



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Avaliação do Ciclo de Vida da eliminação de um Airbag: Comparação entre dois cenários

Dissertação a apresentar para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Autor

Anita Nunes Leite

Orientadores

Prof. Dr. José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro (DEM – FCTUC)

Prof. Dra. Ana Paula da Fonseca Piedade (DEM – FCTUC)

Júri

Presidente

Prof. Dr. Fausto Miguel Cereja Seixas Freire (DEM - FCTUC)

Vogal

Mestre Carlos Miguel Baptista Ferreira (DEM – FCTUC)

Orientador

Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade (DEM – FCTUC)

Coimbra, Julho, 2016



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Life Cycle Assessment Airbag Disposal: Comparison of two scenarios

Dissertação a apresentar para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

Autor

Anita Nunes Leite

Orientadores

Prof. Dr. José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro (DEM – FCTUC)

Prof. Dra. Ana Paula da Fonseca Piedade (DEM – FCTUC)

Júri

Presidente

Prof. Dr. Fausto Miguel Cereja Seixas Freire (DEM - FCTUC)

Vogal

Mestre Carlos Miguel Baptista Ferreira (DEM – FCTUC)

Orientador

Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade (DEM – FCTUC)

Coimbra, Julho, 2016

“...ao final, almocreves somos e pela estrada andamos. Todos, tanto os sábios como os ignorantes.”

José Saramago, CAIM

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, Professor Doutor José Ribeiro e Professora Doutora Ana Paula Piedade, cujo estudo não seria possível sem o seu auxílio e dedicação.

Aos principais motivadores do estudo e fornecedores dos airbags, a idD, nomeadamente ao diretor executivo, Dr. José Pedro Quina e ao Eng^o Bruno Tavares, um grande agradecimento.

Em seguimento, às pessoas mais importantes da minha vida, os meus pais, Avelino da Cunha Leite e Maria das Dores dos Santos Nunes Leite. Por tudo o que me ensinaram, todo o esforço que fizeram para me conseguirem dar uma formação académica e acima de tudo todo o carinho e amor que provêm de uma fonte inesgotável.

Ao meu namorado, João Estima Maio pela compreensão, apoio, paciência e amor, não só agora mas espero que para a vida.

Aos meus familiares, a todas as pessoas que não sendo do meu sangue são consideradas família.

Por fim, a todos os envolvidos na concretização do estudo, ao Carlos Ferreira pela disponibilidade e toda a ajuda, aos funcionários do departamento de mecânica no auxílio nas mais diversas funções, à AUTOIC2, centro de desmantelamento situado na Mealhada, nomeadamente ao Sr. Manuel Costa pela atenção e disponibilidade demonstrada. À Valorcar, entidade responsável pela gestão de veículos em fim de vida, pelo esclarecimento de algumas dúvidas existentes. Ao laboratório GWP nomeadamente ao Sr. Julius Nickl pela disponibilização de dados essenciais para a concretização do estudo.

Resumo

A crescente inquietude relacionada com a gestão de Veículos em Fim de Vida (VfV) tem motivado a realização de estudos que proporcionem a constante inovação e utilização de métodos/processos ambientalmente sustentáveis na gestão de resíduos. Segundo a Diretiva 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de setembro de 2000, relativa aos veículos em fim de vida, é referido que medidas destinadas a prevenir e limitar os resíduos resultantes dos veículos em fim de vida (VfV) e dos seus componentes devem de ser tomadas. Assegura ainda que, sempre que possível, eles sejam reutilizados, reciclados ou valorizados.

Este estudo centra-se na comparação entre duas vias de eliminação de airbags: uma atualmente em prática – disparo de airbags a céu aberto e outra que consiste na queima dos airbags em forno estático com posterior tratamento dos gases. Tem por objetivo priorar o melhor método de eliminação de airbags ao nível ambiental.

A metodologia utilizada consiste na Análise do Ciclo de Vida (ACV) que será aplicada através do *software* SimaPro, a partir do qual podemos chegar a conclusões relativamente ao processo de eliminação que apresenta menor impacto ambiental. A ACV será apenas aplicada à fase de eliminação do airbag, excluindo todos os processos efetuados anteriormente (extração de matérias-primas, produção, transporte e utilização). As categorias de impacto ambiental escolhidas são: Depleção de Recursos Abióticos, Acidificação, Eutrofização, Aquecimento Global (GWP 100), Depleção da camada de Ozono, Formação de Oxidantes Fotoquímicos pelo método CML e Toxicidade Humana, cancro; Toxicidade Humana, não-cancro; Ecotoxicidade pelo método Usetox.

Devido à escassez de dados relativos ao tipo de partículas originárias do disparo de um airbag, foi realizado um ensaio experimental. Este ensaio consistiu no disparo de um airbag dentro de um tambor de polietileno de alta densidade (HDPE) com um volume de 60L. A recolha das partículas provenientes do disparo foi efetuada por lavagem utilizando água destilada. Assim, foi possível apurar a massa de partículas por disparo, a sua composição química, morfologia e

estrutura posteriormente determinada através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e difração de raios X.

As partículas emitidas no cenário 1 apresentam uma forma acicular, sem organização estrutural, com elevado número de óxidos na sua composição. Os elementos maioritariamente encontrados foram o ferro, o zinco e o cobre. Estes metais, dependendo da sua concentração, provocam diversas patologias nos seres vivos e impactes nos ecossistemas. Neste trabalho foram identificados os impactes ambientais adjacentes a duas vias de eliminação de airbags. O cenário 2 no geral apresenta valores superiores comparativamente ao cenário 1, exceto nas categorias de Toxicidade Humana, não-cancro e Ecotoxicidade.

Para além de proporcionar uma ferramenta de decisão, este estudo pode também contribuir para o conhecimento público da composição dos gases e partículas que são emitidos no disparo de um airbag.

Palavras-chave: Airbag, Veículos em Fim de Vida (VFV), Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), Gerador de gás.

Abstract

The growing concern related to the management of End of Life Vehicles (ELV) has motivated studies that provide constant innovation and use of methods/processes environmentally sustainable in waste management. According to Directive 2000/53 / EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 concerning on end of life vehicles, it is stated that measures to prevent and limit waste resulting from end of life vehicles (ELV) and its components must be taken. It also ensures that, wherever possible, they are reused, recycled or recovered.

The methodology used is the Life Cycle Assessment (LCA) which will be implemented through the SimaPro software. We can take conclusions about the method that has the least environmental impact. LCA will be applied only to the elimination phase of airbag excluding all proceedings that occur before (raw materials extraction, production, transport and use). The categories that were chosen are: Abiotic Depletion, Acidification, Eutrophication, Global Warming (GWP 100), Ozone Layer Depletion, Photochemical Oxidation by CML method and Human Toxicity, cancer; Human toxicity, non-cancer; Ecotoxicity by Usetox.

Due to the lack of data on the type of particles originated from an airbag deployment was performed an experimental test. This test consisted in shooting an airbag inside of a high density polyethylene (HDPE) drum with a volume of 60L. The particles were collected by washing using distilled water. So it was possible to calculate the mass of particles originated from the airbag's deployment, its chemical composition, morphology and structure using scanning electron microscope (SEM) and diffraction of X-rays.

The particles emitted in scenario 1 have a needle shaped form without structural organization with a high number of oxides in its composition. The elements founded were mainly iron, zinc and copper. These metals, depending on their concentration, cause various diseases in living beings and impacts on ecosystems. In this work the environmental impacts originated from two

ways of eliminating airbags are identified. Scenario 2 in general has higher values compared to scenario 1, except in the categories of Human toxicity, non-cancer and ecotoxicity.

Apart from providing a decision tool can also contribute to the public understanding of the composition of the gases and particles that are emitted in the deployment of an airbag.

Keywords: Airbag, End-of-Life Vehicles (ELV), Life Cycle Assessment (LCA), propellant, inflator.

Índice

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Gráficos.....	xiv
Siglas e Acrónimos.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação e Relevância do tema	1
1.2. Objetivos e Estrutura	2
2. Estado da arte	3
2.1. Introdução	3
2.2. A Indústria Automóvel	3
2.3. Fim de Vida dos Veículos.....	4
2.3.1. Geração Anual de VFV	5
2.3.2. Processo de Gestão de VFV	6
2.4. Enquadramento Legislativo	7
2.4.1. Legislação Nacional	9
2.5. Componentes Pirotécnicos – SRS (Supplemental Restraint System) Airbag.....	10
2.5.1. Funcionamento	10
2.5.2. Tipos de airbags e a sua constituição.....	11
2.5.3. <i>Inflator</i> – Constituição e características da massa explosiva	14
2.5.4. Quantidade de airbags por veículo	19
2.6. Fim de vida dos airbags	20
2.6.1. Situação atual.....	20
2.6.2. Situação comparativa: Eliminação em forno estático com tratamento dos gases emitidos	22
2.7. Conclusão.....	23
3. Metodologia.....	24

3.1.	Definição do objetivo e âmbito.....	25
3.1.1.	Objetivo do estudo.....	25
3.1.2.	Âmbito do estudo	25
3.1.3.	Função, unidade funcional e fluxos de referência	26
3.1.4.	Fronteiras do sistema.....	26
3.1.5.	Requisitos de qualidade dos dados	26
3.2.	Análise de inventário do ciclo de vida.....	27
3.3.	Avaliação dos impactes do ciclo de vida	27
3.4.	Interpretação do ciclo de vida	27
4.	Metodologia: aplicação	28
4.1.	Objetivo do estudo	28
4.2.	Âmbito do estudo.....	28
4.1.2.	Definição do produto.....	28
4.2.2.	Unidade funcional.....	28
4.2.3.	Fronteiras do sistema.....	29
4.2.4.	Requisitos de qualidade dos dados	30
4.3.	Análise do inventário	30
4.3.1.	Cenário 1: Emissão dos gases da reação de combustão	30
4.3.2.	Cenário 1: Emissão de partículas da reação de combustão - Ensaio Experimental.....	34
4.3.3.	Cenário 2: Emissão dos gases resultantes da incineração de airbags	45
4.4.	Avaliação dos Impactes do Ciclo de Vida	46
4.5.	Interpretação e Discussão de resultados	48
	Conclusão	52
	Sugestões para trabalhos futuros	54
	Referências Bibliográficas.....	56
	Bibliografia.....	63
	Anexos.....	64

Índice de Figuras

Figura 2.1 Evolução da produção mundial de veículos de passageiros (ACEA, 2015a).	3
Figura 2.2 Registro de veículos de passageiros na União Europeia – Média 12 meses (ACEA, 2015b).	4
Figura 2.3 Número de VFV abatidos a nível nacional (Valorcar, 2015a).	5
Figura 2.4 Decorrência de acontecimentos no disparo de um airbag (Autoliv, 2015).	11
Figura 2.5 Partes constituintes de um módulo de airbag (Autoliv, 2015).	13
Figura 2.6 Interior de um módulo de airbag (Autoliv, 2015).	14
Figura 2.7 Identificação dos vários tipos de airbags num veículo (IDIS, s.d.).	19
Figura 2.8 Equipamento utilizado na AutoIC2 para disparo dos airbags.	20
Figura 2.9 Veículo após o disparo do airbag.	21
Figura 3.1 Fases de um Avaliação do Ciclo de Vida (ISO, 2010).	25
Figura 4.1 Fronteiras do sistema.	29
Figura 4.2 Ensaio experimental onde se efetuou os disparos dos geradores de gás.	34
Figura 4.3 Esquema do ensaio experimental.	35
Figura 4.4 Plataforma de suporte do airbag.	36
Figura 4.5 Equipamentos para a realização da filtração: a) Filtração de partículas; b) Gobelés para onde foi feita a recolha da água de lavagem; c) filtros após a filtração.	37
Figura 4.6 Análise ao ponto indicado pela Figura. Apresenta uma grande quantidade de oxigénio possivelmente pela existência de óxidos. A presença de ouro deve-se à utilização do mesmo para o revestimento.	40
Figura 4.7 Análise à área indicada na Figura. Continua a visualizar-se uma grande presença de oxigénio. O alumínio assume valores elevados e o ferro desaparece.	40
Figura 4.8 Análise à área assinalada na Figura. Apresenta elevados valores de oxigénio novamente, porém surge o potássio e titânio.	41
Figura 4.9 Difratoograma das partículas resultantes do disparo de airbags.	42
Figura 4.10 Partículas detetadas no estudo de validação (Berk, 2009).	43
Figura 0.1 Estrutura esquemática do gerador de gás (<i>inflator</i>) da Patente EP 1 331 143 A1 (Iwai, et al., 2003).	64

Figura 0.2 Folheto afixado na instalação com a informação relativa às operações de despoluição e desmantelamento.	66
Figura 0.3 Carcaças de veículos após a operação de desmantelamento e compactados.	66

Índice de Tabelas

Tabela 1 Tabela resumo indicativa dos compostos estudados e/ou utilizados nos módulos de airbags pirotécnicos.	18
Tabela 2 Emissões resultantes do disparo de dois airbags, um de condutor e outro de passageiro (GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 2005).	31
Tabela 3 Dados relativos à massa de cada composto analisado na câmara por kg TNT eq de <i>propergol</i>	33
Tabela 4 Levantamento da massa de partículas resultantes do disparo de um airbag.	37
Tabela 5 Cálculo da massa correspondente a cada tipo de elemento presente.	44
Tabela 6 Determinação da quantidade em massa de cada elemento presente por kg TNT eq.	44
Tabela 7 Resultados da avaliação das categorias de impacto ambiental utilizados como dados para o cenário 2 relativamente aos gases resultantes da incineração e posterior tratamento dos gases emitidos (Ferreira, et al., 2013).	45
Tabela 8 Resultados da avaliação das categorias de impacto ambiental para o cenário 1.	46
Tabela 9 Comparação entre a quantificação das categorias de impacto para os dois cenários.	47
Tabela 10 Valores resultantes da conversão de vppm para mol composto/moles totais.	65
Tabela 11 Quantificação dos compostos presentes na câmara após os ensaios (mol).	65
Tabela 12 Massa dos compostos presentes na câmara após os ensaios (g/g).	65

Índice de Gráficos

Gráfico 1 Representação gráfica (em percentagem) da comparação dos impactes ambientais entre os dois cenários.....	47
--	----

Siglas e Acrónimos

ACAP	Associação Automóvel de Portugal
ACV	Análise do Ciclo de Vida
AEPSA	Associação das Empresas Portuguesas para o Setor do Ambiente
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
BTATz	Bis-tetra-zolilaminotetrazina
BVU	Baterias de Veículos Usados
CAGER	Comissão de Acompanhamento de Gestão dos Resíduos
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EUA	Estados Unidos da América
GPL	Gás de Petróleo Liquefeito
GSR	Gun Shot Residue
GUZT	Azotetrazolato de Guanidino
HDPE	Polietileno de alta densidade
IMT	Instituto da Mobilidade e do Transporte
LCIA	Life Cycle Impact Assessment
LCI	Life Cycle Inventory
RCS	Redução Catalítica Seletiva
SIRER	Sistema de Registo Eletrónico de Resíduos
SRS	Supplemental Restraint System
TNT	Trinitrotolueno
UCE	Unidade de Controlo Eletrónico
VFV	Veículos em Fim de Vida
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
XRD	Difração de raios X

Nomenclatura Química

$(C_2H_4O)_x$ Poli(álcool vinílico)

CH_3N_5	Nitrato de 5-aminotetrazol
CH_4	Metano
$\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$	Nitroguanidina
$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$	Nitrato de Guanidina
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de Cobre (II)
CuO	Óxido de Cobre
H_2	Hidrogénio
H_2O	Água
H_2O_2	Peróxido de Hidrogénio
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
HN_3	Ácido Nitrídico
KNO_3	Nitrato de Potássio
N_2	Azoto
NaN_3	Azida de Sódio
NaNO_3	Nitrato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH_3	Amoníaco
NH_4ClO_4	Perclorato de Amónio
NH_4NO_3	Nitrato de Amónio
NO_x	Óxidos de Azoto
SO_2	Dióxido de Enxofre
SO_3	Trióxido de Enxofre
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de Estrôncio

1. Introdução

O estabelecimento de limites relativamente às emissões de CO₂, bem como o de metas a alcançar ao nível da reciclagem, valorização e de deposição em aterro na indústria automóvel (produção, utilização e fim de vida), advém do ganho de sensibilidade e preocupação no cerne do problema das alterações climáticas e o papel do ser humano como causa provável.

Como estratégia no «combate» aos problemas ambientais surge a Ecologia Industrial, onde começamos a visualizar a indústria não como um sistema isolado, separado da natureza, mas sim equiparado a um ecossistema, onde ocorrem fluxos de materiais, energia e informação. Porém não se trata de um sistema estático, havendo uma constante reestruturação de forma a ser compatível com os ecossistemas naturais, possibilitando um maior equilíbrio. A indústria automóvel não é indiferente a este conceito e procura seguir os princípios inerentes ao mesmo e sempre que possível aplicar-se a perspetiva holística adjacente à análise de ciclo de vida.

1.1. Motivação e Relevância do tema

Cerca de 30% dos 50 milhões de carros produzidos mundialmente são produzidos na União Europeia (A. Zorpas & J. Inglezakis, 2012). Por este motivo, os países europeus têm que adotar um comportamento responsável e sempre que possível pragmático nas questões de produção de veículos, aplicável não só nos processos de produção, como em todo o percurso do produto, desde a fase de extração das matérias-primas até à fase de fim de vida. O aumento da pressão por parte da União Europeia para atingir determinados valores relativamente à reciclagem dos componentes que constituem um veículo automóvel contribuiu para a criação da diretiva 2000/53/EC do Parlamento Europeu que implementa medidas de diminuição do desperdício gerado pela má gestão de Veículos em Fim de Vida (VfV), como o aumento da eficiência na reutilização e reciclagem dos mesmos. Dos vários componentes existentes num veículo, o interesse deste trabalho recai sobre um dos constituintes do sistema de segurança implementados nos veículos, o SRS (Supplemental Restraint System) Airbag. O airbag serve como suplemento ao cinto de segurança e o seu funcionamento passa pela deteção da colisão através de sensores instalados no veículo, passando pela transmissão de sinais elétricos e

mecânicos que vão provocar o enchimento da almofada com o objetivo de amortecer o impacto do ocupante. Apesar da crescente preocupação relativamente ao VFV, em Portugal, ainda não é aplicado qualquer tipo de controlo dos gases emitidos pelo airbag na sua fase de fim de vida tornando necessário o seu estudo.

