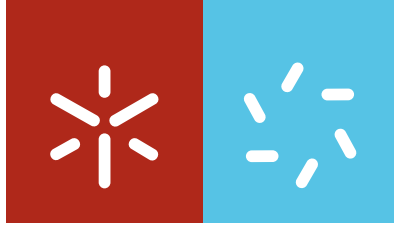


Universidade do Minho
Escola de Ciências

José Joaquim Poças Gonçalves

**Difusão de Compostos Orgânicos Voláteis
em Materiais de Construção.
Influência da Microestrutura**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

José Joaquim Poças Gonçalves

**Difusão de Compostos Orgânicos Voláteis
em Materiais de Construção.
Influência da Microestrutura**

Mestrado em Física dos Materiais Avançados

Trabalho efectuado sob a orientação da
Professor Doutor Armando Santos
Professor Doutor Senentxu Lanceros Mendez

Março de 2009

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Ao concluir este trabalho quero manifestar a todas as pessoas que, de diferentes formas, contribuíram para a sua realização:

Ao orientador Professor Doutor Armando Santos, expresso os mais sinceros agradecimentos, pela valiosa e indispensável orientação, apoio, dedicação e por todo o conhecimento transmitido.

Ao Professor Doutor Senentxu Lanceros Mendez pelas suas sugestões e comentários construtivos.

À Doutora Gabriela Ventura pela constante disponibilidade, empenho e por todo o apoio ao trabalho desenvolvido.

Ao Professor Doutor Eduardo de Oliveira Fernandes pela oportunidade de trabalhar nesta área, assim como os seus valiosos conselhos.

Os colegas do LQAI, merecem o meu sincero agradecimento pela ajuda e paciência que demonstraram ao longo deste trabalho.

Ao Engenheiro Mário Guindeira pelas valiosas sugestões para o desenvolvimento do trabalho.

Finalmente, os meus agradecimentos à minha família pelo apoio, compreensão e a força que me deram para ultrapassar alguns momentos.

Resumo

Em consequência da elevada permanência das pessoas em espaços interiores, actualmente estimado em cerca de 90% de tempo, e de deficientes níveis de ventilação dos espaços em boa parte por questões energéticas, tem-se acentuado o problema da má qualidade do ambiente interior (síndrome do edifício doente). Para isso contribuem várias fontes, em particular os materiais de construção, que emitem para o ambiente compostos orgânicos voláteis (COVs) entre outros poluentes.

Assim, a medição e previsão das taxas de emissão de COVs pelos materiais de construção, têm sido objecto de pesquisa intensa, o que levou ao desenvolvimento de métodos e de técnicas de medição de parâmetros físicos, assim como de modelos matemáticos de previsão da qualidade do ar interior. Um dos principais parâmetros de entrada para estes modelos é o coeficiente de difusão, sendo conhecidas várias técnicas experimentais para a sua determinação, mas onde os dados disponíveis apresentam elevada dispersão conforme o método usado na sua determinação.

Nesse sentido efectuou-se uma análise exaustiva dos métodos utilizados para a determinação dos coeficientes de difusão de materiais de construção, e implementaram-se técnicas experimentais baseadas no método do copo “seco” e “húmido”. Obtiveram-se resultados para diversos pares “COV/material, onde os valores do coeficiente de difusão foram significativamente diferentes pelos dois métodos.

Procurou-se também relacionar os coeficientes de difusão obtidos com as características físicas e químicas dos compostos, e com a estrutura porosa dos materiais, tendo estas sido caracterizadas por microscopia electrónica de varrimento e microanálise por raios X.

Abstract

As result the time people spend indoors, estimated at around 90%, and poor levels of ventilation in the spaces in large part by energy issues, has stressed the problem of poor indoor environmental quality (sick building syndrome). That contributes to various sources, in particular volatile organic compounds (VOCs) which are mainly due to emissions from building materials.

The measurement and prediction of rates of emission of VOCs for building materials have been the subject of intense research, and the development of methods and techniques of measurement of physical parameters, as well as mathematical models for predicting the quality of indoor air. One of the main input parameters for these models is the coefficient of diffusion, and various known experimental techniques for its determination, where the available data present high dispersion according the method used for their determination.

In that sense was carried out an exhaustive analysis of the methods used for determination the diffusion coefficients of building materials and was implemented an experimental method based on the "dry" and "wet" cup methods. It was obtained results of diffusion coefficient for several pairs "VOC / material", with significantly different values of D for two different methods.

It is also to relate the diffusion coefficients with the physical and chemical characteristics of compounds, and the porous structure of materials, and these were characterized by scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.

Conteúdo

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Conteúdo.....	ix
Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	xiii
Símbolos.....	xv
Abreviaturas.....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1 Considerações gerais sobre qualidade do ar interior.....	2
1.2 Fontes de poluição do ar interior.....	3
1.3 Compostos orgânicos voláteis no ambiente interior.....	5
1.4 Legislação acerca da qualidade do ar interior.....	7
1.5 A nanotecnologia na construção.....	8
1.6 Motivação.....	9
1.7 Objectivos.....	9
1.8 Organização da dissertação.....	11
2 Fundamentos teóricos e metodologias.....	13
2.1 Classificação dos materiais de construção.....	13
2.2 Fenómenos de adsorção.....	15
2.3 Fenómeno de difusão.....	18
2.3.1. Difusão em materiais porosos.....	19
2.3.2 Tipos de difusão.....	20
2.3.3 Factores de influência na difusão.....	23
2.4 Difusão através de uma placa.....	25
2.5 Métodos de avaliação da difusividade.....	27
2.6 Metodologias para determinar o coeficiente de difusão.....	29
2.6.1 Método do “copo húmido”.....	29
2.6.2 Método do “copo seco”.....	31
2.6.3 Método do “copo seco” modificado.....	33
2.6.4 Método dupla câmara.....	35

2.6.5 Método da microbalança.....	41
2.6.6 Método da porosidade.....	42
2.6.7 Comparação dos métodos.....	43
3 Técnicas instrumentais e instalação laboratorial.....	45
3.1 Adsorventes e metodologias de amostragem dos COVs.....	45
3.1.1 Adsorventes.....	46
3.1.2 Técnicas de amostragem.....	48
3.2 Cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massa	49
3.3 Microscopia electrónica de varrimento e microanálise por raios X.....	51
3.4 Descrição da instalação laboratorial	53
3.4.1 Câmaras de teste.....	54
3.3.2 Ensaio de difusão.....	56
4 Resultados e Discussão.....	59
4.1 Materiais de construção e compostos usados.....	59
4.1.1 Selecção dos compostos orgânicos voláteis.....	59
4.1.2 Selecção dos materiais.....	60
4.2 Método do “copo húmido”.....	61
4.2.1 Correlação entre os coeficientes de difusão e as propriedades dos COVs	62
4.3 Método do “copo seco”.....	65
4.3.1 Ensaio preliminares.....	65
4.3.2 Resultados do coeficiente de difusão	67
4.4 Método do “copo seco” modificado.....	68
4.4.1 Determinação de COVs por cromatografia gasosa.....	68
4.4.2 Resultados do coeficiente de difusão.....	70
4.5 Comparação dos coeficientes de difusão obtidos pelo método do copo húmido e pelo método do copo seco modificado.....	71
4.6 Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise por raios X.....	73
5 Conclusões.....	80
Bibliografia.....	82

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Adsorção monocamada (a); Adsorção multicamada (b).....	16
Figura 2.2 - Classificação das isotérmicas de adsorção.....	17
Figura 2.3 - Difusão de um composto através de um material.....	18
Figura 2.4 - Difusão em sólidos porosos.....	19
Figura 2.5.- Representação esquemática dos diferentes mecanismos de difusão num material poroso.....	21
Figura 2.6 - Difusão unidimensional numa placa (estacionária).....	26
Figura 2.7 - Esquema do “copo húmido” usado nos testes de difusão.....	29
Figura 2.8 - Esquema do “copo seco” usado nos testes de difusão.....	32
Figura 2.9 - Esquema do “copo seco” modificado usado nos testes de difusão.....	33
Figura 2.10 - Representação esquemática da câmara Climpaq.....	37
Figura 2.11 - Representação esquemática do método difusiométrico.....	38
Figura 2.12 - Representação esquemática do método câmara gémeas.....	40
Figura 2.13 - Representação esquemática da microbalança.....	41
Figura 3.1 - Imagem de SEM do carvão activado a 100 000 ×.....	46
Figura 3.2 - Imagem de SEM do Tenax TA a 5 000 ×.....	46
Figura 3.3 - Figura tubo Tenax TA.....	49
Figura 3.4 - Esquema de um cromatógrafo gasoso.....	50
Figura 3.5 - Representação do funcionamento de um detector de massa.....	51
Figura 3.6 - Esquema da descrição experimental para os estudos da difusão.....	56
Figura 3.7 - Copo de difusão em aço inoxidável.....	56
Figura 3.8 - Descrição esquemática do equipamento usado para os testes de “copo húmido”.....	57
Figura 3.9 - Descrição esquemática usada para os testes pelo método do “copo seco”.....	57
Figura 3.10 - Esquema do equipamento usado para os testes pelo método do “copo seco” modificado.....	58
Figura 4.1 - Coeficiente de difusão em função da pressão de vapor, à temperatura de 23°C dos compostos estudados para o gesso cartonado e aglomerado de cortiça simples.....	63
Figura 4.2 - Coeficiente de difusão em função da pressão de vapor, à temperatura de 23°C dos compostos para o aglomerado de cortiça com verniz, aglomerado de cortiça com PVC.....	63

Figura 4.3 - Coeficiente de difusão em função da massa molecular dos compostos estudados para o gesso cartonado e aglomerado de cortiça simples.....	64
Figura 4.4 - Coeficiente de difusão em função da massa molecular dos compostos estudados para o aglomerado de cortiça com verniz, aglomerado de cortiça com PVC.....	64
Figura 4.5 – Variação da massa com o tempo para o par “cortiça/ciclohexano”.....	66
Figura 4.6 – Variação da massa com o tempo para o “vidro + cortiça /ciclohexano”.....	66
Figura 4.7 – Variação da massa do aglomerado de cortiça envernizado.....	67
Figura 4.8 – Soma das massa ao longo do tempo para o PVC.....	71
Figura 4.9. Resultados obtidos para o coeficiente de difusão para os diferentes materiais e compostos estudados pelos dois métodos (“húmido” e “seco” modificado).....	73
Figura 4.10 – Imagens de SEM para as amostras de gesso com ampliação de 1000× e 15000×	75
Figura 4.11 – Imagens de SEM para as amostras dos aglomerados de cortiça.....	77
Figura 4.12 – Imagem de SEM para o PVC com ampliação de 1000 × na superfície e em secção.....	79

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Classificação dos compostos orgânicos de acordo com a OMS.....	6
Tabela 1.2 Alguns compostos orgânicos voláteis e suas origens.....	6
Tabela 2.1 Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC.....	14
Tabela 2.2 Valores típicos da porosidade e o diâmetro médio dos poros para vários materiais de construção.....	15
Tabela 2.3 Resultados dos coeficientes de difusão do “copo húmido” obtidos por diversos autores.....	31
Tabela 2.4 Resultados dos coeficientes de difusão para o método difusiométrico	39
Tabela 2.5 Resultados dos coeficientes de difusão pelo método da câmara gémea.....	40
Tabela 2.6 Resultados dos coeficientes de difusão pelo método da microbalança.....	42
Tabela 2.7 Sumário das vantagens e desvantagens dos métodos para avaliar a difusão.....	44
Tabela 4.1 Propriedades físicas dos COVs seleccionados.....	60
Tabela 4.2 Propriedades e descrição dos materiais de construção testados.....	60
Tabela 4.3 Concentração de saturação para o ciclohexano, xileno, octano e vapor de água.....	61
Tabela 4.4 Coeficientes de difusão para o método do “copo húmido”.....	61
Tabela 4.5 – Resultados experimentais obtidos para a variação de massa, pela balança A & D modelo GX-1000.....	65
Tabela 4.6 – Coeficientes de difusão para o método do “copo seco” do ciclohexano e vapor de água em dois diferentes aglomerados de cortiça.....	68
Tabela 4.7 Parâmetros usados no sistema analítico, para amostras recolhidas em tubos com adsorvente.....	69
Tabela 4.8 – Resultados experimentais para as amostragens através do PVC.....	70
Tabela 4.9 – Coeficientes de difusão para o método do “copo seco” modificado.....	71
Tabela 4.10 – Coeficientes de difusão obtidos para os dois métodos: copo húmido e “copo seco” modificado.....	72
Tabela 4.11 - Composição química do gesso, W_i (%), obtida por EDX.....	75
Tabela 4.12 - Composição química dos aglomerados, W_i (%), obtida por EDX.....	77
Tabela 4.13 - Composição química dos aglomerados, W_i (%), obtida por EDX.....	79

Nomenclatura

Abreviatura Designação

<i>A</i>	Área do material (m^2)
<i>A_t</i>	Área da secção transversal do tubo de amostragem (m^2)
<i>C</i>	Concentração do composto (gcm^{-3})
<i>C₁</i>	Concentração do composto na câmara primária (gcm^{-3})
<i>C₂</i>	Concentração do composto na câmara secundária (gcm^{-3})
<i>C_i</i>	Concentração na vizinhança do tubo de amostragem (gcm^{-3})
<i>D</i>	Comprimento da camada gasosa estagnada (m)
<i>d₀</i>	Diâmetro molecular (m)
<i>d_p</i>	Diâmetro médio dos poros (m)
<i>D</i>	Coefficiente de difusão (m^2s^{-1})
<i>D_{ar}</i>	Coefficiente de difusão no ar (m^2s^{-1})
<i>D_e</i>	Coefficiente de difusão efectivo (m^2s^{-1})
<i>D_m</i>	Coefficiente de difusão molecular (m^2s^{-1})
<i>D_k</i>	Coefficiente de difusão de Knudsen (m^2s^{-1})
<i>D_p</i>	Difusividade nos poros (m^2s^{-1})
<i>J</i>	Fluxo de difusão por unidade de área ($\text{Kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
<i>L</i>	Espesura (m)
<i>L_x</i>	Comprimento do caminho efectivo médio (m)
<i>\dot{m}</i>	Caudal mássico através do material ($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$)
<i>M</i>	Massa molecular (gmol^{-1})
<i>N</i>	Densidade do gás (molm^{-3})
<i>q_v</i>	Taxa de amostragem (m^3h^{-1})
<i>P_{vs}</i>	Pressão de vapor (Pa)
<i>Q</i>	Caudal (m^3h^{-1})
<i>R</i>	Constante dos gases perfeitos, 8,314 ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
<i>T</i>	Temperatura (K)
<i>t</i>	Tempo (s)
<i>V</i>	Volume (m^3)

V_p	Volume dos poros (m^3)
x	Distância ao longo da difusão (m)
Ω	Velocidade média molecular (ms^{-1})
ε	Porosidade
λ	Livre percurso médio (m)
τ	Factor tortuosidade

Siglas

APA	Agência de Protecção Ambiental
BRI	Building Related Illness (Doença relacionada com o edifício)
COMV	Compostos orgânicos muito voláteis
COSV	Compostos orgânicos semi-voláteis
COVs	Compostos orgânicos voláteis
COVT	Compostos orgânicos voláteis totais
EDX	Microanálise por Raios-X
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
IDEMC	Instituto de Engenharia Mecânica
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LQAI	Laboratório da Qualidade do Ar Interior
MOP	Compostos orgânicos de matéria particulada
OMS	Organização Mundial de Saúde
QAI	Qualidade do Ar Interior
SCE	Sistema Nacional de Certificação Energética e Qualidade do Ar Interior nos Edifícios
SED	Síndrome do Edifício Doente
SEM	Microscopia electrónica de varrimento

1 Introdução

Nos dias de hoje o facto de as pessoas passarem grande parte do tempo em espaços interiores, e estes se tornarem cada vez mais estanques, compactos e dependentes de sistemas de ventilação, torna o problema da qualidade do ar interior uma questão premente em termos de saúde e conforto. O número de queixas de mal-estar, especialmente alergias do foro respiratório e outras doenças relacionadas com os edifícios tem aumentado, levando à necessidade de desenvolver um melhor conhecimento sobre o ambiente interior em particular a Qualidade do Ar Interior (QAI).

A QAI em ambientes residenciais e de trabalho não industrial tem vindo a ser objecto de atenção crescente por parte da comunidade científica, pois podem encontrar-se inúmeros poluentes nomeadamente compostos orgânicos e também muitos compostos inorgânicos. Em particular é dada grande importância ao estudo da influência dos compostos orgânicos voláteis (COVs), por existirem no ambiente interior em concentrações superiores às do exterior. Por outro lado, o desconforto experimentado pelos utilizadores é também causado pela sensibilidade a certos odores existentes, mesmo a níveis de concentração muito baixos. Estudos científicos mostram que vários materiais usados na construção, como materiais estruturais ou de revestimento, são as principais fontes de poluição do ar interior devido às suas grandes superfícies e à permanente exposição [1].

A importância das interacções entre os COVs e as superfícies dos materiais de construção é largamente reconhecida e tem merecido uma atenção crescente dada a enorme influência na QAI. Por essa razão tem havido uma tentativa de caracterizar os materiais quanto à difusão

e à capacidade de adsorção, a par do desenvolvimento de modelos que traduzam esse comportamento. No entanto, os processos de adsorção/desadsorção são fenómenos muito complexos, pois variam com o tipo de poluentes e tipo de material, a afinidade entre eles, a microestrutura do material e os parâmetros ambientais. Os métodos considerados mais apropriados para estimar os coeficientes de difusão têm por base a realização de testes em pequenas câmaras onde se procura estabelecer as condições de semelhança relativamente aos diversos fenómenos em jogo. Exemplos de métodos largamente usados para medição dos coeficientes de difusão de materiais de construção são: o método do “copo húmido”, o método da dupla câmara e o método da porosidade [2,3,4].

1.1 Considerações gerais sobre qualidade do ar interior

A qualidade do ar interior tem um impacto crescente sobre a qualidade de vida das pessoas, pois está na origem do aparecimento ou intensificação de muitas doenças "novas", especialmente alergias do foro respiratório. Tais problemas assumem hoje esta dimensão, em parte devido à evolução que tem ocorrido nos edifícios, quer ao nível dos materiais e tecnologias de construção, quer do controlo ambiental, incluindo da ventilação, mas também em consequência da permanência prolongada em ambientes interiores.

Concretamente, entre as causas desta situação salienta-se o aumento gradual do tempo que as pessoas permanecem em espaços interiores, distribuídos entre o local de trabalho, habitação, meios de transporte, actividades culturais e de lazer, o aumento da estanquicidade dos edifícios, a crescente utilização da ventilação mecânica como único processo de renovação de ar interior por ar exterior e o surgimento de novas fontes de poluição interior associadas aos materiais de construção. Assiste-se assim ao aumento das emissões de poluentes no ambiente interior dos edifícios, nomeadamente de gases e partículas, razões possíveis para que os ocupantes apresentem sintomas de mal estar e, por vezes, quando as suas concentrações aumentam por inadequada ventilação, surgem problemas de saúde relacionados com a falta de qualidade do ambiente interior [5]. Estão a aumentar as evidências que relacionam diversos problemas de saúde a uma deficiente QAI. Efeitos dispersos e incomodativos, como por exemplo a irritação do sistema respiratório, das mucosas, da pele, dos olhos, mas que não se revelam numa doença perfeitamente

caracterizada. Ainda no campo dos efeitos da qualidade do ar interior na saúde há a realçar o problema do Síndrome dos Edifícios Doentes (SED) que é atribuído ao edifício como um todo, porque as causas não são passíveis de uma identificação diferenciada em relação aos sintomas. Um factor importante que contribui para o SED é a presença de substâncias químicas em ambientes interiores, tais como os COVs e formaldeído, sobretudo em edifícios novos ou renovados, que muitas das vezes têm materiais de construção e mobiliário com elevadas taxas de emissão de COVs. Também as Doenças Relacionadas com o Edifício (BRI, do inglês Building Related Illness), que são um conjunto de sintomas que podem ser directamente atribuídos a fontes identificadas podendo ser diagnosticados e clinicamente identificados, e, ao contrário de muitos casos do SED persistem após o abandono do edifício.

Segundo a Agência de Protecção Ambiental (APA) [6] algumas das medidas para eliminar o Síndrome dos Edifícios Doentes e as Doenças Relacionadas com o Edifício são as seguintes:

- Remoção da fonte do poluente;
- Aumento da taxa de ventilação;
- Limpeza do ar, recorrendo a filtros e outros processos técnicos;
- Educação e boas práticas dos ocupantes do edifício no que respeita a acções de prevenção em relação à QAI (por exemplo, não fumar em espaços fechados).

Neste contexto, tem sido desenvolvida uma intensa investigação a nível internacional ao longo dos últimos anos sobre a problemática da qualidade do ar interior, para procurar conhecer melhor os problemas, com a finalidade de encontrar soluções para melhorar as condições nos ambientes confinados, privilegiando, quando possível, a perspectiva preventiva em vez de curativa.

1.2 Fontes de poluição do ar interior

Existe a ideia generalizada de que o problema da QAI se resolve com mais ventilação. De facto pode ajudar, mas isso não pode ser adoptado como uma solução universal por duas

razões: uma maior ventilação pode causar desconforto e por outro lado, os consumos de energia são maiores. Depois da crise energética em 1973, foram feitos esforços para projectar construções mais eficientes em termos energéticos.

As fontes emissoras de poluentes que podem afectar a QAI de um edifício são múltiplas e diversas. Verifica-se uma utilização crescente nas actuais construções de novos materiais fortemente emissores de substâncias químicas, como aglomerados de madeira, aglomerados de cortiça, tintas, colas, vernizes e materiais de isolamento, etc. As principais fontes emissoras de COVs são os materiais de construção bem como os sistemas de ventilação [7]. Mas também podem ter origem em produtos de limpeza [8], mobiliário [9], fotocopiadoras, impressoras [5], processos de combustão (tabaco, gás e carvão) e também no ar proveniente do ambiente exterior. Por outro lado, a maior estanquicidade dos edifícios assim como o aumento do tempo de permanência das pessoas no seu interior, levou a que houvesse um aumento de concentração de poluentes no ar interior e uma maior exposição das pessoas a estes poluentes [5]. Um importante contributo para salvaguardar a QAI é diminuir o grau de toxicidade dos materiais que estão em contacto com o ar interior. O conhecimento do modo como as emissões dos COVs evoluem com o tempo para um certo material é um dado de grande importância para avaliar o impacto das emissões no ambiente interior bem como nos ocupantes. Em geral, os materiais novos apresentam taxas de emissão elevadas logo após a sua produção, que vão diminuindo ao longo do tempo.

