

3

Origem, Propriedades e Usos dos Ftalatos

Ésteres de ácidos ftálicos, conhecidos como ftalatos, são substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico. Estruturalmente, consistem de um anel benzênico ligado a dois grupos éster. As configurações meta e para são conhecidas como isoftalato e tereftalato respectivamente, enquanto que a orto é conhecida pelo nome genérico de ftalato. Este trabalho tratará apenas desta última configuração, a qual denominaremos simplesmente ftalatos (Kirk,R; Othmer,D. 1953).

Ftalatos foram sintetizados pela primeira vez na década de 1850, mas só encontraram aplicação no mercado de materiais de alta polimerização em 1920. A produção aumentou rapidamente nos anos 50, quando um ftalato (di-etil hexil ftalato, DEHP) sintetizado em 1933, foi testado com grande sucesso para flexibilizar PVC. Atualmente são usados em diversas aplicações industriais e domésticas (Inchalik, E. J.; Rubin, G., 1996).

Ftalatos são produzidos comercialmente a partir do anidrido ftálico (obtido por oxidação do naftaleno) e álcoois, por processos convencionais de esterificação (Figura 3).

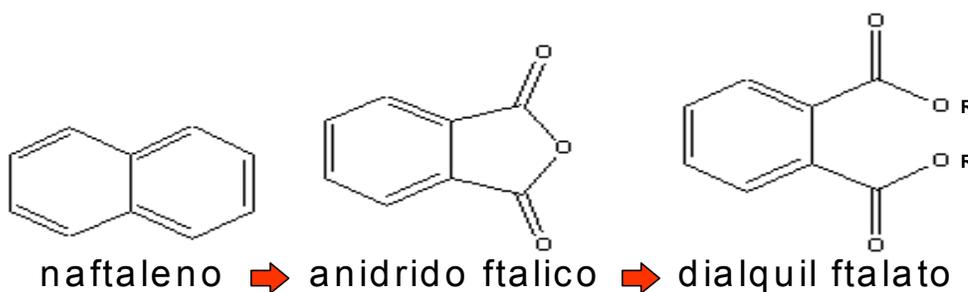


Figura.3 - Etapas de Preparação dos Ftalatos (Kirk,R.; Othmer,D.1953)

Existem alegações de ocorrências naturais de ftalatos como produtos de metabolismo bacterial, mas tais estudos não têm provas suficientes da ausência de poluição ambiental ou contaminação de laboratório, não sendo conclusivos (Ehrhardt,M. 1980 e Peterson,J.C. 1982); portanto, ftalatos são considerados como substâncias de ocorrência unicamente antropogênica.

3.1

Propriedades Químicas dos Principais Ftalatos

A tabela 4 apresenta comparativamente as principais propriedades químicas dos ftalatos, investigados neste estudo, que mais influenciam na disseminação no ambiente.

A volatilidade nas condições normais de temperatura e pressão é geralmente baixa, principalmente para os compostos com grupos de cadeia longa como o DEHP. Isto pode ser averiguado pelos pontos de ebulição dos produtos.

Ftalatos com pequenos grupos alquil (ex.: metil - DMP, butil - DBP) são razoavelmente solúveis em água ($0,5\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$). Quando os grupos alquil são de cadeias maiores, diminuem a solubilidade no meio aquoso por causa de predominância da estrutura lipofílica. A solubilidade em água pode ser medida em $-\log C_w^{\text{sat}}$ ou $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. O primeiro parâmetro mede a saturação do produto na água sob a forma logarítmica, enquanto o segundo demonstra de forma mais direta esta solubilidade.

A maioria dos ftalatos empregados na indústria possuem grupamentos alquil de cadeias longas.

O coeficiente de partição octanol/água ($\text{Log } K_{\text{oct/água}}$) mede a tendência do produto de permanecer na fase orgânica ou na aquosa, também refletindo o caráter lipofílico do produto.

Tabela 4 - Principais Propriedades Físico- Químicas de alguns Ftalatos deste Estudo