1.2. Objetivos e Estrutura

A Valorcar, entidade licenciada em Portugal para lidar com VFV, é constituída por vários centros acreditados onde ocorre o desmantelamento dos referidos veículos. Entre as várias etapas do processo está incluída a neutralização dos materiais pirotécnicos (airbags e pré-tensores dos cintos de segurança) que atualmente no caso dos airbags consiste no seu disparo a céu aberto. Este método de eliminação levanta várias questões como, por exemplo, a existência, ou não, de algum tipo de análise sobre, quais os impactes ambientais subjacentes, bem como a possibilidade de existirem outras soluções ambientalmente mais favoráveis. Neste enquadramento, o objetivo deste estudo consiste na comparação do procedimento que é atualmente praticado – disparo do airbag a céu aberto com outro em que é considerada a sua queima em forno estático com tratamento dos gases emitidos.

Neste contexto, e por forma a averiguar qual a melhor solução a adotar vai ser utilizada uma Análise do Ciclo de Vida (ACV) do airbag, relativamente ao processo de eliminação e posterior comparação dos dois possíveis cenários em causa. Nenhuma das hipóteses contemplam as fases de extração dos recursos, do transporte, do processo de produção e da utilização dos veículos, sendo apenas considerada a fase da sua eliminação, na questão de emissão de gases e partículas. Com vista a alcançar os objetivos propostos, o trabalho desenvolvido teve início com uma revisão à bibliografia existente que como enquadramento teórico, diz respeito ao estado da arte e que se apresenta no Capítulo 2.

No Capítulo 3 é descrita a metodologia utilizada no estudo, que consiste na Avaliação de Ciclo de Vida e a sua aplicação é apresentada no Capítulo 4. Também no Capítulo 4, é feita a caracterização dos materiais emitidos no disparo de um airbag assim como o levantamento de todos os dados necessários ao estudo e respetivos resultados. Em seguida são apresentadas as principais conclusões do trabalho e apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. Estado da arte

2.1. Introdução

Neste capítulo é efetuada a análise da indústria automóvel, sendo dada especial atenção ao fim de vida do veículo. É feito um enquadramento legislativo inserido na área assim como uma caracterização do componente sobre o qual vai incidir o projeto, o airbag. Por fim é feita a apresentação da situação atual relativa à eliminação de airbags assim como da alternativa proposta, queima do airbag por disparar num forno estático com posterior tratamento dos gases.

2.2. A Indústria Automóvel

A posse de um veículo ligeiro pessoal passou a ser considerado uma necessidade com o aumento das condições de vida é sinónimo de desenvolvimento. Não obstante a isso, Portugal em 2012 tinha um total de 406 veículos ligeiros por mil habitantes (Eurostat, 2014). Com os valores de produção a aumentar, (v. Figura 2.1), a indústria automóvel está em constante transformação, procurando desenvolver modelos cada vez mais sofisticados, com maior nível de segurança e menos poluidores, potenciando a experiência de condução e protegendo o ambiente.

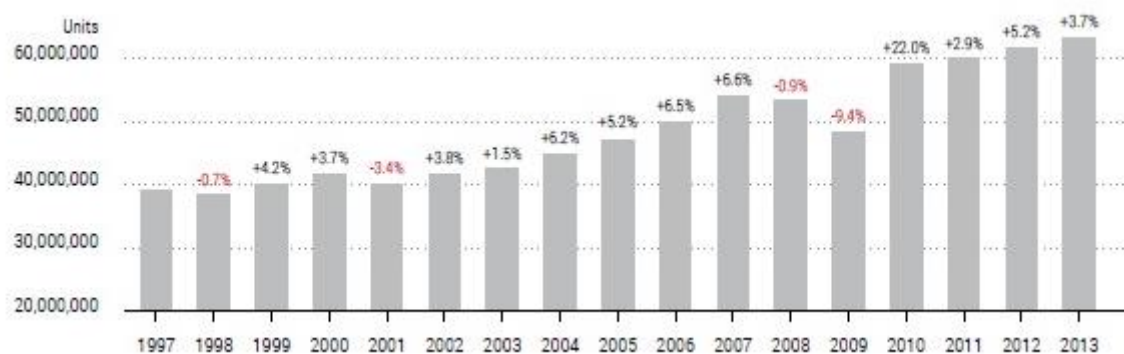


Figura 2.1 Evolução da produção mundial de veículos de passageiros (ACEA, 2015a).

Numa visão global, no primeiro trimestre de 2015 o registo de novos veículos de passageiros cresceu, comparativamente ao ano de 2014 na maioria dos mercados mundiais. Na Figura 2.2 é visível esse crescimento que se acentuou de forma indiscutível no mês de Março com um total de 1 604 107 unidades (ACEA, 2015b).

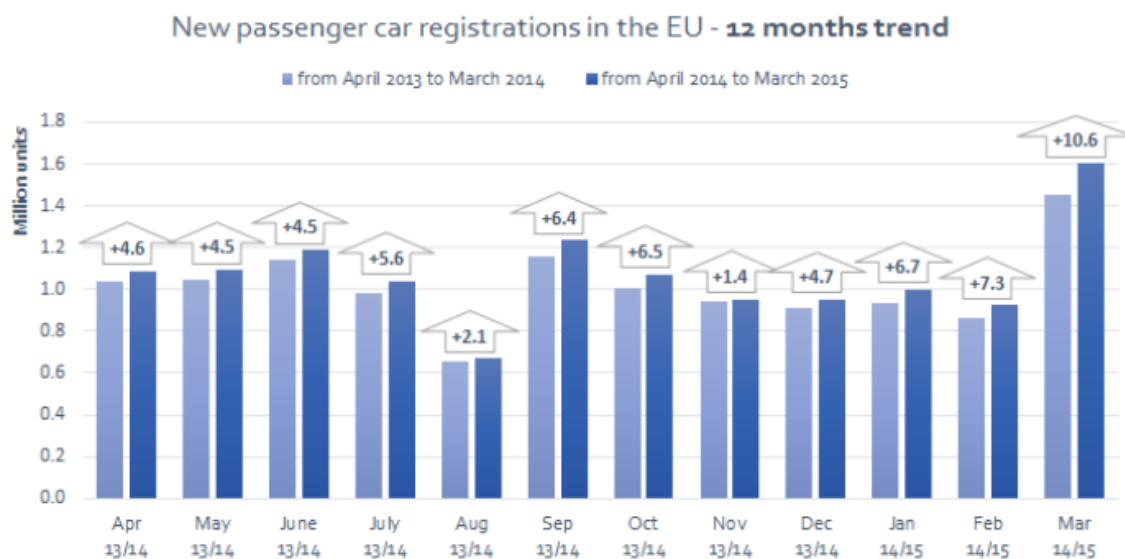


Figura 2.2 Registo de veículos de passageiros na União Europeia – Média 12 meses (ACEA, 2015b).

Incluída no setor secundário na economia de um país, esta indústria na Europa providencia «emprego, carreiras e formação a 12,9 milhões de pessoas – cerca de 5% do total de população empregada na UE» (ACEA, 2015c). Em Portugal, este setor representa 124 mil postos de trabalho direto e 13,4% do total das receitas fiscais, segundo a Associação Automóvel de Portugal (ACAP, 2014).

2.3. Fim de Vida dos Veículos

A análise do ciclo de vida de um determinado produto procura otimizar os processos decorrentes da produção, da utilização e do fim de vida do mesmo, tendo como visão geral uma perspetiva ecológica. Na indústria automóvel este princípio é aplicado desde a extração dos recursos até ao processo de desmantelamento de VFV.

A evolução tecnológica proporciona a constante reinvenção dos processos utilizados, pelo que a durabilidade de um produto no mercado tende a diminuir, sendo ultrapassado por modelos mais sofisticados e atuais. Como consequência, os meios de reparação tendem a ser mais especializados e com um custo acrescido.

«O Veículo em Fim de Vida (VFV) corresponde genericamente aos veículos que não apresentando condições para a circulação, em consequência de acidente, avaria, mau estado ou outro motivo, chegaram ao fim da respetiva vida útil, passando a constituir um resíduo» (IMT, 2015). Um veículo com estas características, de acordo com a legislação atualmente em vigor, tem de ser entregue a um dos centros de desmantelamento da Valorcar, entidade licenciada pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) para este efeito, sendo aí feito o pedido de cancelamento definitivo da matrícula do veículo para os serviços do Instituto da Mobilidade e do Transporte (IMT).

2.3.1. Geração Anual de VFV

O número de VFV gerados num país depende do número e idade dos veículos em uso e dos níveis de importação e exportação de veículos usados (Heiskanen, et al., 2013). Em 2020 o número de VFV poderá ultrapassar os 100 milhões em todo o mundo (Tian & Chen, 2014).

Em Portugal, no ano 2014 foram abatidos 67 785 VFV como está representado na Figura 2.3 e em 2015 foram recebidos um total de 45 235 VFV (Valorcar, 2015a). Considerando que atualmente os veículos possuam em média 10 airbags, o número total de airbags tendo em conta o número de VFV gerados em 2015, corresponderia a 452 350 airbags.



Figura 2.3 Número de VFV abatidos a nível nacional (Valorcar, 2015a).

É expectável que este número de VFV cresça ao longo dos anos, uma vez que o número de veículos produzidos está a aumentar sendo assim inequívoca a necessidade de aumentar a percentagem de reciclagem dos componentes de um VFV.

2.3.2. Processo de Gestão de VFV

A Agência Portuguesa do Ambiente certifica a Valorcar como entidade gestora de VFV e de Baterias de Veículos Usadas (BVU) e Entidade de Registro de produtores/importadores de baterias em Junho de 2013. A Valorcar tem também o seu Sistema de Gestão certificado de acordo com os requisitos das normas NP EN ISO 14001:2012 (AMBIENTE) e NP EN ISO 9001:2008 (QUALIDADE).

A ACAP detém 95% da Valorcar conjuntamente com a Associação das Empresas Portuguesas para o Setor do Ambiente (AEPSA) que detém os restantes 5%. A Rede Valorcar consiste no conjunto de centros de abate licenciados onde é feita a recolha, desmantelamento e valorização dos VFV. As instalações de um centro de abate seguem um Guia de Desmantelamento elaborado pela Valorcar por forma a uniformizar os processos inerentes à atividade e funciona como uma ferramenta de auxílio em todos os centros. Neste guia estão incluídas todas as condições necessárias para o correto manuseamento do VFV desde o seu transporte, armazenamento, despoluição, desmantelamento, fragmentação e valorização.

O processo de Despoluição/Desmantelamento presente no guia consiste nos seguintes passos correspondentes à primeira fase do processo - despoluição (Valorcar, 2015b):

- Remoção das baterias, dos filtros de óleo e dos depósitos de gás de petróleo liquefeito (GPL);
- Neutralização dos componentes pirotécnicos (airbags e pré-tensores dos cintos de segurança);
- Remoção dos fluidos de combustível, óleo lubrificante, óleo dos sistemas hidráulicos, líquido de arrefecimento, fluido dos travões, fluido do sistema de ar condicionado;
- Remoção, tanto quanto possível dos componentes identificados como contendo mercúrio;

- Remoção dos componentes e materiais rotulados ou de outro modo identificados nos termos do Anexo I do Decreto-lei nº 196/2003.

«A etapa de despoluição é a mais crucial do processo e deve ser feita num prazo máximo de 15 dias úteis após a receção do VFV. A fase de desmantelamento deve estar completa no prazo máximo de um ano após a receção do VFV» (Valorcar, 2015b). A fase de desmantelamento corresponde à remoção dos catalisadores, pneus, vidro e componentes que podem ser reutilizáveis.

No fim desta etapa prossegue-se à compactação da carcaça (carroçaria do VFV após ter sido submetido às etapas de despoluição/desmantelamento) de forma a rentabilizar o espaço de armazenamento e diminuir os custos de transporte. Em seguida são transportados para um centro de fragmentação e os resíduos resultantes desta etapa são depositados em aterro ou valorizados energeticamente através da coíncineração em fornos de cimento (Valorcar, 2015b).

2.4. Enquadramento Legislativo

O início do século XX assistiu ao despoletar da produção em massa do automóvel que nunca mais regrediu até aos dias de hoje. Porém, a problemática dos VFV começou a surgir e situações de abandono de veículos começaram a ser frequentes tendo, consequentemente, um enorme impacto ambiental e económico. Surge então a criação e aprovação da diretiva 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de setembro de 2000 relativa aos veículos em fim de vida. Na diretiva estão presentes as responsabilidades que cada Estado-Membro deve ter relativamente a todo o processamento de um VFV, realçando a importância de cumprir determinados objetivos discriminados no artigo 7º número 2 alíneas a e b, em que ficam definidas as metas por parte dos operadores económicos, a saber:

- Até 31 de Dezembro de 2006 – A reutilização e valorização de todos os VFV deve atingir um valor mínimo de 85% em massa, em média, por veículo e por ano. A reutilização e reciclagem também devem ser aumentadas, para um mínimo de 80% em massa, em média, por veículo e por ano;
- Para veículos produzidos antes de 1980 – Requerem objetivos menos elevados, não inferiores a 75% para a reutilização e valorização e não inferiores a 70% para a reutilização e reciclagem.

- Até 1 de Janeiro de 2015 – A reutilização e valorização de todos os VFV deve atingir no mínimo os 95%, em massa, em média, por veículo e por ano. A reutilização e reciclagem devem atingir no mínimo 85% em massa, em média, por veículo e por ano.

No entanto, desde 2000 até hoje, surgiram complicações na aplicação da diretiva 2000/53/EC e noutras diretivas relacionadas com a gestão de resíduos devido à não igualdade de valores finais no total dos Estados-Membros. «Em 2011, enquanto seis Estados-Membros depositavam menos de 3% dos seus resíduos urbanos em aterro, 18 de entre eles desbaratavam recursos depositando mais de 50% em aterro, ultrapassando nalguns casos os 90%. Esta situação revela grandes diferenças em termos de desempenho na gestão dos resíduos, um problema que urge resolver» (Parlamento Europeu, 2015).

Para debelar estas diferenças, ocorreu no dia 2 de Julho de 2014 em Bruxelas a apresentação d'A proposta de Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que altera a Diretiva 2008/98/CE relativa aos resíduos, a Diretiva 94/62/CE relativa às embalagens e aos resíduos de embalagens, a Diretiva 1999/31/CE relativa à deposição de resíduos em aterros, a Diretiva 2000/53/CE relativa aos veículos em fim de vida, a Diretiva 2006/66/CE relativa às pilhas e acumuladores e respetivos resíduos e a Diretiva 2012/19/UE relativa aos resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos.

É importante salientar o parágrafo 27: «É necessário continuar a apresentar relatórios sobre certos aspetos da aplicação da Diretiva 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho. Para permitir um melhor acompanhamento da aplicação daquela diretiva, esses relatórios devem ser apresentados anualmente.» Também o artigo 4º correspondente à alteração da Diretiva 2000/53/CE deve ser realçado pois indica a exigência de um maior acompanhamento relativamente aos dados relevantes para o apuramento do cumprimento das metas estabelecidas. Por fim, é necessário ter conhecimento do tipo de resíduo incluído na Lista Europeia de Resíduos (LER) definido pelo código de 6 dígitos no qual o airbag também se encontra inserido. É assim classificado pelo código 16 01 10 (*) (Agência Portuguesa do Ambiente, 2014) componentes explosivos, o qual por ser constituído por substâncias perigosas (material explosivo) encontra-se assinalado com um asterisco «*».

2.4.1. Legislação Nacional

No que diz respeito à legislação aplicada em território nacional, existe a transposição da Diretiva nº 2000/53/CE para a ordem jurídica interna através do Decreto-lei nº 196/2003, de dia 23 de agosto. Com a implementação deste Decreto-Lei foi necessária a aquisição do Despacho nº 9276/2004 do Presidente do Instituto dos Resíduos, que aprova o modelo do certificado de destruição que tem de ser obrigatoriamente emitido pelo operador de desmantelamento.

A 28 de julho de 2006 foi adicionada a Lei nº33/2006 que altera o código do IVA, estabelecendo regras especiais em matéria de tributação de desperdícios, resíduos e sucatas recicláveis e de certas prestações de serviços relacionadas.

A 5 de setembro de 2006 foi publicado o Decreto-Lei nº178/2006 que estabelece o regime geral de gestão de resíduos dando especial relevância à criação de uma base de dados eletrónica, o Sistema de Registo Eletrónico de Resíduos (SIRER) e à criação da Comissão de Acompanhamento de Gestão dos Resíduos (CAGER), no domínio da gestão de informação em matéria de resíduos.

As portarias nº1023/2006, de 20 de setembro e a nº50/2007, de 9 de janeiro que define os elementos que devem acompanhar o pedido de licenciamento das operações envolvidas no processamento dos resíduos e aprovar o modelo de alvará de licença para a realização de operações de gestão de resíduos, respetivamente.

Com a necessidade de atualização e racionalização legislativa foi criado o Decreto-lei nº64/2008, de 8 de abril. A Resolução da Assembleia da República nº128/2013 de 7 de agosto recomenda ao Governo o estudo e a adoção de medidas urgentes de apoio e sustentabilidade para o setor automóvel nacional.

Por último, a Lei nº82-D/2014, de 31 de dezembro que «procede à alteração das normas fiscais ambientais nos sectores da energia e emissões, transportes, água, resíduos, ordenamento do território, florestas e biodiversidade, introduzindo ainda um regime de tributação dos sacos de plástico e um regime de incentivo ao abate de veículos em fim de vida, no quadro de uma reforma da fiscalidade ambiental» (AT - autoridade tributária e aduaneira, 2015).

2.5. Componentes Pirotécnicos – SRS (Supplemental Restraint System) Airbag

Uma das principais preocupações no ato da condução é a segurança do condutor e dos passageiros, sendo o sistema de segurança constituído pelo cinto de segurança e os airbags. Os cintos de segurança têm uma margem de 40-50% de prevenção de mortes e feridos graves, enquanto os airbags, por atuarem de forma isolada têm pouco impacto, protegendo os passageiros maioritariamente nos acidentes em que ocorram choques frontais. Porém o uso combinado dos dois pode prever cerca de 80% das mortes (AlMahmoud, et al., 2014).