O aumento de consciência sobre as questões do ambiente interior criou uma procura sobre materiais de construção de baixa emissão levando a um processo de rotulagem dos materiais. No entanto, existem poucos materiais de construção de baixa emissão, exceptuando o vidro e o aço inoxidável.

As concentrações de poluentes no ambiente interior dependem de vários factores [10]:

- O volume de ar do espaço ocupado;
- A taxa de emissão do poluente;
- A taxa de eliminação do poluente através de filtros ou adsorção de materiais;
- A taxa de emissão secundária do poluente (taxa de desadsorção de materiais contaminados);
- A taxa de renovação do ar (ventilação).

Das estratégias para melhorar a QAI, o controlo da fonte é a abordagem mais eficaz. Devido às grandes áreas em que são aplicados e ao facto de estarem permanentemente expostos ao ambiente interior, os materiais de construção exercem um papel importante na QAI. O controlo da fonte requer um conhecimento adequado sobre a emissão de COVs pelos materiais para que os produtos com menores taxas de emissão sejam escolhidos e instalados. É também necessário conhecer as propriedades dos materiais de construção (coeficientes de difusão e partição), pois estes dados são necessários como parâmetros para modelos de simulação e previsão das emissões de COVs [11,12].

1.3 Compostos Orgânicos Voláteis no Ambiente Interior

Os compostos orgânicos voláteis (COVs), por existirem no ambiente interior em concentrações superiores às do exterior têm sido objecto particular de estudo por parte de investigadores do ambiente interior. Os COVs são utilizados em tintas, colas, vernizes e produtos de limpeza, são pouco solúveis em água, apresentam pontos de ebulição até 240 °C e massas molares entre 16 e 250 g/mol.

Os COVs incluem essencialmente solventes como o xileno, benzeno e tolueno. São utilizados na indústria porque são relativamente baratos, e eficientes para dissolverem óleos e ceras. Apresentam uma pressão de vapor elevada, devido às suas fracas forças intermoleculares e evaporam rapidamente à temperatura ambiente. Por existirem no ambiente interior em concentrações mais elevadas que no ambiente exterior [13] têm sido objecto de estudo por parte de investigadores do ambiente interior.

Os COVs pertencem a um dos quatro grupos de poluentes orgânicos no ar interior. A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu a seguinte classificação para os compostos orgânicos com base no ponto de ebulição à pressão atmosférica, Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Classificação dos compostos orgânicos de acordo com a Organização Mundial de Saúde [14].

Grupo	Ponto de ebulição (°C)	Adsorvente
Compostos orgânicos muito voláteis (COMV)	< 0 a 50 - 100	Carvão activado
Compostos orgânicos voláteis (COV)	50-100 a 240-260	Tenax ou carvão activado
Compostos orgânicos semi-voláteis (COSV)	240-260 a 380-400	Espuma de poliuretano
Compostos orgânicos de matéria particulada (MOP)	> 400	Filtros

A exposição aos COVs pode provocar cansaço, dores de cabeça, tonturas, fraqueza, sonolência, irritação dos olhos e pele, sintomas característicos do síndrome do edifício doente. As concentrações destes compostos no ambiente interior são significativamente mais elevadas (2 a 5 vezes) que no ambiente exterior. Também porque os COVs estão presentes em grande número no ambiente interior é importante ressaltar que um composto pode interagir com o outro, processo conhecido como sinergia, e fazer com que os efeitos na saúde sejam agravados, isto é, os gases juntos apresentam um efeito pior que a soma dos efeitos dos gases isolados. Alguns dos compostos mais importantes encontrados no ambiente interior bem como as suas fontes encontram-se na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Alguns compostos orgânicos voláteis e suas fontes.

Compostos	Fontes mais importantes
Acetona	Pinturas, materiais usados para polimento
Hidrocarbonetos Alifáticos (octano, decanos, hexano, etc)	Pinturas, adesivos, gasolina, máquinas de fotocópia, tapetes, processos de combustão
Hidrocarbonetos aromáticos (tolueno e benzeno)	Processos de combustão, pinturas, adesivos, gasolina, papel de parede

Todos os edifícios apresentam uma larga variedade de compostos, podendo os níveis típicos de ambientes interiores ir de valores da ordem dos $\mu\text{g}/\text{m}^3$ até alguns mg/m^3 . Para além da caracterização ao nível dos compostos individuais é também importante ter informação sobre os compostos orgânicos voláteis totais (COVT) num determinado ambiente.

1.4 Legislação acerca da qualidade do ar interior

Como resultado das crescentes preocupações relacionadas com esta temática e da obrigatoriedade de transposição da Directiva Europeia relativa ao desempenho energético dos edifícios e da qualidade do ar interior, entrou em vigor em 2006 a legislação nacional específica, para o Sistema Nacional de Certificação Energética e da Qualidade do Ar Interior nos Edifícios (SCE):

- **Decreto-Lei 78/2006 de 4 de Abril** que aprova o Sistema Nacional de Certificação Energética e da Qualidade do Ar Interior nos Edifícios [15];
- **Decreto-Lei 79/2006 de 4 de Abril** que aprova o Regulamento dos Sistemas Energéticos de Climatização em Edifícios e que impõe a obrigatoriedade das auditorias da Qualidade do Ar Interior nos edifícios (RSECE) [16];
- **Decreto-Lei n.º 80/2006, de 4 de Abril**, aprova o novo Regulamento Nacional de Características de Comportamento Térmico dos Edifícios (RCCTE). Define requisitos de qualidade para novos edifícios de habitação e pequenos serviços sem sistemas de climatização [17].

Esta regulamentação introduz a QAI como componente fundamental na avaliação de um edifício na sua vertente energética, mas também ao nível da saúde dos ocupantes, implementando directrizes para caudais de renovação de ar, parâmetros físicos (temperatura, humidade relativa e velocidade do ar) e concentrações recomendadas para poluentes do ar interior, definindo assim as condições de conforto térmico e de higiene que devem ser requeridas nos diferentes espaços dos edifícios. Esta regulamentação permite

ainda assegurar uma boa QAI como um dos objectivos mais importantes no projecto, construção e manutenção dos edifícios.

1.5 Nanotecnologia na construção

O conhecimento à escala nanométrica dos materiais promove o desenvolvimento de novas aplicações e produtos para melhorar as propriedades dos materiais de construção. Na indústria da construção, a nanotecnologia tem enorme potencial para melhorar muitos materiais de construção, estando já a ser aplicada em aços estruturais, polímeros, materiais cerâmicos, materiais cimentícios e materiais de revestimento.

A nanotecnologia pode contribuir para o desenvolvimento de materiais modificados, permitindo obter estruturas com maior durabilidade e/ou melhor desempenho, abrindo novas possibilidades de sustentabilidade na construção, o que pode ajudar a resolver alguns problemas relacionados com a qualidade do ar, consumo e geração da energia na construção, etc. [18,19].

Nanotecnologia e Revestimentos

Os COVs estão na origem de diversos problemas do ar interior, existindo uma procura de tecnologia para a redução dos COVs em ambientes interiores. O impacto negativo sobre a saúde devido a exposição excessiva aos COVs no ar interior tem sido amplamente reconhecido. Para controlar a quantidade de COVs no ar interior, para além de se conhecer a taxa de emissão dos materiais, é necessário reduzir as emissões. Entre as abordagens para remover COVs do ar interior, a fotocatalise tem despontado como uma tecnologia bastante promissora no tratamento de poluentes ambientais. Apresenta um grande potencial para a sustentabilidade do ambiente construído, pois permite reduzir a frequência de limpeza e o caudal de ventilação. Essa técnica transforma os edifícios em células capazes de contribuir para a limpeza de poluentes nocivos existentes no seu interior, como os COVs.

O que resulta da reacção fotocatalítica de compostos orgânicos é sobretudo dióxido de carbono e água. No entanto, há quem alerte para a possibilidade de resultarem subprodutos prejudiciais para a saúde [20], sendo ainda necessário avaliar o seu risco.

1.6 Motivação

A importância da QAI tem motivado investigadores a realizar estudos e desenvolver estratégias para proporcionar uma QAI aceitável para a melhoria da saúde pública.

As principais fontes de COVs nos ambientes interiores são normalmente o material de construção e o mobiliário. O controlo da fonte requer um conhecimento adequado sobre o volume das emissões de COVs de diferentes materiais e as interações entre os poluentes e suas fontes. Além disso, a compreensão do processo envolvido no comportamento dos materiais de construção porosos, tais como a difusão e adsorção, permite que a indústria e os consumidores desenvolvam estratégias que melhorem a QAI. Além disso, é necessário conhecer as características dos materiais de construção para poder prever as emissões de COVs, nomeadamente os coeficientes de difusão e de partição, pois são parâmetros de entrada para a modelação dessas emissões. Actualmente, a inexistência de uma base de dados de coeficientes de difusão e coeficientes de partição suficientemente robusta não permite a aplicação de modelos físicos para prever a QAI, e seleccionar o sistema de ventilação mecânica mais adequado.

1.7 Objectivos

Os materiais de construção para além de serem fontes de poluição do ambiente interior podem actuar como adsorventes de outros poluentes existentes na atmosfera envolvente. Estas interações integram-se num processo complexo de transferência de massa, onde intervêm fenómenos de adsorção e de difusão de compostos químicos nesses materiais. O fenómeno da difusão está relacionado com a afinidade existente entre os diferentes poluentes e materiais, a microestrutura do material (porosidade, tortuosidade e área específica) e os parâmetros ambientais (temperatura, humidade relativa, velocidade do ar, etc.). A medição da taxa de emissão de COVs pelos materiais de construção tem sido assunto de intensa investigação ao longo da última década. O coeficiente de difusão é um parâmetro fundamental para compreender os modelos de emissões. No que se refere ao número de poluentes do ar interior e de materiais, apenas alguns pares "composto/material" foram estudadas até agora, sendo necessário um estudo mais aprofundado.

Os trabalhos efectuados no âmbito desta dissertação foram realizados no Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) existente no Instituto de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (IDMEC/FEUP), e tiveram por finalidade realizar estudos laboratoriais para determinar os coeficientes de difusão de COVs em materiais de construção, pelo que foram realizados ensaios em pequenas câmaras de teste climatizadas, de acordo com a norma ISO 16000-9:2006 [21]. Para isso implementaram-se várias metodologias e tentou-se explorar as suas potencialidades, bem como comparar os resultados obtidos pelas diferentes metodologias.

Assim, considerou-se como principais objectivos desta dissertação:

- Desenvolver um procedimento experimental para medir o coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção;
- Realizar ensaios experimentais para determinar o coeficiente de difusão de COVs (*m*-xileno, *n*-octano e ciclohexano) para diversos materiais de construção correntemente utilizados (aglomerados de cortiça com diferentes revestimentos, gesso cartonado e PVC);
- Relacionar o valor do coeficiente de difusão com as propriedades microscópicas dos materiais, obtidas a partir de SEM-EDX (scanning electron microscopy coupled with energy analysis), e interpretar, como é que a microestrutura dos materiais influencia a difusão dos compostos.

Procurar-se-á também relacionar os valores de coeficiente de difusão com as propriedades físicas e químicas dos COVs.

1.8 Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos.

O primeiro capítulo – *Introdução* – apresenta uma introdução ao tema e descreve os objectivos a que o presente trabalho se propõe responder. São apresentadas as considerações gerais sobre qualidade do ar interior, o impacto da qualidade do ar interior na saúde, o efeito dos materiais de construção na emissão de compostos orgânicos voláteis, assim como a legislação existente em Portugal sobre a qualidade do ar interior.

No segundo capítulo – *Fundamentos Teóricos e Metodologias Experimentais* – são referidos aspectos fundamentais sobre fenómenos de difusão de gases em sólidos porosos numa perspectiva às questões colocadas, nomeadamente quanto às metodologias mais usadas para o estudo experimental da difusão de COVs em materiais de construção. Neste capítulo faz-se ainda a apresentação das metodologias usadas neste trabalho para o estudo experimental do fenómeno de difusão, cujos resultados são traduzidos através da determinação dos respectivos coeficientes.

No terceiro capítulo – *Técnicas Instrumentais e Instalação Laboratorial* – faz-se a descrição detalhada das técnicas instrumentais estudadas, assim como a descrição da instalação laboratorial e dos procedimentos seguidos para a realização das experiências.

No quarto capítulo – *Resultados e Discussão* – apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de difusão de COVs para os materiais seleccionados e determinam-se os respectivos coeficientes de difusão. Faz-se também a discussão dos resultados obtidos no presente estudo.

No quinto e último capítulo – *Conclusão* – são apresentadas as conclusões do presente trabalho e sugeridos possíveis desenvolvimentos futuros.

2 Fundamentos teóricos e Metodologias

Os materiais de construção têm sido alvo de desenvolvimento principalmente do ponto de vista da conservação energética. No entanto, têm sido identificados como importantes fontes de emissões de COVs em ambientes interiores, podendo também afectar o transporte e remoção dos compostos no ambiente interior por adsorção e desadsorção. Alguns materiais podem libertar e reemitir compostos adsorvidos durante dias, meses ou até anos após a sua aplicação, devendo ser evitados. Se o teor de COVs dos materiais de construção é elevado, os compostos são emitidos para o ambiente interior até se estabelecer o equilíbrio de concentrações, actuando o material como fonte. Quando a concentração nos materiais é baixa, os compostos serão adsorvidos pelo material, sendo neste caso o material considerado como adsorvente. Na eventualidade da concentração dos COVs no ar diminuir devido à diluição, os compostos adsorvidos serão reemitidos pelo material, tornando-se novamente fonte de emissão. A adsorção e a difusão são dois processos importantes no transporte de COVs, onde a adsorção descreve as interacções entre as moléculas do gás e a superfície do material, enquanto a difusão descreve a transferência de gás através do material [22]. Neste capítulo são referidos aspectos fundamentais sobre fenómenos de difusão de gases em sólidos porosos, bem como das metodologias mais usadas para o estudo experimental da difusão e adsorção de COVs em materiais de construção.

2.1 Classificação dos materiais de construção

Os materiais de construção interiores podem ser classificados em materiais húmidos e materiais secos. As tintas, vernizes e colas são exemplos de materiais húmidos. São

tipicamente caracterizadas por apresentarem elevadas emissões iniciais seguidas por uma diminuição de emissões.

A maioria dos materiais de construção interiores são materiais secos, como por exemplo materiais de parede (cimento, tijolos, papel de parede), pavimentos (cortiça, carpete, vinil, linóleo e madeiras etc.), gesso, azulejos, etc. As emissões de COVs por estes materiais são tipicamente baixas podendo ocorrer desde curtos períodos, até meses e mesmo anos. Isto deve-se ao facto dos compostos poderem migrar por difusão de zonas interiores dos materiais até à superfície.

Os materiais de construção podem também ser classificados de acordo com a sua microestrutura, em materiais porosos e não porosos. A grande maioria dos materiais de construção são materiais porosos, por vezes muito porosos, como a madeira, cimento, gesso e materiais de isolamento. Apenas alguns como os metais, vidro e plásticos podem ser tratados como materiais não porosos. Apesar da grande maioria dos materiais porosos serem heterogéneos, em muitos casos é possível considerá-los como sendo macroscopicamente homogéneos desde que as respectivas propriedades sejam determinadas. A caracterização da sua textura é fundamental para compreender o comportamento da difusão e impõe a determinação de parâmetros como a área específica, volume dos poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês International Union of Pure and Applied Chemistry), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: microporos, mesoporos e macroporos, como mostra a Tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC.

Categoria	Diâmetro do poro d (nm)
Microporos	< 20
Mesoporos	20 a 500
Macroporos	> 500

Na Tabela 2.2 são apresentados valores típicos da porosidade de alguns materiais de construção assim como o diâmetro médio dos poros determinados através de ensaios de

porosimetria por intrusão de mercúrio. É possível observar uma grande dispersão de valores, notando-se no entanto que para meios consolidados os valores têm tendência a ser inferiores aos valores para meios não consolidados. Por outro lado o aumento de porosidade implica normalmente um aumento do coeficiente de difusão [23].

Tabela 2.2 – Valores típicos da porosidade e o diâmetro médio dos poros para vários materiais de construção [22].

Material	Porosidade ϵ (%)	Diâmetro médio dos poros (μm)
Cimento sólido	10,4	0,96
Tijolo	17,1	1,98
Argamassa	22,6	0,07
Placa de gesso	27,7	10,54
Cimento celular	29,9	66,03

2.2 Fenómenos de adsorção

Adsorção é um termo utilizado para descrever o fenómeno pelo qual as moléculas de um fluido, líquido ou gás, se fixam sobre uma superfície sólida, tomando a forma de uma ou mais camadas na superfície. A desadsorção é o fenómeno inverso da adsorção, isto é, remove as moléculas da superfície. Desta forma, a adsorção está ligada à tensão superficial e a intensidade deste fenómeno depende da temperatura, concentração da substância adsorvida (adsorvato), estado de agregação do adsorvente, etc. Considerando-se que a tensão superficial é um fenómeno superficial, então a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor concentração deste soluto na superfície da solução [10].

A adsorção de moléculas ou átomos por uma superfície pode dar-se de duas formas: adsorção física e adsorção química. A adsorção física pode ser considerada como um fenómeno reversível. Ocorrem interações de Van der Waals, sendo a quantidade de energia envolvida da ordem da entalpia de condensação [24]. Estas energias são insuficientes para provocar quebras de ligações nas moléculas, verificando-se que estas mantêm a sua identidade na adsorção física:



Em que A é a molécula da espécie gasosa, S o ponto de adsorção da superfície, A_{ads} a espécie adsorvida e ΔH_{ad} a energia envolvida.

Na adsorção química as moléculas fixam-se à superfície, formando uma ligação química, em geral covalente. A energia envolvida na adsorção química é muito superior à da adsorção física. Uma molécula que sofra este tipo de adsorção pode perder a sua identidade. Por essa razão a adsorção química pode ser considerada um fenómeno irreversível:



Em que A é a molécula da espécie gasosa, S o ponto de adsorção da superfície, B a espécie formada pela ligação química entre a molécula A e S , e ΔH_{ad} a energia envolvida. A taxa de adsorção de uma molécula, no caso da adsorção física, é em geral rápida, embora se possa tornar mais lenta se a superfície for porosa. No caso da adsorção química, depende da energia química, e da energia de activação.

Normalmente distingue-se dois tipos de adsorção: a adsorção monocamada (Figura 2.1a) quando forma uma pequena camada na superfície do sólido, e a adsorção multicamada (Figura 2.1b), onde existem várias camadas do adsorbato na superfície do adsorvente. Ambos estão representados na Figura 2.1.

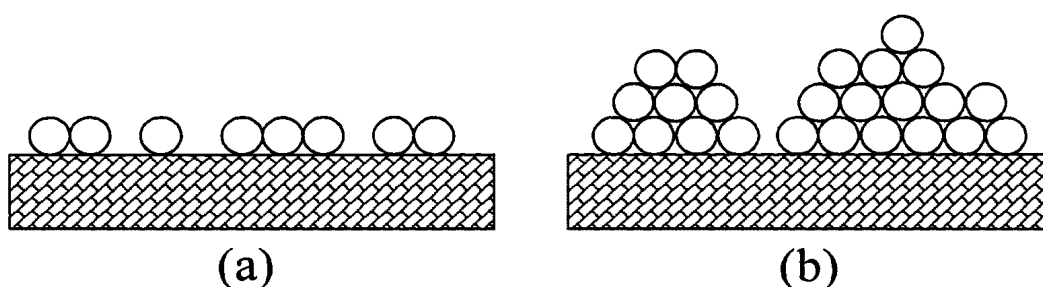


Figura 2.1 – Adsorção monocamada (a); Adsorção multicamada (b).

Numa fase inicial, em que existe um adsorvente “limpo” na presença de um composto gasoso, estabelece-se um fluxo de moléculas de gás inteiramente no sentido da superfície do sólido, passando de seguida a ocorrer também um fluxo em sentido inverso desadsorção. O estado de equilíbrio é atingido quando os fluxos de adsorção e de desadsorção se igualam. A quantidade de substância adsorvida no estado de equilíbrio depende da temperatura e da concentração dessa substância na fase gasosa. Para um dado material, a relação de equilíbrio, obtida a temperatura e pressão total constantes, entre a massa de substância adsorvida e a concentração na fase gasosa é designada por isotérmica de adsorção. Mais concretamente, estas isotérmicas serão ainda designadas de adsorção ou de desadsorção, consoante o equilíbrio seja estabelecido com valores da concentração sucessivamente crescentes ou decrescentes, respectivamente. Uma das suas utilidades consiste em permitir avaliar a capacidade de adsorção de um determinado material relativamente a um dado composto. A generalidade das isotérmicas de equilíbrio pode ser caracterizada através da sua forma e enquadrada num dos cinco tipos representados na Figura 2.2.

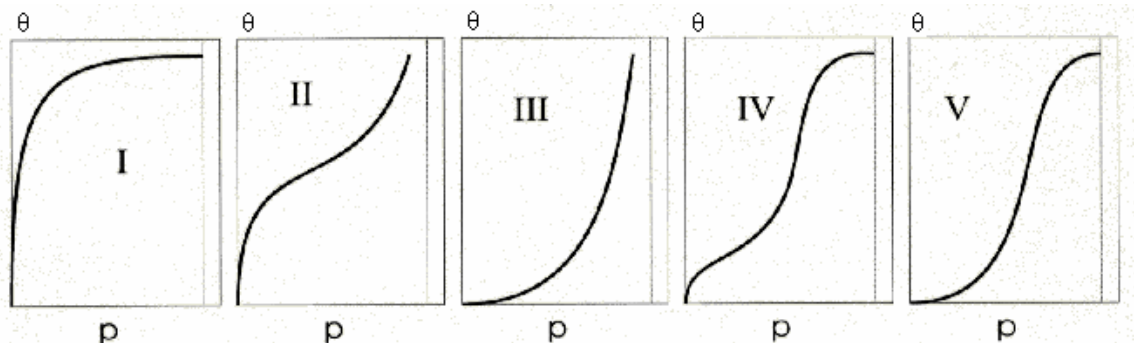


Figura 2.2 – Classificação das isotérmicas de adsorção [12].

As isotérmicas do tipo I são características de sólidos microporosos (p. ex. zeólitos e carvão activado). Há um limite de saturação finito que corresponde ao completo preenchimento dos microporos. Nas isotérmicas dos tipos II e III, típicas em adsorventes com uma gama larga de poros, a quantidade adsorvida tende para um valor elevado, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas. As isotérmicas dos tipos IV e V correspondem a materiais macroporosos.