| Substância | Aspecto | Pto de Ebulição (°C) | Solubilidade em Água | | Log $K_{oct/água}$ |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|
| | | | $-\log C_w^{sat}$ (#) | $\mu g \cdot mL^{-1}$ | |
| Dimetil ftalato (DMP) | Líquido incolor viscoso | 283,7°C | 1,646 | $4,5 \times 10^4$ * | 1,53 */ 1,83 # |
| Dietil ftalato (DEP) | Líquido incolor viscoso | 298°C | 2,364 | $1,2 \times 10^3$ * | 2,35 */ 2,76 # |
| Butil benzil ftalato (BBP) | Líquido incolor viscoso | 370°C | 5,180 | <100 | 4,91 */ 4,59 # |
| Dibutil ftalato (DBP) | Óleo incolor | 340°C | 4,402 | 1,01 * | 4,57 */ 4,37 # |
| Di etilhexil ftalato (DEHP) | Óleo incolor | 384°C | 6,374 | $4,1 \times 10^{-2}$ * | 9,64 */ 7,06 # |
| Di n-octil ftalato (DNOP) | Óleo levemente colorido | 220°C | 6,137 | < 100 | 6,99 # |
| Di hexil ftalato (DHP) | Líquido incolor viscoso | 350°C | 6,144 | -- | 6,30 # |
| Di isobutil ftalato (DIBP) | Líquido incolor viscoso | 296°C | -- | 6,2 | 4,11 |
| Di ciclohexil ftalato (DCHP) | Sólido granular branco | 220°C | 2,630 | -- | 4,90 # |
| Di metoxi etil ftalato (DMEP) | Líquido incolor viscoso | -- | 1,860 | -- | 2,90 # |
| Di etoxi etil ftalato (DEEP) | Líquido incolor viscoso | -- | 3,090 | -- | 4,05 # |
| Di pentil ftalato (DPP) | Líquido incolor | 342°C | 5,839 | -- | 4,85 # |
| Di propil ftalato (DPrP) | Líquido incolor | 304°C | 3,401 | -- | 3,64 # |

Fonte: NTP(1991)

* Leyder e Boulanger (1983)

Thomsen, M. (1999)

3.2

Usos Industriais de Ftalatos

Atualmente existem milhares de ftalatos sintetizados, porém menos de 1% deles têm uso conhecido e produção industrial. Estes últimos têm uma grande variedade de usos industriais, sendo provavelmente o grupo mais importante de plastificantes atualmente. Segundo Brown (1996), 88% dos plastificantes usados em PVC são da família dos ftalatos, contendo até 45% em peso, com valor típico de 35%.

Concentrações mais altas de ftalatos foram encontradas em áreas de alta atividade industrial e densamente povoadas, como foi comprovado em estudos realizados em diversos países como:

- Noruega (Thurén, A 1990): a distribuição de ftalatos no ar mostra um gradiente decrescente das áreas urbanas para as não influenciadas pelas atividades humanas;
- Estados Unidos (Peterson, J. C. 1982): em estudos de sedimentos datados da Chesapeake Bay, comparando a idade dos sedimentos e níveis de DEHP, relacionou-se a taxa de acumulação deste composto com a sua produção ($R^2=0,96$).
- Itália (Guidotti, M. 2000): concentração de ftalatos de diversas zonas industriais em águas de chuva foram muito semelhantes entre si e sempre superiores às das áreas residenciais.

Segundo Furtmann (1994), que compilou todos os dados relevantes disponíveis, a produção mundial de ftalatos atingiu $2,7 \text{ milhões ton.ano}^{-1}$, sendo ± 200 mil ton produzidos nos Estado Unidos e 350 mil no Japão e Alemanha.

O maior volume de ftalato produzido é o DEHP que representa entre 50-90% da produção. Os mais comumente usados são: DEHP e DMP, que juntos representam mais de 80% do consumo. Outros ftalatos muito usados são o DIDP (di-iso decil ftalato) e o DINP(di-iso decil ftalato), porém não são indicados para avaliação em águas potáveis pela EPA, já que não são suspeitos de nenhum efeito adverso.

3.2.1

Ftalatos como Plastificantes de PVC

O DMP apesar de sua baixa pressão de vapor ($<0,01\text{mmHg}$ à 20°C) é muito volátil para ser considerado um bom plastificante para PVC, encontrando usos na preparação de repelentes para insetos e como solvente.

Já o DEHP, por sua excelente compatibilidade com resinas sintéticas, baixa volatilidade, boa eficiência, baixa extração por água e propriedades satisfatórias a baixas temperaturas, é reconhecido como padrão de referência para composições com plastificantes. Também tem uso como lubrificante ou fluido de trabalho de bombas de alto vácuo.

PVC é o único dentre os plásticos que não pode ser usado sem grande variedade de aditivos, visto que não é estável. O material sempre conterà um ou mais estabilizantes ao calor, e outros aditivos empregados para designar as propriedades do material para propósitos específicos (Tabela 5).