Com a aceitação da utilização dos airbags surgem incidentes ligados diretamente e indiretamente a estes como por exemplo lesões oculares e traumatismos sem corte, assim como queimaduras.

Os airbags, constituintes do sistema de segurança passiva, começaram a ser desenvolvidos a partir dos anos 70, passando a ser comuns nos anos 80 nos Estados Unidos da América e só depois na Europa nos anos 90. O airbag absorve a energia de impacto do passageiro prevenindo cenários mais graves provenientes da ocorrência de um embate. De acordo com Struble (1998), citado por Ulas, Risha & Kuo (2006), testes de simulação de colisão efetuados demonstraram que o airbag para agir eficazmente tem de abrir e inflar em 40 ms, sendo que por este motivo necessária a implementação no airbag de um rápido sistema de pressurização.

2.5.1. Funcionamento

Takata (2015a), empresa Japonesa especializada no fornecimento de sistemas de segurança em automóveis, descreve o processo de disparo do airbag desde o choque até à energia contida no movimento do passageiro ser absorvida:

- Aos 0,003 segundos os sensores presentes no carro detetam o impacto e é transmitido um sinal elétrico para a Unidade de Controlo Eletrónico (Centralina principal), Electronic Control Unit (ECU) em inglês;
- No segundo 0.015 o sinal é processado e o ECU determina a gravidade do impacto baseado nos dados inseridos. Se o ECU determina que é necessário o disparo do airbag, é enviado um sinal para que ocorra a ignição do *inflator* ocorrendo uma reação de combustão e consequente

formação de gases, ou libertação de gases comprimidos com o objetivo de insuflar a almofada do airbag no segundo 0,020;

- A força da colisão atinge os passageiros e provoca o seu movimento para a frente devido à cinética do movimento do veículo, no segundo 0,040. Quando isso acontece os airbags já se encontram completamente cheios e prontos para receber e restringir o movimento dos passageiros;

Paralelamente ao disparo do airbag, ocorre a desinflação da almofada à medida que o gás escapa através de orifícios de ventilação existentes no tecido ou através dos poros (caso não tenha orifícios) que são de importância crucial, de modo a que quando ocorra o embate, possa existir amortecimento. Na Figura 2.4 está representado o decorrer de acontecimentos no disparo de um airbag.



Figura 2.4 Decorrência de acontecimentos no disparo de um airbag (Autoliv, 2015).

2.5.2. Tipos de airbags e a sua constituição

De acordo com Berk (2009), os airbags são caracterizados pelo tipo de sistema gerador de gás dos quais existem três tipos: pirotécnico; gás comprimido e híbrido.

No tipo pirotécnico, sobre o qual vai incidir o presente estudo, há a ocorrência de uma reação de combustão do material energético existente no *inflator*, com a consequente libertação de gases que vão ser utilizados no enchimento da almofada. Relativamente ao tipo de gás comprimido, há a libertação de um gás inerte, como por exemplo árgon ou hélio e estão equipados com uma carga pirotécnica que funciona como precursor para que ocorra a libertação do gás. Por fim o do tipo híbrido, funciona com uma mistura dos dois anteriores. Proporciona assim um disparo do airbag de forma simultânea ou por fases, o que tem vantagens significativas em acidentes em que ocorram colisões sucessivas. Este tipo de airbags incluem

os designados «airbags inteligentes». Subsistem na dupla natureza do *inflator*, em que a reação de combustão possa ocorrer em colisões mais leves e no caso de deteção de uma colisão mais severa, acionar os dois mecanismos.

Os airbags também podem ser distinguidos consoante as fases de atuação e a quantidade de geradores de gás (IDIS, s.d.):

- Fase única, um gerador de gás - com a ativação, o único gerador de gás será ativado; o disparo resulta na aparente visualização da almofada do dispositivo;
- Fase única, dois geradores de gás - com a ativação, os dois geradores de gás são concebidos para uma ação simultânea; o disparo resulta na aparente visualização da almofada do dispositivo;
- Fase dupla, dois geradores de gás - com a ativação, os dois geradores de gás são concebidos para uma ação individual dependendo do tipo de colisão detetada pelos sensores de impacto. Isto significa que mesmo que a almofada do airbag esteja visível, pode existir ainda um gerador de gás ligado dentro do módulo por acionar.

Os constituintes de um módulo de airbag estão representados na Figura 2.5 e são os seguintes:

- 2.5.3.1 Um *inflator* local onde ocorre a produção ou libertação de uma quantidade suficiente de gás para encher a almofada. No caso de um airbag pirotécnico é no interior do *inflator* que se encontram os propergóis;
- 2.5.3.1 Uma fina **almofada** de tecido de *Nylon*[®] ou poliéster;
- 2.5.3.1 **Compartimento de armazenamento** da almofada e do *inflator*. Este compartimento pode ser feito de aço, plástico ou mesmo têxtil;
- 2.5.3.1 Uma **capa** que abre quando ocorre a insuflação da almofada.

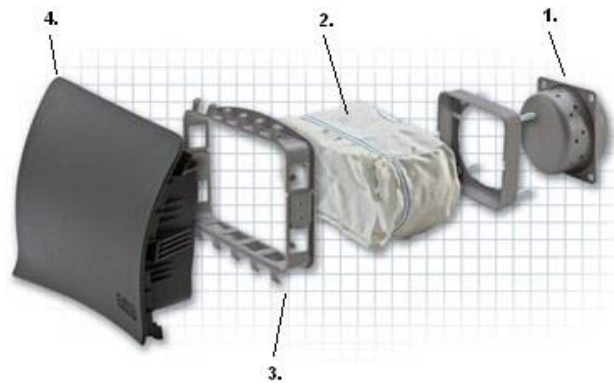


Figura 2.5 Partes constituintes de um módulo de airbag (Autoliv, 2015).

2.5.3. *Inflator* – Constituição e características da massa explosiva

Conforme Seo, Chung & Yoh (2011) o *inflator* de um airbag é normalmente constituído pelos propergóis (pellets de compostos com carga explosiva), câmara de combustão, filtro, câmara de gás e bocal. Frequentemente, existe um disco de rutura instalado entre a câmara de combustão e o filtro de maneira a manter a pressão da câmara de combustão até esta atingir o valor desejado. Entre a câmara de gás e o bocal (dispositivo através do qual os gases são expelidos para encherem a almofada do airbag), também existe um disco de rutura com o mesmo objetivo do primeiro.

Quando o airbag é ativado, ocorre a combustão dos pellets e a pressão no interior da câmara de combustão aumenta até um determinado valor. O gás a elevada pressão provoca a rutura do disco interno, posicionado entre a câmara de combustão e o filtro. O filtro captura as partículas condensadas e arrefece o gás resultante da combustão. O gás de combustão enche a câmara de gás e quando é atingido um determinado volume específico, o disco rompe e o gás é ejetado pelo bocal de forma a encher a almofada. A Figura 2.6 corresponde ao interior de um módulo de airbag com propergóis sólidos (tipo pirotécnico).



Figura 2.6 Interior de um módulo de airbag (Autoliv, 2015).

«Pesquisas relacionadas com os geradores de gás de airbags em automóveis têm sido feitas desde os anos 60 e diferentes técnicas foram consideradas durante estes anos incluindo sistemas de ar comprimido, propegóis sólidos e sistemas híbridos. O sistema mais utilizado corresponde ao de propegóis sólidos e é também o mais fiável» (Ulas, et al., 2006).

A estrutura do *inflator* está em constante processo de melhoria. As empresas do mercado automóvel procuram os melhores resultados em termos de desempenho dos sistemas de segurança passiva.

Existem diversas patentes nos EUA e na União Europeia, relativamente à estrutura de um *inflator*. Como exemplo pode ser referida a patente EP 0 926 015 A2 (Yasunori, et al., 1999) na qual é apresentada a constituição pormenorizada de um gerador de gás (*inflator*). Uma outra patente mais recente é a EP 1 331 143 A1 (Iwai, et al., 2003), cuja representação esquemática está apresentada em anexo (anexo I). É um gerador de gás com duas câmaras de combustão, uma no cilindro interior e outra na parte exterior na qual ocorre a libertação dos gases para a almofada. Como exemplo de uma patente dos EUA relativa à possível estrutura de um gerador de gás, pode ser referida a US 6 189 924 B1 (Hock, 2001). Nesta é especificado um gerador de gás de fase dupla, isto é, onde ocorre a libertação de gases em duas fases.

De uma forma geral, pode haver diversos tipos de constituições de geradores de gás, porém, todos eles têm que obedecer a diversos critérios e testes, de acordo com o especificado na ISO 12 097-2:1996, entre os quais estão referidos testes de queda, de impacto a diferentes temperaturas, de vibração, de exposição a radiação solar, humidade e ao choque de temperatura. São ainda efetuados testes de desempenho, como por exemplo o «tank test» que consiste no acionamento do *inflator* num compartimento fechado, a uma determinada temperatura. Este procedimento tem por objetivo medir a variação de pressão e temperatura, possibilitando a exportação dos dados para um gráfico de pressão-temperatura e posterior comparação com gráficos já estipulados. Outro dos testes, designado por «Bag Test», permite efetuar medições do volume da almofada, a sua permeabilidade e qualidade do tecido.

2.5.3.1 Características da massa explosiva

No caso dos airbags do tipo pirotécnico, para que ocorra a geração de gases dentro da câmara de combustão, as pastilhas são compostas majoritariamente por compostos azotados para que ao ocorrer a sua combustão haja uma libertação maioritária de azoto. Várias composições químicas já foram estudadas e aplicadas, devendo no entanto ser salientado que qualquer potencial massa explosiva tem de ser rigorosamente estudada e testada antes de ser utilizada (Ulas & Kuo, 2008), o que inclui, por exemplo, testes para a medição da pressão, da densidade e das propriedades energéticas e termodinâmicas.

No passado, um dos compostos mais utilizados era a azida de sódio que reunia todas as condições para ser utilizada como massa explosiva, uma vez que era de fácil obtenção e da sua combustão resultava uma grande quantidade de N_2 . Simultaneamente ocorria a libertação de compostos tóxicos que eram anulados com a adição de oxidantes. Contudo, a sua utilização acarretava alguns inconvenientes, sendo importante salientar que a azida de sódio por si só é um composto altamente tóxico e em soluções ácidas e neutras liberta ácido nítrico (composto volátil e muito venenoso) (Jalovy, et al., 2012).

A massa explosiva (propergóis) é constituída por um material que funciona como combustível, e que é o composto maioritário, um oxidante e uma resina que atua como matriz de ligação, podendo ou não serem utilizados catalisadores.

Na última década, os estudos de composições de massas explosivas focaram-se em compostos ricos em azoto (Mengmeng, et al., 2014). No estudo feito por Seo, Chung & Yoh (2011), foram utilizados massas explosivas de três fabricantes, e que são compostos majoritariamente por nitrato de guanidina ($CH_6N_4O_3$), sendo o restante composto por oxidantes como perclorato de amónio (NH_4ClO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$) e nitrato de cobre (II) ($Cu(NO_3)_2$). Em Ulas & Kuo (2008) foi estudado o comportamento de ignição de uma família de potenciais massas explosivas sólidas, quando expostas a diferentes tipos de laser de CO_2 e diferentes condições na câmara de combustão. Neste estudo os materiais utilizados tinham como base da sua constituição nitrato de amónio, nitrato de guanidina, nitrato de potássio e poli(álcool vinílico). Em Neutz, et al. (2009) também são utilizados massas explosivas majoritariamente à base de nitrato de guanidina e nitrato de cobre (II). Por outro lado An, et al. (2013) realizaram testes nos quais utilizaram azotetrazolato de guanidino (GUZT) uma vez que devido à sua elevada

entalpia de formação, rápida combustão, baixa temperatura de combustão, elevada produção molar e volumétrica de gases, baixa toxicidade dos produtos e poucos resíduos resultantes da combustão, é, potencialmente, um bom gerador de gás. Também é referido em Saikia, et al. (2009) e Sinditskii, et al. (2012), o composto bis-tetra-zolilaminotetrazina (BTATz) devido às suas características propícias para ser utilizado como gerador de gás em airbags.

Para além destes estudos existem diversas patentes relativas à composição química de massas explosivas sólidas, utilizadas nos geradores de gases nos airbags do tipo pirotécnico. Na patente US 5 562 303 (Schleicher, et al., 1996) é referida uma massa explosiva de forma granulada, composta maioritariamente por uma substância rica em azoto. Essa substância deverá ser escolhida entre os grupos de azidas metálicas ou azidas de amónio podendo ser também utilizadas substâncias orgânicas como 5.5'-azatetrazolato de guanidino. No entanto, o composto de eleição é a azida de sódio utilizado conjuntamente com um oxidante inorgânico, o nitrato de potássio.

Na patente US 6 860 951 B2 (D. Knowlton, et al., 2005), para além das composições de possíveis geradores de gás, é referido o modo de ignição da massa explosiva contida no interior. No geral, um gerador de gás funciona convertendo um sinal eléctrico ou mecânico, na geração de uma quantidade de gás libertada de forma precisa. Assim, é necessário possuir um sistema de iniciação que inclui um explosivo primário (elevada sensibilidade, baixa energia), uma carga propulsora (serve como ligação entre a carga primária e secundária e tem por objetivo aumentar a energia até um valor que permita a combustão do explosivo secundário) e um explosivo secundário (baixa sensibilidade, elevada energia).

Ao nível das composições da massa explosiva são referidas uma panóplia delas, de entre as quais se pode salientar a utilização de celulose e uma mistura de perclorato de amónio e de nitrato de sódio como oxidante. Outra composição seria a utilização do mesmo oxidante e hexamina como combustível. Utilizam outros compostos como nitrato de guanidina, nitroguanidina e sílica diferenciado a percentagem molar presente.

Uma tabela resumo é apresentada a seguir de maneira a englobar a informação dita anteriormente relativa aos compostos estudados e/ou utilizados nos módulos de airbags pirotécnicos.

Tabela 1 Tabela resumo indicativa dos compostos estudados e/ou utilizados nos módulos de airbags pirotécnicos.

Referência	Composto maioritário	Oxidante
Schleicher, et al. (1996)	5.5'-azatetrazolato de guanidino.	-
Betterton (2003)	Azida de Sódio (NaN ₃)	Óxido de Cobre Óxido de Ferro
D. Knowlton, et al. (2005)	Celulose e perclorato de amônio Hexamina	Nitrato de sódio (NaNO ₃)
	Nitrato de guanidina (CH ₆ N ₄ O ₃), nitroguanidina (CH ₄ N ₄ O ₂) e sílica	-
Neutz, et al. (2009)	Nitrato de guanidina (CH ₆ N ₄ O ₃)	Nitrato de cobre (II) (Cu(NO ₃) ₂)
Seo, Chung & Yoh (2011)	Nitrato de guanidina (CH ₆ N ₄ O ₃)	Perclorato de amônio (NH ₄ ClO ₄) Nitrato de sódio (NaNO ₃) Nitrato de cobre (II) (Cu(NO ₃) ₂)
Saikia, et al. (2009) Sinditskii, et al. (2012)	bis-tetra-zolilaminotetrazina (BTATz)	-
An, et al. (2013)	azotetrazolato de guanidino (GUZT)	-

2.5.4. Quantidade de airbags por veículo

Atualmente são produzidos cinco tipos de airbags, segundo a Autoliv (2015), uma empresa sueca, fundada em 1956, com sede em Estocolmo. A empresa é líder no fabrico de equipamentos de segurança para automóvel. Os cinco tipos correspondem a airbag frontal do condutor (com um volume a variar entre 30 a 60 litros), de passageiro (90 a 150 litros), de cortina, laterais e para os joelhos. Entre os vários tipos de airbags laterais estão os de tórax (8 a 12 litros), de cabeça/tórax, bacia/tórax e nas portas laterais. Na Figura 2.7 é possível visualizar a localização dos airbags no veículo.

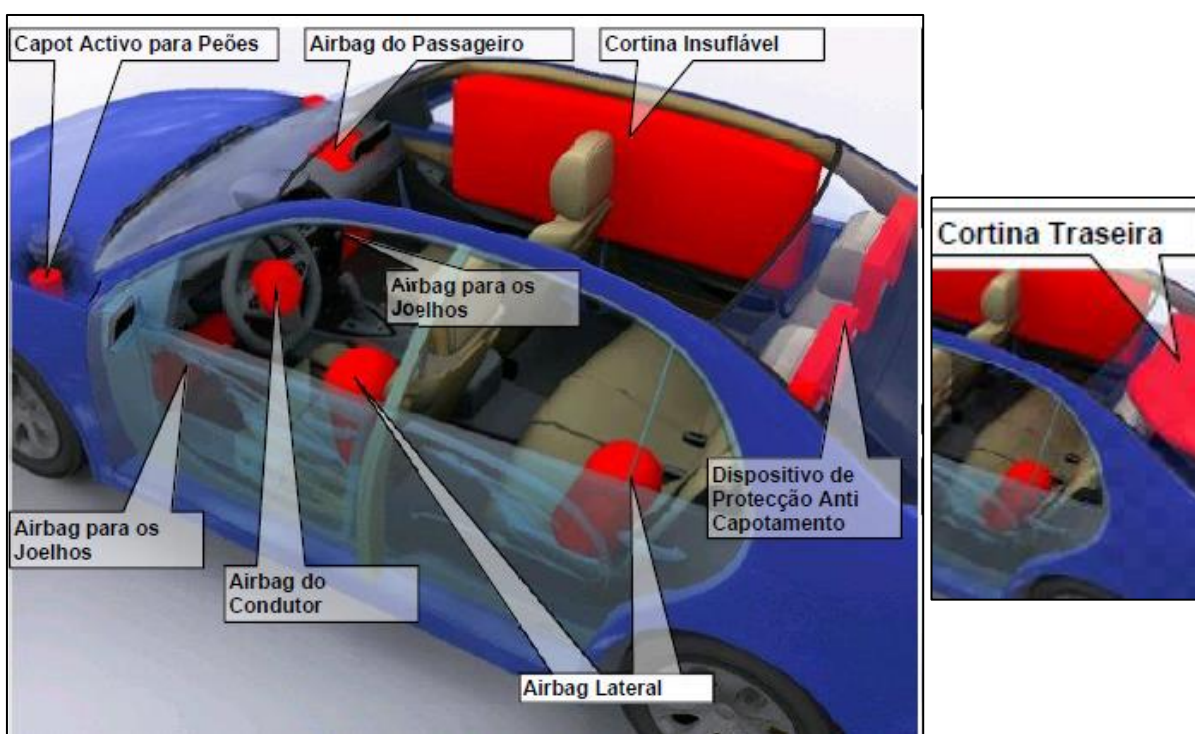


Figura 2.7 Identificação dos vários tipos de airbags num veículo (IDIS, s.d.).

