimetilciclohexano		X
Ctc-1,2,4-trimetilciclohexano		X
Ctt-1,2,4-trimetilciclohexano		X
1,1,2-trimetilciclohexano		X
Butilciclopentano		X
Isobutilciclohexano		X
1-metil-2-propilciclohexano		X
Aromáticos		
Benzeno	X	X
Tolueno	X	X
Etilbenzeno	X	X
<i>m</i> -xileno	X	X

<i>p</i> -xileno	X	X
<i>o</i> -xileno	X	X
Estireno	X	X
Isopropilbenzeno		X
1-propilbenzeno		X
1-etil-3-metilbenzeno		X
1-etil-4-metilbenzeno		X
1,3,5-trimetilbenzeno		X
1-etil-2-metilbenzeno		X
1,2,4-trimetilbenzeno		X
1,2,3-trimetilbenzeno		X
2-etil-1,4-dimetilbenzeno		X
2-metil-1-fenilbutano		X
Naftaleno		X
Alcoois		
Metanol	X	
Etanol	X	
Isopropanol	X	
Butanol	X	X
1,2-Propanodiol		X
2-etil-1-hexanol	X	X

Etilenoglicol	X	
Propileno glicol	X	
Cetonas		
MEC	X	X
Acetona	X	X
Acetofenona		X
Metilisobutilcetona	X	
Ciclohexanona	X	X
Ésteres		
Acetato de etilo	X	X
Acetato de butilo	X	X
Aldeídos		
Acetaldeído		X
Formaldeído	X	X
Propanal		X
Hexanal	X	X
Outros		
Ciclo-hexano	X	X
α -pineno		X
D-limoneno		X
Fenol	X	X

2-Etoxietanol		X
Ftalatos	X	
Alcenos		X
Ésteres		X

Anexo B - Capacidades de adsorção de COVs

Este anexo visa resumir dados literários relativos à capacidade de adsorção de COVs.

Tabela 15: Compilação das capacidades de adsorção de COVs citadas na literatura.

COV	Capacidade de adsorção / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Condições	Referência
1,2-dicloroetano	526,67	20 °C, 5 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 50 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<i>Frederic et al. (2000)</i>
Acetato de etilo	388,65	20 °C, 5 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 50 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<i>Frederic et al. (2000)</i>
Etanol	389,84	20 °C, 5 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 50 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<i>Frederic et al. (2000)</i>
Tolueno	424,40	20 °C, 5 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 50 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<i>Frederic et al. (2000)</i>
Metiletildioxalano	415,61	20 °C, 5 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, 50 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	<i>Frederic et al. (2000)</i>
Tetracloroeto de carbono	361,47	25 °C	<i>Chiang et al. (2001)</i>
Clorofórmio	202,95	25 °C	<i>Chiang et al. (2001)</i>
Benzeno	152,31	25 °C	<i>Chiang et al. (2001)</i>
Diclorometano	97,67	25 °C	<i>Chiang et al. (2001)</i>
Tolueno	366,72	20 °C, 9686 Pa	<i>Yu et al. (2002)</i>
Butanol	262,38	20 °C, 9686 Pa	<i>Yu et al. (2002)</i>
Acetato de etilo	450,24	20 °C, 9686 Pa	<i>Yu et al. (2002)</i>