2.3 Fenómeno de difusão

Difusão é um processo de transferência de massa de uma substância em resultado de um gradiente de concentração através de movimentos moleculares aleatórios. O movimento browniano das moléculas garante que o sistema passe de um estado inicial não estando em equilíbrio, para um estado final de mínima energia livre e, portanto em equilíbrio. A difusão pode ser vista como um processo no qual a concentração tende para o equilíbrio ao longo do tempo, ou seja, é um processo no qual a diferença de concentração é reduzida através de um fluxo espontâneo da matéria. A difusão é descrita pelas leis de Fick [25,26], assumindo a situação unidimensional a primeira lei é expressa por:

$$J = -D(c) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.3)$$

onde J é o fluxo de difusão, D o coeficiente de difusão, C a concentração, x a distância, e t o tempo. O sinal negativo no segundo membro indica que a difusão ocorre na direcção da diminuição da concentração. A Figura 2.3 representa a difusão de um composto através de um material.

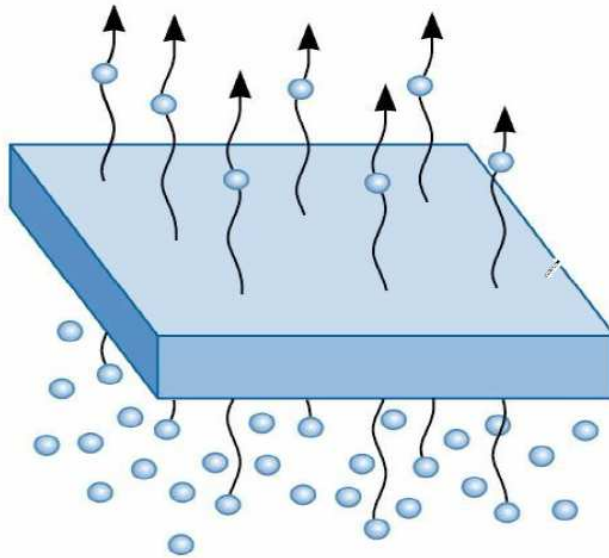


Figura 2.3 – Difusão de um composto através de um material.

No caso de processos de difusão dependentes do tempo, há que atender à segunda lei de Fick que exprime a variação da concentração em função do tempo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(c) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

2.3.1. Difusão em materiais porosos

Os materiais podem apresentar poros na sua constituição. A estrutura da matriz porosa permite definir diferentes porosidades e percursos tortuosos de diversos comprimentos, o que tem enorme influência na difusão de gases através do sólido poroso. Quando o material poroso é composto por partículas sólidas impermeáveis à difusão, esta só pode ocorrer através dos poros do material, Figura 2.4, e quanto maior o percurso ou menor a dimensão dos poros, maior dificuldade terá o gás para se difundir [27]. Outro caso pode ocorrer quando as moléculas apresentam capacidade de se difundir através do material sólido.

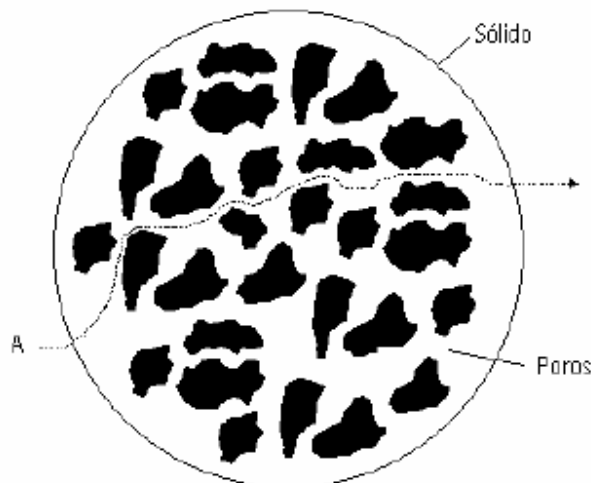


Figura 2.4 – Difusão em sólidos porosos.

Nestas situações geralmente não estamos na presença de transporte de massa por convecção, ou, quando ocorre, é normalmente pouco intenso, predominando o transporte difusivo. O fluxo de massa transferido por difusão no material poroso depende de diversos parâmetros, como a temperatura, pressão, porosidade e tortuosidade. Consoante a dimensão

dos poros, podem ocorrer diferentes mecanismos de transporte. Na difusão em materiais porosos é normalmente assumido que o transporte de massa ocorre apenas através dos poros, podendo ser desprezado o fluxo através da parte sólida. Nessas condições, torna-se conveniente definir a difusividade nos poros:

$$J = -\varepsilon \cdot D_p \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.5)$$

onde D_p é a difusividade nos poros e ε a porosidade do material. A orientação aleatória dos poros leva a um maior comprimento de difusão e a um menor gradiente de concentração na direcção do escoamento. A variação do diâmetro do poro faz com que D_p esteja relacionado com o factor de tortuosidade, τ :

$$D_p = \frac{D}{\tau} \quad (2.6)$$

A tortuosidade é um factor geométrico que depende do comprimento dos poros, pode ser avaliada teoricamente a partir da porosidade e da distribuição de dimensões dos poros e forma. Contudo, é mais simples tratar a tortuosidade de uma forma empírica a ser determinada experimentalmente para cada material poroso.

2.3.2 Tipos de Difusão

O transporte de massa em meios porosos como os materiais de construção envolve vários processos complexos, incluindo, a difusão molecular, difusão de Knudsen e difusão superficial, podendo estes mecanismos de transporte actuar individualmente ou em simultâneo. Na Figura 2.5 são representados esquematicamente os mecanismos de transporte referentes à difusão.

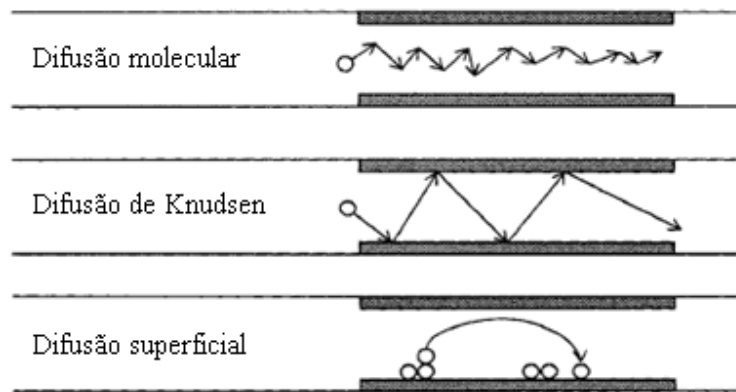


Figura 2.5 – Representação esquemática dos diferentes mecanismos de difusão num material poroso [26].

A aleatoriedade da distribuição e os movimentos moleculares faz com que cada molécula percorra uma determinada distância antes de colidir com outra. O livre percurso médio (λ) entre as colisões é dado por:

$$\lambda = \frac{1}{\pi \cdot d_0^2 \cdot n \cdot \sqrt{2}} \quad (2.7)$$

onde d_0 é o diâmetro molecular, e n a densidade do gás.

Difusão molecular

A difusão molecular ocorre essencialmente quando o tamanho do poro é muito maior que o livre percurso médio das moléculas ($r_p/\lambda \gg 10$), exercendo deste modo uma resistência formada essencialmente pelas colisões entre as próprias moléculas. A difusão molecular domina o mecanismo de transporte nos macroporos de materiais porosos.

Difusão de Knudsen

A diminuição do tamanho dos poros dá lugar à difusão de Knudsen. Esta difusão é caracterizada pelas colisões das moléculas com as paredes do poro. O livre percurso médio é limitado pelas dimensões do poro e pela microestrutura do material, sendo maior que o tamanho do poro ($r_p/\lambda \ll 0.1$). A difusão de Knudsen é independente da pressão, sofrendo

pequenas variações apenas com a temperatura. A difusão de Knudsen pode ser obtida por [22]:

$$D_k = \frac{1}{3} \Omega d_p \quad (2.8)$$

Onde, D_k é a difusão de Knudsen, d_p é o diâmetro médio dos poros e Ω a velocidade média molecular, dada pela teoria cinética dos gases:

$$\Omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.9)$$

onde M é a massa molecular do composto orgânico, T a temperatura absoluta e R a constante de gases perfeitos. Quando é conhecida a tortuosidade, o coeficiente pode ser corrigido através de:

$$D_{ke} = D_k \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (2.10)$$

Podem ainda ocorrer situações numa região de transição, ou seja, situações onde pode ocorrer a contribuição da difusão molecular e difusão de Knudsen. No regime de transição a difusão pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \quad (2.11)$$

As condições em que a difusão de Knudsen ou a difusão molecular se tornam predominantes no mecanismo de transporte de massa é quando $D_k \gg D_m$ ou $D_k \ll D_m$ respectivamente [22].

Difusão superficial

Para além da difusão molecular e da difusão de Knudsen, o transporte também pode ocorrer através das superfícies, onde as moléculas da substância em difusão estão fisicamente adsorvidas. Naturalmente, a mobilidade destas moléculas é em geral muito menor do que na fase gasosa. A uma temperatura mais elevadas, a espessura da camada de moléculas adsorvidas diminui pelo que a difusão superficial também diminui. A difusão superficial é significativa apenas em poros de dimensão reduzida, em que o fluxo através da fase gasosa pode ser inteiramente atribuído à difusão de Knudsen. Em materiais de construção, materiais macroporosos, a contribuição da difusão superficial é geralmente reduzida, podendo ser ignorada, porque a mobilidade da fase adsorvida é muito menor do que a da fase gasosa [26].

As contribuições dos diferentes tipos de difusão para o transporte de massa num sólido poroso podem ser combinados num único coeficiente de difusão, chamado de coeficiente de difusão efectivo, D_e .

2.3.3 Factores de Influência na Difusão

Os processos de difusão são influenciados pelas propriedades da matriz porosa, como a porosidade e a tortuosidade. Entre os parâmetros ambientais, a temperatura do ar interior e a humidade relativa têm efeitos na emissão de COVs pelos materiais de construção. Apesar de não ser possível estabelecer uma relação que descreva a dependência do coeficiente de difusão com a concentração, é de considerar que concentrações elevadas afectam o coeficiente de difusão [25].

Propriedades da matriz porosa

A difusão é facilitada em estruturas menos compactas. Um dos parâmetros mais importante na caracterização do meio poroso ao nível macroscópicos é a porosidade, ou seja, a razão entre o volume do espaço poroso, V_p , e o volume total do sólido, V , expresso por:

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \quad (2.12)$$

onde $\varepsilon (0 \leq \varepsilon \leq 1)$ é a porosidade.

A tortuosidade está associada ao trajecto real das partículas ao longo do meio poroso. Este parâmetro não é de determinação fácil a partir de dados experimentais, dependendo fortemente da estrutura local do meio. Por outro lado, dado existirem diferentes caminhos para a difusão através de um meio poroso, diferentes partículas vão ter percursos diferentes e percorrer distâncias diferentes através do meio, implicando valores de tortuosidades diferentes. A tortuosidade pode ser quantificada através do factor τ , definido pela razão entre o comprimento do caminho efectivo médio, L_x , no meio poroso e a distância mais curta, L , medida numa determinada direcção.

$$\tau = \frac{L_x}{L} \quad (2.14)$$

onde $\tau = L_x/L \geq 1$ é a tortuosidade.

Durante a difusão através de meios porosos, as moléculas podem ser adsorvidas pela superfície dos poros. Este fenómeno tem tendência para diminuir a transferência de massa através do meio poroso.

Temperatura

A dependência com a temperatura obedece a uma relação do tipo Arrhenius, descrevendo a equação 2.13 esta função:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (2.13)$$

onde D_0 é o factor de Arrhenius, E_0 a energia de activação para a difusão de massa, R a constante de gases perfeitos e T a temperatura. À medida que a temperatura aumenta, D também aumenta.

Concentração

Tem-se verificado experimentalmente que a concentração influencia os coeficientes de difusão dos materiais. Esta dependência é muito variável (pode ser descrita por funções logarítmicas ou exponenciais) [25], não existindo ainda uma teoria geral. Como exemplo, a experiência desenvolvida por Park para a captação de clorofórmio por uma placa de poliestireno, mostra que o coeficiente de difusão não é constante, mas aumenta com o aumento da concentração do clorofórmio. O problema é determinar quantitativamente como varia o coeficiente de difusão com a concentração [25].

Relação entre as propriedades físicas dos compostos e o coeficiente de difusão

De acordo com a revisão da literatura, o coeficiente de difusão medido pelas diferentes técnicas está relacionado com as propriedades físicas e químicas dos COVs.

Estudos efectuados mostram a correlação do coeficiente de difusão com a massa molecular. Foram estudados uma série de alcanos para o policloreto de vinilo onde se verifica uma diminuição do coeficiente de difusão à medida que aumenta a massa molecular dos compostos [28].

Meininghaus *et al* [4] apresenta a influência de um composto no material na presença de outros compostos, e concluiu que não são influenciadas pela presença de outros compostos. Isto é, os testes de apenas um composto ou de uma mistura de compostos apresentaram resultados similares. Isto poderá ser interpretado pelo grande número de sítios de adsorção existentes nos materiais de construção [4].

2.4 Difusão através de uma placa

A difusão unidimensional num meio limitado por dois planos paralelos é de particular interesse para o presente trabalho, uma vez que representa uma situação análoga à que se pretende materializar com as experiências de difusão realizadas.

O regime permanente representado Figura 2.6 é representativo da difusão unidimensional através de uma placa de espessura L , cujas faces em $x=0$ e $x=L$ são mantidas sob concentrações constantes C_1 e C_2 , respectivamente.

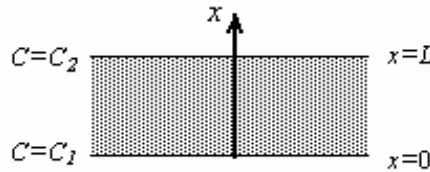


Figura 2.6 – Difusão unidimensional numa placa (estacionária)

Após algum tempo, estabelece-se o regime permanente, caracterizado por uma distribuição constante de concentrações em todos os pontos do material. Assumindo a invariabilidade do coeficiente de difusão, a equação 2.4 reduz-se a:

$$\frac{d^2C}{dx^2} = 0 \quad (2.15)$$

e a sua solução será expressa pela equação

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{L} \quad (2.16)$$

que traduz um perfil linear de concentrações entre os valores C_1 e C_2 .

O caudal mássico transferido tem o mesmo valor para qualquer plano do domínio, sendo dado por:

$$\dot{m} = -DA \frac{dC}{dx} = \frac{DA(C_1 - C_2)}{L} \quad (2.17)$$

Assim, conhecendo a espessura L e as concentrações superficiais C_1 e C_2 , é possível determinar o coeficiente de difusão, D , desde que seja possível medir o fluxo de massa. Por vezes, a transferência de massa numa das faces, por exemplo em $x=L$, processa-se por

evaporação para um ambiente com concentração C_∞ para o qual a concentração de equilíbrio na superfície do sólido é C_2 . Nesse caso, tem-se como condição fronteira:

$$\frac{dC}{dx} + \alpha (C - C_2) = 0 \quad (2.18)$$

E a solução da equação de difusão será

$$\frac{C - C_1}{C_\infty - C_1} = \frac{\alpha}{1 + \alpha L} x \quad (2.19)$$

e

$$\dot{m} = \frac{\alpha AD (C_1 - C_2)}{1 + \alpha L} \quad (2.20)$$

2.5 Métodos de avaliação da difusividade

Embora a maior parte dos métodos de determinação da difusividade sejam baseados nas leis de Fick da difusão, há diferenças significativas na forma de aplicação dessas leis aos dados experimentais, assim como no tipo de experiências usadas. Por exemplo, pode recorrer-se às soluções analíticas da equação 2.4 para várias geometrias, mas também se pode recorrer a soluções numéricas adequadas às condições particulares sob as quais as experiências foram realizadas.

Por outro lado, pode conceber-se uma variedade de experiências de acordo com as especificidades do método utilizado (geometria da amostra, adsorção/desadsorção, instalação experimental, etc.). Os métodos de permeação baseados na 1ª lei de Fick foram inicialmente desenvolvidos para a avaliação da difusividade através de membranas de material polimérico [25].

Uma das formas possíveis, regime permanente, consiste em colocar uma placa delgada de material de uma dada espessura entre duas células de difusão isotérmicas, mantidas a concentrações diferentes e constantes. Uma vez estabelecido o equilíbrio, conhecidas essas concentrações e o fluxo de massa transferida é possível obter a difusividade por aplicação

da equação 2.17. Na prática, uma das células de difusão pode ser materializada através de um recipiente (*copo*) contendo uma fonte de composto químico a uma determinada concentração; a outra célula poderá ser um ambiente suficientemente ventilado com concentração nula. A transferência de massa entre as células de difusão processa-se através de uma placa constituída pelo material a estudar.

Outra forma de avaliar a difusividade é baseada no período inicial instacionário que precede o regime permanente correspondente às condições de equilíbrio. Se uma das faces do material a testar for mantida a uma concentração C_1 , mantendo a outra com uma concentração nula, após um período de tempo suficientemente longo (teoricamente infinito), estabelece-se a condição de difusão em regime permanente. Assumindo difusividade constante, concentração inicial nula e assegurando que a substância em difusão é permanentemente removida no lado de menor concentração, a quantidade de substância, M , que permeia a matriz sólida, quando $t \rightarrow \infty$, é dada como função linear do tempo pela equação:

$$M = \frac{A}{L} DC_1 \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (2.21)$$

onde A é a área transversal. Assim, a representação gráfica da evolução temporal de M após um intervalo de tempo suficientemente elevado reduz-se a uma recta que intersecta o eixo dos tempos no valor $L^2/6D$. Esta quantidade permite obter D .

Embora estes dois métodos pareçam de aplicação simples, existem dificuldades sob o ponto de vista experimental:

- obtenção da placa delgada com espessura constante e estrutura homogénea;
- selagem dos bordos da placa por forma a garantir a difusão unidimensional;
- erros de medição da massa;
- eventual aumento de volume do material;
- manutenção das concentrações superficiais constantes.

2.6 Metodologias para determinar o coeficiente de difusão

Para determinar experimentalmente os coeficientes de difusão em materiais de construção podem ser usados vários métodos [2-4, 28-30]. Os principais são o método do “copo húmido”, método da dupla câmara e o método da porosidade [31]. Ao determinar as propriedades composto/material, deve ser dada especial atenção para garantir valores da concentração de COV típica de ambientes interiores, de modo que representem condições reais. Nesta secção serão apresentadas as metodologias usadas para o estudo experimental da difusão de COVs em materiais de construção.

2.6.1 Método do “copo húmido”

Um dos métodos para determinar o coeficiente de difusão de materiais de construção é o método do “copo húmido” [32], originalmente usado para medir os coeficientes de difusão para o vapor de água [33]. Este método aplicado aos compostos orgânicos voláteis foi implementado no Laboratório da Qualidade do Ar Interior (LQAI) existente no Instituto de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (IDMEC/FEUP). A amostra do material a analisar é colocada no topo do copo, que contém o COV líquido, a servir como tampa, devidamente selado de modo a não ocorrerem fugas, colocado numa atmosfera controlada, registando periodicamente a massa com uma balança. Como este método mede a massa e não a concentração através da análise do ar, apenas pode ser testado um composto em cada teste. A Figura 2.7 apresenta um esquema ilustrado do “copo húmido”.

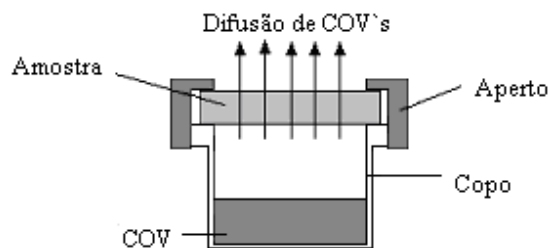


Figura 2.7 – Esquema do “copo húmido” usado nos testes de difusão.

A partir de estudos sobre a difusão do vapor de água através de materiais de construção, verificou-se que diferentes níveis de concentração poderão conduzir a uma diferença significativa nos coeficientes de difusão [32]. Alguns autores defendem que o método do “copo húmido” possa sobrestimar o coeficiente de difusão [31], pois opera sob condições de concentração muito superiores às encontradas em ambientes interiores.

Assumindo o estado de saturação, a concentração do composto C no interior do copo é calculada pela expressão:

$$C = \frac{P_{vs}(T)M}{RT} \quad (2.22)$$

onde P_{vs} é a pressão de vapor na superfície à temperatura T , M é a massa molecular, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura.

O coeficiente de difusão é calculado a partir do estado de equilíbrio e da taxa de perda de massa do COV. Aplicando a primeira lei de Fick para a difusão ao sistema representado na Figura 2.7, assumindo o regime permanente é possível obter a seguinte expressão para o cálculo do coeficiente de difusão:

$$D_e = \frac{\dot{m}L}{AC} \quad (2.23)$$

Onde D_e é o coeficiente de difusão efectivo do material testado, \dot{m} o caudal mássico difundido através do material, obtido a partir do declive da curva da perda de massa, L a espessura do material, A a área de transferência e C a concentração do composto gasoso.

Como foi referido, este método tem um ponto fraco: o COV líquido colocado no copo cria uma concentração de saturação muito elevada, comparativamente às existentes em ambientes interiores. Considerando as habituais baixas concentrações de COVs nos ambientes interiores, julga-se pertinente promover uma alteração nas condições experimentais de modo a produzir nos ensaios uma concentração mais próxima dos valores típicos dos ambientes interiores, apresentando-se o método do “copo seco” como uma

possível solução [34]. A Tabela 2.3 apresenta alguns resultados do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção existentes na literatura.

