Gabriela Ventura Alves da Silva

ESTUDO DE EMISSÕES DE COVs

POR MATERIAIS USADOS EM

INTERIORES DE EDIFÍCIOS

Departamento de Química

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Porto

Junho 2000

Gabriela Ventura Alves da Silva

ESTUDO DE EMISSÕES DE COVs

POR MATERIAIS USADOS EM INTERIORES DE EDIFÍCIOS

Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

para obtenção do grau de Doutor em Química

Departamento de Química

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Porto

Junho 2000

Ao meu pai

À minha mãe

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Teresa Vasconcelos agradeço toda a atenção demonstrada e todo o apoio dado ao longo destes anos, sem o qual não teria sido possível levar a cabo este trabalho.

Ao Professor Doutor Eduardo de Oliveira Fernandes a minha gratidão pelo apoio e oportunidade de trabalhar nesta área, e de me conceder o privilégio de conhecer outros laboratórios e pessoas com quem aprendi o essencial para poder começar um trabalho novo no nosso país. Agradeço igualmente o facto de ter fornecido os meios materiais indispensáveis à realização experimental.

Ao Professor Doutor Adélio Machado agradeço o apoio concedido.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e ao Centro de Investigação LAQUIPAI expresso o meu agradecimento pela disponibilidade de instalações e equipamento.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia e ao Centro de Investigação IDMEC agradeço a disponibilidade de instalações e equipamento.

À Lúcia Lemos agradeço o apoio técnico e interesse demonstrado, sem os quais teria sido muito difícil concretizar este trabalho. Mais concretamente, agradeço o facto de ter conduzido a selecção e o treino do painel sensorial.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia agradeço a concessão da bolsa de Doutoramento, no âmbito do Programa PRAXIS XXI (BD/5501/95).

Ao Sr. Sousa, Susana Pinto, Anabela Martins e colegas do LAQUIPAI agradeço o apoio concedido.

Ao Professor Doutor Victor Freitas e Drª Adelina Vieira do Departamento de Química agradeço o apoio que me deram no trabalho experimental de HPLC, nos conselhos técnicos em CG, e na partilha de equipamentos e compostos orgânicos do seu Departamento.

Ao Professor Doutor Armando Santos, que foi o responsável pela concepção das câmaras de teste e instalações no Departamento de Engenharia Mecânica, agradeço o apoio logístico.

Ao Mário Guindeira, do IDMEC, agradeço o apoio logístico. O meu agradecimento igualmente ao Eng. João Souto e ao Eng. Ricardo Sá.

Ao Eng. Rocha e Silva o meu agradecimento pelo apoio logístico na realização dos testes com gás traçador, e pela disponibilidade sempre demonstrada.

Ao Dr. Manuel Lima agradeço o apoio na utilização dos programas para aplicação dos modelos.

Á Drª Kristina Saarela e em particular à DrªTiina Tirkkonen toda a simpatia e apoio que me concederam durante o estágio na sua instituição, VTT, que antecedeu este trabalho, mas que foi fundamental para o conhecimento dos métodos que viria a implementar. Agradeço igualmente todo o apoio posterior que me deram através de contactos estabelecidos.

Ao Dr.Geo Clausen e em particular ao Dr. Jan Pejtersen todo o apoio que me deram durante a permanência na sua instituição, a Universidade Técnica da Dinamarca, onde foram realizados alguns estudos em câmara de teste. Agradeço igualmente todo a informação disponibilizada posteriormente para a construção das câmaras de teste em vidro e equipamento para avaliação sensorial, nos laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica.

À Drª Diana Diaz, Psicóloga da Faculdade de Engenharia, agradeço a sua disponibilidade em participar na realização das entrevistas que permitiram seleccionar o painel sensorial, e todo o trabalho que realizou.

À CIN e em particular à Drª Etelvina Rangel, agradeço todo o apoio que me concederam para a realização dos testes de intercalibração no que respeitou à aplicação dos filmes de tinta e medição da sua espessura.

À Amorim Revestimentos, e em particular, à Drª Paula Cruz de Oliveira e Dr. Marco Rocha, agradeço a colaboração no fornecimento de amostras de cortiça.

A todos os fornecedores de materiais de construção que cederam amostras para a realização deste trabalho, o meu agradecimento.

Agradeço a todos os familiares e amigos que me apoiaram, mas em especial o apoio indispensável, da minha mãe, do João e da Guida, que me ajudaram a ultrapassar todos os obstáculos que foram surgindo.