Benzeno	161,42	0,680 P ₀	Wang et al. (2004)
Tolueno	109,45	0,818 P ₀	Wang et al. (2004)
<i>o</i> -xileno	111,47	0,741 P ₀	Wang et al. (2004)
<i>p</i> -xileno	29,46	0,556 P ₀	Wang et al. (2004)
<i>m</i> -xileno	31,09	0,606 P ₀	Wang et al. (2004)
Acetato de etilo	420,92	25 °C, 0,740 P ₀ , 6000 ppmv	Wang et al. (2005)
Acetato de metilo	165,54	25 °C, 0,497 P ₀	Wang et al. (2005)
Acetato de butilo	260,80	25 °C, 0,6154 P ₀	Wang et al. (2005)
Acetato de isopropilo	147,45	25 °C, 0,822 P ₀	Wang et al. (2005)
Acetato de isobutilo	151,71	25 °C, 0,7222 P ₀	Wang et al. (2005)
Tolueno	640	25 °C, 200 ppmv	Lillo-Ródenas (2005)
Benzeno	340	25 °C, 200 ppmv	Lillo-Ródenas (2005)
<i>o</i> -xileno	305,7	22-27 °C, 45 mL·min ⁻¹ , 2176-2239 mg·m ⁻³	Li et al. (2011)
Tolueno	281,6	25 °C, 2000 ppm	Li et al. (Oct 2012)
Xileno	314,5	25 °C, 2000 ppm	Li et al. (Oct 2012)
Tolueno	364,96	25 °C, 800 L·h ⁻¹	Li et al. (2012)
1,2-dicloroetano	377,22	25 °C, 800 L·h ⁻¹	Li et al. (2012)
Tolueno	184	25 °C, 200 ppm	Yang et al. (2018)
Cetonas			

Acetona	343,89	20 °C, 5 L·h ⁻¹ , 50 g·m ⁻³	<i>Frederic et al. (2000)</i>
MEC	364,88	20 °C, 5 L·h ⁻¹ , 50 g·m ⁻³	<i>Frederic et al. (2000)</i>
MEC	418,6	25 °C	<i>Cardoso et al. (2008)</i>
MEC	24,3	25 °C, 60 mL·min ⁻¹ , 6000 ppm	<i>Kwang-Joong Oh et al. (2009)</i>
Acetona	183,6	25 °C, 2000 ppm	<i>Li et al. (Oct 2012)</i>
Acetona	483,09	25 °C, 800 L·h ⁻¹	<i>Li et al. (2012)</i>

Anexo C - Principais propriedades dos compostos estudados

n-heptano

O *n*-heptano é um hidrocarboneto que pertence ao grupo dos alcanos. A sua estrutura molecular encontra-se apresentada na Figura 36 e as suas principais propriedades na Tabela 16.

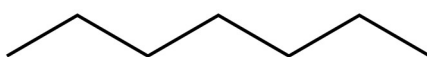


Figura 36: Estrutura molecular do n-heptano [48].

Tabela 16: Principais propriedades do n-heptano [42,48,49].

Fórmula molecular	C ₇ H ₁₆
Número CAS	142-82-5
Massa molar / g·mol ⁻¹	100,20
Ponto de fusão / °C	-90,6
Ponto de ebulição / °C	98,4
Densidade a 20 °C / kg·m ⁻³	680
Pressão de vapor a 25 °C / mbar	60,95
Limiar de deteção do odor / ppm	0,41 - 732

MEC

A metiletilcetona (MEC) é um composto orgânico pertence ao grupo das cetonas. A sua estrutura molecular encontra-se apresentada na Figura 37 e as suas principais propriedades na Tabela 17.

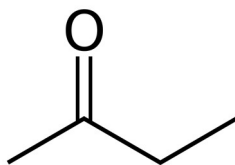


Figura 37: Estrutura molecular da MEC [50].

Tabela 17: Principais propriedades da MEC [42,49,50].

Fórmula molecular	C ₄ H ₈ O
Número CAS	78-93-3
Massa molar / g·mol⁻¹	72,11
Ponto de fusão / °C	-86,6
Ponto de ebulição / °C	79,5
Densidade a 20 °C / kg·m⁻³	805
Pressão de vapor a 25 °C / mbar	120,23
Limiar de deteção do odor / ppm	0,07 - 339

Anexo D - Dados de equilíbrio líquido-vapor correspondentes aos compostos estudados