2.6. Fim de vida dos airbags

2.6.1. Situação atual

Atualmente, a nível nacional, a neutralização dos airbags faz-se com o seu disparo no interior do veículo, através da utilização de um equipamento específico que cria um circuito de alimentação de corrente elétrica. Este equipamento é, normalmente composto por uma bateria, um interruptor e cabos de ligação e é apresentado na Figura 2.8, utilizado pela AutoIC2, centro de desmantelamento pertencente à rede Valorcar.

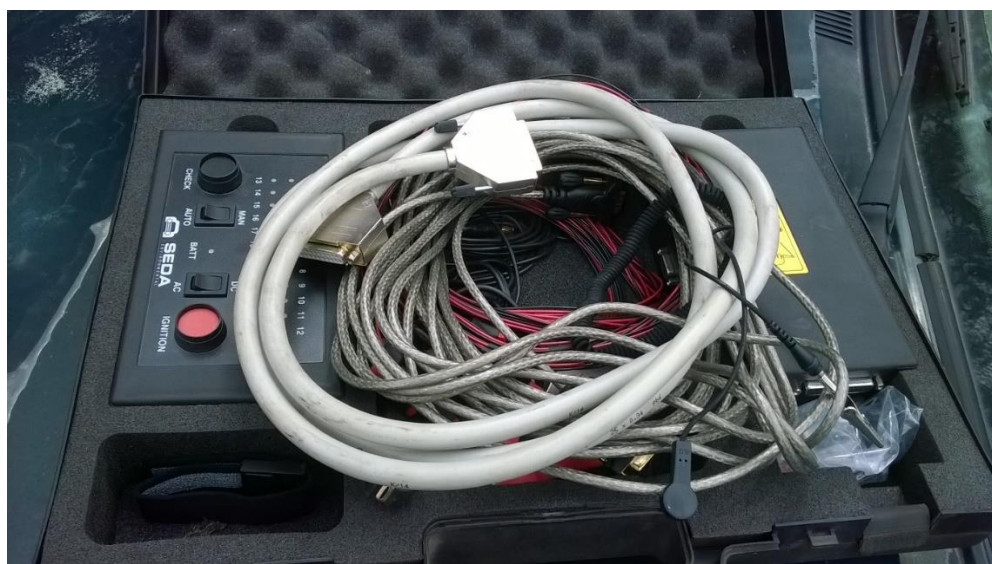


Figura 2.8 Equipamento utilizado na AutoIC2 para disparo dos airbags.

Os componentes pirotécnicos devem ser desativados sem serem desmontados do veículo e aí permanecerem, pelo que não carecem de armazenamento externo (v. Figura 2.9). O tecido dos airbags pode ser cortado e acondicionado em contentores sem requisitos específicos (Valorcar, 2015b).



Figura 2.9 Veículo após o disparo do airbag.

2.6.2. Situação comparativa: Eliminação em forno estático com tratamento dos gases emitidos

Este tipo de eliminação é feito nas instalações da idD, Plataformas das Indústrias de Defesa Nacionais. A idD efetua neste momento a incineração de geradores de gases que são enviados por empresas produtoras, por existência de algum tipo de defeito e conseqüentemente o impedimento de serem comercializados.

De acordo com Ferreira, *et al.* (2013) este procedimento compreende um processo de incineração e processos de tratamento de gases de forma distinta mas sequenciais. A incineração ocorre num forno estático (aquecido eletricamente), com um fluxo de 20 kg TNT equivalente (kg TNT eq) por hora a uma temperatura entre os 400°C a 600°C. Depois da retenção das partículas num ciclone, o gás resultante é direcionado para a instalação de tratamento de gases. O tratamento de gases é um processo complexo subdividido em quatro fases: pós-combustão, redução catalítica seletiva (RCS), lavadores de gases (*gas scrubbers*) e adsorção.

Na fase de pós-combustão, os gases resultantes do tratamento térmico do material energético são queimados com uma mistura de ar e propano para que a combustão seja completa, conduzindo à oxidação dos compostos orgânicos voláteis (COV), hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO), dioxinas e furanos. À saída, estes gases são rapidamente arrefecidos antes de entrarem na unidade de remoção de NO_x. Os sistemas de RCS removem o NO_x ao adicionar uma solução de ureia.

O processo de absorção de gases envolve três passos: um lavador de gases ácido, para que ocorra a precipitação de metais pesados e partículas, um lavador de gases alcalino, para a neutralização do pH e um precipitador de *spray* para filtrar os gases (SO₂, SO₃, HCl, HF) e partículas finas.

O lavador de gases ácido usa ácido clorídrico, enquanto que o lavador de gases alcalino consome hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio. Finalmente, a adsorção é feita utilizando um zeólito para a separação eficaz de H₂O, CO₂ e SO₂. Esta unidade é o último filtro (controlo) antes dos gases serem libertados para a atmosfera.

2.7. Conclusão

A problemática dos VFV, principalmente dos airbags implica que muitos dos processos envolvidos, bem como a respetiva legislação, não devem estar a sofrer estagnação. Em Espanha o processo de fim de vida dos airbags assim como dos cintos de segurança já é feito em forno especializado com tratamento de gases (MAXAM, 2015).

No Japão pretendem que os airbags sejam retirados dos veículos e sejam entregues aos produtores. Os produtores por sua vez têm de efetuar a reciclagem dos airbags, cujo custo será integrado no preço de aquisição de novos veículos por parte dos consumidores (Sakai, et al., 2007).

A elaboração de estudos para otimizar certos processos e procedimentos é essencial e o caso dos airbags não é exceção.

3. Metodologia

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) corresponde, de uma forma geral, à metodologia que vai ser aplicada para apurar os aspetos ambientais e potenciais impactos associados a um determinado produto, serviço e/ou processo. Para tal, a referida análise organiza e apura um inventário específico com as entradas de energia e de massa e de saídas para o meio ambiente. Não correspondendo a um formato único, existem certos passos que são identificados como principais. A norma mais atualizada corresponde à EN ISO 14040:2006 (ISO, 2010) que descreve os princípios e enquadramento para uma avaliação do ciclo de vida (ACV) e as etapas constituintes estão representadas na Figura 3.1. As quatro fases num estudo de ACV incluem:

- Definição do objetivo e âmbito;
- Análise do inventário (*Life Cycle Inventory phase*, LCI);
- Avaliação de impactes do ciclo de vida (*Life Cycle Impact Assessment*, LCIA);
- Interpretação.

Estas fases podem ser complementadas, de acordo com a norma europeia, com uma fase de elaboração de relatórios e análise crítica; as limitações do estudo; relações entre as fases da ACV e condições de utilização na escolha de valores e elementos opcionais.

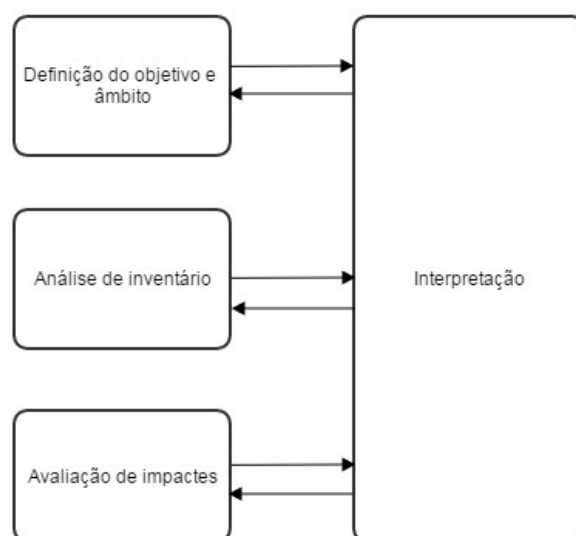


Figura 3.1 Fases de um Avaliação do Ciclo de Vida (ISO, 2010).

3.1. Definição do objetivo e âmbito

Esclarece de forma clara e precisa o objetivo e o âmbito do estudo, sendo uma fase crucial para o seu sucesso e revelação da sua importância e utilidade.

3.1.1. Objetivo do estudo

Com a determinação do objetivo do estudo são definidos os motivos, de forma não ambígua, para a realização do estudo. É também definido o público-alvo pretendido, isto é, conjunto de pessoas ou empresas com especial interesse nos resultados do estudo e, ainda, determinar se assenta numa base comparativa e se pode ser divulgado ao público.

3.1.2. Âmbito do estudo

Na definição de âmbito de um estudo ACV devem ser considerados e claramente descritos os seguintes itens: as funções do sistema de produto ou, no caso de estudos comparativos, os sistemas; a unidade funcional; as fronteiras do sistema; os procedimentos de alocação; as categorias de impacte e metodologias de análise de impacte e subsequente interpretação a ser

utilizada; requisitos dos dados; pressupostos; limitações e requisitos iniciais de qualidade dos dados.

O facto de não se tratar de um modelo estático implica que, à medida que os dados e a informação são recolhidos, poderá haver a necessidade de ir modificando o âmbito do estudo de maneira a atingir os objetivos especificados.

3.1.3. Função, unidade funcional e fluxos de referência

Um determinado sistema é composto por vários subsistemas possibilitando o estudo de várias funções, tendo de ser definida a que mais convém para ir de encontro ao nosso objetivo e âmbito.

A unidade funcional é uma medida do desempenho das saídas funcionais do sistema de produto, que constitui a referência para a qual as entradas e as saídas são relacionadas (ISO, 2010). Assim possibilita a comparabilidade com resultados de outros estudos que possuam a mesma unidade funcional. É de igual modo importante definir o fluxo de referência em cada subsistema de maneira a determinar a quantidade de produtos necessária para a obtenção de uma determinada unidade funcional.

3.1.4. Fronteiras do sistema

A determinação das fronteiras do sistema consiste na incorporação dos processos unitários que pretendemos no nosso sistema, assim como a quantificação das entradas e saídas necessárias para atingirmos o objetivo e âmbito do nosso estudo. Devem ser mencionadas quaisquer simplificações e suposições realizadas.

3.1.5. Requisitos de qualidade dos dados

Aqui são definidas as características que os dados devem ter para um determinado estudo. As fontes onde se procedeu à recolha dos dados devem ser registados e todas as suposições feitas também devem ser mencionadas. Se forem ou não feitas alocações de fluxos também deve ser

referido nesta fase, uma vez a qualidade dos dados pode estar interligada por este tipo de procedimentos.

3.2. Análise de inventário do ciclo de vida

A análise do inventário envolve a recolha de dados e cálculo de quantificação das entradas e saídas de um sistema de produto, estabelecendo as condições necessárias para a avaliação dos impactes ambientais. Os dados para além de serem representativos dos fluxos de materiais e energia, também podem ser referentes a intervenções com o meio ambiente. Os procedimentos de alocação e do cálculo dos fluxos de energia devem de estar presentes.

3.3. Avaliação dos impactes do ciclo de vida

Na avaliação dos impactes do ciclo de vida devem de ser seleccionadas as categorias de impacte que melhor se adaptam à classificação dos resultados, os indicadores e os modelos de caracterização. É necessária a interligação desta fase com as restantes fases do ACV de maneira a confirmar a fiabilidade dos dados, verificar o impacto resultante de determinadas simplificações e se as fronteiras do sistema estão devidamente assinaladas. Podem-se adicionar elementos opcionais como por exemplo a normalização, agregação, ponderação e análise da qualidade dos dados.

3.4. Interpretação do ciclo de vida

A interpretação está diretamente interligada com as outras fases da análise do ciclo de vida como representado na Figura 3.1 dependendo de vários elementos como a identificação de problemas nos resultados obtidos nas fases de análise de inventário e avaliação dos impactes. Verifica a coerência, integridade e sensibilidade na avaliação do estudo e engloba as conclusões, limitações e recomendações.

4. Metodologia: aplicação

4.1. Objetivo do estudo

O objetivo deste estudo é comparar duas vias distintas de eliminação de airbags. A aplicação dos resultados pode ajudar na identificação de possibilidades de aperfeiçoamento para o fim de vida dos airbags e ser utilizado como referência para futuros estudos na área. O público-alvo deste estudo são os produtores de automóveis assim como os centros de desmantelamento de VFV.

Assim os objetivos do estudo passam por:

- Levantamento dos impactos ambientais associados ao fim de vida de um airbag;
- Comparação entre dois cenários de fim de vida de airbags.

4.2. Âmbito do estudo

4.1.2. Definição do produto

O produto estudado é um gerador de gás (*inflator*) do tipo pirotécnico encontrado nos airbags de condutor fornecido pela idD. As razões para a escolha em particular foram: disponibilidade do produto, os geradores de gás do tipo pirotécnico são os mais utilizados e os que podem causar maior perigo.

4.2.2. Unidade funcional

De maneira a possibilitar o tratamento e comparação dos dados, optou-se por considerar como unidade funcional 1 kg TNT eq. O equivalente em TNT é um método de quantificação de energia libertada em explosões, no qual é utilizado o TNT como amostra padrão. Possuindo o calor de combustão de um determinado material explosivo é possível fazer a conversão para as unidade de TNT eq..

4.2.3. Fronteiras do sistema

O estudo é centrado no fim de vida do airbag relativamente às emissões resultantes tanto do cenário 1: Disparo a céu aberto, como do cenário 2: Queima em forno estático com posterior tratamento dos gases como é possível visualizar na figura abaixo.

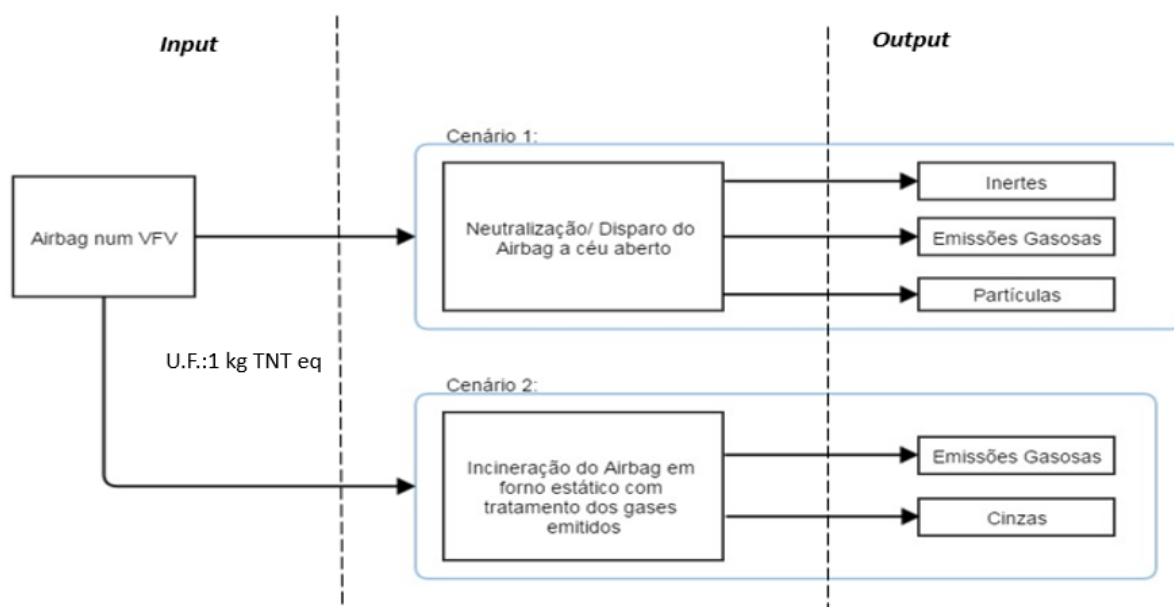


Figura 4.1 Fronteiras do sistema.

No cenário 1 não vão ser considerados os componentes inertes, isto é, o processo de compactação, transporte e fragmentação da carcaça e posterior separação dos materiais para reciclagem e deposição em aterro, pelos quais o módulo de airbag neutralizado passará, de maneira a simplificar o estudo. Há uma diferenciação entre materiais inertes e partículas uma vez que se considera como material inerte todos os componentes não reativos, p.e. almofada, espaço interior do veículo, módulo do airbag. Relativamente às partículas, como estas provêm da reação de combustão decorrente no gerador de gás são consideradas no estudo.

4.2.4. Requisitos de qualidade dos dados

Inicialmente expectava-se que a recolha de dados não fosse difícil, porém os fornecedores de geradores de gás não publicam a informação relativa à composição da massa explosiva nem das suas emissões para o meio ambiente. A verificação legal da comercialização desses produtos é feita por empresas que têm de manter o sigilo.

Assim, foi necessário adaptar a pesquisa encontrada e os dados para o estudo foram recolhidos a partir de artigos científicos e vias experimentais. Para os dados relativos às emissões gasosas no cenário 1 foram utilizados os dados do relatório de um laboratório alemão (GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 2005). No caso das emissões de partículas foi feito um ensaio experimental para a quantificação e identificação da composição das partículas, sendo posteriormente utilizados os dados do artigo «*Automated SEM/EDS Analysis of Airbag Residue. * I: Particle Identification*» (Berk, 2009).

No cenário 2 os dados foram recolhidos do artigo: «*Life-Cycle Assessment of Ammunition Demilitarization in a Static Kiln.*» (Ferreira, et al., 2013).

4.3. Análise do inventário

4.3.1. Cenário 1: Emissão dos gases da reação de combustão

De acordo com GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH (2005), um laboratório alemão especializado na análise de gases, partículas e aspetos estruturais de airbags, os gases resultantes do disparo de um airbag correspondem aos apresentados na Tabela 2.