RESUMO

A qualidade do ar interior em ambientes residenciais e de trabalho não industrial tem vindo a ser objecto de atenção crescente por parte da comunidade científica e do público em geral. O número de casos de queixas de mal-estar (síndroma dos edifícios doentes), de alergias e outras doenças relacionáveis com os edifícios tem aumentado, levando à necessidade de mais estudos, e mais aprofundados, sobre o ambiente interior e o seu impacto no homem. Uma das estratégias apontadas para melhorar a qualidade do ambiente interior dos edifícios, designada por controlo na fonte, passa pelo recurso a materiais menos poluentes e a sistemas de ventilação optimizados.

O presente trabalho, provavelmente o primeiro realizado em Portugal neste tópico, teve como primeiro objectivo a implementação de toda uma metodologia para o estudo das emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) por materiais de revestimento de interiores. Tratou-se de um trabalho interdisciplinar que englobou contribuições das áreas da Química e da Engenharia Mecânica.

A escolha de materiais de construção de baixa emissão implica a prévia caracterização do seu potencial poluidor. Porém, a caracterização de emissões dos materiais de construção de um edifício *in situ* é extremamente difícil, devido ao grande número de parâmetros que influenciam as concentrações dos poluentes do ar, tais como, temperatura, humidade relativa, taxa de ventilação e velocidade do ar à superfície do material. Por isso, o estudo das emissões de COVs passa, em geral, pela utilização de câmaras de teste. As amostras geradas na câmara de teste foram recolhidas por adsorção, em tubos contendo Tenax TA, desadsorvidas termicamente e identificadas/quantificadas por cromatografia gasosa com detectores selectivo de massa/ionização de chama. Apenas os aldeídos e cetonas de baixa massa molecular foram recolhidos em cartuchos de sílica recoberta por dinitrofenilhidrazina, e analisados por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi dada uma importância primordial à

segurança e ao controlo de qualidade dos resultados, para o que se benificiou da participação regular em programas de intercalibração à escala europeia.

Efectuou-se um estudo detalhado para caracterização do método experimental em cada uma das suas diversas fases (geração de amostras, amostragem e análise) e na globalidade, concluindo-se que a metodologia adoptada respeitava os critérios de qualidade actualmente exigidos. No entanto, pôde verificar-se que, ao nível da precisão de resultados, a amostragem de COVs em câmaras de teste constituía o passo limitante do método.

O conhecimento de como as próprias condições ambientais influenciam as emissões de COVs pelos materiais de construção é um dado primordial para o desenvolvimento de modelos para previsão das concentrações de COVs nas situações mais diversas. Neste trabalho realizou-se um estudo detalhado da influência de diversos factores, designadamente, temperatura, humidade relativa, taxa de ventilação e velocidade do ar à superfície da amostra, para um conjunto seleccionado de materiais: cortiça sem acabamento, cortiça com revestimento de PVC, verniz aplicado sobre cortiça e tinta aplicada sobre cimento. Constatou-se que os factores ambientais influenciavam de modos distintos as emissões a partir de materiais de natureza diferente, pelo que não se afigura, de momento, possível generalizar conclusões, impondo-se o estudo dos materiais caso a caso.

No caso de materiais de revestimento aplicados na forma líquida estudou-se também a influência do substrato de suporte nas emissões dos COVs. Concretamente, compararam-se as emissões no caso de uma tinta de base aquosa aplicada em filme de poliéster e em placa de cimento, e no caso de um verniz, aplicado em filme de poliéster, parquet de pinho com acabamento, parquet de eucalipto sem acabamento e cortiça sem acabamento. Observou-se que, quer as concentrações de cada um dos COVs, quer as concentrações relativas dos diferentes COVs variavam com a natureza do substrato.

Estudou-se também a capacidade de adsorção e posterior reemissão de diversos COVs (2-(2-etoxietoxi)etanol, limoneno, dodecano, tetradecano e TXIB) em dois materiais muito distintos: cortiça e alcatifa. A cortiça apresentou uma capacidade de adsorção muito reduzida (e muito inferior à da alcatifa) excepto para 2-(2-etoxietoxi)etanol.

Por fim, foi objectivo desta dissertação a aplicação das metodologias desenvolvidas à caracterização das emissões de COVs de vinte e cinco materiais de fabrico nacional, que incluiu nove cortiças sem acabamento, cortiça com revestimento de PVC, cortiça envernizada de fábrica, parquet de pinho, duas alcatifas de poliamida, dois tipos de painéis de partículas de madeira, dois tipos de tintas de base aquosa, verniz de base aquosa, cerâmica, material vinílico autocolante, aglomerado negro, fibra de coco e dois materiais compósitos (pinho+cola+verniz e cortiça+cola+verniz). Realizou-se a caracterização química e sensorial das emissões.