Acetofenona

Equação de Antoine correspondente à acetofenona [51]:

$$\log(P_i^s / \text{kPa}) = 6,35218 - \frac{1774,63}{-66,856 + T/K}$$

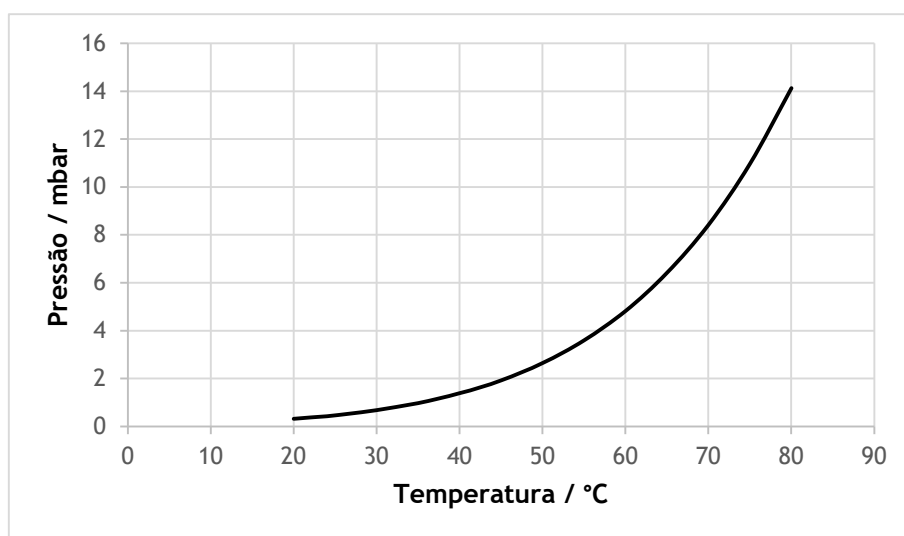


Figura 38: Dados de equilíbrio líquido-vapor correspondentes à acetofenona.

n-heptano

Equação de Antoine correspondente ao *n*-heptano [49]:

$$\log(P_i^s/mmHg) = 6,9024 - \frac{1268,115}{216,90 + T/^{\circ}C}$$

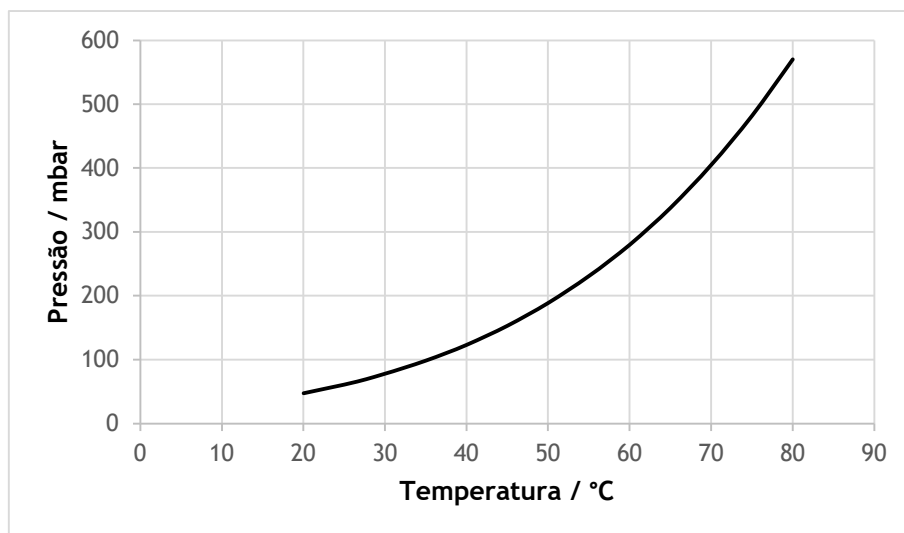


Figura 39: Dados de equilíbrio líquido-vapor correspondentes ao *n*-heptano.