Foram disparados dois airbags, um de condutor (Driver AirBag) e um de passageiro (Passanger AirBag) no interior de um tanque de 2,5 m³ de volume. De acordo com as informações fornecidas pelo laboratório, a massa explosiva correspondente seria cerca de 100g.

A concentração dos compostos presentes é dada em partes por milhão (v/v) e os valores máximos e médios correspondem a medições realizadas na altura do disparo e 30 minutos

depois, respetivamente A segunda linha da tabela corresponde aos valores de limites de deteção dos equipamentos, dados em unidades de concentração ppm.

Tabela 2 Emissões resultantes do disparo de dois airbags, um de condutor e outro de passageiro (GWP Gesellschaft fur Werkstoffprufung mbH, 2005).

	file	CO		CO2		NO		NO2		H2		COCl2		SO2		HCl	
[ppm]		2,500		5,20000		0,15;50		0,19;10		,30000		0,1;1		0,4;50		1,25	
Sample		max	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max	mean
DAB PAB 1	439	177	155	2530	2200	33	26	4,3	4,1	482	321	4,3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 2	440	245	229	2312	2010	36	28	3,4	3,3	518	345	5,5	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 3	441	211	188	2092	1819	32	25	3,2	3,1	452	301	1,9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 4	442	267	240	2268	1972	36	28	4,5	4,3	482	321	4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 5	443	276	230	2194	1908	33	25	4,2	4	534	356	0,9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 6	444	265	221	2657	2310	37	29	5,3	5,1	557	371	3,9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	file	Argon		Helium		H2O		HCN		HCHO		NH3		H2S		C6H6	
[ppm]								0,4;25		0,7;10		0,7;150		2;50			
Sample		max	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max	mean	max	mean
DAB PAB 1	439	104679	104670	1066	905	3321	3163	4	2,2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 2	440	138943	126312	1222	1018	3964	3775	5,4	3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 3	441	122945	111768	1186	988	3495	3329	3,8	2,1	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 4	442	134387	122170	1402	1168	3447	3283	7,2	4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 5	443	112134	101940	1270	1058	3251	3096	5,8	3,2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
DAB PAB 6	444	123979	112708	1308	1090	4276	4072	5	2,8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL

Para a comparação com o outro cenário foi necessário proceder-se à conversão da concentração dada em ppm para kg TNT eq e posterior introdução dos dados no *Simapro*. O primeiro passo passou por estabelecer algumas simplificações.

Considerou-se que os ensaios onde aparece argon e o hélio (compostos maioritários) corresponderiam ao airbag de passageiro. O airbag de passageiro corresponde a um airbag do tipo híbrido pelo que estes dois compostos não são resultantes de nenhuma reação pirotécnica e não vão ser considerados.

Todos os compostos que apresentem concentrações inferiores aos limites de deteção também não vão ser considerados.

Constitui um aspeto relevante o fato de o composto N₂ não estar presente nas medições, uma vez que através de estudos anteriores, N₂ seria o composto maioritário nas emissões do disparo de um airbag. Poderiam não considerar pelo fato de ser um composto inerte ou então ficaria subentendido que a concentração restante corresponderia a este composto e ao oxigénio atmosférico.

Seguidamente, estabeleceu-se que no inventário seria usada a média dos valores máximos dos seis disparos e dividiu-se esse valor por 1 milhão, de maneira a dar unidades de mol de composto/mol totais (Anexo II, Tabela 10). De maneira a encontrar o valor de moles totais ficou definida como condição dos ensaios o fato de quando ocorreram os disparos, a câmara não se

encontrava em vácuo e assim sendo teve de se ter em conta o ar atmosférico no interior. Para isso, recorreu-se à lei dos gases ideais (1) resolvida em relação a n.

$$P \times V = n \times R \times T \quad (1)$$

P – Pressão (atm);

V – Volume (l);

n – n° de moles (mol);

R - Constante universal dos gases perfeitos [0,08205746 (l.atm)/(K.mol)];

T – Temperatura (K).

Os valores de pressão e temperatura correspondem a 1 atm e 295 K respetivamente. Assim, o número de moles de ar existentes na câmara corresponde ao valor de 103,27 mol.

Porém, tem de se considerar ainda o número de moles resultantes do disparo dos airbags. De acordo com a patente US 2015/0307410 A1 (Friedrich et al, 2015) um composto como a nitroguanidina (comumente utilizada como *gas generator* em airbags) liberta 0.042 mol por grama de composto. Uma vez que a quantidade de propegol utilizada foi de 100 g, a quantidade de moles libertada corresponde a 4,2 mol.

No total o número de moles totais corresponde a 107,49 mol. Multiplicando o valor de moles totais pelos valores da Tabela 10 do Anexo II obtém-se a quantidade em mol de cada composto (Anexo II, Tabela 11).

Os valores obtidos são convertidos para gramas utilizando a massa molar dos elementos e dividimos por 100 g para obter a quantidade de composto em g por cada g de propergol (Anexo II, Tabela 12). Por forma a passar para kg equivalentes de TNT, necessita-se do valor correspondente para a substância maioritária do propergol, o qual vamos considerar como sendo nitroguanidina. Um kg de nitroguanidina representa 0,89 kg TNT eq (Akhavan, 2011). Assim, obtém-se as quantidades dos compostos por kg TNT eq, representadas na Tabela 3. Estes dados vão ser introduzidos no *Simapro* como sendo representativos das emissões de disparo do airbag a céu aberto.

Tabela 3 Dados relativos à massa de cada composto analisado na câmara por kg TNT eq de *propergol*.

Composto	CO	CO ₂	NO	NO ₂	H ₂	COCl ₂	H ₂ O	HCN
Quantidade (kg/kg TNT eq)	8,12E-03	1,24E-01	1,25E-03	2,31E-04	6,09E-04	4,08E-04	7,44E-02	1,70E-04

4.3.2. Cenário 1: Emissão de partículas da reação de combustão - Ensaio Experimental

O apuramento da quantidade de partículas resultantes do disparo de um airbag foi feita através da realização de um ensaio experimental. Numa primeira fase, procedeu-se à recolha das partículas e de seguida à sua análise qualitativa. Posteriormente, à determinação da quantidade de massa perdida no disparo do airbag de forma a proceder à sua quantificação.

Para a realização do ensaio experimental, foram consideradas diversos procedimentos e escolhido o que apresentaria melhores resultados, tendo em conta as limitações existentes. Como demonstrado na Figura 4.2, procedeu-se ao disparo dos airbags num tambor HDPE de 60l.



Figura 4.2 Ensaio experimental onde se efetuou os disparos dos geradores de gás.

Antes da realização dos ensaios foi necessário calcular a pressão total gerada pelo disparo de maneira a verificar em que condições, nomeadamente a necessidade da utilização vácuo, se teria que efetuar o ensaio.

Uma vez que não se sabe qual o composto maioritário utilizado no gerador de gás, optou-se por considerar um comumente usado, a nitroguanidina cuja fórmula molecular é $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$. Fazendo a sua reação de combustão temos:



No sentido de tentar estimar a sobrepressão gerada pelo disparo do airbag determinou-se qual seria a pressão final resultante do disparo do airbag num recipiente previamente evacuado de 60l, assumindo que a temperatura dos gases estaria, nessa altura do processo de expansão dos gases a 350 K. Tendo em conta o número de moles que a equação química anterior prevê e utilizando a equação de estado dos gases perfeitos, foi determinado um valor de 4 345,45 kPa ($\approx 43,45$ bar).

De forma a estabelecer as condições de pressão calculadas anteriormente, procedeu-se à colocação de uma bomba de vácuo. O esquema do ensaio experimental está representado na Figura 4.3, onde inicialmente, o airbag estava colocado numa estrutura, como representado, que tinha por objetivo manter a forma do reservatório quando se aplicasse o vácuo.

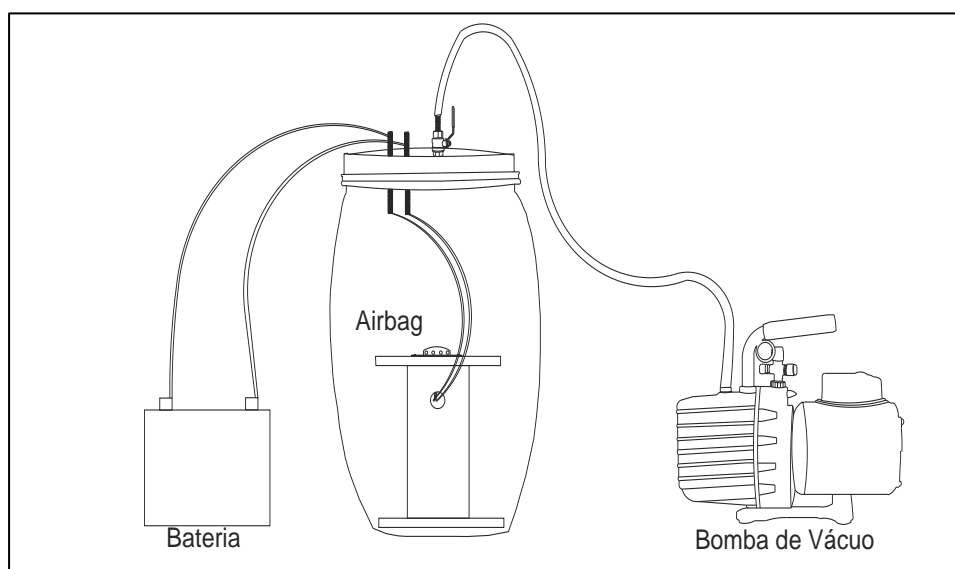


Figura 4.3 Esquema do ensaio experimental.

Porém, com a execução do ensaio verificou-se que a estrutura não potenciava o efeito desejado e que se poderia retirar, permanecendo somente o suporte superior como apresentado na Figura 4.4. O suporte foi coberto com fita-cola de alumínio para isolar e não ocorrer oxidação da plataforma. Verificou-se também que a pressão final no interior do tambor com auxílio da bomba de vácuo, antes do disparo do airbag corresponde a 0,7 bar. Para enviar o sinal elétrico utilizou-se uma bateria de 12V.

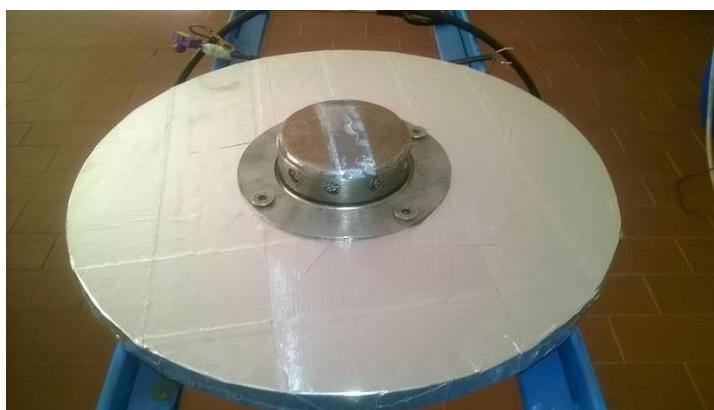


Figura 4.4 Plataforma de suporte do airbag.

Recolha de Partículas

A recolha das partículas foi feita 24h após o disparo de cada airbag, para que sedimentassem, usando água destilada como líquido de lavagem. A água, com as partículas, era depois filtrada através de um filtro de papel (Whatman), filtro onde ficaram retidas as partículas, representadas na Figura 4.5. O filtro com as partículas e mais dois filtros de controlo (sem partículas), foram pesados antes e depois da secagem. Esta etapa, de secagem, foi efetuada numa estufa a 100 °C com ventilação, durante 24 horas. Este procedimento foi repetido para 6 airbags disparados.

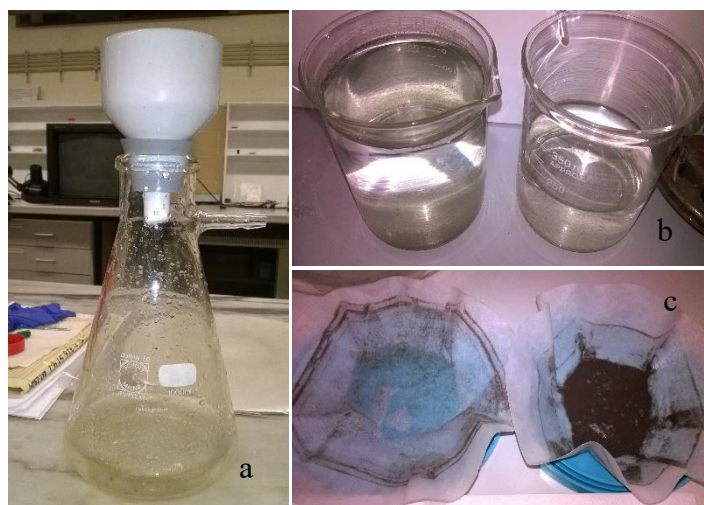


Figura 4.5 Equipamentos para a realização da filtração: a) Filtração de partículas; b) Gobelés para onde foi feita a recolha da água de lavagem; c) filtros após a filtração.

Massa de Partículas

Na Tabela 4 estão apresentadas as massas de partículas de cada um dos disparos, calculadas com base nas pesagens feitas antes e depois da secagem em estufa. O resultado final da média aritmética apresenta um desvio padrão muito elevado (superior ao valor médio) que só diminuiria com a realização de um maior número de ensaios e com a otimização do processo de separação das partículas da suspensão, nomeadamente por centrifugação.

Tabela 4 Levantamento da massa de partículas resultantes do disparo de um airbag.

	Massa de Partículas (g)	Média Aritmética (g)	Desvio Padrão Amostral (g)
Airbag 1	0,12	0,070	0,0780
Airbag 2	0,07		
Airbag 3	0,02		
Airbag 4	0,07		
Airbag 5	0,04		
Airbag 6	0,10		

Ao retirar os *outliers* (valores extremos), o valor do desvio padrão diminui para 0,033.

Análise Qualitativa das partículas – Métodos

A **microscopia eletrônica de varrimento, ou SEM** - do inglês Scanning Electron Microscopy, é uma técnica utilizada para observar a morfologia de um material, com ampliações entre 50 a 600 000×.

No SEM, um feixe de elétrons finamente focado varre a superfície da amostra e ao interagir com o material há, entre outros fenômenos, a emissão de elétrons secundários ou elétrons retrodifundidos. Os elétrons secundários e os elétrons retrodifundidos estão constantemente a ser produzidos enquanto o feixe incidente irradia a amostra mas, no entanto, são resultantes de dois tipos de interações. Os elétrons secundários são o resultado de colisões inelásticas, são oriundos de uma profundidade de cerca de 30 a 50 nm abaixo da superfície e são geralmente utilizados para observar a morfologia do material com uma resolução que depende do tipo de equipamento utilizado e que pode chegar a ser inferior a 1 nm. Os elétrons retrodifundidos são o resultado de colisões elásticas e dispersão entre os elétrons incidentes e os elétrons da amostra. A profundidade de origem destes elétrons é muito superior à da dos elétrons secundários. Devido ao maior volume de interação com o material em análise, a energia com que estes elétrons são ejetados da superfície em análise para o detetor depende da densidade eletrônica dos elementos que constituem o material. Assim, para números atômicos superiores, a imagem correspondente aparece em tons de cinza mais claros devido à energia com que são ejetados da superfície.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento com filamento de tungstênio da marca JOEL, modelo XL30. Esta caracterização permitiu a observação da morfologia superficial após revestimento com um filme fino de 30 nm de ouro. Este equipamento tem acoplado um detetor de dispersão da energia (EDS) dos raios X emitidos, como resultado da interação do feixe com o material, o que permite a identificação qualitativa dos elementos químicos que constituem a amostra em análise.

A **difração de raios X** (XRD - do inglês *X-Ray Diffraction*) é uma técnica que permite caracterizar a ordem estrutural do material. Um feixe de raios X colimado incide no material e é difratado pelas respectivas fases cristalinas, quando presentes. O feixe vai interagir com os

átomos e, quando há interferência construtiva, ocorre o fenômeno de difração de acordo com a Lei de Bragg (2):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro, d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência dos raios X [A].

As partículas foram analisadas num equipamento da marca PANalytical modelo X'Pert Pro, com alvo de Cobre com comprimento de onda de $K\alpha_1 = 0,15418$ nm. As condições de utilização do equipamento foram as seguintes: tensão de aceleração de 45 kV, intensidade de corrente de 35 mA, passo de $0,04^\circ$, tempo por passo de 3 s e ângulo de difração 2θ entre 10° e 100° .

Resultados da Análise Qualitativa

Na análise qualitativa às partículas foi possível identificar os elementos presentes assim como a morfologia apresentada. No SEM foram feitas fotografias com a indicação da zona analisada e posterior indicação dos elementos demonstrados pelos gráficos correspondentes.