Os resultados da avaliação química permitiram concluir que nenhum dos materiais emitia compostos carcinogéneos. Aplicando os critérios da European Collaborative Action (ECA) chegou-se à conclusão que 36% dos materiais obtiveram classificação negativa até períodos de exposição ao ar

de 28 dias (máximo estudado). Estes materiais necessitarão de ser estudados por períodos de tempo mais prolongados Os restantes 64% dos materiais obtiveram uma classificação positiva.

Realizou-se a avaliação sensorial das emissões por dois métodos diferentes, designados por "aceitabilidade do odor" e "intensidade do odor" para dezoito materiais (cortiça sem acabamento, cortiça com revestimento de PVC, cortiça envernizada de fábrica, parquet de pinho, duas alcatifas de poliamida, dois tipos de painéis de partículas de madeira, dois tipos de tintas de base aquosa, verniz de base aquosa, cerâmica, material vinílico autocolante, aglomerado negro, fibra de coco e dois materiais compósitos). Apenas um material (painel de partículas de madeira) originou 15% de indivíduos insatisfeitos. Os restantes dezassete materiais apresentaram percentagens de indivíduos insatisfeitos superiores a 50% os quais, em alguns casos, foram mesmo superiores a 90%.

ABSTRACT

The indoor air quality has been object of a growing attention from the cientific community and the general public. The number of cases of no-specific complaints (sick-building syndrome), allergies and building related illnesses, has been increasing at very high rates. That reclames the developement of more diversified and extended studies about indoor air quality and its impact on man. One of the strategies for control the indoor air quality in buildings is the source control which involves the use of low emission materials and optimized HVAC systems.

The firts aim of the present work, most probably the first carried out in Portugal on this matter, was the implementation of the methodology for the study of the emissions of volatile organic compounds (VOCs) from construction materials. It was an interdisciplinary work, with contributions from the Chemistry and Mechanic Engeneering fields.

To select low emission materials implies their previous characterisation. However, the characterisation of the VOC emissions from a building material *in situ* is very difficult, because there are a lot of parameters that affect the air concentrations of the pollutants: temperature, relative humidity, ventilation rate and air velocity at the surface of the material. Therefore, the study of the VOC emissions tend to be carried out in test chambers. The air generated in the test chambers, was sampled by adsorption in Tenax TA, thermally desorbed, and analysed by gas chromatography, with quantification/identification by flame ionization / mass selective detectors. In the case of aldehydes and cetones of low molecular mass, the samples were collected in silica cartridges recovered with dinitrophenylhydrazine, and analysed by high performance liquid chromatography. Quality assurance and quality control of the results were major concerns of the present work, the accuracy of the data being tested by a systematic participation in an European intercalibration program. The characterisation of each phase of the method (generation of air samples, air sampling and analysis) and

of the global method was performed, and it was concluded that the selected methodology respected the demanded quality criteria. It was also concluded, that the sampling of VOCs from the test chamber was the limitant step of the precision global method.

The knowledge of the way how the environmental conditions affect the VOCs emissions from the construction materials, is required for the development of models that allow to preview the concentrations in several real conditions. In this work, the influence of the environmental conditions (temperature, relative humidity, ventilation rate and air velocity at the material surface) in the VOCs emissions, were studied for a select group of materials: cork without finishing, cork coated with PVC, varnish applied on cork, and paint applied on concrete. It was observed that the effects of the environmental factors depended on the nature of the materials, which prevented that general conclusions could be attained.

In the case of materials applied in the liquid form, like varnishes and paints, it was also studied the influence of the substrate in the VOC emissions. For a water based paint it was compared the emissions for the polyesther film and concrete panel substrates. For a water based varnish, it was studied a polyesther film, cork parquet without finishing, eucalyptus parquet without finishing and pine parquet with finishing. It was observed that the concentrations of each VOC and also the relative concentrations of the different VOCs, also varied with the nature substrate.

It was studied also the adsorption capacity and subsequent reemission of different VOCs (for 2-(2ethoxyethoxy)ethanol, limonene, dodecane, tetradecane and TXIB) for two distinct materials: a cork and a carpet. The cork display an adsorption capacity very weak (much lower than the carpet), except for 2-(2ethoxyethoxy)ethanol.