Tabela 2.3 – Resultados dos coeficientes de difusão do “copo húmido” obtidos por diversos autores [11]

Material	Coeficiente de Difusão ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$)				
	n-Octano				m-Xileno
	<i>Guindeira</i>	<i>Knudsen</i>	<i>Kirchner</i>	<i>k. Saarela</i>	<i>Guindeira</i>
Betão celular	2428	2736	3649	1429	3203
Gesso natural	2369	-	-	-	-
Gesso Cartonado	1592	3021	2867	1602	1778
Alcatifa	830	1261	1269	867	851
Cimento com areia	547	-	-	-	664
Aglomerado de cortiça natural	155	-	-	-	165
Papel de parede	-	23	39.2	8	-
PVC revestimento de chão	-	0	0.9	8	-

2.6.2 Método do “copo seco”

Desenvolvido para estudos de difusão do vapor de água [34], o método do “copo seco” foi aplicado ao caso da difusão de compostos orgânicos voláteis. Considerando os baixos níveis de concentração de COV no ar interior, o método do “copo seco” apresenta-se mais realista que o método do “copo húmido”, eliminando o referido inconveniente de operar com níveis de concentração próxima da saturação. O dessecante é colocado no interior do copo de modo a criar no seu interior uma pressão de vapor praticamente nula [31]. Como adsorvente de COV foi usado o carvão activado, Figura 2.8:

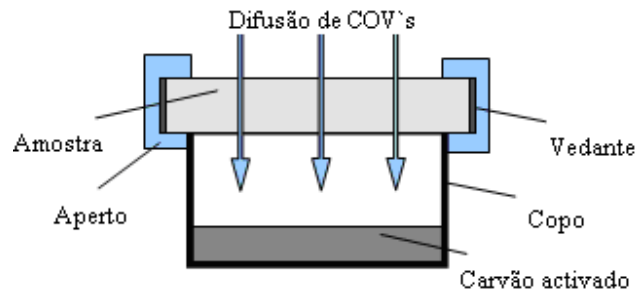


Figura 2.8 – Esquema do “copo seco” usado nos testes de difusão.

No interior da câmara é criada uma concentração do COV constante e típica de ambientes interiores, sendo de prever que o processo de difusão seja mais lento que no caso do método do “copo húmido”, uma vez que se está na presença de um gradiente de concentração muito menor [31].

Para criar na câmara ambientes com níveis de concentração de COV conhecidos pode colocar-se no interior da câmara um frasco contendo COV na fase líquida. A taxa de emissão de COVs varia com a temperatura, com a área de abertura do frasco e com a concentração de COV no interior da câmara, sendo o respectivo caudal determinado a partir da massa evaporada, obtida por pesagem num dado intervalo de tempo. Conhecido o valor do caudal, a concentração de COV na câmara obtêm-se dividindo o caudal de COV evaporado pelo caudal de ar insuflado:

$$C = \frac{\dot{m}}{Q_{ar}} \quad (2.24)$$

Onde C é a concentração do ar na câmara, \dot{m} o caudal de COV evaporado para a câmara e Q_{ar} o caudal de ar insuflado na câmara.

Admitindo a concentração no interior do copo nula, o coeficiente de difusão é determinado pela equação 2.23 à semelhança do método do “copo húmido”.

2.6.3 Método do “copo seco” modificado

No âmbito deste trabalho foi ensaiada uma metodologia para determinar os coeficientes de difusão utilizando a amostragem passiva. Este método pode ser considerado uma derivação do método do “copo seco”, como sugere a representação esquemática da Figura 2.9. Neste método é colocado o tubo de Tenax TA como dessecante no interior do copo de modo a adsorver os compostos que se difundem através do material, sendo posteriormente analisados por cromatografia gasosa e por espectrometria de massa.

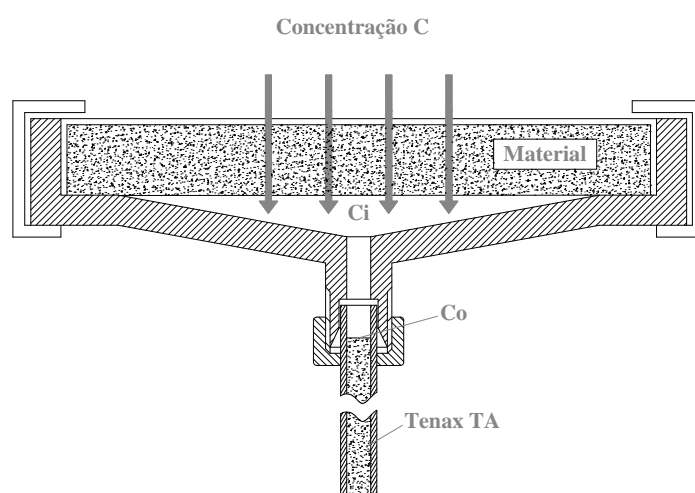


Figura 2.9 – Esquema do método do “copo seco” modificado usado nos testes de difusão.

Os amostradores passivos baseiam-se no transporte de massa associado a um gradiente de concentração que, em equilíbrio dinâmico, pode ser expresso pela primeira lei de Fick para a difusão:

$$\dot{m} = -DA \frac{dC}{dx} \quad (2.25)$$

Tratando-se de processos naturalmente lentos e admitindo que o adsorvente opera com elevada capacidade de adsorção, é de esperar um comportamento próximo do regime

permanente. Nessas condições, caudal de COV pode ser determinado conhecendo-se a massa do composto adsorvido, δm , num dado intervalo de tempo de amostragem, δt :

$$\dot{m} = \frac{\delta m}{\delta t} \quad (2.26)$$

Por outro lado da equação 2.25 também se pode deduzir para o sistema representado na Figura 2.9:

$$\dot{m} = \frac{D_{ar} A_t (C_i - C_0)}{d} \quad (2.27)$$

onde D_{ar} é o coeficiente de difusão do composto no ar, A_t é a área da secção transversal do tubo de amostragem (tubo Tenax), C_i é a concentração na vizinhança do tubo de amostragem, C_0 a concentração do composto à superfície do adsorvente e d o comprimento da camada gasosa estagnada. A concentração C_i resulta da difusão de massa através do material poroso que separa a zona intermédia do ambiente interior da câmara de teste à concentração C . Esta situação pode ser expressa pela equação:

$$\dot{m} = D_e A \frac{(C - C_i)}{L} \quad (2.28)$$

onde D_e é coeficiente de difusão efectivo do material, de área A e espessura L .

Taxa de amostragem

Na amostragem passiva é necessário determinar a taxa de amostragem (*uptake rate*). Só conhecendo este parâmetro se torna possível estabelecer uma relação entre a massa do composto colectado no amostrador e a sua concentração na atmosfera envolvente, a qual é considerada constante e pode ser calculada teoricamente, a partir da geometria do amostrador e do coeficiente de difusão no ar do composto. Para se obter a taxa de amostragem a equação 2.27 pode ser reescrita na equação:

$$\delta m = q_v (C_i - C_0) \delta t \quad (2.29)$$

onde a taxa de amostragem q_v se obtém a partir de:

$$q_v = \frac{D_{ar} A_t}{d} \quad (2.30)$$

A taxa de amostragem de um amostrador passivo é a velocidade no qual o amostrador capta um composto gasoso da atmosfera, dependendo do comprimento da camada gasosa estagnada, área de secção do amostrador, tempo de amostragem, coeficiente de difusão do composto no ar e da concentração do composto no ambiente. A taxa de amostragem pode ser obtida teórica ou experimentalmente. Idealmente, C_0 deverá ser zero, e, nesse caso, a taxa de captação difusiva depende apenas do coeficiente de difusão do composto no ar e da geometria do amostrador utilizado.

Determinação do coeficiente de difusão

A situação $C_0=0$ decorre do processo em regime permanente, pelo que a medida da massa captada pelo adsorvente num dado intervalo de tempo permite obter através da equação 2.27 a concentração C_i , e o coeficiente de difusão, D , através da equação 2.28.

2.6.4 Método da dupla câmara

Neste método usam-se duas câmaras de teste entre as quais é colocado o material a estudar. Numa delas (câmara primária) é introduzido ar com uma dada concentração de COVs, enquanto a outra câmara (câmara secundária) é alimentada por um determinado caudal de ar puro. Conhecidos os caudais e medindo as concentrações à entrada e saída das câmaras após um dado intervalo de tempo, permite a caracterização dos coeficientes de difusão dos materiais de construção, embora seja de operação complexa e requeira um vasto conjunto de equipamentos. Efectuam-se periodicamente análises ao ar das câmaras até o sistema atingir o regime permanente. Ao contrário do método do copo, a concentração de COV

pode variar neste caso. Este método também pode ser utilizado para analisar vários compostos orgânicos voláteis em simultâneo. O método climpaq, o difusiométrico e o das câmaras gémeas são exemplos do método da dupla câmara, e são usados para medir o coeficiente de difusão.

Método CLIMPAQ

Este método utiliza a duas câmaras CLIMPAQ com volume de 50 l, para medir os coeficientes de difusão. Foram medidas as concentrações de COVs à entrada e saída de cada câmara, Figura 2.10.

Os coeficientes de difusão utilizando a primeira lei de Fick para a difusão, podem ser determinados através de:

$$D = -\frac{\dot{m} \Delta x}{A \Delta c} = -\frac{QL}{A} \frac{C_2}{C_2 - C_1} \quad (2.31)$$

em que Q é o caudal de taxa de ventilação, L a espessura do material, A , a área do material, C_1 e C_2 , as concentrações de COV na câmara primária (ar com COV) e secundária (sem COV).

A diferença de concentração indicada na equação da Lei de Fick é a diferença de concentração na superfície da amostra. Porém é impossível medir directamente as concentrações na superfície da amostra. Para minimizar o erro, coloca-se um ventilador em cada câmara para homogeneizar o ar, assumindo que a concentração na superfície da amostra é a mesma da concentração na câmara, desprezando os efeitos criados por convecção.

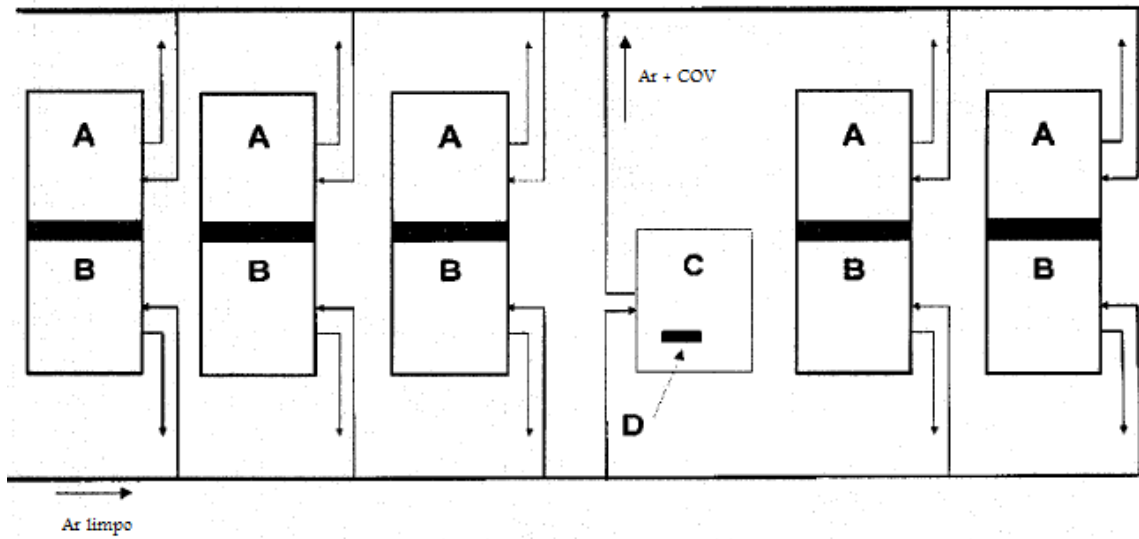


Figura 2.10 – Representação esquemática da câmara Climpaq [35].

O método FLEC desenvolvido por Meininghaus *and* Uhde [8] é uma variação do método climpaq. Neste método são colocadas duas FLECs instaladas face a face, separadas por uma amostra do material. Os princípios e métodos de análise são os mesmos da climpaq.

Método Difusiométrico

Este método utiliza duas câmaras idênticas, com volume de 50 l de cada câmara, e separadas pelo material [29]. É instalado um ventilador em cada câmara de maneira a homogeneizar o ar da câmara, Figura 2.11.

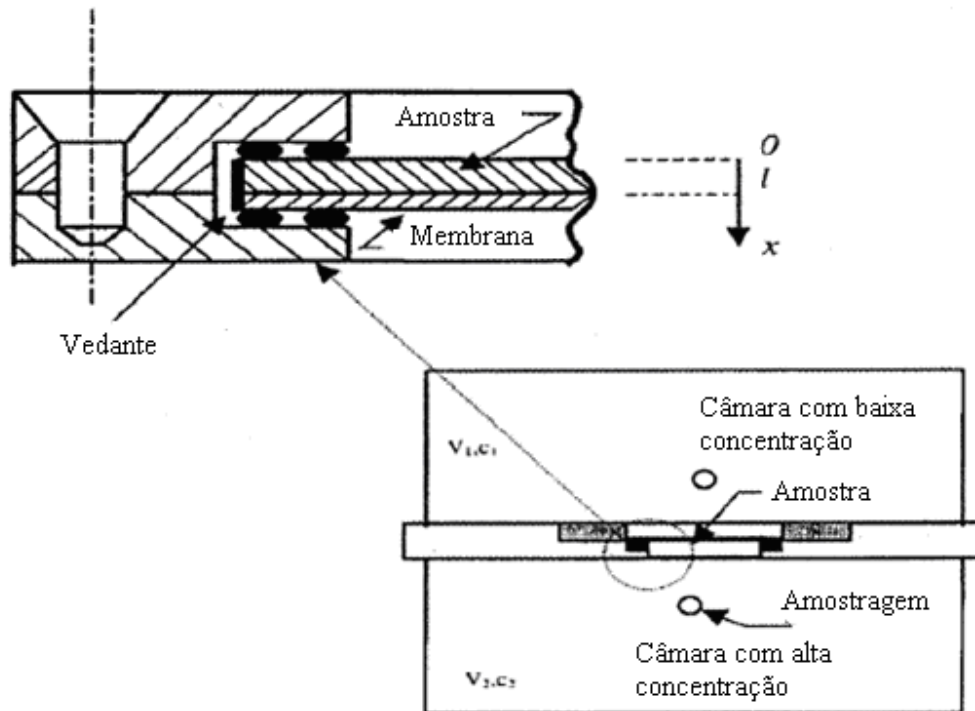


Figura 2.11 – Representação esquemática do método difusiométrico [29].

A segunda lei de Fick unidimensional foi usada para descrever o processo de difusão, equação 2.4, com as seguintes condições iniciais:

$$\text{Para } t=0 \text{ e } 0 \leq x \leq L, C=0$$

Sendo as condições fronteira na superfície do material:

$$x=0, C_1=Kc_1; \text{ baixas concentrações na câmara;}$$

$$x=L, C_2=Kc_2; \text{ altas concentrações na câmara.}$$

onde C é a concentração de COV na amostra, c a concentração de COV no ar da câmara, L a espessura da amostra e K o coeficiente de partição entre o material sólido e o ar. Assume-se o ar da câmara completamente misturado e a resistência por convecção é desprezável quando comparada com a resistência à transferência de massa difusiva. O coeficiente de difusão e o coeficiente de partição foram obtidos através do método dos mínimos

quadrados usando dados experimentais. Como o coeficiente de difusão (D_s) o coeficiente de partição estão relacionados e são obtidos em simultâneo, existe um risco de ter múltiplas soluções. A Tabela 2.4 apresenta alguns resultados do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção existentes na literatura pelo método difusiométrico.

Tabela 2.4 - Resultados dos coeficientes de difusão para o método difusiométrico [29].

	Coeficiente de Difusão ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$)		
	Carpete	Contraplacado	Azulejo
Tolueno	0,15	-	-
Nonano	0,10	-	0,05
Decano	0,02	0,05	0,007
Undecano	0,01	-	0,003
Ciclohexano	-	0,56	-
Etilbenzeno	-	0,15	0,06

Método das câmaras gémeas

Hansson *and* Stymne [30] utilizaram uma câmara de aço inoxidável composto por dois compartimentos cilíndricos, com volume de 62 ml. A amostra é colocada entre os compartimentos durante um período de tempo, fornecendo ar puro a ambos os compartimentos, Figura 2.12. Após o pré-tratamento, é introduzido ar com uma concentração de COV apenas na parte inferior do compartimento. A extracção de ar de ambos os compartimentos é continuamente recolhida e analisada por cromatografia gasosa até atingir o estado estacionário em ambos os compartimentos.

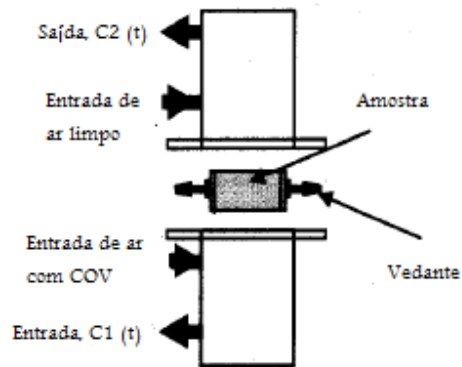


Figura 2.12 – Representação esquemática do método câmara gémea [35].

A Tabela 2.5 apresenta alguns resultados existentes na literatura obtidos a partir do método da câmara gémeas.

Tabela 2.5 - Resultados dos coeficientes de difusão pelo método da câmara gémea [36].

	Coeficiente de Difusão ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$)		
	Gesso (sem pintura)	Gesso (pintado)	Carpete revestida a PVCo
n-Butanol	22	7,8	$(0,24-3,3) \times 10^{-10}$
Hexanol	19	14	$(0,19-4,4) \times 10^{-10}$
Decano	34	34	$(0,23-3,6) \times 10^{-11}$
Undecano	17	13	$(0,19-1,4) \times 10^{-9}$
Dodecano	38	9	$(0,13-1,7) \times 10^{-9}$
Tetradecano	0,5	3,1	$(0,27-4,4) \times 10^{-11}$
SF₆	780	1600	-

2.6.5 Método da microbalança

Neste método a amostra é colocada dentro de uma pequena câmara com uma microbalança de alta resolução. Depois de colocada na microbalança deixa-se estabilizar a massa fornecendo à câmara ar limpo e seco, reduzindo o tempo da amostra até atingir o equilíbrio. Após atingir o equilíbrio fornece-se à câmara ar com uma concentração de COV, provocando um ganho de massa ao longo do tempo até atingir novo equilíbrio, Figura 2.13.

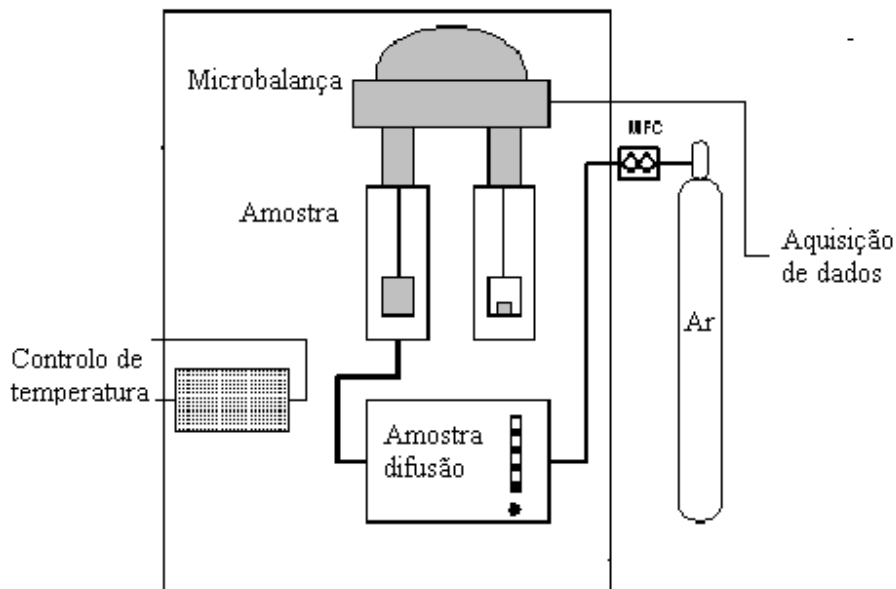


Figura 2.13 – Representação esquemática da microbalança [36].

O coeficiente de difusão efectivo, D_e , pode ser determinado por um modelo experimental dos dados de adsorção e desadsorção [34]. Para as amostras que estejam em conformidade com a geometria de uma placa, a taxa de variação de massa devido à difusão de Fick é dada por:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \cdot \exp\left\{\frac{-D_e (2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right\} \quad (2.32)$$

Onde M_t é a massa total de COV que foi adsorvido ou desorvido ao longo do tempo t , M_∞ é a quantidade de massa após ter atingido o equilíbrio, $2L$ é a espessura da amostra, D_e é o coeficiente de difusão efectivo. Quanto a n o seu valor varia de zero até a soma dos termos convergir. A Tabela 2.6 apresenta resultados do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção existentes na literatura pelo método da microbalança.

Tabela 2.6 - Resultados dos coeficientes de difusão pelo método da microbalança [36].

	Coeficiente de Difusão ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$)	
	Pavimento PVC	Placa poliuretano
n-Butanol	$2,7 \times 10^{-9}$	30
Hexanol	$2,0 \times 10^{-9}$	-
Decano	$1,8 \times 10^{-9}$	2,2
Undecano	$2,0 \times 10^{-9}$	11
Dodecano	$6,9 \times 10^{-10}$	7,7
Tetradecano	$4,2 \times 10^{-10}$	0,54

2.6.6 Método da porosidade

O método consiste na porosimetria por intrusão de mercúrio, e pode ser utilizado para determinar os coeficientes de difusão. Com a intrusão de mercúrio, é possível caracterizar a estrutura porosa dos materiais, diâmetro dos poros e orientação, e recorrendo ao modelo matemático de Carniglia [37] pode-se estimar o coeficiente de difusão efectivo dos vários compostos nos materiais de construção. A principal vantagem deste método é que pode ser realizado em curto espaço de tempo, enquanto os métodos descritos anteriormente exigem um tempo mais longo até atingir o regime permanente. Muita informação, como a

distribuição do tamanho dos poros, porosidade total e o factor de tortuosidade, podem ser determinados, havendo também a possibilidade de relacionar a difusividade com a microestrutura dos materiais. No entanto, este método só pode ser aplicado a materiais homogéneos, e não permite medir a influência de possíveis interacções entre os COVs e o material [31].

2.6.7 Comparação dos métodos

Foram explicadas as principais técnicas utilizadas para medir os coeficientes de difusão de materiais de construção, e a influência dos diferentes parâmetros ambientais sobre os resultados dessas medições.

A literatura indica que as condições ambientais têm influência do coeficiente de difusão dos COVs. As discrepâncias observadas na obtenção dos coeficientes de difusão efectivo pelos diferentes métodos resulta dos diferentes mecanismos de difusão aplicados e/ou as diferentes condições de fronteira. Por exemplo, quando a amostra do material é submetido a concentrações de saturação, método do “copo húmido”, o D_e obtido é significativamente superior aos medidos pela dupla câmara. A Tabela 2.7 apresenta as vantagens e desvantagens de cada método.