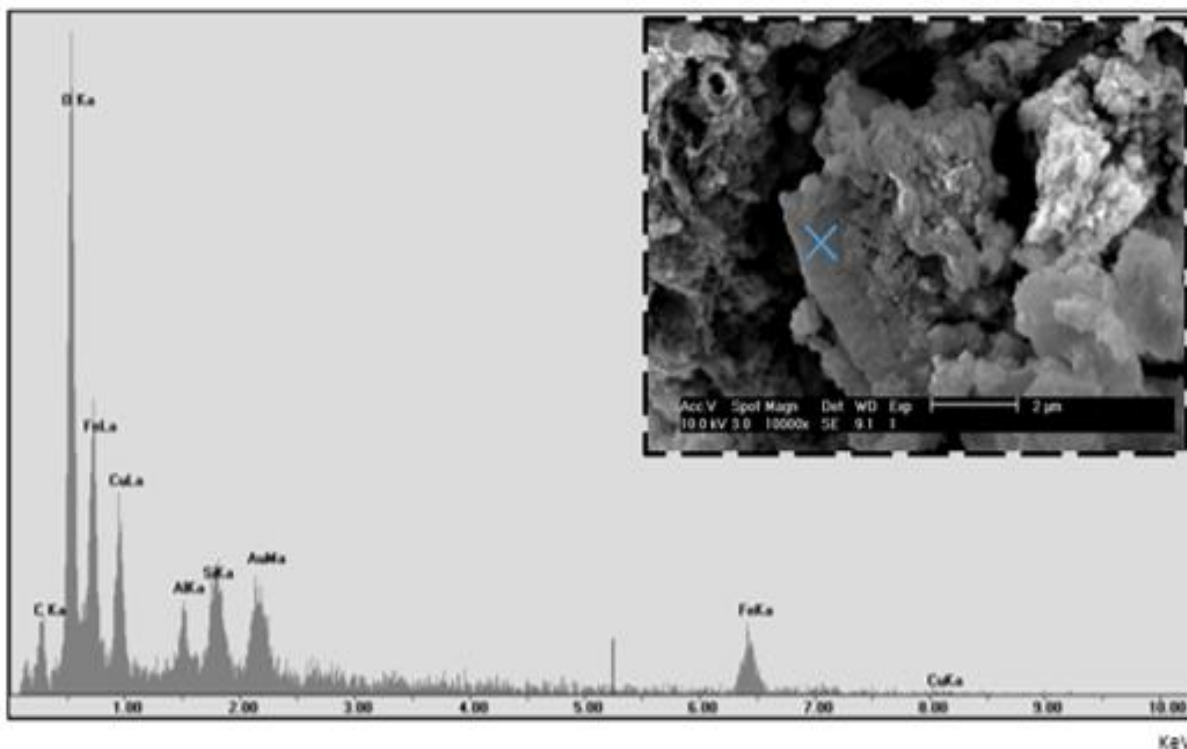


Figura 4.6 Análise ao ponto indicado pela Figura. Apresenta uma grande quantidade de oxigénio possivelmente pela existência de óxidos. A presença de ouro deve-se à utilização do mesmo para o revestimento.

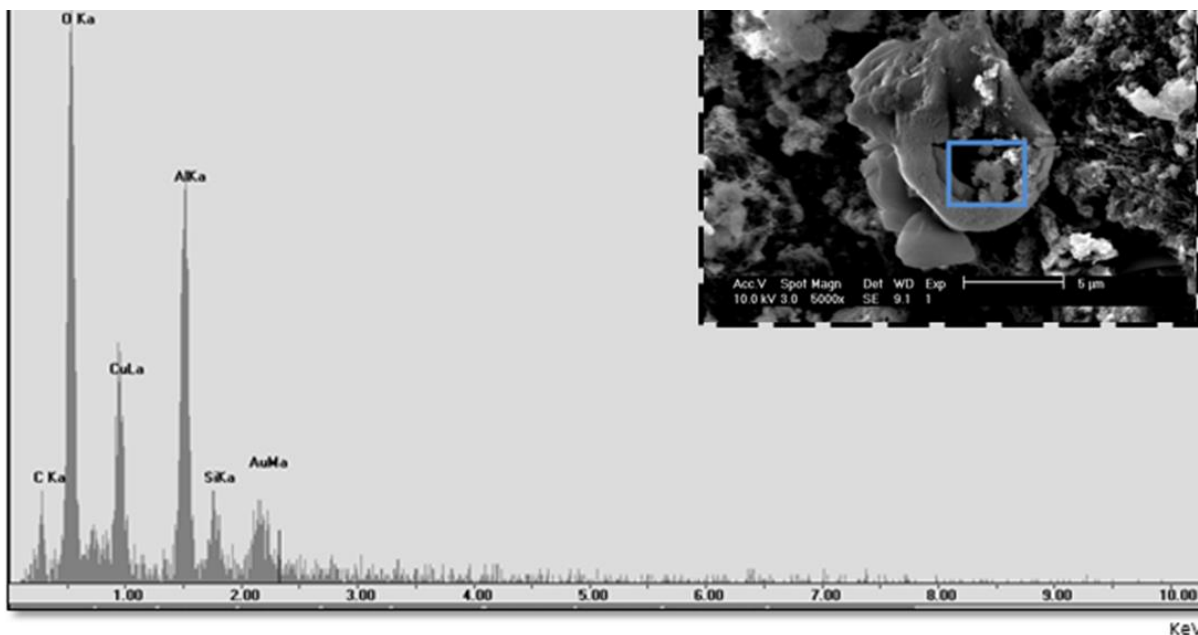


Figura 4.7 Análise à área indicada na Figura. Continua a visualizar-se uma grande presença de oxigénio. O alumínio assume valores elevados e o ferro desaparece.

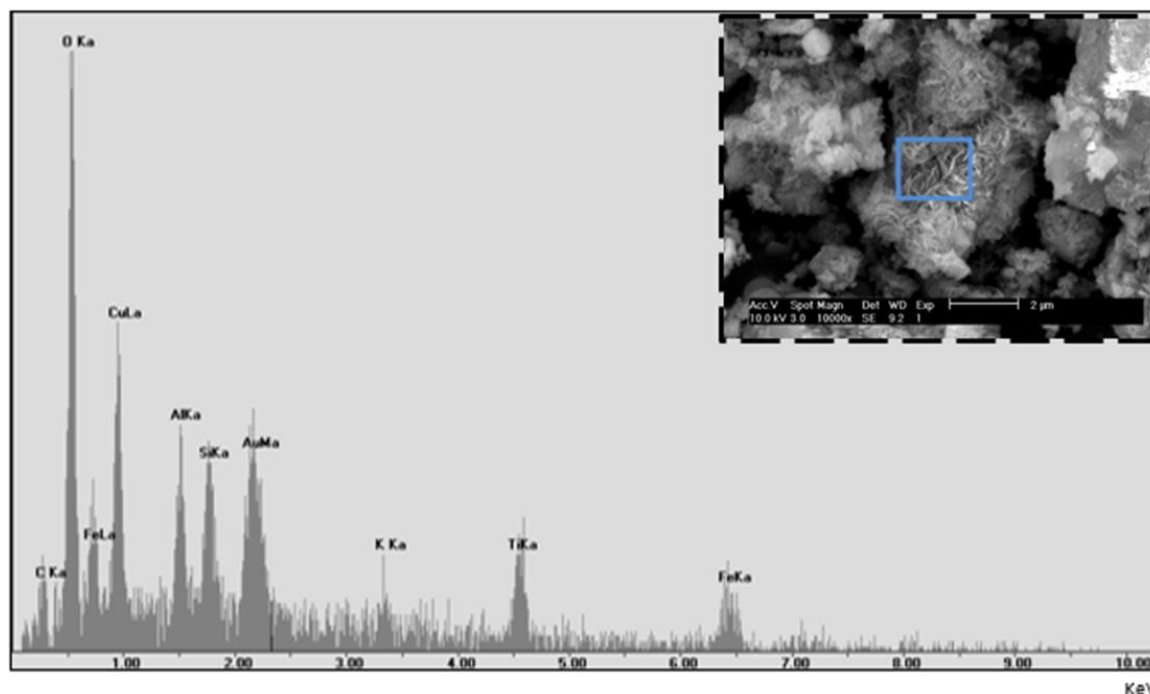


Figura 4.8 Análise à área assinalada na Figura. Apresenta elevados valores de oxigénio novamente, porém surge o potássio e titânio.

As partículas apresentam morfologias muito díspares e que podem ser mais ou menos esféricas, irregulares ou aciculares. Também o seu tamanho apresenta uma grande dispersão e situam-se entre os 0,4 e 9,0 µm de acordo com a caracterização efetuada num Laser Particle Size Analyser da Anderson-Impactor (GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 2002).

A composição química das partículas é diferenciada, mas sendo comum a presença de óxidos que, de acordo com os elementos experimentalmente indexados e por comparação com os dados da literatura, podem ser de ferro, de cobre ou de potássio. Com efeito, estes compostos são muitas vezes utilizados como oxidantes na composição dos geradores de gás.

Em Berk (2009) são apresentados resultados relativamente ao tipo de partículas encontradas no interior do veículo após o disparo dos airbags de condutor e/ou passageiro e o estudo focou-se essencialmente nas partículas pertencentes ao grupo de *Gunshot Residue* (GSR). Foram encontradas partículas de zircónia, cobalto, cobre, alumínio, ferro, estrôncio e zinco. Estes resultados vão de encontro aos do estudo, excluindo as partículas de estrôncio, cobalto e zircónia. Este estudo refere ainda que o pó de alumínio é utilizado como carga precursora para

que ocorra a combustão do gerador de gás, podendo ser uma das possíveis explicações para a presença de alumínio.

Posteriormente, em Wyatt (2011) foi relatado um estudo, com o mesmo objetivo do realizado por Berk, tendo sido avaliados os dados relativamente a dois grupos diferentes de partículas. Um grupo correspondia a partículas de alumínio, silício, potássio e cloro, enquanto o outro grupo correspondia a partículas de ferro, estrôncio, crômio e zinco. Os autores chegaram à conclusão que o maior número de partículas encontradas se inseriam no grupo AlSiKCl, indo de encontro aos resultados deste estudo.

O espectro da difração de raios X, das partículas (Figura 4.9) apresentou picos de difração com baixa intensidade e largos (elevada largura a meia altura), o que não permitiu a identificação inequívoca da composição física do material. No entanto, o difratograma é característico de materiais com pouca ordem estrutural e tamanho de cristalite sub-micrométrica, o que vem confirmar a análise do tamanho das partículas.

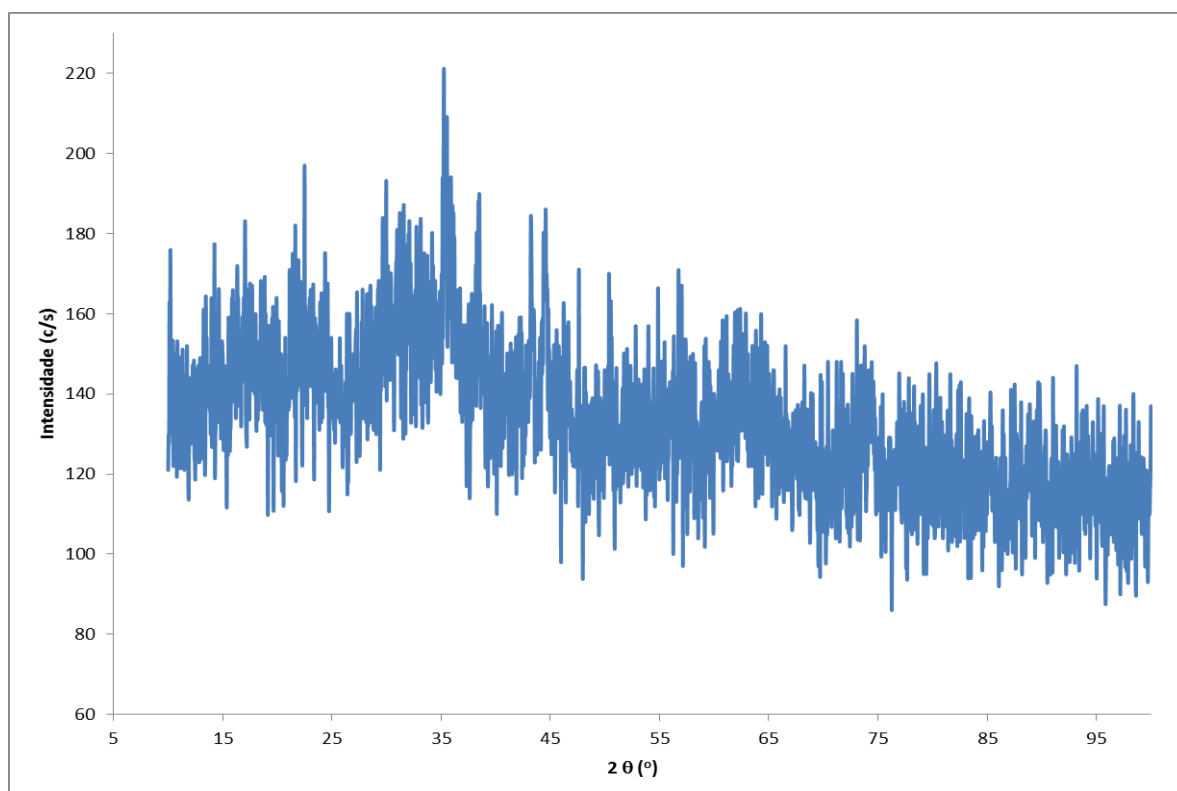


Figura 4.9 Difratograma das partículas resultantes do disparo de airbags.

Análise Quantitativa das partículas

Uma vez que a análise por EDS não permite a análise quantitativa inequívoca do material e a microsonda eletrónica (equipamento que permitiria de forma fidedigna obter a análise quantitativa do material) se encontrava em manutenção recorreu-se à utilização de dados de um artigo científico (Berk, 2009) visto haver semelhança dos resultados experimentais de análise qualitativa entre este trabalho e o referido artigo. A análise química quantitativa média de partículas por airbag apresentado no artigo utilizado é apresentada na Figura 4.10. Na introdução dos dados no Simapro, o elementos de cobre e cobalto existentes na figura seguinte vão ser englobados no grupo de cobre. Os elementos onde aparece o estrôncio vão ser considerados como estrôncio. Para o zinco procedeu-se da mesma forma.

Element	Average Number of Particles per Sample
Copper and cobalt	0.07
Cobalt	0.14
Strontium bearing	0.11
Strontium with titanium	0.45
Strontium with sulfur	1.28
Zirconium rich	0.63
Zircon (zirconium with silicon)	1.40
Aluminum	0.45
Copper	48.33
Zinc	278.19
Iron rich	1236.46

Figura 4.10 Partículas detetadas no estudo de validação (Berk, 2009).

Esses dados foram convertidos em valor de percentagem e utilizando o valor médio de massa de partículas foi possível obter a distribuição mássica para cada tipo de elemento presente (Tabela 5).

Tabela 5 Cálculo da massa correspondente a cada tipo de elemento presente.

Elemento	Média de partículas por amostra	Porcentagem	Massa (g)
Cobre ou Cobalto	0,07	0,004	3,13E-06
Cobalto	0,14	0,009	6,25E-06
Estrôncio «bearing»	0,11	0,007	4,91E-06
Estrôncio com titânio	0,45	0,029	2,01E-05
Estrôncio com enxofre	1,28	0,082	5,72E-05
Rico em zircónia	0,63	0,040	2,81E-05
Zircónia com silício	1,4	0,089	6,25E-05
Alumínio	0,45	0,029	2,01E-05
Cobre	48,33	3,083	2,16E-03
Zinco	278,19	17,747	1,24E-02
Ferro	1236,46	78,881	5,52E-02
Total	1567,51	100	0,07

O quociente entre os valores e a massa total de *propergol* do ensaio experimental permite calcular os valores associados à massa de partículas de cada elemento emitidas por grama de *propergol*. Posteriormente, tendo mais uma vez em conta de que 0,89 kg de nitroguanidina correspondem a 1 kg de TNT, os dados foram convertidos em kg de elemento por kg TNT eq, e são apresentados na Tabela 6. Estes serão os valores a serem introduzidos no programa *Simapro*.

Tabela 6 Determinação da quantidade em massa de cada elemento presente por kg TNT eq.

Elemento	Massa (kg/kg)	Massa (kg/kg TNT eq)
Cobre ou Cobalto	1,47E-06	1,65E-06
Cobalto	2,93E-06	3,29E-06
Estrôncio «bearing»	2,30E-06	2,59E-06
Estrôncio com titânio	9,42E-06	1,06E-05
Estrôncio com enxofre	2,68E-05	3,01E-05
Rico em zircónia	1,32E-05	1,48E-05
Zircónia com silício	2,93E-05	3,29E-05
Alumínio	9,42E-06	1,06E-05
Cobre	1,01E-03	1,14E-03
Zinco	5,82E-03	6,54E-03
Ferro	2,59E-02	2,91E-02

4.3.3. Cenário 2: Emissão dos gases resultantes da incineração de airbags

Os dados relativos aos gases emitidos pela incineração de material explosivo em forno estático com posterior tratamentos dos gases são apresentados no artigo já referenciado que tem como título: «Life-Cycle Assessment of Ammunition Demilitarization in a Static Kiln» (Ferreira, et al., 2013). Este estudo foi realizado nas instalações da idD – Plataforma das Indústrias de Defesa Nacional em Alcochete.

A unidade funcional corresponde à mesma unidade funcional utilizada no cenário 1 que corresponde a 1 kg TNT eq.. Os resultados do estudo, apresentados na Tabela 7, referem-se a impactos associados à incineração de materiais energéticos, de componentes de munições e de airbags de diferentes tipos e já se apresentam na forma de categorias de impacto, não sendo necessária a sua introdução no Simapro mas somente o tratamento final dos dados para realização de comparações. Os gases emitidos para a atmosfera posteriormente ao tratamento dos gases envolvem dioxinas, furanos, VOC's, CO, HF e H₂S.

Tabela 7 Resultados da avaliação das categorias de impacto ambiental utilizados como dados para o cenário 2 relativamente aos gases resultantes da incineração e posterior tratamento dos gases emitidos (Ferreira, et

Category			Unit	Process		Equipment	Total
				Dismantling	Incineration/Gas treatment		
Energy	(CED)	Primary energy	MJ prim	(18.2%)	(79.9%)	(1.9%)	(100%)
				40.7	179.1	4.3	224.1
Environmental	(CML)	AD	kg Sb eq	(18.0%)	(79.8%)	(2.20%)	(100%)
				1.8E-02	8.1E-02	2.0E-03	1.0E-01
		Acid	kg SO ₂ eq	(15.0%)	(83.5%)	(1.54%)	(100%)
				1.1E-02	6.1E-02	1.0E-03	7.3E-02
		Eut	kg PO ₄ ³⁻ eq	(12.6%)	(83.0%)	(4.40%)	(100%)
				6.6E-04	4.0E-03	2.3E-04	4.9E-03
		GW	kg CO ₂ eq	(7.70%)	(90.5%)	(1.80%)	(100%)
				1.15	13.4	0.27	14.8
		OLD	kg CFC-11 eq	(20.2%)	(78.5%)	(1.24%)	(100%)
				2.8E-07	1.1E-06	1.7E-08	1.4E-06
		PO	kg C ₂ H ₄	(15.6%)	(80.3%)	(4.19%)	(100%)
				4.7E-04	2.0E-03	1.3E-04	2.0E-03
(USEtox)	HT, cancer	CTU _h	(10.9%)	(85.8%)	(3.30%)	(100%)	
			4.9E-11	3.8E-10	1.5E-11	4.5E-10	
	HT, non-cancer	CTU _h	(3.80%)	(44.2%)	(52.0%)	(100%)	
			4.5E-11	5.3E-10	6.2E-10	1.2E-09	
Ecotoxicity	CTU _e	(21.5%)	(76.1%)	(2.40%)	(100%)		
		2.7E-03	1.0E-02	3.1E-04	1.3E-02		

a) Abiotic depletion (AD); Acidification (Acid); Eutrophication (Eut); Global warming (GW); Ozone layer depletion (OLD); Photochemical oxidation (PO); Human toxicity, cancer and non-cancer (HT, cancer; HT, non-cancer).