Tabela 5 - Efeito dos Aditivos nas Propriedades Finais do PVC

| Aditivo | Propriedade |
|------------------------|--|
| Estabilizante | resistência calor, luz e desgaste |
| Corante | cor e resistência ao desgaste |
| Plastificante | propriedades mecânicas e comportamento de queima |
| Modificador de Impacto | resistência ao impacto e propriedades mecânicas |
| Lubrificantes | reologia PVC fundido, acabamento superficial |
| Cargas | propriedades mecânicas |
| Retardantes de Chama | comportamento de queima |
| Antiestáticos | propriedades elétricas |
| Agentes de Sopro | processamento para produtos expandidos |

Fonte: DEPA (1996)

Aproximadamente um terço do PVC é processado com a ajuda de plastificantes e as aplicações mais importantes são os compostos de fios e cabos,

filmes flexíveis, pisos e plastissóis. Os plastificantes podem ser divididos em 3 grupos: ésteres de ácido dicarboxílico, fosfato triésteres e trimetilatos. O grupo mais consumido é o dos ésteres de ácidos dicarboxílicos, sendo mais de 90% destes ftalatos. Estes últimos podem ser usados sozinhos ou em combinações para gerar as propriedades requeridas, podendo ser classificados como:

- de uso geral: atendem a maioria dos requisitos para a maior parte das aplicações vinílicas e geram bom balanço entre custo-performance. Por muitos anos, os plastificantes mais usados deste tipo têm sido: DEHP, DIDP e DINP.
- os altamente solvatadores: fundem-se com os polímeros vinílicos em temperaturas relativamente baixas e também dão boa resistência a mudanças de cor. Entre eles os principais são BBP, DNOP e DHP.

A proporção de plastificante depende do tipo de produto final desejado, sendo que até 60% do peso total de alguns produtos pode ser de plastificante (Tabela 6).

Tabela 6 - Conteúdo de Plastificantes em alguns Produtos

| Produto | % |
|------------------------------|----------|
| Revestimento de fios e cabos | 33-44 |
| Filmes | 17-23 |
| Perfis extrudados | 17-47 |
| Couro Artificial | 29-44 |
| Cápsulas | 38 |
| Moldagem por Injeção | 38-58 |

Fonte: DEPA (1996)

Plastificantes como o DBP, DEHP e BBP, reduzem o tempo de plastificação, facilitam a mistura, melhoram a resistência à tração, resiliência e resistência ao frio, além de aumentarem a flexibilidade do produto final. A tinta usada para impressão em plástico e adesivos usados em embalagens frequentemente contém ftalatos.

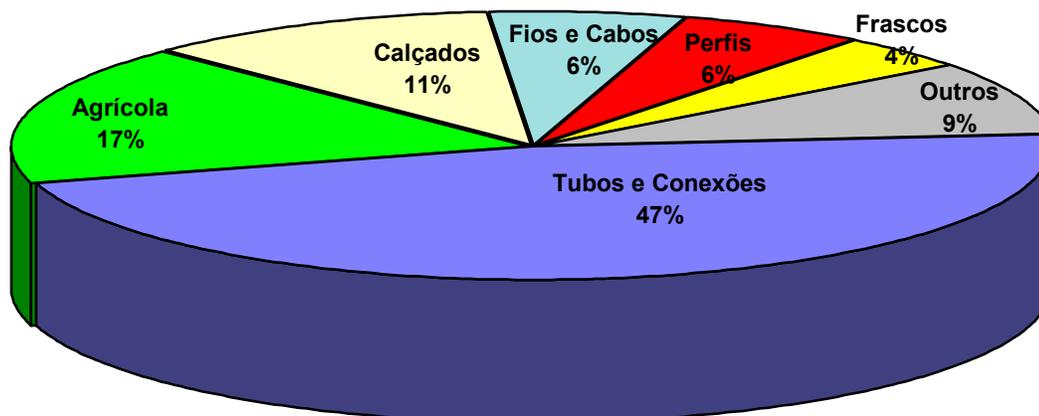


Figura.4 - Dados do Uso de PVC no Brasil em 95 (Abiplast, 1997)

Segundo Greenpeace International (1992), DEHP é despejado em quantidades significativas no ambiente em todas as partes de seu ciclo: 1% durante a produção (principalmente nos despejos), 0,05% durante sua distribuição, 1% durante sua adição aos plásticos e outras quantidades pelo uso e despejo de produtos de PVC.

Já para o DEP, estima-se que 0,5% de toda a produção é perdida para o ambiente durante sua fabricação. Outros 0,67% são estimados como emissões no vapor e forma particulada durante a incineração de plásticos que o contenham. A volatilização e a erosão destes materiais são fontes potenciais de transporte no ar, água e solo.

Como os plastificantes não estão quimicamente ligados ao polímero de PVC, permanecendo ao redor do polímero, é evidente que podem volatilizar ou migrar de produto com o tempo, porém, tais processos são lentos.

Devido a crescente preocupação com a migração dos plastificantes ftálicos de embalagens, estudos e modelos matemáticos (Lau, O. W. et al. 1997) foram desenvolvidos para prever a extensão deste processo em alimentos (especialmente os leites infantis); brinquedos para criança (principalmente os mordedores para a fase de dentição) e bolsas de sangue usadas em transfusões e diálises. Verificou-se uma rápida migração inicial do plastificante, seguida por nivelamento com o tempo. Os

coeficientes de difusão em alimentos são mais dependentes da temperatura de armazenamento do que do tipo de alimento. Os coeficientes de partição variam muito nos sistemas alimento/plastificantes, sendo maiores em alimentos com alto conteúdo de gordura, dado o caráter lipofílico dos ftalatos.