MEC

Equação de Antoine correspondente à MEC [49]:

$$\log(P_i^s/mmHg) = 6,97421 - \frac{1209,6}{216 + T/^{\circ}C}$$

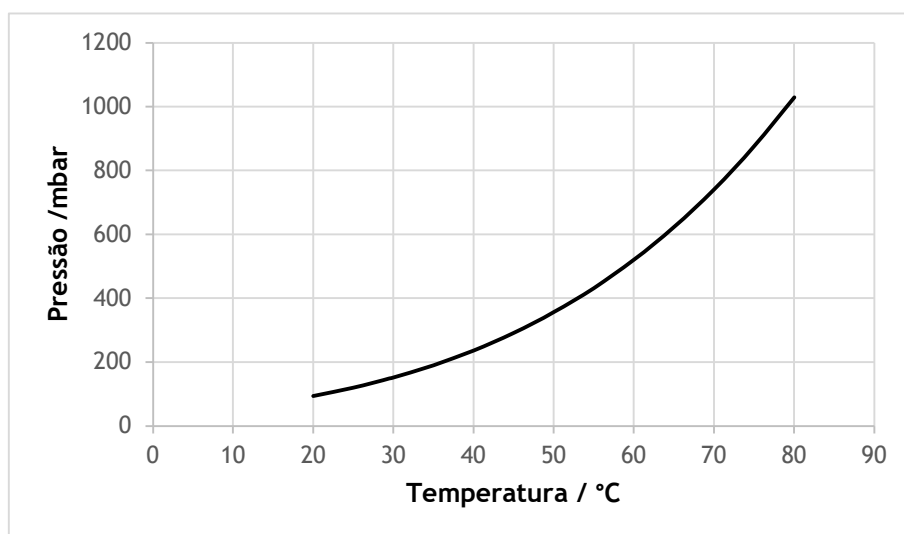


Figura 40: Dados de equilíbrio líquido-vapor correspondentes à MEC.

Apêndice A - Plastisois e filmes produzidos



Figura 41: Plastisois produzidos durante o trabalho experimental.



Figura 42: Filme originado pelo plastisol padrão.



Figura 43: Filme originado pelo plastisol 3%AC1.



Figura 44: Filme originado pelo plastisol 3%AC2.



Figura 45: Filme originado pelo plastisol 3%AC3.

Apêndice B - Isotérmicas de adsorção da acetofenona nos carvões ativados a 70 °C

As isotérmicas de adsorção da acetofenona a 70 °C nos carvões ativados são apresentadas na Figura 46.