Tabela 2.7 - Sumário das vantagens e desvantagens dos métodos para avaliar a difusão.

Métodos	Variante	Vantagens	Desvantagens
Método do copo	“Copo húmido”	Procedimento experimental simples Cálculo rápido Sem limitação de qualquer tipo de materiais	Possível sobreestimação de D_e , Concentrações elevadas de COV Apenas pode ser testado 1 composto em cada teste
	“Copo seco”	Procedimento experimental simples Cálculo rápido Condições realistas do ambiente interior	Apenas pode ser testado 1 composto em cada teste Experiências longas Sensível à humidade Competição de COVs com as moléculas de água
	“Copo seco” modificado	Concentrações de COV típicas de ambientes interiores Permite vários compostos em simultâneo	Dificuldade em obter a taxa de amostragem Para altas concentrações não é linear Assume-se o gradiente concentração constante Necessita de várias amostragens
Método da dupla câmara	Climpac/Flec	Concentrações de COV típicas de ambientes interiores Permite vários compostos em simultâneo	Tempo longo até atingir o regime permanente Assume-se o gradiente concentração constante
	Difusiométrico	Concentrações de COV típicas de ambientes interiores Permite vários compostos em simultâneo	Necessita de várias amostragens
	Câmaras gémeas	Concentrações de COV típicas de ambientes interiores Permite vários compostos em simultâneo	Requer concentrações constantes
Microbalança		Não necessita de amostragens de ar	Necessita de concentrações de COVs elevadas Apenas permite o estudo de um composto
Porosidade		Tempos curtos, até 2 horas Permite obter outras propriedades de materiais porosos	Apenas aplicável a materiais homogéneos Análise complicada Não considera as possíveis interações entre o composto e o material

3 Técnicas Instrumentais e Instalação Laboratorial

3.1 Adsorventes e metodologias de amostragem dos COVs

A recolha de COVs no ar pode ser efectuada através de adsorventes sólidos. Há vários materiais utilizados como adsorventes, destacando-se o carvão activado, a sílica-gel, a alumina activada, os peneiros moleculares e o tenax. Os três primeiros, usualmente designados por adsorventes amorfos, apresentam áreas específicas entre 200 e 1200 m²/g e uma distribuição de tamanhos de poros alargada. Os peneiros moleculares apresentam tamanhos de poros exactos definidos pela sua estrutura cristalina. A selecção do adsorvente é condicionada pela afinidade do adsorvente com a natureza dos compostos a detectar, capacidade de adsorção e as condições ambientais. Os adsorventes que têm sido usados para recolher COVs de fluxos gasosos dividem-se em duas categorias: adsorventes à base de carbono e resinas poliméricas orgânicas. O Tenax TA é o adsorvente mais utilizado em estudos de COVs em ambientes interiores, pois apresenta uma estabilidade térmica elevada, permitindo a completa desadsorção térmica dos compostos voláteis colhidos. Outra vantagem apontada a este adsorvente é a capacidade para reter uma larga gama de classes de compostos e a sua baixa afinidade para a água.

3.1.1 Adsorventes

O carvão activado foi um dos primeiros adsorventes conhecidos e é um dos mais utilizados actualmente. Produzido a partir da decomposição térmica controlada de material carbonáceo (casca da madeira, de coco, de arroz, carvão, ossos de animais, etc.), a temperaturas inferiores a 600 °C, seguida pela activação que visa submeter o material carbonizado a reacções secundárias, tendo como finalidade o aumento da área superficial. A activação física é feita com vapor de água, ar ou outro agente oxidante, enquanto a activação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco a temperaturas superiores a 300 °C. Apresenta área específica entre 600 a 1200 m²/g, massa específica de 0,4 g/cm³, porosidade entre 0,6 e 0,85 e diâmetro médio dos poros de 29 Å. A elevada capacidade de adsorção do carvão activado deve-se às propriedades internas dos poros, área superficial, volume e tamanho dos poros [38]. Os efeitos da humidade no local de amostragem podem afectar a capacidade de adsorção de adsorventes hidrofílicos, tais como o carvão activado, uma vez que as moléculas de água competindo com o composto pelos sítios de adsorção, poderão provocar a saturação do adsorvente [39].

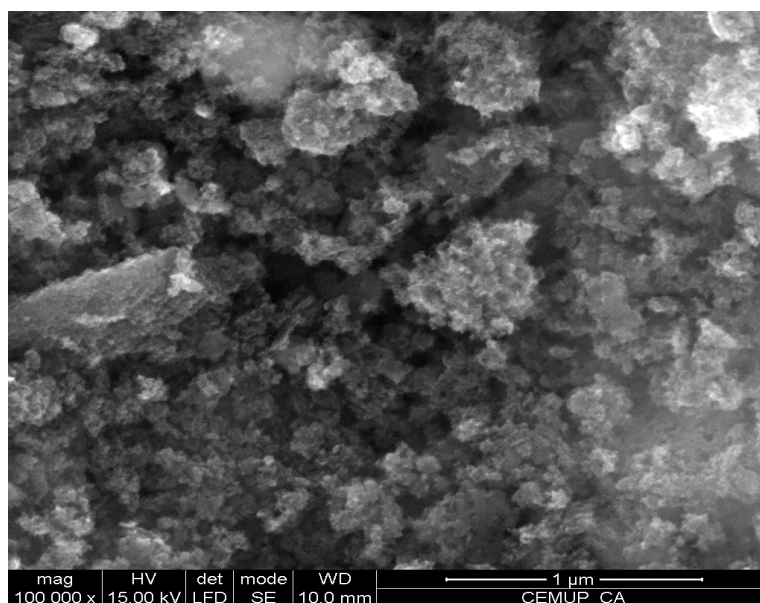


Figura 3.1 – Imagem de SEM do carvão activado a 100 000 ×.

A partir da imagem de SEM, Figura 3.1, pode-se observar que o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades.

A sílica gel obtém-se quando se acidifica uma solução de silicato de sódio a uma temperatura de cerca de 360 °C. O material obtido é altamente poroso e tem como principais aplicações a secagem de correntes gasosas e a separação de hidrocarbonetos aromáticos. Neste tipo de adsorventes a área específica varia entre 600 a 800 m²/g.

A alumina activada prepara-se a partir do aquecimento a cerca de 400 °C de hidratos de alumina originando um adsorvente com área específica entre 200 a 500 m²/g. A sua aplicação industrial é a desidratação de gases e purificações específicas de correntes líquidas.

Os zeólitos consistem em estruturas cristalinas de alumino-silicatos, de ocorrência natural ou preparados em laboratório. A principal vantagem sobre os adsorventes tradicionais é que os zeólitos podem ser feitos por medida para determinadas aplicações na biotecnologia, indústria petroquímica, indústria farmacêutica e na área do ambiente. Como desvantagens pode-se apontar a sua fraca resistência mecânica e instabilidade na presença de soluções ácidas.

Tenax TA (polímero do óxido de 2,6-difenil fenileno) é um polímero macroporoso, semicristalino e com baixa polaridade, possui uma área superficial entre 20 a 35 m²/g. O Tenax é o adsorvente mais utilizado por desadsorção térmica, pois apresenta alta estabilidade térmica, é hidrofóbico, tem afinidade para uma extensa faixa de compostos e tem um baixo valor de branco, este refere-se ao valor encontrado na análise dos tubos adsorventes. [38,39]. A principal desvantagem do Tenax é a pequena capacidade para com os compostos muito voláteis. Por vezes para aumentar a capacidade de adsorção são preparados tubos com mistura de adsorventes selectivos. Por exemplo os adsorventes à base de carbono são mais efectivos na colheita de compostos orgânicos muito voláteis do que os polímeros orgânicos, podendo ser usados em combinação com o Tenax.

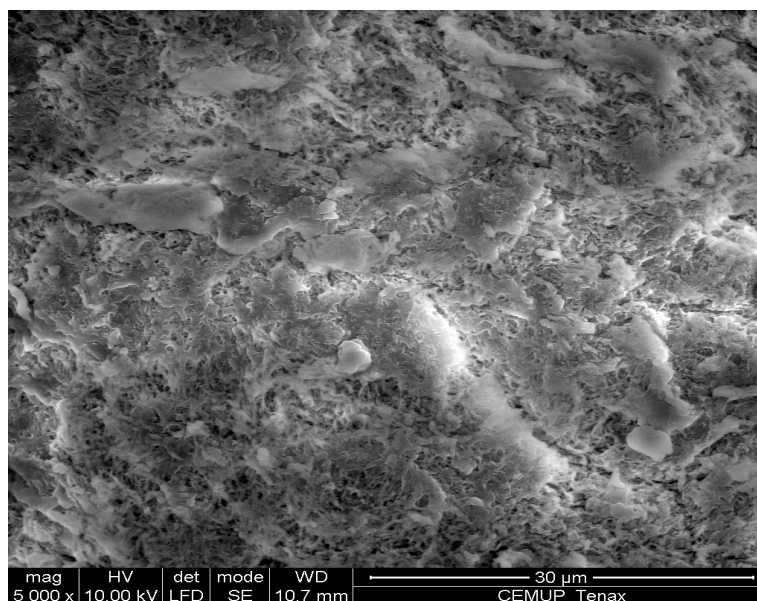


Figura 3.2 – Imagem de SEM do Tenax TA a 5 000 ×.

3.1.2 Técnicas de Amostragem

As amostragens dos compostos orgânicos voláteis foi efectuada por meio de adsorção em tubos de aço, da marca DANI cheios com Tenax TA, visto que é um dos adsorventes com melhores qualidades para os compostos que pretendíamos analisar. O empacotamento dos tubos foi efectuada no laboratório, sendo o adsorvente introduzido por aspiração. Foram usados tubos com 160 ± 2 mg de Tenax TA de 60-80 mesh. Numa das extremidades colocou-se lã de vidro, e na outra foi colocada uma rede metálica para facilitar a difusão. O Tenax TA é um polímero orgânico que com o tempo se vai degradando, mas que pode ser regenerado através de tratamento térmico. A regeneração dos tubos Tenax foi feita num forno de limpeza que permite a regeneração simultânea de 5 tubos. A temperatura do forno era de 300 °C, e os tubos eram varridos por um caudal de azoto de cerca de 15 ml/min durante 2 horas. Há dois tipos de amostragem em sólidos adsorventes, que são: a amostragem activa e a amostragem passiva (ou difusiva).

A amostragem activa consiste na sucção do ar para dentro dos tubos Tenax TA através de bombas de sucção de baixo caudal de ar, sendo necessária a utilização de medidores de fluxo de ar para a determinação da taxa de amostragem que poderá variar entre 50 e 150 ml/min. O sentido da entrada de ar no tubo é seleccionado, referenciado e mantido em todas

as amostragens. O volume de recolha em Tenax TA não pode ultrapassar os 5 litros, para não exceder a capacidade de adsorção do adsorvente. Um outro aspecto a ter em conta é a linearidade do sistema analítico, pelo que tem de se controlar o volume recolhido, de acordo com a concentração dos poluentes na atmosfera. Após a amostragem os tubos são imediatamente fechados, sendo analisados em seguida por cromatografia gasosa. As análises dos compostos orgânicos voláteis é efectuada por cromatografia gasosa com espectrometria de massa, que permite obter com base em rectas de calibração as massas dos compostos e determinar as concentrações respectivas [39].

A amostragem passiva, também denominada difusiva, é um método no qual o adsorvente acondicionado dentro do tubo de Tenax TA é exposto ao ambiente sem bombeamento do ar. Os compostos são adsorvidos por difusão, provocada pelo gradiente de concentração entre o ambiente e a superfície do material adsorvente. O tubo de Tenax contém uma camada estagnada de ar ambiente que separa o meio recolhido do adsorvente, o comprimento da camada gasosa estagnada é longo comparado com o diâmetro do tubo.



Figura 3.3 – Tubo Tenax TA

3.2 Cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massa

Em cromatografia gasosa (GC) os componentes de uma mistura gasosa são transportados por uma fase móvel gasosa (um gás de arraste, normalmente hélio ou azoto) através de uma coluna que contém uma fase estacionária (sólida ou um filme líquido adsorvido sobre uma fase sólida). A separação baseia-se na diferente afinidade dos analitos com a fase estacionária. A amostra pode ser introduzida na coluna através de um injector, na forma gasosa ou na fase líquida. Neste último caso será vaporizada no injector. A injeção pode ser feita sem repartição (*splitless*) ou com repartição (*split*) permitindo assim a transferência total ou apenas parcial da amostra para a coluna, o que funciona como uma diluição da

amostra. Os componentes básicos de um cromatógrafo gasoso encontram-se esquematizados na Figura 3.4, sendo de destacar os blocos do injetor, do forno (onde se localiza a coluna de separação) e do detector.

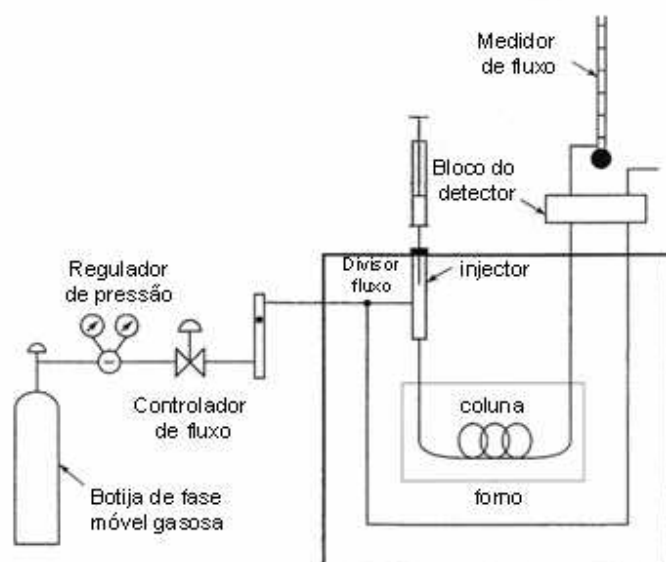


Figura 3.4 - Esquema de um cromatógrafo gasoso [40].

A detecção por espectrometria de massa (MS) associada a GC permite identificar e determinar quantitativamente um número muito elevado e diversificado de compostos voláteis e semi-voláteis. Num espectrómetro de massa, Figura 3.5, as amostras constituídas por moléculas gasosas são convertidas em iões de maneira a poderem ser separados no analisador de massas.

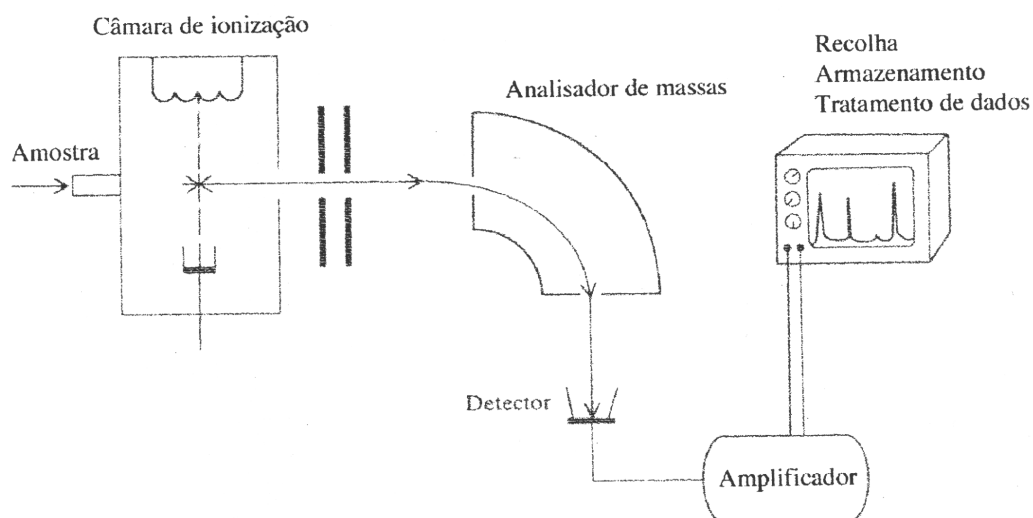


Figura 3.5 - Representação do funcionamento de um detector de massa [41].

Os espectros de massa são reproduzíveis e específicos para a grande maioria de compostos orgânicos. Este facto permite o estabelecimento de bases de dados digitalizados para comparação espectral e identificação. Um espectro de massa é uma representação gráfica da abundância (porções relativas dos diferentes fragmentos carregados positivamente) em função da razão massa/carga (m/z) dos fragmentos correspondentes [43]. Os dados do espectrómetro de massa podem ser obtidos de duas formas: por varrimento contínuo (SCAN, na literatura internacional) e por monitorização de ião seleccionado. No primeiro caso obtêm-se um traçado de corrente iónica total, que corresponde a um cromatograma com diversos picos, correspondendo a cada pico um espectro de massa.

3.3 Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise por raios X

O grande avanço tecnológico que se tem vindo a observar ao nível dos materiais, tem levado os cientistas a observarem, analisarem e a explicarem fenómenos que ocorrem à escala nanométrica.

O microscópio electrónico de varrimento, integrando uma unidade de detecção de raios X, é um instrumento de larga utilização no apoio à investigação e no desenvolvimento e controlo de qualidade de materiais de aplicação tecnológica. A análise química associada à

microscopia electrónica de varrimento é feita pela medida da distribuição de energia e intensidade dos sinais de raios X, gerados por acção do feixe electrónico incidente sobre a amostra [42].

Os microscópios electrónicos são instrumentos que permitem a observação a resoluções elevadas a uma vasta gama de ampliações de amostras com superfícies bastante irregulares e topografia complexa, e fazem a caracterização de um material com base nas radiações resultantes da interacção com um feixe de electrões

As amostras a observar no microscópio electrónico de varrimento devem respeitar algumas condições [42-44]:

- Estabilidade em condições de alto vácuo (10^{-4} Pa) em que são observadas;
- Possuírem boa condutividade eléctrica superficial, o que requer a aplicação de um revestimento condutor quando a amostras não são condutoras;
- Terem estabilidade física e química nas condições de observação, ou seja na interacção do feixe electrónico.

O princípio de funcionamento do microscópio electrónico de varrimento consiste em realizar o varrimento da superfície da amostra por um feixe electrónico finamente focado, modulando o brilho em cada ponto da imagem obtida num monitor de visualização pela intensidade do sinal emitido pela amostra. Desta forma, verifica-se uma correspondência, ponto por ponto, entre a imagem e a região observada da amostra, dependendo a natureza da informação contida na imagem da radiação e do detector utilizados. O microscópio electrónico de varrimento permite o acesso a uma larga gama de informações sobre as características locais da amostra, por análise dos sinais resultantes da interacção do feixe de electrões com a superfície, com realce para a topografia e a composição química local [42].

Os tipos de sinal produzidos pela interacção entre o feixe de electrões e a amostra incluem electrões secundários, electrões retrodifundidos, electrões Auger, raios-X característicos e outros fotões de variadas energias. Estes sinais são obtidos em volumes de emissão específicos dentro da amostra e podem ser usados para examinar muitas das suas características, microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição.

Os sinais mais importantes para a formação da imagem em SEM são dados pelos electrões secundários e pelos electrões retrodifundidos, porque interagem na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície. A emissão de electrões secundários está confinada a uma pequena área perto da zona de impacto do feixe de electrões, permitindo uma maior resolução da imagem que se deseja obter. A aparência tridimensional das imagens é dada pela grande profundidade de campo do microscópio electrónico de varrimento [42].

No SEM são também emitidos, como resultado do bombardeamento por electrões, raios-X característicos. A análise da radiação X emitida das amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química da amostra. A técnica utiliza raios-X que são emitidos da amostra durante o bombardeamento com o feixe de electrões, com o objectivo de caracterizar a composição elementar do volume da amostra analisado [44].

A morfologia das amostras foi caracterizada num equipamento no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP). O equipamento utilizado neste estudo foi um Microscópio Electrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios-X e Análise de Padrões de Difracção de Electrões Retrodondidos, ao qual está associado um sistema de microanálise por raios-X, através de espectrómetros FEG-ESEM / EDX / EBSD, FEI Quanta 400FEG / EDAX Genesis X4M para análise elementar do carbono ao urânio.

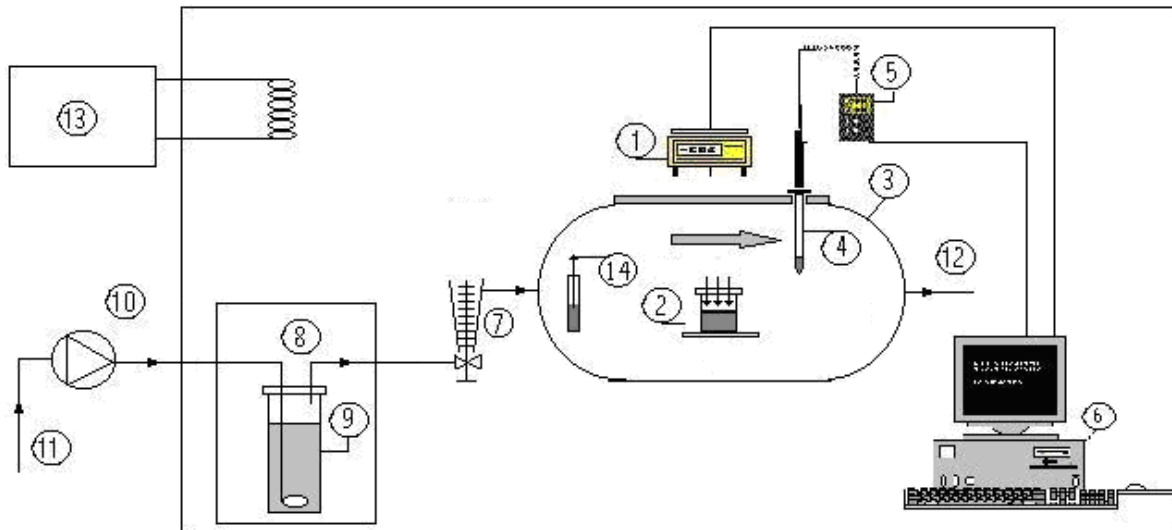
3.4 Descrição da Instalação Laboratorial

Na realização dos ensaios descritos para determinar os coeficientes de difusão dos COVs em materiais de construção, foi utilizada uma câmara climática concebida no Laboratório da Qualidade do Ar Interior do Instituto de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

3.4.1 Câmaras de teste

A caracterização das emissões dos materiais de construção *in situ* é extremamente difícil devido à presença simultânea de vários materiais e ao grande número de parâmetros que influenciam as emissões e as concentrações de poluentes no ar. O método considerado mais apropriado para o estudo das emissões consiste em substituir a sala por uma câmara de teste, permitindo controlar os parâmetros ambientais [12]. Na câmara de teste procura-se reproduzir as condições típicas de um ambiente interior, devendo ser construídas com materiais inertes, como o aço inox ou vidro. A câmara de ensaio usada neste trabalho é em aço inoxidável e tem uma capacidade de 0,255 m³, permitindo o controlo de temperatura, humidade relativa, velocidade e taxa de renovação do ar. O ar de renovação é assegurado por um compressor isento de óleo (KNF, modelo N035 AT.18), e passa por um filtro de carvão activado, para purificação antes de entrar na câmara.