3.2.2

Outras aplicações dos Ftalatos:

Ftalatos também são utilizados em produtos industriais como tinta de emulsão, pisos vinílicos, corantes, biocidas, tintas industriais, cosméticos, lubrificantes, retardantes de chama, modificadores de impacto, cargas e estabilizantes.

DMP e DBP têm sido amplamente usados como repelentes de insetos, aplicados diretamente sobre a pele, sendo que o DBP é mais resistente à lavagem que o DMP.

O DIBP é bastante usado no Brasil, principalmente em plastissóis (PVC), tintas e adesivos à base de PVA, basicamente buscando a propriedade de tixotropia.

3.3

Ftalatos e Derivados no Brasil

No Brasil, segundo dados da Abiplast (1997), apesar da capacidade de produção petroquímica nacional ser de 3,1 milhões de toneladas de plásticos, o consumo total é de somente 2,64 milhões de toneladas. Destas, 565 mil toneladas de produtos de PVC. Na segmentação de mercado de 1995, 63% dos produtos de PVC utilizam plastificantes.

Dentre as 16 empresas que fornecem plastificantes no Brasil, apenas 7 são produtoras de ftalatos (tabela 7), todas localizadas no Estado de São Paulo, sendo a Ciquine a maior delas, seguida pela Oxypar. As outras são apenas distribuidoras ou produtoras de outros tipos de plastificantes.

Tabela 7 - Plastificantes ftálicos fabricados no Brasil

| Produtos | Principais Fabricantes * | Capacidade (ton.ano⁻¹) ** |
|-----------------|---|---|
| BBP | IQT | 1.000 |
| DBP | Ciquine, Coral, Scandiflex, Coremal | 66.380 |
| DEP | IQT, Rhodia | 1.500 |
| DIBP | Ciquine, Coral, Scandiflex, Oxypar, Coremal | 116.380 |
| DIDP | Ciquine, Elekeiroz, Scandiflex, Oxypar, Coremal | 131.500 |
| DMP | IQT, Rhodia | 1.500 |
| DEHP | Ciquine, Elekeiroz, Scandiflex, Oxypar, Coremal | 158.500 |
| outros | diversos | 116.200 |

Fonte: *Plástico Industrial (2002) e ** Pita, V.J. (1996)

As transformadoras principais se encontram na região sul e sudeste. Destacam-se as produtoras de laminados de PVC e de compostos (produtos semi-industrializados) para injeção no estado de São Paulo, como: Solvay do Brasil, Polibrasil, Karina, Ramon, Multiplast, etc....

No Estado do Rio de Janeiro, existem diversas pequenas indústrias de plásticos. Em sua maioria, o processo de produção utiliza compostos (produtos semi-industrializados, usados em injetoras), não consumindo diretamente os plastificantes ftálicos. As empresas, localizadas no noroeste da Baía de Guanabara, próximas ao Rio São João de Meriti, consomem atualmente de 600 - 650 ton.mês⁻¹ dos plastificantes ftálicos DIDP, DEHP e eventualmente DIBP. Por ordem decrescente de consumo são listadas abaixo:

- **Rionil** (1600 ton.mês⁻¹ de DEHP e DIBP) é a única indústria de compostos do estado, em plena expansão e com conceitos de produção mais limpa e com investimentos em meio ambiente e produtividade;
- **Vulcan** (250 ton.mês⁻¹ de DEHP e DIDP), é a maior indústria do estado. Detém 50% das ações da Oxypar e adquiriu em 97 a Plavinil estando em plena expansão de sua linha de cortinas de banheiro, toalhas de mesa e jogos americanos ;
- **Idma** (150-180 ton.mês⁻¹ de DEHP);
- **Ficap** (100-120 ton.mês⁻¹ de DIDP e DIBP);
- **Kelson's** (100 ton.mês⁻¹ DEHP). A empresa estava em fase de recuperação de um pedido de falência que abalou suas atividades em 1995. Com a atual situação econômica, encontra-se em grandes dificuldades econômicas.

Além das indústrias de plásticos, existem outras fontes de contaminação por derivados ftálicos: o DIBP é a base de tintas industriais em formulações de empresas de grande porte, que no Rio são basicamente Glasurit (do Grupo Basf, localizada em Santa Cruz na baixada), Tintas Internacional (São Gonçalo em Niterói) e Tintas Ypiranga (São Cristóvão), que consomem em torno de 60 ton.mês⁻¹ no total.

Outras fontes, com menores quantidades, porém não desprezíveis, são de difícil contabilização, como lubrificantes de máquinas, fluido de trabalho de bombas, cosméticos, etc...