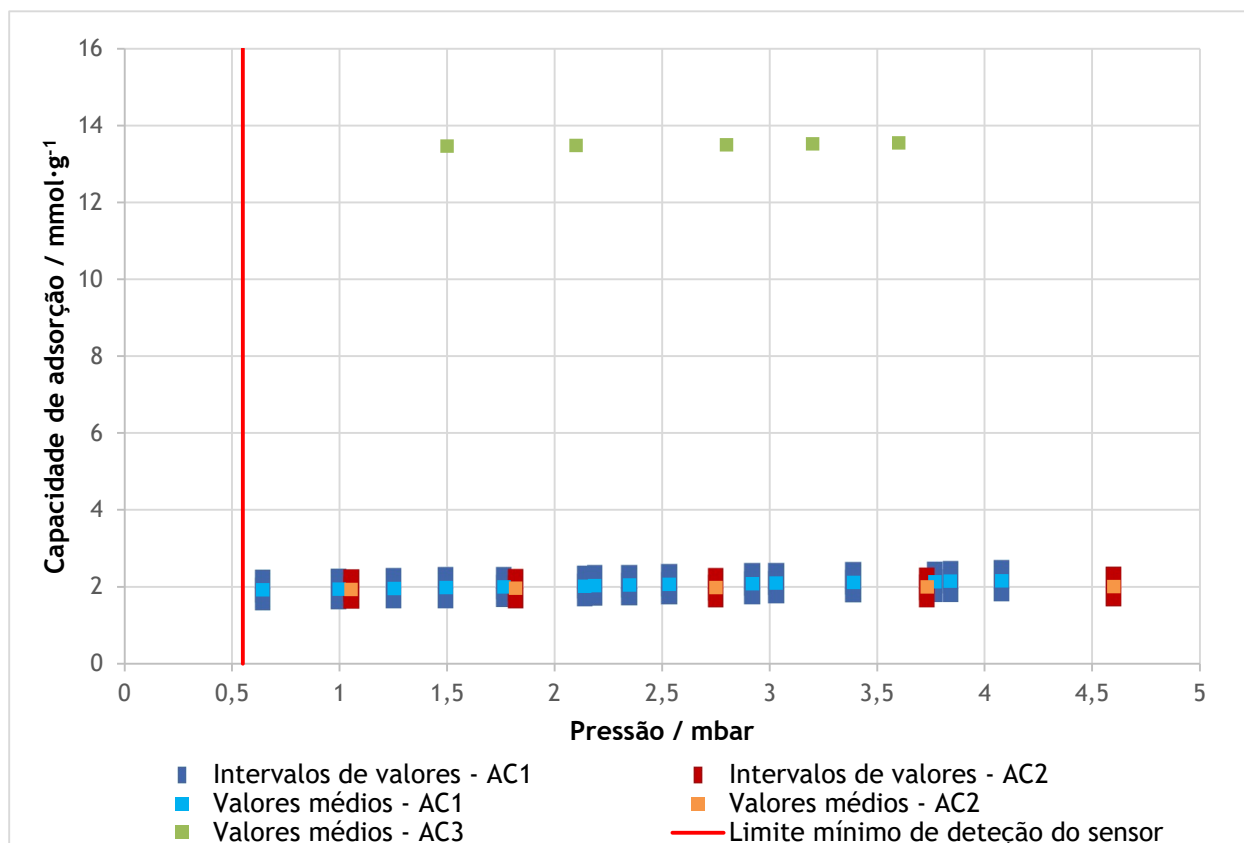


Figura 46: Isotérmicas de adsorção da acetofenona nos adsorventes a 70 °C.

Apêndice C - Cromatogramas resultantes das análises das amostras 4%AC2 e 5%AC2

O presente apêndice integra os cromatogramas obtidos pela análise das amostras 4%AC2 e 5%AC2 pela técnica HS-SPME-GC/MS.