A câmara de ensaio é limpa no início de cada experiência. A limpeza envolve várias etapas, inicialmente a câmara é limpa com Extran diluído em água, depois com etanol e finalmente, com água. No final de cada limpeza deixa-se a renovar com ar limpo durante 24 horas antes de nova experiência. Em seguida procede-se à amostragem do ar da câmara através de um tubo Tenax TA. A sua análise faz-se por cromatografia gasosa. No que toca à pureza do ar da câmara de teste o valor de concentração de COVT dos brancos deve ser inferior a 1 %, para estes valores considera-se que a câmara está em condições de ser usada para nova experiência. A Figura 3.6 apresenta o esquema da instalação experimental.



1- Balança, 2- Copo de difusão, 3- Câmara em aço Inox, 4- Sensor de temperatura e humidade, 5- Visor da sonda de temperatura e humidade, 6- Computador para aquisição de dados 7- Rotâmetro, 8- Câmara frigorífica com sensor de temperatura, 9- Câmara de borbulhamento 10- Bomba de vácuo, 11- Entrada de ar limpo, 12- Saída de ar, 13- Sistema de controlo de temperatura, 14- Emissão de COV's

Figura 3.6 – Esquema da descrição experimental para os estudos da difusão

As condições experimentais na câmara estabelecidas segundo a norma ISO 16000-9:2006 [21] foram as seguintes: $T = (23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, $H.R. = (45 \pm 5) \%$, velocidade do ar à superfície da amostra de $\approx 0,10 \text{ m/s}$ e taxa de renovação de $0,8 \text{ h}^{-1}$. O controlo da temperatura no interior da câmara é estabelecido através do controlo automático da temperatura da sala e o controlo da humidade é efectuado forçando o ar através de um sistema de borbulhamento em água mantida a uma temperatura próxima da do ponto de orvalho correspondente às condições do ar na zona de teste. Deste modo, consegue-se obter a humidade relativa pretendida, após o aquecimento até à temperatura de 23°C . Os valores da temperatura e humidade foram registados por sensores de temperatura e humidade Testo 645, com precisão de $\pm 2\%$ e $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. O controlo da taxa de renovação de ar é efectuado através da regulação do caudal de ar à saída do compressor, medido por um rotâmetro de marca Cole Parmer, com escala de 0 a 7590 ml/min , e precisão de $0,25\%$.

3.3.2 Ensaaios de difusão

Para realizar os testes de difusão pelo método do “copo húmido” e pelo método do “copo seco” utilizou-se o copo de difusão em aço inoxidável com 79,0 mm de diâmetro, Figura 3.7. A vedação é feita por aperto, utilizando-se como vedante um *o-ring* entre o material e o aro de aço inoxidável. O vedante deve ser adequado ao composto em estudo, sendo escolhido como vedante o *viton* porque não é atacado pelos compostos ensaiados. Para evitar a transferência de massa pela periferia esta foi selada com fita de alumínio. Este conjunto foi colocado na câmara, em condições controladas de temperatura e humidade.

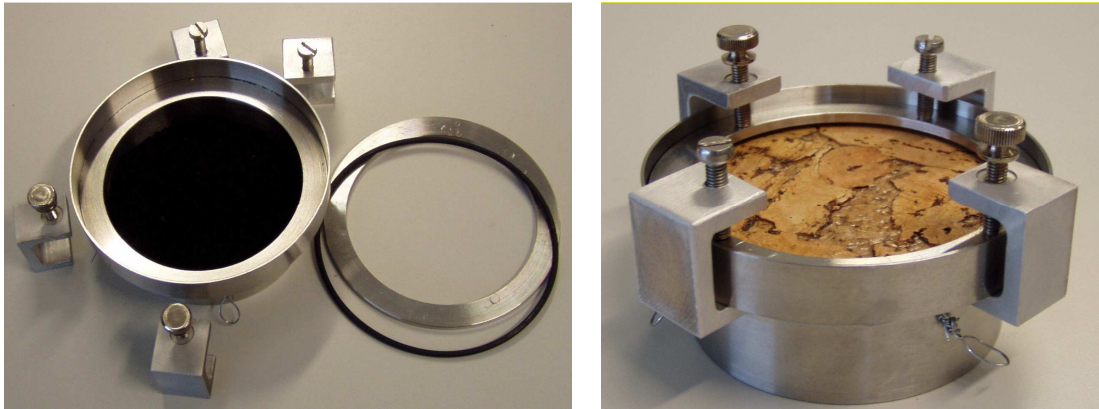


Figura 3.7 – Copo de difusão em aço inoxidável

No método do “copo húmido” colocou-se o COV no interior do copo e o material a analisar a servir como tampa. A representação esquemática da instalação laboratorial é apresentada na Figura 3.8. A variação de massa do composto é medida por uma balança digital (A & D modelo GX-1000 com 1mg de resolução) e pela balança Scaltec EBA31 (capacidade 220 g e resolução de 0,1 mg) em diferentes ensaios consoante a capacidade requerida no teste em curso.

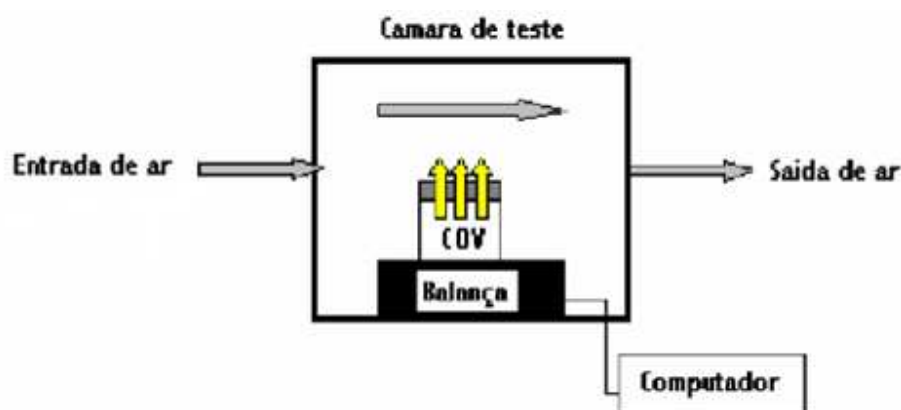


Figura 3.8 – Descrição esquemática do equipamento usado para os testes de “copo húmido”.

Para realizar os testes pelo método do “copo seco” colocou-se carvão ativado (Sigma Aldrich, 4-12 mesh) no interior do copo e o material a analisar a servir como tampa. A concentração do composto orgânico volátil no interior da câmara é mantida constante e próxima dos valores encontrados em ambientes interiores. A representação esquemática da instalação laboratorial é apresentada na Figura 3.9. A variação de massa do composto foi medida por uma balança digital (A & D modelo GX-1000 com resolução de 1mg).

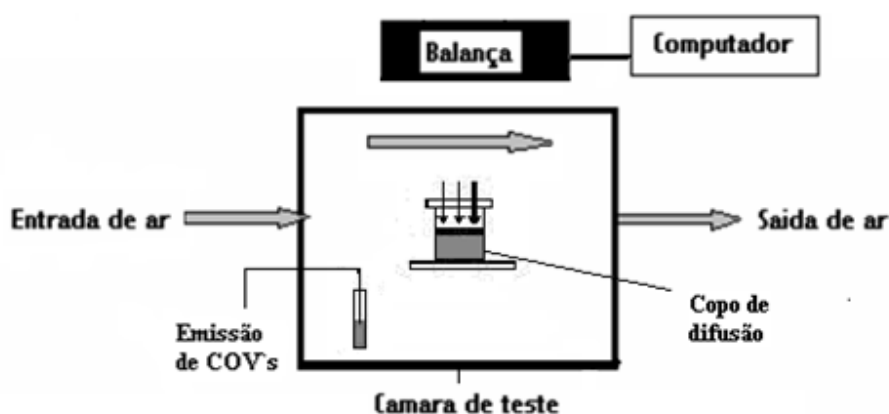


Figura 3.9 – Descrição esquemática usada para os testes pelo método do “copo seco”.

Neste trabalho implementou-se uma variante do método do “copo seco” em que a principal alteração consiste em substituir o carvão ativado (adsorvente) por um amostrador com Tenax TA, operando na forma passiva. O uso de amostradores difusivos, apesar de inúmeras vantagens, não é amplamente difundido, devido à grande dificuldade em se

obterem as taxas de amostragem (*uptake rate*). O esquema da instalação laboratorial é apresentado na Figura 3.10.

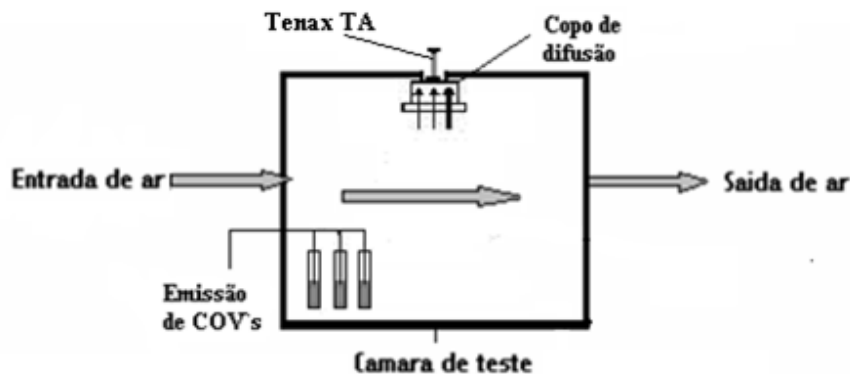


Figura 3.10 – Esquema do equipamento usado para os testes pelo método de amostragem passiva

Para realizar os testes de difusão pelo método de amostragem passiva utilizou-se um copo de difusão, com uma ligeira adaptação. Tal como nos métodos anteriores o material a analisar serve como tampa e a vedação é feita por aperto, utilizando-se como vedante um *o-ring* entre o material e o aro de aço inoxidável. O composto que se difunde da câmara para o copo através do material é recolhido num tubo de Tenax TA ligado ao interior do copo. Este conjunto é colocado na câmara, em condições controladas de temperatura, humidade, e com uma concentração constante de COVs típica de ambientes interiores.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios de difusão dos compostos orgânicos voláteis (ciclohexano, octano e xileno) para os materiais de construção (diferentes aglomerados de cortiça, pvc e gesso), com vista à determinação dos respectivos coeficientes. Os coeficientes de difusão aqui apresentados foram determinados por três métodos: “copo húmido”, “copo seco” e “copo seco” modificado.

4.1 Materiais de construção e compostos usados

4.1.1 Seleção dos compostos orgânicos voláteis

Nos ensaios de difusão foram seleccionados para estudo os seguintes compostos: ciclohexano, xileno e octano. Os COVs foram seleccionados com base na sua aplicação como solventes na indústria de construção de materiais para revestimento de interiores dos edifícios. Outro factor que determinou a selecção dos compostos foi a garantia que os compostos usados não existiam nos materiais de construção em estudo, factor importante para não influenciar os resultados. Os COVs utilizados foram o ciclohexano (99,5%, Fluka), octano (99,5%, Fluka) e xileno (99,0%, Fluka), cujas propriedades são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades físicas dos COVs seleccionados

	Ciclohexano	Octano	Xileno
Formula molecular	C ₆ H ₁₂	C ₈ H ₁₈	C ₈ H ₁₀
Massa molecular (g.mol⁻¹)	84,16	114,23	106,17
Pressão de vapor a 23°C (Pa)	8011	1546	1003
Ponto de ebulição (°C)	80,7	125,6	139,1
Densidade (g/ml)	0,779	0,703	0,864
CAS	110-82-7	111-65-9	108-38-3

4.1.2 Seleção dos materiais

Os materiais ensaiados foram os seguintes: gesso cartonado, PVC e vários tipos de aglomerados de cortiça sem acabamento de superfície, resultantes de diferentes processos de fabrico e com diferentes resinas como revestimento. A opção por estes materiais deveu-se ao facto de serem materiais de acabamento de interiores de utilização muito comum em Portugal.

Após recepção no laboratório, os materiais foram preparados e submetidos a condições controladas de humidade e temperatura, para garantir o equilíbrio. Os materiais foram cortados em círculos com diâmetro de 79 mm. A Tabela 4.2 apresenta uma breve descrição dos materiais de construção usados nos ensaios de difusão.

Tabela 4.2 – Propriedades e descrição dos materiais de construção testados.

Material	Espessura (mm)	Massa volúmica (kg/m³)	Descrição dos materiais
Aglomerados de cortiça	1,85	434,5	Aglomerado de cortiça sem acabamento de superfície
	3,24	498,3	Aglomerado de cortiça envernizado
	3,19	448,6	Aglomerado de cortiça recoberto com PVC
Gesso cartonado	9,73	755,3	Aglomerado de gesso em forma de placa com acabamento em cartão
PVC	2,07	1577,2	Pavimento em PVC

4.2 Método do “copo húmido”

Nesta secção apresentam-se os resultados dos coeficientes de difusão obtidos para os ensaios de difusão pelo método do “copo húmido”.

A Tabela 4.3 apresenta a concentração de saturação para o ciclohexano, octano, xileno e também para o vapor de água.

Tabela 4.3 – Concentração de saturação para o ciclohexano, xileno, octano e vapor de água

	Ciclohexano	Octano	Xileno	Vapor de água
C (g/m)	273,4	72,1	45,5	20,6

O resultado do fluxo da massa de COVs que atravessa o material nas experiências estudadas é dado pelo declive da recta que traduz a evolução da massa ao longo do tempo. A perda de massa observada representa a quantidade de COVs que atravessa a amostra de material, provocada pela diferença de pressões parciais entre o interior do copo e o ambiente da câmara. O caudal mássico de COVs foi obtido recorrendo à análise por regressão linear da variação de massa *versus* tempo. Os valores dos coeficientes de difusão pelo método do “copo húmido” para os diversos materiais de construção são apresentados na Tabela 4.4, e foram determinados a partir da equação 2.28. Em anexo apresentam-se os gráficos representativos da evolução da massa difundida através do material em função do tempo.

Tabela 4.4 – Coeficientes de difusão para o método do “copo húmido”.

	D ($\times 10^{-6}$ m²/h)			
	Ciclohexano	Octano	Xileno	Vapor de água
Aglomerados de cortiça				
Simple	1143	665	611	1380
Envernizado	193	127	75	340
Com PVC	65	49	39	100
Gesso Cartonado	4660	2011	2392	6050
PVC	11	10	21	36

Verifica-se que com o método do “copo húmido”, dos materiais estudados o gesso cartonado apresenta os maiores coeficientes de difusão. Dos materiais estudados, o PVC é o que apresenta o menor coeficiente de difusão, este facto pode dever-se ao material apresentar uma estrutura compacta e sem poros.

Observa-se haver diferenças no coeficiente de difusão para materiais cuja composição é parecida, aglomerado de cortiça com diferentes revestimentos, e sem revestimento. Esta diferença na difusão dos compostos em materiais parecidos dever-se-á a sua composição, os que apresentam revestimento, alteram significativamente as propriedades do fenómeno difusivo, apresentando um menor coeficiente de difusão. Isto deve-se ao aumento da resistência à passagem do composto, provocada pela existência do revestimento na face do material.

4.2.1. Correlações entre os coeficientes de difusão e as propriedades dos COVs

Fez-se uma tentativa de verificar a influência das propriedades físicas dos compostos estudados nos valores de coeficiente de difusão obtidos para os diversos materiais. Nas figuras 4.5 e 4.6 apresentam-se os resultados para a pressão de vapor. Pode verificar-se que para os três tipos de aglomerados, um maior valor de pressão de vapor origina um maior valor de D obtido, tal como já havia sido observado por outros autores [4]. No caso do gesso essa tendência também é observada, embora haja uma diminuição de D quando comparamos o valor de D obtido para o octano e o xileno. Para isso pode concorrer o facto de os compostos pertencerem a classes funcionais diferentes e haver outros factores com maior influência. Se observarmos a figura 4.7, que representa o valor de D em função da massa molecular verifica-se que existe no caso do gesso, uma correlação entre os dois parâmetros. Os três diferentes aglomerados não apresentam essa correlação entre o valor de D e a massa molecular do composto (ver figura 4.7 e 4.8).

No caso do PVC observa-se uma tendência contrária relativamente à pressão de vapor, ou seja um aumento do valor de D com a diminuição da pressão de vapor, e não parece existir uma relação directa com a massa molecular.

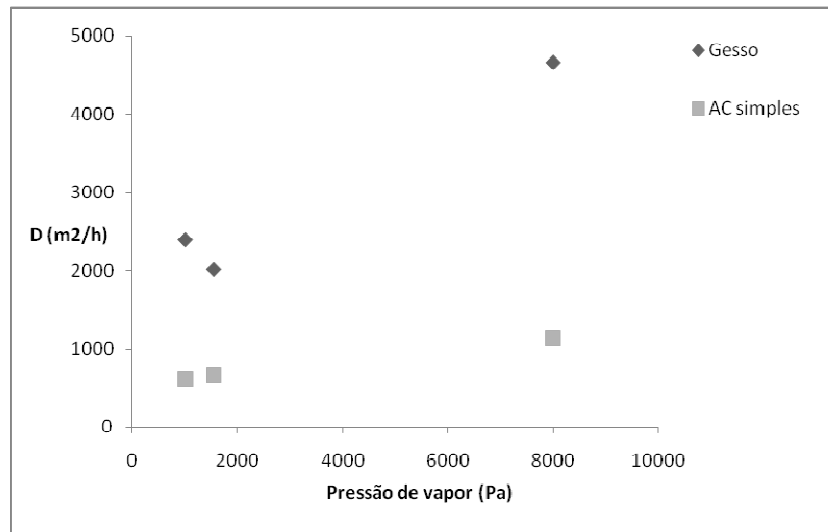


Figura 4.1 - Coeficiente de difusão em função da pressão de vapor, à temperatura de 23°C dos compostos estudados para o gesso cartonado e aglomerado de cortiça simples (AC simples).

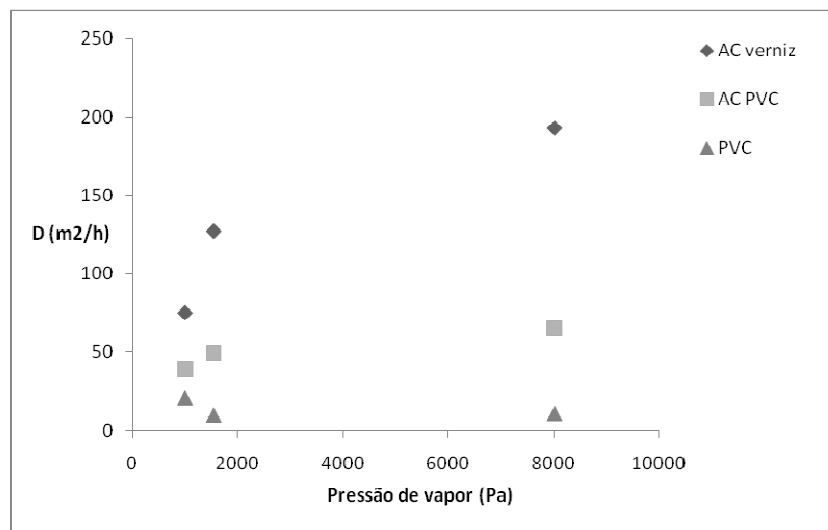


Figura 4.2 - Coeficiente de difusão em função da pressão de vapor, à temperatura de 23°C dos compostos estudados para o aglomerado de cortiça com verniz, aglomerado de cortiça com PVC.

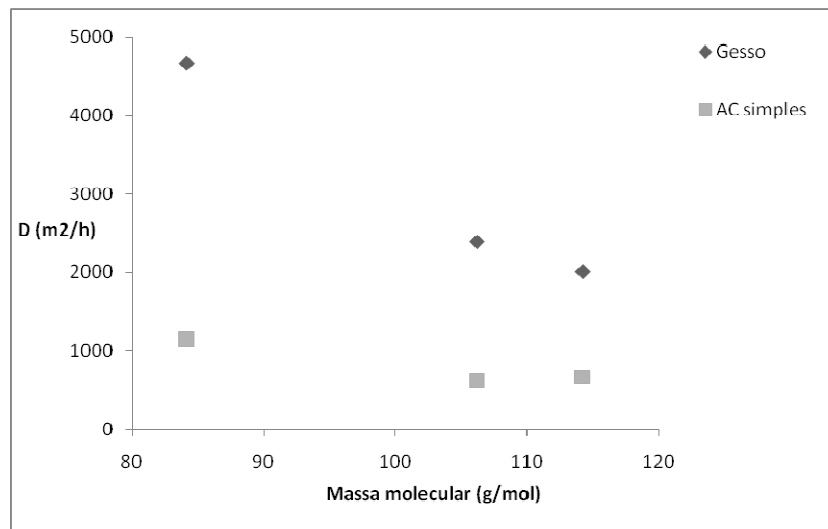


Figura 4.3 - Coeficiente de difusão em função da massa molecular dos compostos estudados para o gesso cartonado e aglomerado de cortiça simples (AC simples)

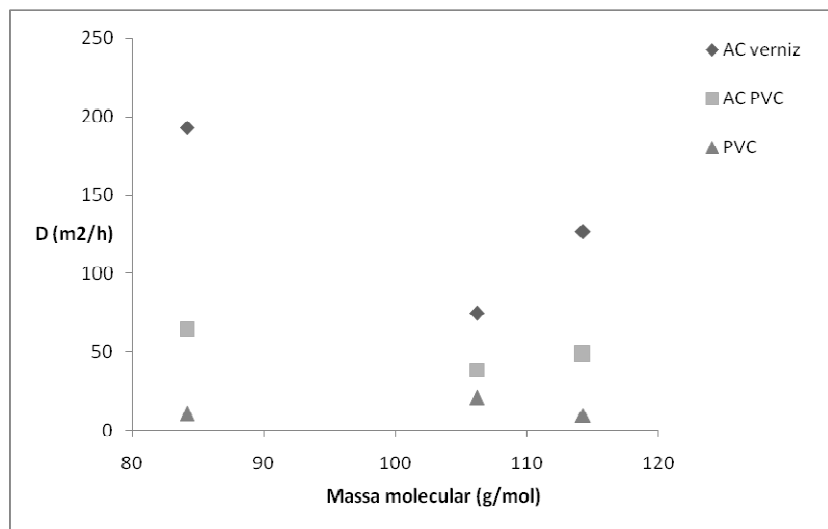


Figura 4.4 - Coeficiente de difusão em função da massa molecular dos compostos estudados para o aglomerado de cortiça com verniz, aglomerado de cortiça com PVC.