4.4. Avaliação dos Impactes do Ciclo de Vida

Os resultados obtidos para as categorias de impacto relativamente à toxicidade (Human Toxicity, cancer; Human toxicity, non-cancer; Ecotoxicity) são calculados através do método de Usetox que apresenta resultados mais fidedignos relativamente à toxicidade, comparativamente a outros métodos. Foi utilizado o Usetox considerando os metais pesados, uma vez que existe outro Usetox que não os considera. Para as restantes categorias, seis no total (Abiotic Depletion, Acidification, Eutrophication, Global Warming (GWP 100), Ozone Layer Depletion, Photochemical Oxidation) foi utilizado o CML 2000.

Numa primeira abordagem são calculados os impactes ambientais associados ao cenário 1: Disparo do airbag a céu aberto, tendo em conta a unidade funcional de 1 kg TNT eq.. Os resultados são apresentados na seguinte Tabela.

Tabela 8 Resultados da avaliação das categorias de impacto ambiental para o cenário 1.

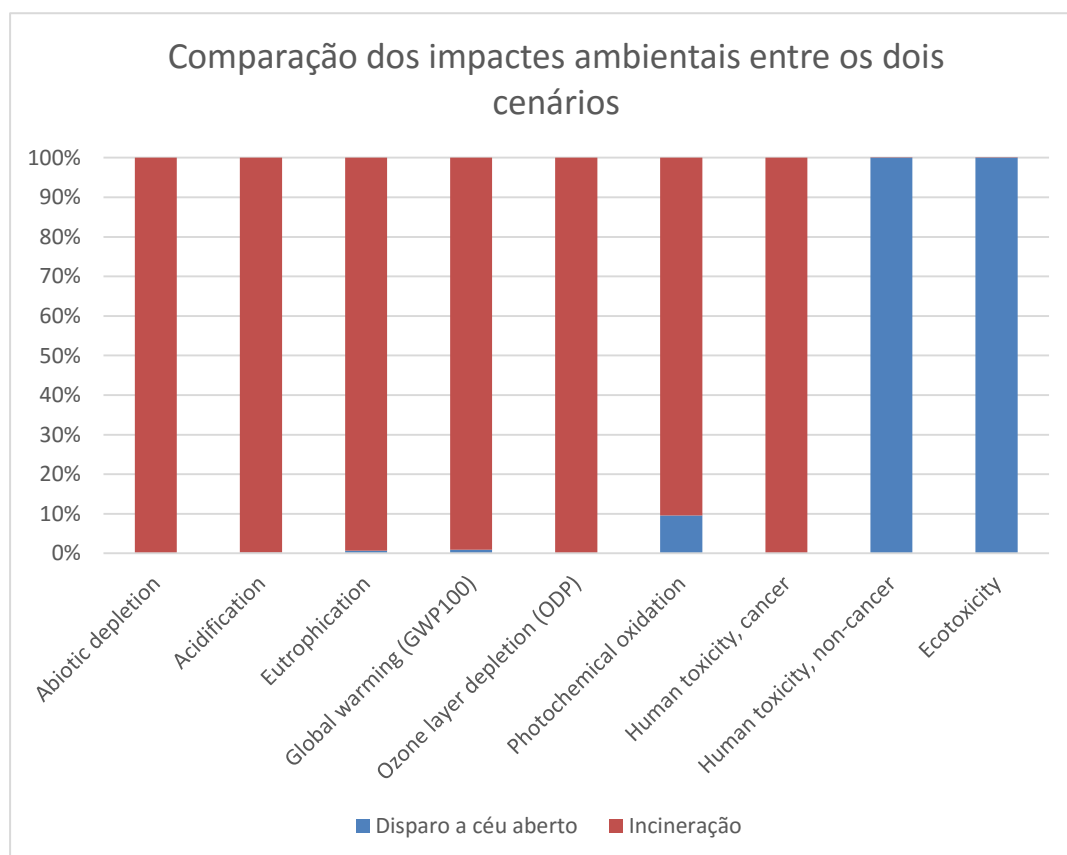
Método	Categoria de Impacte	Unidades	Impactos
			Disparo a céu aberto
CML	Abiotic depletion	kg Sb eq	0
	Acidification	kg SO ₂ eq	1,10E-04
	Eutrophication	kg PO ₄ ³⁻ eq	2,86E-05
	Global warming (GWP100)	kg CO ₂ eq	0,13
	Ozone layer depletion (ODP)	kg CFC-11 eq	0
	Photochemical oxidation	kg C ₂ H ₄ eq	2,12E-04
Usetox	Human toxicity, cancer	CTU _h	0
	Human toxicity, non-cancer	CTU _h	1,02E-04
	Ecotoxicity	CTU _e	1,36E02

Seguidamente, procede-se à comparação dos valores apresentados nas duas Tabelas anteriores, Tabela 7 para o cenário 2 e Tabela 8 para o cenário 1, possível de constatar pela Tabela 9.

Tabela 9 Comparação entre a quantificação das categorias de impacto para os dois cenários.

Método	Categoria de Impacte	Unidades	Impactos	
			Disparo a céu aberto	Incineração
CML	Abiotic depletion	kg Sb eq	0	8,10E-02
	Acidification	kg SO ₂ eq	1,10E-04	6,10E-02
	Eutrophication	kg PO ₄ ³⁻ eq	2,86E-05	4,00E-03
	Global warming (GWP100)	kg CO ₂ eq	1,3E-01	1,34E01
	Ozone layer depletion (ODP)	kg CFC-11 eq	0	1,10E-06
	Photochemical oxidation	kg C ₂ H ₄ eq	2,12E-04	2,00E-03
Usetox	Human toxicity, cancer	CTU _h	0	3,80E-10
	Human toxicity, non-cancer	CTU _h	1,02E-04	5,30E-10
	Ecotoxicity	CTU _e	1,36E02	1,00E-02

Graficamente, é feita uma variação em percentagem, de forma a possibilitar a comparação visual (Gráfico 1). Esta maneira é mais perceptível visto que existe uma grande discrepância de valores, logo num gráfico normal a maioria das colunas não iriam aparecer.

Gráfico 1 Representação gráfica (em percentagem) da comparação dos impactes ambientais entre os dois cenários.

4.5. Interpretação e Discussão de resultados

O estudo efetuado parece apontar para o facto que o disparo de airbags a céu aberto (cenário 1) apresenta menores impactes ambientais em comparação com a sua incineração em forno estático com posterior tratamento dos gases (cenário 2).

Somente, nas categorias de human toxicity, non-cancer e ecotoxicity é que o disparo a céu aberto apresenta maior impacto relativamente à incineração. Isto deve-se principalmente na emissão de partículas que na sua constituição possuem metais com potencial tóxico nos seres vivos e no ambiente. Os metais em maior percentagem encontrados nas partículas emitidas no disparo de um airbag foram o ferro, cobre e zinco.

O ferro é o quarto metal mais abundante na crosta terrestre e está presente em diversos processos no organismo humano. A toxicidade é provocada pelo excesso desse elemento no organismo provocando o aparecimento de diversas patologias. Segundo Sentz and Rakow (1969, citado por Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M. (Eds.), 2015, p. 880.) «o valor-limite de exposição ocupacional recomendados em 2006 pela Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais é de 5 mg / m³ para óxido de ferro e 1 mg / m³ para os sais de ferro solúveis».

De acordo com (Nordberg, et al., 2015) «a inalação de vapores de ferro (principalmente óxidos de ferro) podem dar origem a uma deposição de ferro nos pulmões» e refere ainda que mudanças roentgenológicas associadas à exposição humana a óxidos de ferro são siderose, pneumoconiose e outras mais. Estas observações foram feitas em funcionários da indústria de extração de ferro. Apesar de não entrar na contabilização pelo método do Usetox, é na mesma prejudicial para os seres vivos.

O nível de exposição no disparo de airbags a céu aberto pode não ser tão intenso quanto na indústria mineira, porém conclui-se que a exposição humana ao ferro, principalmente a óxidos de ferro é tóxica.

O cobre, elemento também presente nas partículas emitidas no disparo do airbag a céu aberto, ao nível dos ecossistemas, é principalmente prejudicial no ambiente aquático. O cobre é moderadamente solúvel em água e liga-se facilmente para sedimentos e matéria orgânica. O

uso de cobre para matar algas, fungos e moluscos, demonstra que o é altamente tóxico para os organismos aquáticos (Solomon, 2009).

O zinco, segundo maior composto encontrado no disparo de airbags a céu aberto, é um elemento essencial na nutrição humana e é também um componente importante das enzimas (Peakall & Burger, 2003). Nomeadamente à exposição ao zinco pelo ser humano, existem três principais rotas de exposição: por inalação, através da pele, ou por ingestão. Cada tipo de exposição afeta partes específicas do corpo e permite a incorporação de diferentes quantidades de zinco. Entre as quais se podem incluir letargia, dificuldade respiratória, infertilidade, desenvolvimento genital tardio e muitos outros (Plum, et al., 2010). Estas patologias são mais encontradas nos setores de extração de minérios, em que os funcionários estão expostos a níveis mais elevados de determinados elementos,

Estes elementos reagem e criam compostos com propriedades distintas, como por exemplo ao nível da solubilidade, que posteriormente irá determinar o nível de toxicidade e exposição associado a cada um.

Os estudos relativos à toxicologia dos metais têm como objetivo o levantamento do risco de exposição por parte dos funcionários da indústria mineira, que sofrem maiores níveis de exposição e consequentemente maiores probabilidades de sofrerem de doenças associadas à atividade.

No disparo a céu aberto de airbags, quando se analisa um caso pontual, os níveis de exposição são baixos e as partículas e gases dispersam-se facilmente. Porém, tendo em conta que cada veículo nos dias que correm tenha em média dez airbags e que o número de VFV tem vindo a aumentar, os valores de exposição aumentam.

Esta atividade não padece de qualquer tipo de fiscalização e afeta o equilíbrio dos ecossistemas não de forma tão aguda como na atividade mineira mas de maneira permanente. A quantidade de partículas de cobre, ferro e zinco emitidas no disparo a céu aberto é muito superior às emitidas na incineração e isso reflete-se nos resultados obtidos para as categorias de impacte de human toxicity, non-cancer e ecotoxicity.

Relativamente aos gases emitidos, na incineração do airbag em forno estático, foram considerados os dados apresentados por Ferreira, et al. (2013). No entanto, os dados são

relativos à incineração de munições e material energético de origem militar e só 3,2% do material incinerado corresponde a airbgas, conduzindo ao pior dos cenários no cenário 2.

A aquisição de dados para as emissões no cenário 1 foi uma das principais dificuldades encontrada no estudo. O documento utilizado (GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 2005) como base para a construção do inventário das emissões associados ao disparo de um airbag apresenta lacunas de informação. Desde a falta de especificidade das condições do ensaio assim como de informação relativa à composição da massa explosiva. Uma das questões mais importantes está relacionada com o não aparecimento da quantidade de azoto emitida, uma vez que em diversos artigos científicos é referido o azoto como composto maioritário no disparo de um airbag. Consequentemente, na categoria de eutrofização os valores são esmagadoramente mais elevados para a incineração em forno estático.

Foram obtidas respostas redundantes por parte do responsável pelos ensaios no laboratório e aponta-se como causa provável o mantimento da confidencialidade exigido pelos produtores de geradores de gás, como é demonstrado por Mujiyanto & Priyojati (2010), que efetuou uma análise de ciclo de vida ao airbag de condutor da empresa Autoliv. Nesse estudo foram consideradas diversas fases do ciclo de vida de um airbag excetuando a fase de utilização devido à escassez de dados.

Em questão ao processo de fim de vida dos airbags, temos outras variáveis que poderiam ser consideradas, principalmente no cenário 1. Neste cenário ocorrem adicionalmente processos de compactação, transporte, fragmentação, separação e deposição em aterro/reciclagem que não foram considerados no estudo.

Segundo Mujiyanto & Priyojati (2010), a fase do ciclo de vida que comporta maior impacto ambiental corresponde à fase de produção dos materiais, seguidamente da fase de utilização. Porém, devido à escassez de dados como referido anteriormente, a fase de utilização consistiu na consideração do peso do airbag no veículo e o gasto de combustível a ele associado. A fase de fim de vida consistia nos processos de transporte para o centro de desmantelamento, compactação e fragmentação, deposição em aterro e incineração e corresponde à fase com menores impactos ambientais.

No cenário 2, poder-se-ia também considerar o transporte dos airbags desde os centros de desmantelamento até às instalações de incineração e posterior deposição em aterro/reciclagem de cinzas e componentes metálicos.

Na maioria das categorias de impacto o cenário 1, disparo do airbag a céu aberto, apresenta melhores resultados. Porém, tem de haver alguma ponderação relativamente aos fatores que se devem considerar mais importantes. Em termos da saúde humana e ecotoxicidade, o cenário 2, incineração do airbag em forno estático é muito mais vantajoso. De salientar que para o cenário 2 foram feitas considerações tendo em conta o pior cenário possível.

Conclusão

Os airbags inserem-se na categoria de matérias perigosas, nomeadamente de materiais explosivos, porém não existe qualquer tipo de legislação específica aplicável a estes equipamentos. No entanto, existe legislação e procedimentos de gestão e controlo aplicáveis para os óleos usados (Decreto-Lei n.º 153/2003, de 11 de julho), pneus usados (Decreto-Lei n.º 111/2001, de 6 de abril) e Resíduos de Equipamento Elétrico e Eletrónico (Decreto-Lei n.º 67/2014, de 7 de maio). Seria uma boa prática procurar procedimentos de gestão de airbags, de maneira a possibilitar o encontro da melhor maneira de eliminação e/ou reciclagem destes componentes, como já existem para os outros componentes de um veículo em fim de vida.

Neste estudo foi feita a comparação de duas vias de eliminação de airbags, cenário 1: disparo do airbag a céu aberto e cenário 2: Incineração do airbag a céu aberto. A aquisição de dados constitui uma das partes fundamentais do estudo. Estes dados são de difícil aquisição uma vez que as empresas fornecedoras de *propergóis* mantêm a sua fórmula em sigilo devido à existência de concorrência.

Após uma extensa pesquisa de dados que pudessem auxiliar o estudo, relativamente às emissões resultantes do disparo de um airbag, verificou-se que esta era quase inexistente. Assim, de maneira a colmatar a falta de informação foi necessário recorrer à realização de ensaios para determinar a quantidade e o tipo de partículas emitidas. Relativamente aos gases originários, foi utilizado um relatório cedido por um laboratório alemão (GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 2005), ainda que incompleto relativamente às condições dos ensaios. Mesmo após o contato com o responsável pelos ensaios as dúvidas não ficaram completamente esclarecidas.

Com a realização de ensaios de disparo de airbags foi feito o levantamento da quantidade de partículas emitidas, resultando num valor de 0.07g de massa de partículas. A análise das amostras demonstrou que os elementos maioritários são Cobre, Zinco e Ferro. Consequentemente, o cenário 1 apresentou maiores impactes ambientais para as categorias de toxicidade no ser humano, não cancerígena e ecotoxicidade. Dependendo das concentrações de exposição a estes elementos, podem trazer graves consequências. A área económica mais afetada por este tipo de patologias é a indústria mineira, onde os funcionários estão expostos a

maiores concentrações de metais. Porém, no método de disparo a céu aberto, mesmo libertando este tipo de partículas em muito menor quantidade relativamente à indústria mineira, expõe muitas vezes os funcionários aos gases emitidos no disparo tanto na altura em que vão desmontar o equipamento de disparo como na situação de terem que realizar o disparo de um segundo ou terceiro airbag existente no veículo.

O cenário 2, apresenta maiores impactes ambientais ao nível das restantes categorias. No entanto, foi considerado o pior dos cenários neste caso, uma vez que os dados apresentados no artigo utilizado (Ferreira, et al., 2013) correspondiam à incineração de material de origem militar e somente 3% pertenciam à incineração de airbags.

Assim, na escolha da melhor via possível de eliminação de airbags tem de se determinar prioridades, relativamente aos impactes ambientais mais preocupantes e a área de atuação considerada prioritária. A análise de ciclo de vida constitui uma ferramenta de apoio à decisão, porém cabe às entidades responsáveis e interessadas, determinar com base no conhecimento apresentado neste tipo de análise, a melhor solução possível de forma ponderada e consciente.

Sugestões para trabalhos futuros

Ao longo do estudo foram encontradas determinadas limitações, ou por falta de informação ou na aquisição de dados. Uma das limitações mais importantes, consistiu no levantamento dos dados relativos às emissões resultantes do disparo de airbags. Nas emissões são consideradas partículas e gases. Recorreu-se à realização de ensaios para a quantificação das partículas resultantes.

Na análise das amostras provenientes dos ensaios foi utilizado uma análise de SEM e XRD por impossibilidade de utilizar a microssonda, que proporcionaria resultados mais completos. Relativamente aos gases, o tratamento dos dados presentes no artigo utilizado levantou diversas questões no que diz respeito às condições dos ensaios. A realização de análise em laboratório das emissões, proporcionaria um maior controlo das condições de ensaio assim como dos resultados.

O conhecimento integral da composição da massa explosiva, possibilitaria a realização de um estudo mais completo e preciso. Por motivos de segurança, não é fácil proceder à realização de ensaios e por razões de confidencialidade as entidades que têm essa informação não a podem divulgar.

Os dados relativos ao processo de incineração em forno estático com posterior tratamento dos gases, não demonstram de forma inequívoca a composição dos gases emitidos da queima de airbags, uma vez que estes correspondiam somente a 3% do material incinerado.