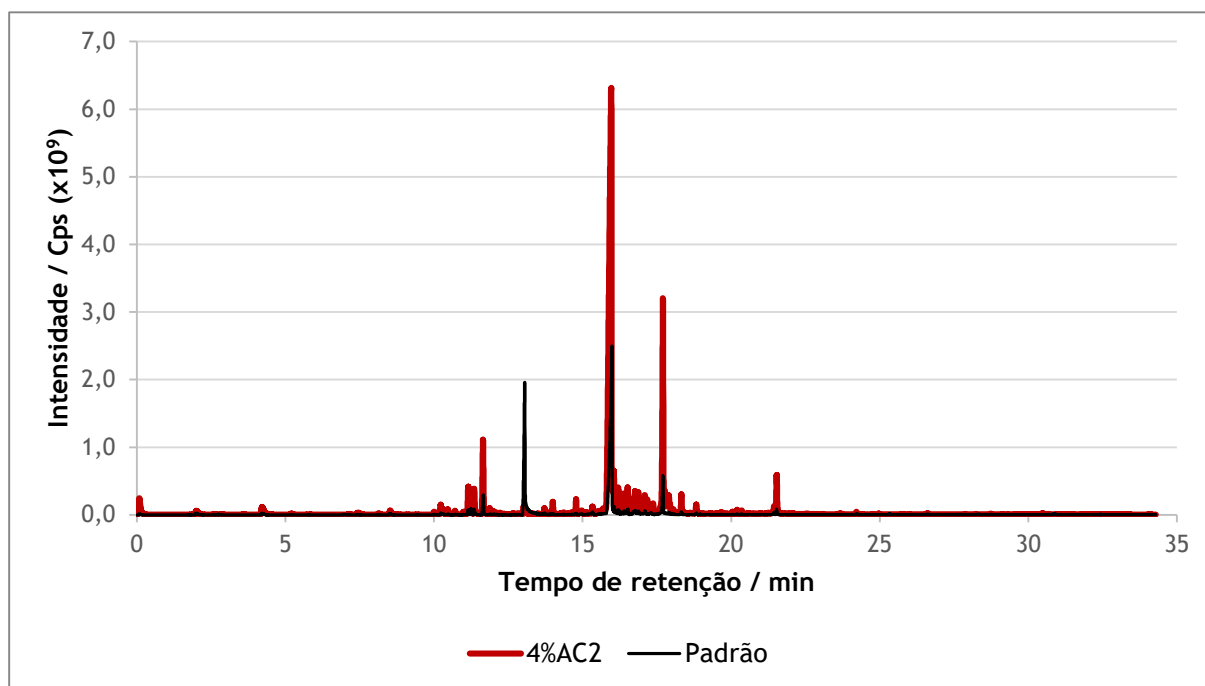


Figura 47: Cromatograma resultante pela análise da amostra 4%AC2.

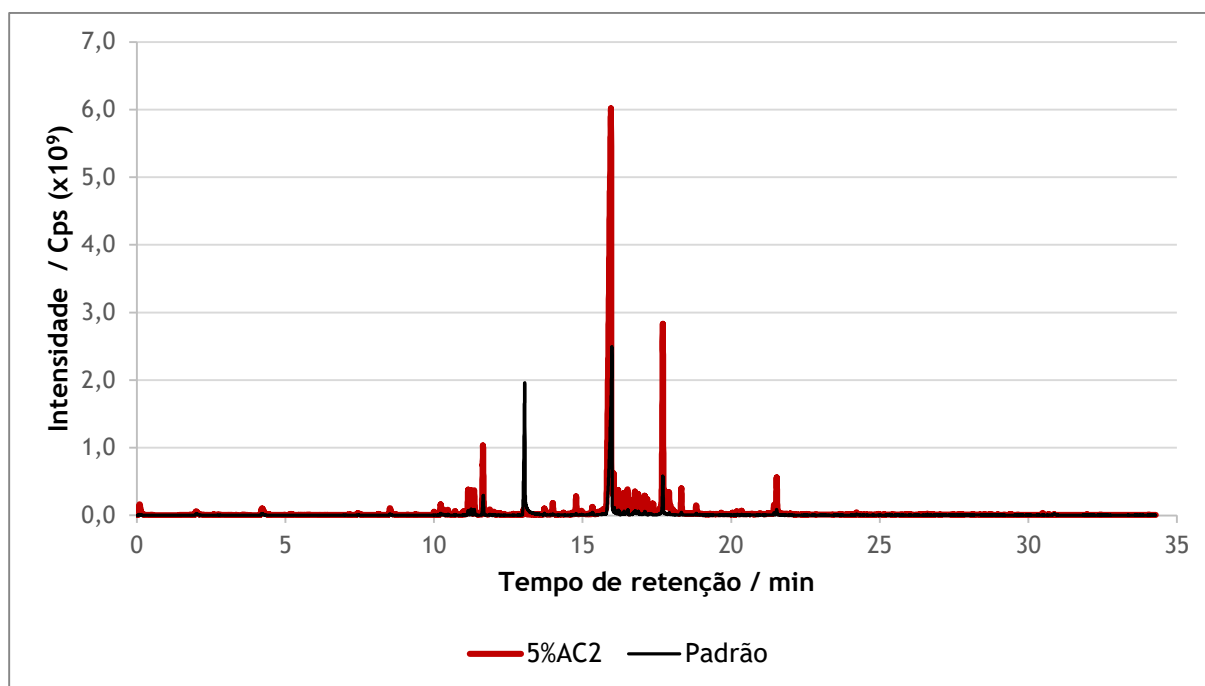


Figura 48: Cromatograma resultante pela análise da amostra 5%AC2.