4.3 Método do “copo seco”

4.3.1 Ensaio preliminares

Foram efectuados ensaios preliminares para verificar o desempenho da instalação do “copo seco”, tendo atenção às grandezas de influência, assim como às condições experimentais.

Nos resultados preliminares (Tabela 4.5), apenas é apresentada a variação de massa do conjunto. Inicialmente usou-se o vidro para verificar o processo de selagem, e o carvão activado como adsorvente. Após garantir o processo de selagem, efectuou-se nova experiência para o par cortiça/ciclohexano. Como se pode observar, verificou-se um ganho de massa que difundiu através da cortiça e foi adsorvido pelo carvão activado. Posteriormente foram efectuadas as pesagens em suspensão, usando o mesmo composto e o mesmo material. Recorreu-se à pesagem em suspensão com vista a reduzir possíveis erros, por exemplo de deriva da balança, que advinham da pesagem com a balança continuamente em carga.

Tabela 4.5 – Resultados experimentais obtidos para a variação de massa, pela balança A & D modelo GX-1000.

	$C_{\text{ciclohexano}} \text{ (mg/m}^3\text{)}$	$\Delta m \text{ (g)}$	$\Delta t \text{ (h)}$	RH (%)	T (°C)
Vidro	23,2	- 0,003	70	41	23,4
Aglomerado com PVC	18,9	0,035	168	40	23,3
Aglomerado com PVC *	9,72	0,020	164	35	23,5
Aglomerado com PVC + vidro*	9,69	0,004	165	40	23,3

* Pesagens em suspensão

A variação de massa com o tempo é apresentada na Figura 4.5. O mesmo gráfico mostra a variação da humidade relativa durante a experiência.

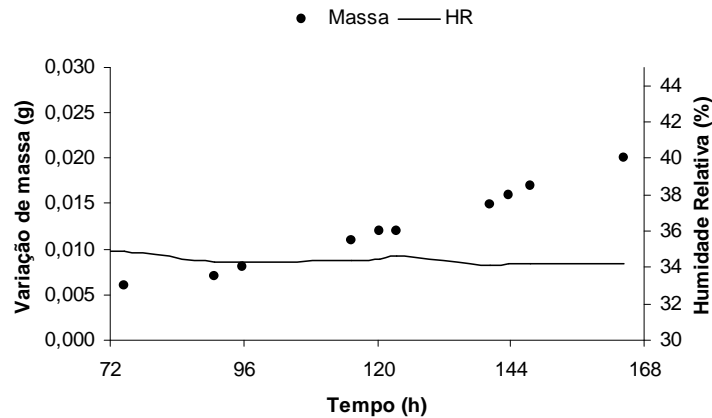


Figura 4.5 – Variação da massa com o tempo para o par “cortiça/ciclohexano”.

Os resultados preliminares mostram a variação de massa para o par cortiça/ciclohexano (Figura 4.5). A variação deve-se à transferência de massa através da cortiça e captada pelo carvão activado, mas para retirar qualquer tipo de dúvidas sobre se a variação de massa se devia à adsorção do material, foi efectuada uma outra experiência usando uma placa de vidro que servia como barreira entre a cortiça e o carvão activado.

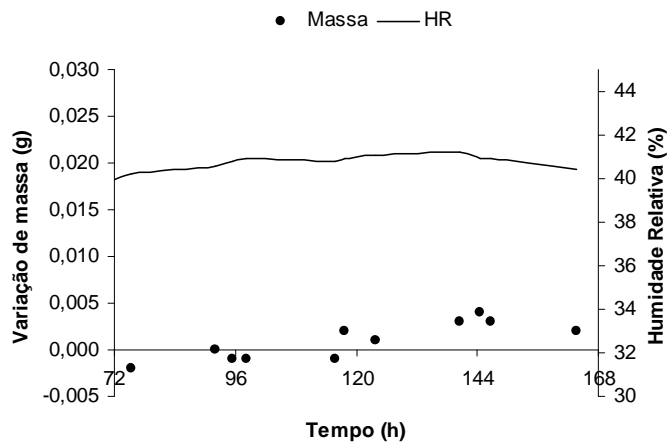


Figura 4.6 – Variação da massa com o tempo para o “vidro + cortiça /ciclohexano”.

Os resultados (Figura 4.6) apresentam uma transferência de massa residual e quase constante durante o decorrer da experiência, e pela comparação com a Figura 4.5 pode concluir-se que a transferência de massa nesta experiência ocorreu essencialmente devido à

difusão através do material. Verificou-se também que o processo de selagem era de boa qualidade.

4.3.2 Resultados do coeficiente de difusão pelo método do “copo seco”

Na Figura 4.7 (b) apresenta a variação de massa no ensaio efectuado com o aglomerado de cortiça envernizado na presença de ciclohexano a uma concentração de $9,6 \text{ mg/m}^3$ e na Figura 4.7 (a) variação de massa no ensaio efectuado com o mesmo material, mas na ausência de ciclohexano. Pode verificar-se que a diferença existente entre os dois é pequena, donde se pode concluir que o vapor de água funciona como um forte concorrente à difusão do ciclohexano.

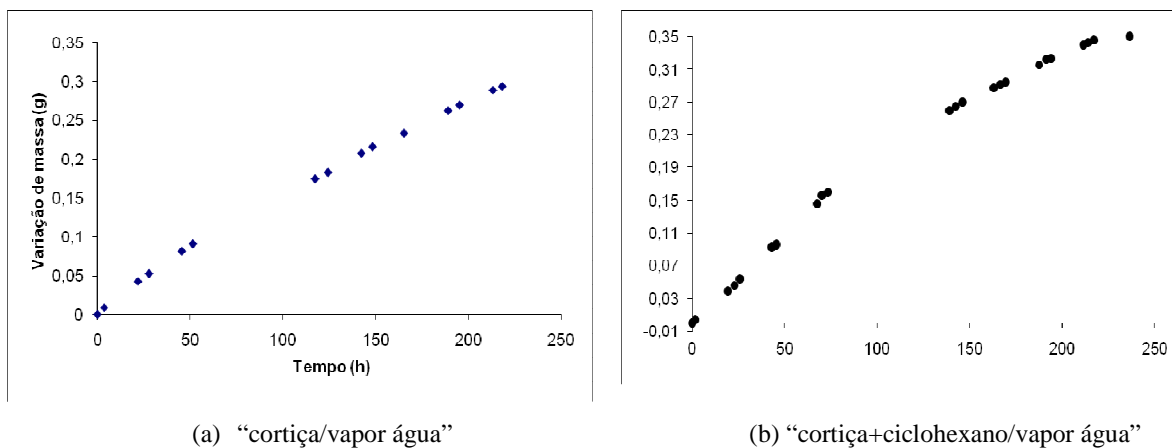


Figura 4.7 – Variação da massa do aglomerado de cortiça envernizado.

Com base nas medições de HR determinou-se a concentração de vapor de água na câmara de teste, que rondou os 8 g/m^3 , muito superior ao valor de concentração do ciclohexano. Com base nestas observações, os cálculos dos coeficientes de difusão foram calculados para o par ciclohexano/água, considerando o somatório das duas concentrações. Foi então determinado por este método o coeficiente de difusão apenas para o vapor de água. Tentou-se realizar ensaios com ciclohexano e com valores de HR na ordem dos 15%, mas nestas condições, ainda não foi possível obter resultados de maneira a determinar o coeficiente de difusão. Na Tabela 4.6 mostram-se as condições em que os ensaios foram efectuados e os resultados obtidos para os coeficientes de difusão até ao momento.

Tabela 4.6 – Coeficientes de difusão para o método do “copo seco” do ciclohexano e vapor de água em dois diferentes aglomerados de cortiça.

	C_{cov} (mg/m^3)	$C_{\text{vapor água}}$ (g/m^3)	H.R. média	D ($\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$)
Aglomerado de cortiça com PVC	9,7	7,4	34,7	10
	9,5	8,4	40,0	13
	9,6	8,5	40,5	19
Aglomerado de cortiça envernizado	9,7	8,6	41,3	71
	0	8,9	42,5	101*
	0	9,0	43,2	96*

* O valor do coeficiente de difusão é apenas do vapor de água

Dos aglomerados de cortiça testados, o aglomerado envernizado apresentou valores de coeficiente de difusão superiores.

4.4 Método do “copo seco” modificado

4.4.1 Determinação de COVs por cromatografia gasosa

Para a determinação de COVs recorreu-se a um sistema de desadsorção térmica seguido de pré-concentração criogénica, de marca DANI, modelo SDT 33.50, acoplado ao cromatógrafo gasoso de marca Agilent Technologies, modelo 6890N, com um detector selectivo de massa (MSD 5973).

No processo de desadsorção térmica da amostra, durante o período de aquecimento (10 min) o tubo onde os analitos estavam adsorvidos era atravessado por um fluxo de hélio que arrastava os analitos para um pré-concentrador que se encontrava à temperatura de -35°C , onde eram concentrados. A amostra era depois aquecida a 300°C e arrastada por um fluxo de hélio, através de uma linha de transferência aquecida a 250°C , para o injector do cromatógrafo. Após cada injeção, todo o sistema era descontaminado por um fluxo de hélio em contracorrente (*backflush*) a uma temperatura 20°C superior à temperatura de

injecção, de modo a minimizar riscos de contaminação entre amostras. Os valores dos parâmetros ajustáveis no sistema constam na Tabela 4.7.

O cromatógrafo gasoso utilizado estava equipado com um injector do tipo *split/splitless*, regulado para um razão de *split* de 1:50 (de 50 mL de fluxo total da amostra injectada, 1 mL é introduzido na coluna, uma parte alimenta o *backflush*, e os restantes 40 mL dividem-se entre o fluxo de *split* e o fluxo de purga do injector).

A coluna usada era capilar e apolar, com fase sólida de 100% polissiloxano, referência PONA, diâmetro interno 0,2 mm, espessura do filme de 0,50 µm e comprimento de 50 m.

A informação obtida com o detector selectivo de massa (MSD) foi utilizada na identificação dos compostos estudados. O MSD corria em varrimento contínuo (modo SCAN). A identificação dos compostos baseava-se na comparação com espectros de massa da biblioteca do MSD.

Tabela 4.7 Parâmetros usados no sistema analítico, para amostras recolhidas em tubos com adsorvente.

		Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Fluxo (mL/minuto)
SDT	Desadsorção	260	10	10
	Pré-concentração	-35	10	10
	Injecção	300	5	10
	Backflush	320	25	2
GC Injector		250		
Forno	Valor inicial	40	5	
	Rampa	6°C/min	40	
	Valor final	280	5	
MSD		280		

4.4.2 Resultados do coeficiente de difusão

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos para o método do “copo seco” modificado. Os materiais estudados foram os diferentes aglomerados de cortiça, o gesso cartonado, e o PVC, e os compostos foram o ciclohexano, octano e xileno para determinar os coeficientes de difusão. Tirando proveito deste método, foram estudados os diferentes compostos em mistura. Os valores dos coeficientes de difusão foram obtidos a partir da equação 2.28.

A massa de COVs que atravessa o material e é adsorvido pelo Tenax TA era posteriormente analisada no cromatógrafo. O fluxo de massa foi determinado através do declive da recta que traduz a soma das massas recolhidas no Tenax TA ao longo do tempo. A tabela 4.8 apresenta as quantidades de COVs recolhido durante as amostragens para o PVC. A figura 4.12 mostra a soma das massas ao longo do tempo.

Tabela 4.8 – Resultados experimentais para as amostragens através do PVC

Amostragem	Tempo (h)	Ciclohexano	octano	xileno
1	22	8,31E-09	1,14E-08	1,60E-08
2	24	1,59E-07	9,55E-08	4,38E-08
3	24	4,35E-07	9,57E-08	4,39E-08
4	18,5	2,58E-07	5,34E-08	1,67E-08
5	73	7,73E-07	2,11E-07	2,58E-07

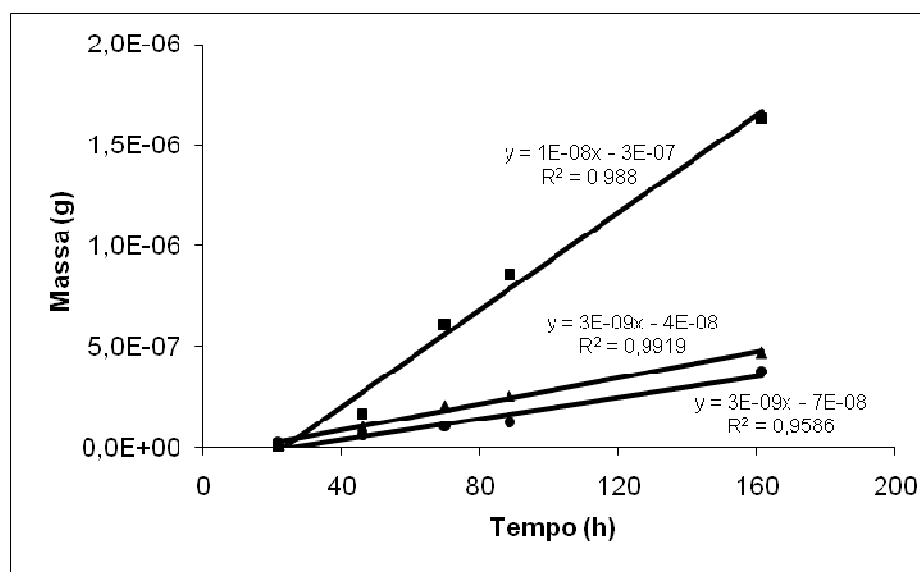


Figura 4.8 – Soma das massa ao longo do tempo para o PVC

Tabela 4.9 – Coeficientes de difusão para o método do “copo seco” modificado.

	D ($\times 10^{-6}$ m ² /h)		
	Ciclohexano	Octano	Xileno
Aglomerados de cortiça			
Simples	15	4	2
Envernizado	50	7,4	4,2
Com PVC	14,4	4,1	4,7
Gesso Cartonado	63	9	13
PVC	1,4	0,5	0,5

Os resultados do coeficiente de difusão obtidos por este método são significativamente menores para todos os compostos estudados. No entanto é nossa convicção de que este método ainda necessita de consolidação.

4.5 Comparação dos coeficientes de difusão obtidos pelo método do copo húmido e pelo método do copo seco modificado

Na Tabela 4.10 apresenta-se os resultados para os cinco materiais e três compostos estudados obtidos pelos métodos do copo húmido e do copo seco modificado.

Tabela 4.10 – Coeficientes de difusão obtidos para os dois métodos: copo húmido e “copo seco” modificado.

	D ($\times 10^{-6}$ m²/h)					
	Ciclohexano		Octano		Xileno	
	Húmido	passivo	húmido	passivo	húmido	passivo
Aglomerados de cortiça						
Simples	1143	15	665	4	611	2
Envernizado	193	50	127	7,4	75	4,2
Com PVC	65	14,4	49	4,1	39	4,7
Gesso Cartonado	4660	63	2011	9	2392	13
PVC	11	1,4	10	0,5	21	0,5

Verificam-se diferenças muito acentuadas entre os valores obtidos pelos dois métodos, diferenças estas que não são de todo constantes. Observam-se diferenças de maior grau nos casos em que o valor de D é mais elevado (Figura 4.9). Para esta variação de valores poderá contribuir o valor da concentração, que é muito diferente nos dois métodos: concentração de saturação no caso do método do copo húmido (da ordem das centenas de grama por m³) e de concentrações típicas de ambiente interior no caso do método do copo seco modificado (da ordem de alguns miligramas por m³). Esta diferença nas condições experimentais esteve na origem da procura de métodos alternativos ao copo húmido, e poderá justificar em parte as diferenças encontradas.

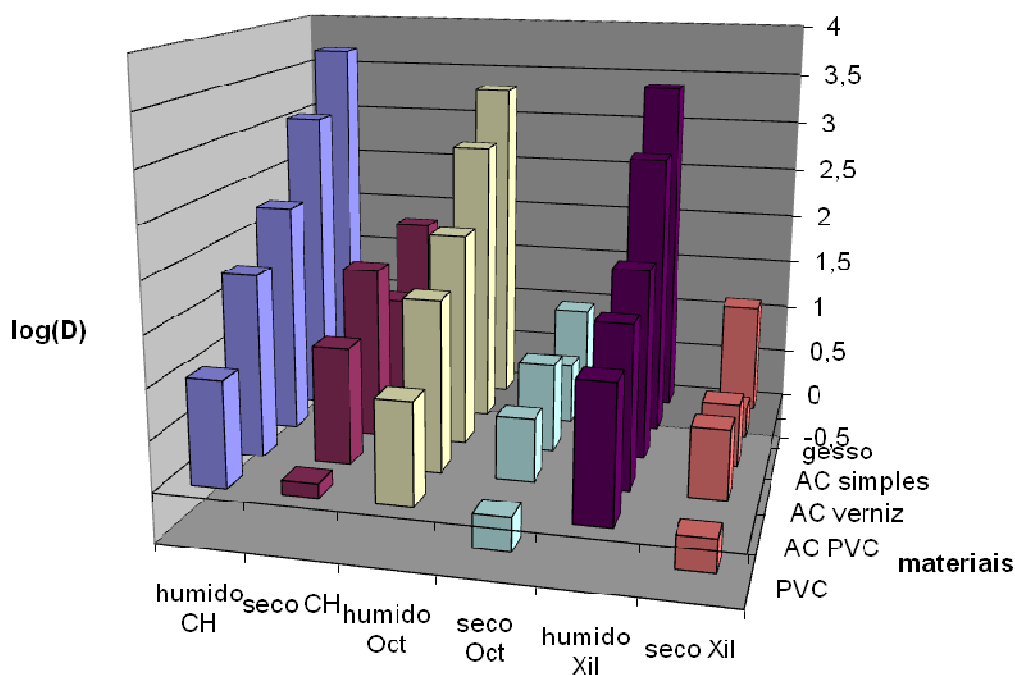


Figura 4.9. Resultados obtidos para o coeficiente de difusão para os diferentes materiais e compostos estudados pelos dois métodos (“húmido” e “seco” modificado).

Uma elevada concentração poderia ter uma influência mais marcada em materiais com maior valor do coeficiente de difusão. Um outro aspecto diferente nos dois métodos foi o facto do método do copo húmido ter sido aplicado para um composto de cada vez e o método do copo seco modificado ter sido aplicado para uma mistura com os compostos em simultâneo. Estudos anteriores em que tal sucedeu mostram que a difusão simultânea não afecta os valores dos coeficientes de difusão obtidos [4]. No entanto, este aspecto deverá ser confirmado para o método proposto em estudos posteriores.

4.6 Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise por raios X

São apresentados os resultados de microscopia electrónica de varrimento para as amostras dos materiais estudados neste trabalho, assim como os espectros globais obtidos por microanálise de raios X. Uma vez que as amostras não eram condutoras foi depositado um filme de ouro com cerca de 20 nm de espessura, de modo a assegurar a sua condutividade eléctrica, e analisadas a uma energia de 15 keV.

Os materiais de construção têm como característica estrutural a existência de poros na sua constituição. A natureza, importância e disposição destes poros permite definir diferentes tipos de porosidade, como por exemplo: porosidade fechada e porosidade aberta, sendo que a generalidade dos materiais de construção apresenta porosidade aberta. Algumas destas propriedades foram observadas através da microscopia electrónica de varrimento. Nestes materiais, os vazios comunicam entre si, permitindo a circulação de fluidos no seu interior, apresentando maior ou menor permeabilidade consoante a dimensão e geometria dos poros. Nos materiais com porosidade fechada, os vazios não comunicam entre si e o material permanece impermeável.

Gesso cartonado

A utilização do gesso cartonado não é recente, estando neste momento amplamente divulgado na construção. As suas propriedades físicas e mecânicas permitem-lhe oferecer vantagens relativamente a outros materiais. O gesso revela-se eficaz na protecção contra incêndios, uma vez que, sendo incombustível, evita o choque térmico e a transmissão de calor, retardando a propagação do fogo e a dilatação das estruturas. A sua superfície porosa, a par de uma significativa elasticidade, confere propriedades isolantes a nível acústico. O aspecto térmico sobressai igualmente pela sua capacidade de retenção de calor, evitando gastos energéticos, e proporcionando, simultaneamente, uma absorção do excesso de humidade, devolvendo-o ao ambiente à posteriori. Este equilíbrio ambiental é responsável pela ausência de fungos, que frequentemente aparecem em paredes de habitações termicamente deficientes.

A Figura 4.10 apresenta as imagens de SEM obtidas a diferentes ampliações do gesso.

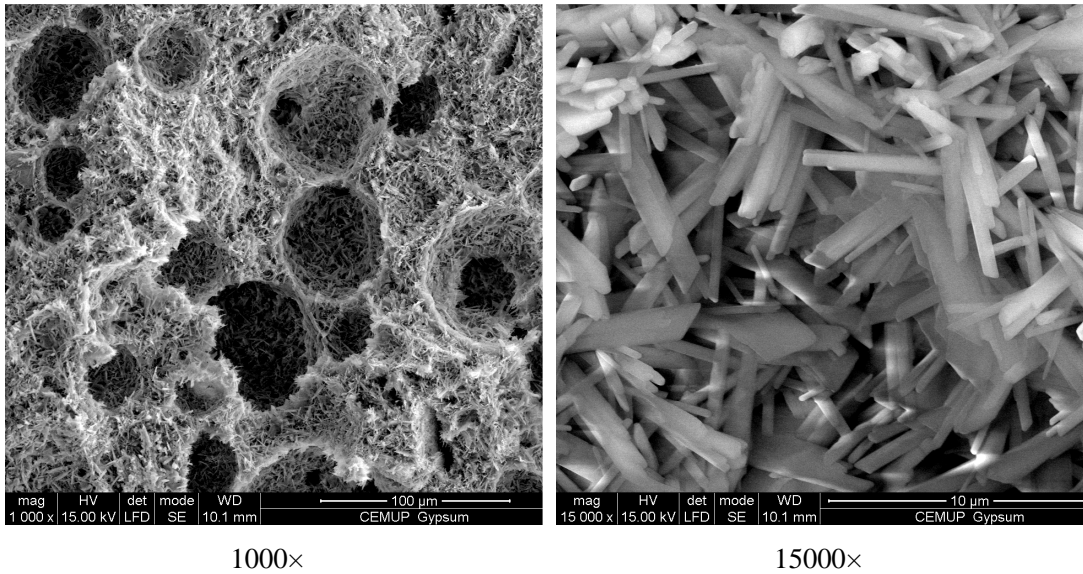


Figura 4.10 – Imagens de SEM para as amostras de gesso com ampliação de 1000× e 15000×

A Tabela 4.11 apresenta a composição química do gesso cartonado, obtido por EDX.