Posto isto, há sempre a possibilidade de melhorar, procurando colmatar as dificuldades anteriores e tentar acrescentar sempre algo. As sugestões para a realização de trabalhos futuros passam por:

- Aquisição de dados relativamente aos gases libertados no disparo de um airbag:
 - Procura de documentos mais completos;
 - Realização de análises em laboratório;
 - Parceria com entidades que forneçam esses dados.

- Aquisição de dados relativamente à quantificação de partículas: utilização de microsonda;
- Averiguação dos dados relativos à incineração em forno estático com posterior tratamento dos gases: procurar ter dados relativos à incineração de airbags, exclusivamente;
- Consideração de outras formas de fim de vida de airbags.

Referências Bibliográficas

A. Zorpas, A. & J. Inglezakis, V., 2012. Automotive industry challenges in meeting EU 2015 environmental standard. *Technology in Society*, pp. 55-83.

ACAP, 2014. *Associação Automóvel Portugal*. [Online] Available at: <http://www.acap.pt/pt/pagina/1/quem-somos/> [Acedido em Setembro 2015].

ACEA, 2015a. *ACEA*. [Online] Available at: <http://www.acea.be/statistics/tag/category/passenger-cars-world> [Acedido em 15 Abril 2015].

ACEA, 2015b. *ACEA*. [Online] Available at: http://www.acea.be/uploads/press_releases_files/20150416_PRPC_1503_FINAL.pdf [Acedido em 15 Abril 2015].

ACEA, 2015c. *ACEA*. [Online] Available at: <http://www.acea.be/industry-topics/tag/category/employee-community-relations> [Acedido em 15 Abril 2015].

Agência Portuguesa do Ambiente, 2014. *ambiente Portugal*. [Online] Available at: http://www.apambiente.pt/_zdata/Politiclas/Residuos/Classificacao/Decisao2014955UE.pdf [Acedido em 27 Janeiro 2016].

Agência Portuguesa do Ambiente, 2016. *Veículos em Fim de Vida*. [Online] Available at: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=197&sub3ref=277> [Acedido em 15 Maio 2016].

Akhavan, J., 2011. *The chemistry of explosives*. 3^a ed. UK: RSC Publishing.

AlMahmoud, T. et al., 2014. Vehicle occupant restraint systems impact on eye injuries: A review. *Survey of Ophthalmology*, Volume 59, pp. 334-344.

An, T. et al., 2013. Preparation, characterization and thermal decomposition mechanism of guanidinium azotetrazolate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 104, pp. 405-411.

area de viragem, 2009/2010. *Area de viragem*. [Online]
Available at: <http://www.areadeviragem.com/index.php/vfv-viaturas-em-fim-de-vida>
[Acedido em 21 Abril 2015].

AT - autoridade tributária e aduaneira, 2015. *AT - autoridade tributária e aduaneira*. [Online] Available at: http://info.portaldasfinancas.gov.pt/NR/rdonlyres/06E2525B-1E76-454C-AB73-75539519258F/0/Lei_82D_2014.pdf
[Acedido em 20 Abril 2015].

Autoliv, 2015. *Autoliv*. [Online] Available at:
<http://www.autoliv.com/ProductsAndInnovations/PassiveSafetySystems/Pages/Airbags/default.aspx> Acedido em 20 Abril 2015].

Berk, R. R., 2009. Automated SEM/EDS Analysis of Airbag Residue.* I: Particle Identification. *J. Forensic Sci*, Janeiro, Volume 54, pp. 60-68.

Betterton, E. A. (2003). Environmental Fate of Sodium Azide Derived from Automobile Airbags. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 423-458.

D. Knowlton, G., P. Ludwig, C. & V. Haun, D., 2005. *GAS GENERATING COMPOSITIONS*. USA, Patente N° 6 860 951 B2.

Eurostat, 2014. *Eurostat*. [Online] Available at: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=road_eqs_carhab&lang=en [Acedido em 20 Abril 2015].

EXPAL, 2015. *MAXAM - EXPAL*. [Online] Available at: http://www.maxam.net/pt/expal/quem_somos [Acedido em 10 Fevereiro 2015].

Ferreira, C., Ribeiro, J., Mendes, R. & Freire, F., 2013. Life-Cycle Assessment of Ammunition Demilitarization in a Static Kiln. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 38, p. 298.

Friedrich et al, 2015. *Gas generating composition and use thereof in pedestrian protection devices*. US, Patente N° US 2015/0307410 A1.

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 2002. *Airbag Emissions: The Quantification of Gases, Dust and Acoustics in Practice*, Zorneding: s.n.

GWP Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH, 2005. *Tests on Airbags: Analyses of Gases, Dusts, Structures and Squibs: Demo-Report 20050322*, s.l.: s.n.

Heiskanen, J. et al., 2013. *A look at the European Union's End-of-Life Vehicle Directive - Challenges of treatment and disposal in Finland*. Espoo, Finland, s.n., p. 1.

Hock, C., 2001. *PLURAL STAGE INFLATOR*. EUA, Patente N° US 6 189 924 B1.

IDIS, s.d. *Safety Documents - IDIS*. s.l.:s.n.

IMT, 2015. *IMT*. [Online] Available at: <http://www.imt-ip.pt/sites/IMTT/Portugues/Veiculos/CancelamentoMatricula/FimVida/Paginas/VFV.aspx> [Acedido em 20 Abril 2015].

ISO, 2010. *ISO*. [Online] Available at:
http://www.iso.org/iso/catalogue_detail?csnumber=37456[Acedido em 20 Abril 2015].

Iwai, Y. et al., 2003. *GAS GENERATOR FOR AIR BAG AND AIR BAG DEVICE*. Japan, Patente N° EP 1 331 143 A1.

Jalovy, Z. et al., 2012. Syntheses, crystal structures and properties of copper(II) complexes of 1-amidinoisourea and biguanide nitrates. *Polyhedron*, Volume 44, pp. 88-100.

MAXAM, 2015. *MAXAM*. [Online]
Available at:
https://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=6&cad=rja&uact=8&ved=0CDYQFjAF&url=http%3A%2F%2F213.9.180.189%2Fmaxam%2Fopencms%2Fmaxam%2Feng%2Fnoticias%2Fabrirpdf.jsp%3Fmedia_id%3D3311&ei=LSo8VdHRHsXYar6VgdgD&usq=AFQjCNHxtEaNyH7UJpWiYUUVLhqKu [Acedido em 10 Fevereiro 2015].

Mengmeng, W., Zhiming, D. & Taiwen, X., 2014. Analysis and purification of the combustion gas of gas generant. *Procedia Engineering*, Volume 84, pp. 826-833.

Mujiyanto, A. & Priyojati, S., 2010. *Life Cycle Assessment on Autoliv's Driver Airbag*, Sweden: s.n.

Neutz, J. et al., 2009. Mass flow discharge and total temperature characterisation of a pyrotechnic gas generator formulation for airbag systems. *Propellants, Explosives, Pyrotechniques*, Volume 34, pp. 267-273.

Nordberg, G., Fowler, B. & Nordberg, M. (., 2015. *Handbook on the Toxicology of Metals*. s.l.:Academic Press.

Parlamento Europeu, 2015. *Parlamento Europeu*. [Online] Available at: [http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2014_2019/documents/com/com_com\(2014\)0397 / com_com\(2014\)0397_pt.pdf](http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2014_2019/documents/com/com_com(2014)0397/com_com(2014)0397_pt.pdf) [Acedido em 23 Abril 2015].

Peakall, D. & Burger, J., 2003. Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors.. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume 56, pp. 110-121.

Plum, L. M., Lothar, R. & Hajo, H., 2010. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, Volume 7, pp. 1342-1365.

Saikia, A. et al., 2009. Synthesis and characterization of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz): Novel high-nitrogen content insensitive high energy material. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 170, pp. 306-313.

Sakai, S.-i., Noma, Y. & Kida, A., 2007. End-of-life vehicle recycling and automobile shredder residue management in Japan. *Springer*, Volume 9, pp. 151-158.

Schleicher, H., Klober, H., Schwarz, N. & Feuerstake, E., 1996. *PYROTECHNIC MIXTURE AND GAS GENERATOR FOR AN AIRBAG*. USA, Patente N° 5 562 303.

Sentz Jr., F.C., Rakow, A.B. Am. Ind. Hyg. Assoc., 1969. In: Nordberg, G.F., et al, *Handbook on the toxicology of metals*, 2015, p.880.

Seo, Y.-D., Chung, S. H. & Yoh, J. J., 2011. Automotive airbag inflator analysis using the measured properties of modern propellants. *Fuel*, Volume 90, pp. 1395-1401.

Sinditskii, V. et al., 2012. Thermal behavior and combustion mechanism of high-nitrogen energetic materials DHT and BTATz. *Termochimica Acta*, Volume 535, pp. 48-57.

Solomon, F., 2009. [Online] Available at: http://www.ushydrotech.com/files/6714/1409/9604/Impacts_of_Copper_on_Aquatic_Ecosystems_and_human_Health.pdf [Acedido em Maio 2016].

Struble, DE. Airbag Technology: what it is and how it came to be. In: proceedings of the 1998 international congress and exposition, 1998. In: Ulas, Risha & Kuo. Ballistic properties and burning behaviour of an ammonium perchlorate/guanidine nitrate/sodium nitrate airbag solid propellant. *Fuel*, Volume 85, pp. 1979 - 1986.

Takata, 2015a. *Takata*. [Online] Available at: <http://www.takata.com/en/around/airbag01.html> [Acedido em 10 Fevereiro 2015].

Takata, 2015b. *Takata*. [Online] Available at: <http://www.takata.com/en/contact/airbag.html> [Acedido em 10 Fevereiro 2015].

Takata, 2015. *Takata*. [Online] Available at: <http://www.takata.com/en/products/airbag.html> [Acedido em 15 Fevereiro 2015].

Tian, J. & Chen, M., 2014. Sustainable design for automotive products: Dismantling and recycling. *Waste Management*, p. 458.

Ulas, A. & Kuo, K. K., 2008. Laser induced ignition of solid propellants for gas generators. *Fuel*, Volume 87, pp. 639-646.

Ulas, A., Risha, G. A. & Kuo, K. K., 2006. Ballistic properties and burning behavior of an ammonium perchlorate/guanidine nitrate/sodium nitrate airbag solid propellant. *Fuel*, Volume 85, p. 1979.

Valorcar, 2015a. *Valorcar*. [Online] Available at: <http://www.valorcar.pt/indicadores/vfv/anteriores.html> [Acedido em 15 Abril 2015].

Valorcar, 2015b. *Valorcar*. [Online] Available at: <http://www.valorcar.pt/biblioteca/documentos.html> [Acedido em 10 Março 2015].

Valorcar, 2015c. *Valorcar*. [Online] Available at: http://www.valorcar.pt/core/components/manageLibFiles/uploads/LC/DIR_53_2000.pdf [Acedido em 22 Abril 2015].

Wyatt, J. M., 2011. Analysis of particles produced during airbag deployment by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy and their deposition on surrounding surfaces - A mid research summary. *Proceedings of SPIE*, Volume 8036, pp. 1-10.

Yasunori, I. et al., 1999. *An airbag gas generator and an airbag apparatus*. Japão, Patente N° EP 0 926 015 A2.

BIBLIOGRAFIA

Legislação

- Decreto-Lei n.º 196/2003, de 23 de Agosto, DR – I – Série A, n.º194, 23.08.2003
- Decreto-Lei 178/2006, de 5 de Setembro de 2006
- Decreto-Lei 64/2008, de 8 de Abril de 2008
- Decreto-Lei 6/2009, de 6 de Janeiro de 2009
- Decreto-Lei 266/2009, de 29 de Setembro de 2009
- Decreto-Lei 73/2011, de 17 de Junho de 2011
- Decreto-Lei 1/2012, de 11 de Janeiro de 2012
- Decreto-Lei 114/2013, de 7 de Agosto de 2013
- Despacho n.º9276/2004, de 16 de Abril, do Presidente do Instituto dos Resíduos
- Diretiva 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, de 18 de Setembro de 2000
- Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, de 19 de Novembro de 2008
- EN ISO 14040:2006
- Lei n.º33/2006, de 28 de Junho de 2006
- Lei n.º82D/2014, de 31 de Dezembro de 2014
- Portaria n.º 335/97, de 16 de Maio de 1997
- Portaria n.º1023/2006, de 20 de Setembro de 2006
- Portaria n.º50/2007, de 9 de Janeiro de 2007
- Portaria n.º1165/2010, de 9 de Novembro de 2010
- Resolução da Assembleia da República n.º128/2013, de 7 de Agosto de 2013

ANEXOS

Anexo I – Estrutura esquemática do gerador de gás (inflator) da Patente EP 1 331 143 A1 (Iwai, et al., 2003).

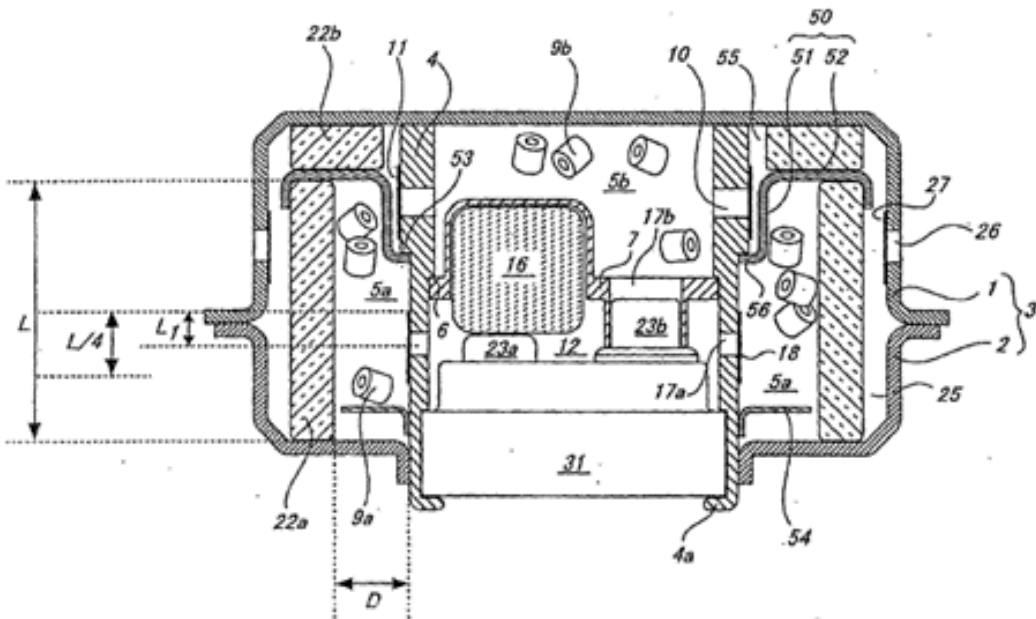


Figura 0.1 Estrutura esquemática do gerador de gás (*inflator*) da Patente EP 1 331 143 A1 (Iwai, et al., 2003).

Anexo II – Tabelas com resultados intermédios relativas ao levantamento das emissões para o cenário 1.

Tabela 10 Valores resultantes da conversão de vppm para mol composto/moles totais.

Composto	CO	CO ₂	NO	NO ₂	H ₂	COCl ₂	H ₂ O	HCN
[mol do Composto/moles totais]	2,4E-04	2,3E-03	3,5E-05	4,2E-06	5,0E-04	3,4E-06	3,6E-03	5,2E-06

Tabela 11 Quantificação dos compostos presentes na câmara após os ensaios (mol).

Composto	CO	CO ₂	NO	NO ₂	H ₂	COCl ₂	H ₂ O	HCN
Quantidade (mol)	2,6E-02	2,5E-01	3,7E-03	4,5E-04	5,4E-02	3,7E-04	3,9E-01	5,6E-04

Tabela 12 Massa dos compostos presentes na câmara após os ensaios (g/g).

Composto	CO	CO ₂	NO	NO ₂	H ₂	COCl ₂	H ₂ O	HCN
Massa (g/g de propergol)	7,2E-03	1,1E-01	1,1E-03	2,1E-04	5,4E-04	3,6E-04	6,6E-02	1,5E-04

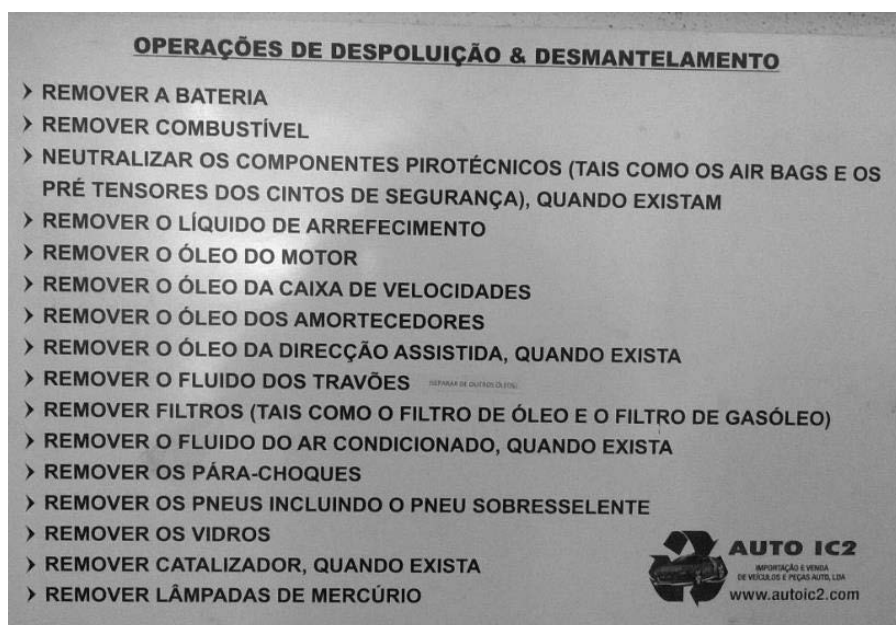
Anexo III – Visita às instalações da AUTOIC2.

Figura 0.2 Folheto afixado na instalação com a informação relativa às operações de despoluição e desmantelamento.



Figura 0.3 Carcaças de veículos após a operação de desmantelamento e compactados.