Tabela 4.11 - Composição química do gesso, W_t (%), obtida por EDX

	O	S	Ca
Composição química	54	19,9	26

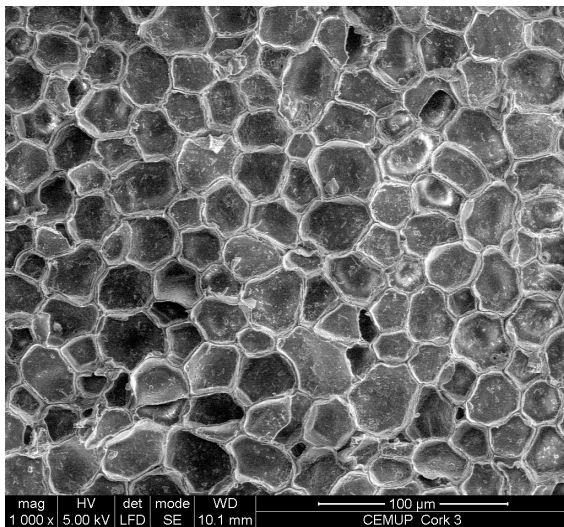
Para a observação do gesso não foi necessário recorrer ao revestimento da amostra com ouro, optando-se por trabalhar no modo de operação de baixo vácuo, que é um modo alternativo de neutralizar a carga eléctrica na superfície da amostra. O gesso cartonado apresenta porosidade aberta com conectividade entre os poros, ainda mais visível na ampliação a 15000×. Isso influencia fortemente a transferência de massa do composto, como se pode verificar pelo elevado coeficiente de difusão que apresenta. Da análise à composição química do gesso cartonado registou-se a presença de enxofre, cálcio e oxigénio.

Aglomerados de cortiça

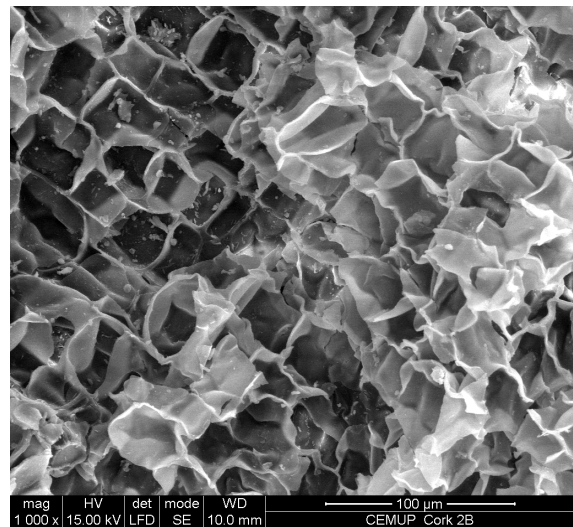
São materiais com muito pouca energia incorporada, totalmente biodegradáveis e facilmente recicláveis. No entanto é preciso alguma atenção ao classificar estes materiais, porque alguns necessitam da incorporação de aditivos para serem utilizados como materiais

de construção, podendo originar emissões de poluentes para o ambiente. A cortiça é um tecido constituído por membranas celulares. É um material leve, com elevada elasticidade, impermeável, excelente isolante térmico e também com boas características para correcção acústica e vibrática.

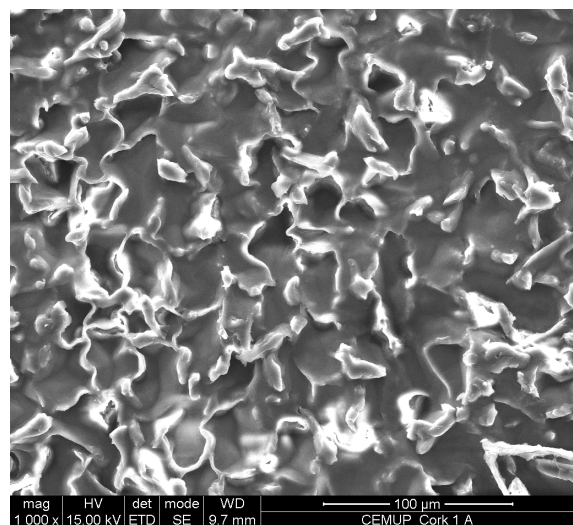
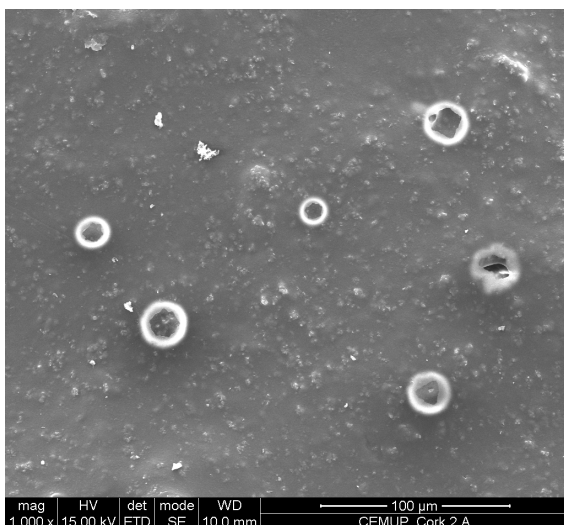
A Figura 4.11 apresenta as imagens de SEM obtidas a 1000× no aglomerado de cortiça sem revestimento, e nos aglomerados com revestimento em PVC e envernizado, sendo este revestimento apenas numa das faces. Apenas é apresentada a face sem revestimento do aglomerado envernizado, pois a estrutura do aglomerado com PVC é semelhante.



Aglomerado simples



Face sem revestimento do aglomerado de cortiça envernizado



Aglomerado revestimento a PVC

Aglomerado envernizado

Figura 4.11 – Imagens de SEM para as amostras dos aglomerados de cortiça.

Para garantir que as imagens de SEM são representativas da morfologia das células dos aglomerados de cortiça, ou seja, que as células não foram artificialmente expandidas pela pressão interna do gás a baixas pressões durante a análise de SEM, foram feitas as imagens em baixo vácuo, ou seja a pressões mais elevadas que as usadas em SEM convencional.

O aglomerado simples apresenta as duas faces semelhantes, com estrutura regular, poros de geometria bem definida e tamanho na ordem dos 20 μm . A face sem revestimento do aglomerado envernizado apresenta poros abertos com alguma conectividade. Apenas é apresentada a face sem revestimento do aglomerado envernizado, pois a estrutura do aglomerado com PVC é semelhante. Das imagens de SEM pode-se verificar que os revestimentos podem contribuir para uma maior resistência à difusão. No aglomerado envernizado a presença de resina na superfície do aglomerado, tapando total ou parcialmente os poros. O aglomerado com revestimento em PVC apresenta uma camada homogênea à superfície oferecendo uma maior resistência à difusão. Da análise dos coeficientes de difusão pode-se relacionar que os aglomerados com revestimentos apresentam um coeficiente de difusão menor que o aglomerado simples. Por sua vez o aglomerado com revestimento em PVC apresenta um valor de D menor que o aglomerado envernizado.

Da análise ao espectro de microanálise por raios X pode observar-se que os aglomerados de cortiça apresentam essencialmente carbono, oxigénio e alguns vestígios de outros elementos. A Tabela 4.12 apresenta a composição química dos diferentes aglomerados a partir do espectro EDX.

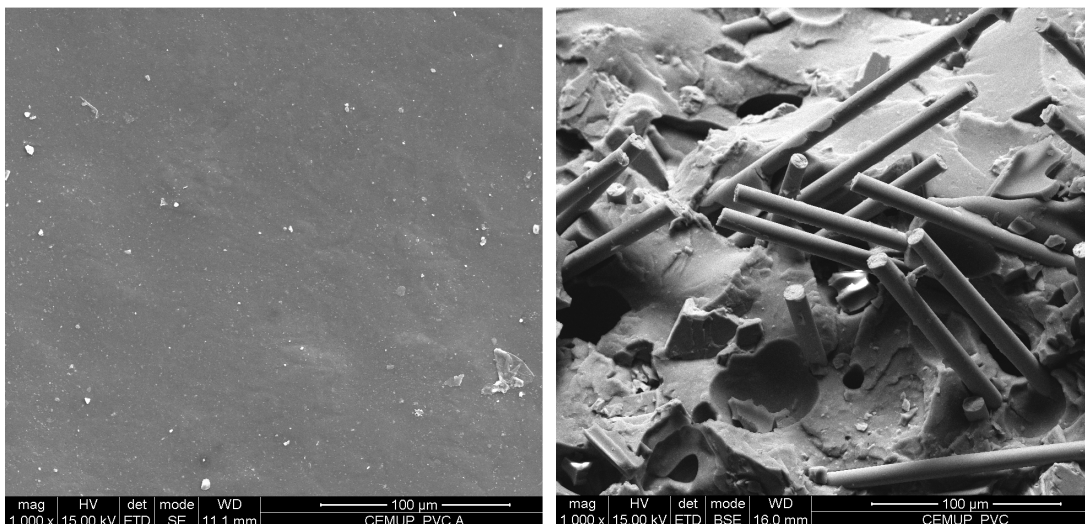
Tabela 4.12 - Composição química dos aglomerados, $W_t(\%)$, obtida por EDX.

	C	O	Na	Si	Cl	K
Simple	69,5	29,6			0,5	0,4
Envernizado	69,3	29,4	0,6	0,6		
Revestido a PVC	92,1	7,6	0,1	0,2		

Polímeros

Os materiais de construção têm sofrido várias mudanças, tanto no processo de construção como no tipo de materiais utilizados, visando sempre o aumento da produtividade e a redução dos custos. Os materiais poliméricos surgiram como substitutos menos dispendiosos de outros materiais, e impuseram-se rapidamente no mercado por apresentarem melhor qualidade, como resistência, durabilidade, maior leveza, reduzindo cada vez mais os seus custos de produção. No entanto, embora o conhecimento da aplicação de polímeros na construção civil ainda seja parcial, existem produtos como pavimentos em PVC, telhas plásticas, tintas, janelas, portas, isolantes acústicos e outros, que já são aplicados há algum tempo na construção.

São feitos a partir de recursos naturais não renováveis (petróleo), a sua produção requer uma quantidade considerável de energia e causa emissões de poluentes para a atmosfera. Durante a sua aplicação e utilização não representam nenhum risco grave para o ambiente e saúde humana, no entanto alguns podem libertar substâncias perigosas (por exemplo compostos orgânicos voláteis, COVs). Um dos grandes problemas relacionados com estes materiais ocorre durante a fase de destruição, dado que a maioria não podem ser reciclados. Foi estudado um pavimento em PVC comercial para aplicação em ambientes interiores. A Figura 4.12 apresenta as imagens de SEM da superfície e em secção do PVC.



Superfície

Secção

Figura 4.12 – Imagens de SEM para o PVC com ampliação de 1000 × na superfície e em secção.

A fractura do PVC foi obtida em azoto líquido, o que garantiu uma fractura limpa, sem danificação do interior. O PVC apresenta ambas as faces revestidas e homogêneas, apresentando ligeiras irregularidades, mas sem a existência de poros. Na imagem em secção é possível verificar uma grande heterogeneidade, observando-se também diversas estruturas em forma de fibras embebidas pela matriz polimérica, o que pode indicar a existência de microporos. A Tabela 4.13 apresenta a composição química do PVC por EDX.

Tabela 4.13 - Composição química dos aglomerados, W_t (%), obtida por EDX

	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Ca
Composição química (W_t)	44,3	18,7	3,1	0,4	0,9	24,3	6,9

A análise ao espectro EDX do PVC permite observar a presença de carbonato de cálcio, de cloretos, assim como a presença de alguns pigmentos e estabilizadores.

5 Conclusões

Tendo em conta as actividades desenvolvidas e os resultados obtidos até aqui no quadro do presente trabalho, realça-se a implementação de meios laboratoriais no âmbito do estudo dos fenómenos de difusão de COVs em sólidos porosos (materiais de construção), nomeadamente a determinação de coeficientes de difusão para alguns materiais usados na construção e revestimento de edifícios.

A forte influência das condições de ensaio, em particular da humidade relativa, no processo da difusão, impõe a necessidade de normalização dos métodos usados na sua determinação, de forma a permitir a comparação dos resultados.

O facto de o gesso apresentar os coeficientes de difusão superiores aos outros materiais estudados, pode ser explicado por apresentar porosidade aberta com conectividade entre os poros, o que influencia fortemente a transferência de massa dos compostos, como se pode observar pelas imagens de SEM, **apresentado na Figura**. No entanto é ainda necessário um estudo mais alargado de materiais e compostos a fim de poder correlacionar o coeficiente de difusão com a microestrutura dos materiais.

Da análise dos resultados do coeficiente de difusão obtidos pelos diferentes métodos é de registar que o método do “copo húmido” conduz a valores de D muito superiores aos obtidos pelo método do “copo seco” modificado, o que poderá ser explicado pela influência da concentração nos coeficientes de difusão, tal como apontam alguns investigadores [25].

Por outro lado, entendemos que um ambiente com o COV em condições de saturação na vizinhança da superfície sólida poderá conduzir a fenómenos de condensação, com o consequente aparecimento de vestígios de líquido no material. Há assim condições para o aparecimento de mecanismos adicionais de transporte, agora na fase líquida, à semelhança do que ocorre nos processos de secagem nos sólidos, o que conduzirá à sobrestimação dos valores do coeficiente de difusão.

Quanto à perspectiva de desenvolvimento de trabalho futura, entende-se sugerir:

- Dada a enorme discrepância dos coeficientes de difusão obtidos pelos diferentes métodos seria vantajoso uniformizar os procedimentos de ensaio de forma a reduzir a dispersão existente;
- Sendo um facto a variação de D com a concentração, parece pertinente a necessidade de efectuar estudos que permitam analisar e quantificar essa dependência;
- Dada a crescente aplicação de materiais fotocatalíticos em ambientes interiores, afim de degradarem os compostos orgânicos, será de interesse desenvolver estudos que permitam não só determinar a eficiência desses materiais, como avaliar o risco dos subprodutos resultantes

Bibliografia

- [1] U.S. EPA. 1994. *EPA health effects notebook for hazardous air pollutants—draft*. Air Risk Information Support Center, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA-452/D-95-00. U.S. EPA Air Toxics web site: <http://www.epa.gov/ttn/atw/>.
- [2] Blondeau, P., Tiffonnet, A. L., Damian, A., Amiri, O. and Molina, J. L. “Assessment of contaminant diffusivities in building materials from porosimetry tests”. *Indoor Air*, 2003, 13 (3), 302-310.
- [3] Kirchner, S., Badey, J.R., Knudsen, H.N., Meininghaus, R., Quenard, D., Sallee, H. and Saarinen, A., 1999. “Sorption capacities and diffusion coefficients of indoor surface materials exposed to VOCs: proposal of new test procedures”. In: Proceedings of the 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate – *Indoor Air 1999*, Edinburgh, Vol. 1, pp. 430 – 435.
- [4] Meininghaus R., Uhde E., 2002. “Diffusion studies of VOC mixtures in a building material”, *Indoor Air*, 12, 215-222.
- [5] Souto, J. “*Impacto dos filtros na qualidade do ar interior*”, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1999.
- [6] EPA. 2007. “Indoor Air Facts n.º 4 (revised): Sick Building Syndrome (SBS)”. Disponível: www.epa.gov/iaq/pubs/sbs.html [12/16/2007].
- [7] Bluysen, P.M., de Oliveira Fernandes, E., Groes, L., Clausen, G., Fanger, P.O., Valborn, O., Bernhard, C.A and Roulet, C.A. (1996). “European indoor air quality audit project in 56 office buildings”. *Indoor Air*, 6, 221-238.

-
- [8] Colombo, A., M. DeBortoli, E. Pecchio, H. Schauenburg, H. Schlitt, and H. Vissers. 1990. "Chamber testing of organic emissions from building and furnishing materials". *The Science of the Total Environment*, 91;237-249.
- [9] Salthammer, T. 1997. "Emission of volatile organic compounds from furniture coatings". *IndoorAir* 7: 189-197.
- [10] Hansson, Peter (2003). "*The Sink-Effect in Indoor Materials: Mathematical Modelling and Experimental Studies*". Tese Doutoramento, Centre for Built Environment KTH, Royal Institute of Technology Sweden, 2003.
- [11] Guindeira, M. "*Determinação experimental dos coeficientes de adsorção e difusão de COVs em materiais de construção*". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2003.
- [12] Silva, Gabriela V., "*Estudo de Emissões de COVs por Materiais Usados em Interiores de Edifícios*", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2000.
- [13] Shah JJ and Singh HB. 1988. "Distribution of volatile organic chemicals in outdoor and indoor air". *Environ. Sci. Technol.* 22: 1381-1388.
- [14] INCM – DRE. 2006. Decreto-Lei n.º 78/2006, de 4 de Abril. Diário da República, Série 1 A – n.º 67 - de 4 de Abril, Portugal, págs. 2411 a 2415. Disponível: www.dre.pt.
- [15] INCM – DRE. 2006. Decreto-Lei n.º 79/2006, de 4 de Abril. Diário da República, Série 1 A – n.º 67 - de 4 de Abril, Portugal, págs. 2416 a 2468. Disponível: www.dre.pt.
- [16] INCM – DRE. 2006. Decreto-Lei n.º 80/2006, de 4 de Abril. Diário da República, Série 1 A – n.º 67 - de 4 de Abril, Portugal, págs. 2468 a 2513. Disponível: www.dre.pt.
- [17] World Health Organization. European Commission, Joint Research Centre-Environment Institute, "Evaluation of VOC Emissions from Building Products, Solid Flooring Materials". Report. Luxemburgo, 1997. (Report no 18).
- [18] Antonio Porro "Nanoscience and nanotechnology in construction materials". 2nd Symposium on Nanotechnology in Construction Materials.
- [19] Gleize Philippe J.P., "Nanotecnologia e concreto", Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Civil.
- [20] Auvinen, J., Wirtanen, L., The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atmospheric Environment* (2008), artigo in press.

- [21] Norma ISO 16000-9:2006. Indoor air -- Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing -- Emission test chamber method
- [22] Feng, Li., “*Developing mass transfer based model for predicting VOCs emission from building materials*” Tese de Doutorado, Department of Building Services Engineering, Hong Kong, 2006.
- [23] Martins A., “*Fenómenos de transporte em meios porosos*”, Tese de Doutorado. FEUP, Porto, 2006.
- [24] Atkins, P. W., Physical Chemistry. Oxford University Press., 5^a ed., Oxford, 1994.
- [25] Crank, J., 1975. “The Mathematics of Diffusion”. Oxford University Press. Oxford, 1975.
- [26] Ruthven, Douglas M. “*Principles of adsorption and adsorption process*”. University of New Brunswick, Fredericton. John Wiley & Sons 1984.
- [27] Cremasco, M. A. “*Fundamentos de Transferência de Massa*”. Editora Unicamp, 2002.
- [28] Cox, S., Zhao, D. and Little, J. “Measuring partition and diffusion coefficients for volatile organic compounds in vinyl flooring”, *Atmospheric Environment*, 2001, 35, 3823–3830.
- [29] Bodalal, A., Zhang, J.S. and Plett, E.G. “A method for measuring internal diffusion and equilibrium partition coefficients of volatile organic compounds for building materials”, *Building Environmental*, 2000, 35, 101–110.
- [30] Hansson, P., Stymne, H., “*VOC diffusion and absorption properties of indoor materials-consequences for indoor air quality*”, Proc. Healthy Buildings 2000.
- [31] Haghghat, F., Lee, C.-S., and Ghaly, W. S. “Measurement of diffusion coefficients of VOCs for building materials: review and development of a calculation procedure”. *Indoor Air*, 2002; 12: 81–91.
- [32] ASHRAE (1997), ASHRAE Handbook of Fundamentals, Atlanta, GA, American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers.
- [33] V. P. de Freitas e P. Pinto; Nota de Informação Técnica – NIT • 002 – LFC 1998, “Permeabilidade ao Vapor de Materiais de Construção – Condensações Internas”, LFC – FEUP, 1998.

-
- [34] ASTM E96, 1995. “*Standard test method for water vapour transmission of materials*”. Annual Books of ASTM Standards, p. 785-792.
- [35] Farajollahi, Yashar., “*An experimental investigation on the indoor environmental conditions on diffusion coefficient of Voc's in building materials*”. Tese de Doutorado, Department Building, Civil and Engineering, Montreal, Canadá, 2007.
- [36] Richard C., Neil C., Fardal J., Little J., Ying X. “Determination of Sorption Parameters for 36 VOC/Material Combinations”. Final Report. United States Environmental Protection Agency. 2006.
- [37] Carniglia S.C. (1986), Construction of the tortuosity factor from porosimetry, *Journal of Catalysis* Vol. **102**, pp. 401–418.
- [38] Soares, José L., “*Desenvolvimento de Novos Adsorventes e Processos Híbridos em Reforma Catalítica por vapor de água*”. Tese de Doutorado, Centro Tecnológico em Engenharia Química, Florianópolis, 2003.
- [39] Ghali L., “*Amostragem passiva de benzeno presente na atmosfera*”, Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2003.
- [40] Holler, F. J.; Nieman, T. A.; Skoog, D. A., *Principles of Instrumental Analysis*. 5 ed.; Saunders College Publishing: New York, 1998.
- [41] Braun, R. D., *Introduction to Instrumental Analysis*. McGraw-Hill International Editions: Singapura, 1987.
- [42] Goldstein, Joseph I., “*Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*” Plenum Press, New York, 1981.
- [43] Sá, Carlos P. M., “*Introdução à Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise de raios X*”. Universidade do Porto, Curso promovido pelo CEMUP, Porto, 2004.
- [44] Silva, António M. S., Salta, M., Reis, Maria O. B., “*Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise de raios X por dispersão de energia*”, LNEC, Lisboa, 1994.