The final aim of the present work was the application of the optimised methodologies to the characterisation of VOCs emissions from twenty five different materials of national production; nine cork tiles without finishing, cork coated with PVC, cork varnished in the factory, pine parquet, two polyamide carpets, two types of particle board, two types of water based paints, water based varnish, ceramic, vinyl, expanded cork, coconut fibre and two composite materials (pine+glue+varnish and cork+glue+varnish). Both chemical and sensory characterisations were carried out.

The results of the chemical evaluation allowed to conclud that none of the material emitted carcinogenic compounds. By applying the European Collaborative Action (ECA) criteria, 36% of the materials (two types of particle board, two water based paints, two composite materials, cork varnished in factory, and two cork tiles without finishing) displayed a negative labelling, after 28 days of exposure. These materials must be studied for more extended exposure periods. The remaining 64% of the materials have obtained positive labelling.

A sensory evaluation by two different methods, named "acceptability of odour" and "intensity of odour", was carried out for eighteen materials (cork without finishing, cork coated with PVC, cork varnished in the factory, pine parquet, two polyamide carpets, two types of particle board, two types of water based paints, water based varnish, ceramic, vinyl, expanded cork, coconut fibre and two

composite materials). One material, which was particleboard, originated only 15% of dissatisfied individuals. The remaining originated percentages of dissatisfied individuals higher than 50%, and in some cases, even higher than 90%.

RÉSUMÉ

La qualité de l'air intérieur dans les bâtiments residentiels et autres non industriels fait l'object d'un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique et professionnelle et du public en général. Le nombre de cas de symptômes de malaise (syndrome des bâtiments malades), d'alergies et de maladies associées aux bâtiments s'accroit constamment, ainsi que leur impact sur l'homme. Une des stratégies suggérées pour améliorer la qualité de l'environnement intérieur, désignée par "controle à la source", implique le recours à des matériaux de construction, particulièrement de revêtement ou finition des surfaces, moins polluants et à des systèmes de ventilation mieux conçus et maintenus.

Ce travail, très certainement le premier conduit au Portugal dans ce domaine, a eu comme objectif principal la mise en application d'une methodologie pour l'étude des émissions des composés organiques volatiles (COVs) pour des materiaux de finition intérieure et son exploitation en vue d'une meilleure connaissance du comportement des matériaux aux emissions. Il a été conduit d'une façon interdisciplinaire recueillant des contributions de la part des Departements de Chimie et de Mécanique.

La selection des materiaux de construction à basse émission implique leur characterisation au préalable en ce qui concerne leur potentiel polluant. Cependant, une telle charaterisation "in situ" s'avère très complexe en raison des nombreux paramètres physiques qu'influencent la concentration des pollutants dans l'air. C'est pour ça que l'étude des émissions de COVs se fait, en générale, dans des chambres de teste. Dans le cas présent, les échantillons ont été recueillis par adsorption dans des tubes Tenax TA, desabsorbés thermiquement et identifiés/quantifiés par chromatographie gazeuse avec des détecteurs selectifs de masse/ionization de flamme. Seulement les aldheídes et les cetones de basse masse moléculaire ont été recueillis dans des cartouches de silice recouverte de dinitrofenilhidrazine, et analisées par chromatographie liquide de haute efficacité. Une importance

primordiale a été donnée au controle de qualité des résultats. À cela a contribué la participation à des programmes de intercalibration à l'échelle européenne.

Une étude détaillée a été conduite afin de characterizer la méthode experimentalle dans chacune de ses diverses phases (genération des échantillons, échantillonage et analyse) et dans sa globalité. Le respect des critères de qualité courrament requis a été verifié. Par ailleurs, il s'est avéré que c'est l'echantilonage des COVs dans les chambres de teste, le pas le plus critique de toute la méthode.

La connaissance de l'influence des conditions ambientales (paramètres physiques) sur les emissions de COVs par les matériaux de construction est essentielle au développement des modèles de prévision des concentrations de COVs dans les plus diverses situations. Dans ce travail, une étude detaillée de l'influence des divers paramètres tels que la témperature, l'humidité relative, le taux de ventilation et la vitesse de l'air à la surface de l'échantillon. Ceci, pour un ensemble choisit de matériaux tels que un liège sans finition, un liège revétu au PVC, un verniz sur liège et une peinture sur du ciment.

Il a été verifié que les paramètres physiques, ou facteurs ambientaux, influencent les emissions de matériaux différents d'une façon assez diversifiée. Cela semble empêcher une quelconque generalisation et, au contraire, suggerer l'étude de chaque matériau cas à cas.

Dans le cas des matériaux de revêtement appliqués sous forme liquide l'influence du matériau de support a été aussi étudiée. Plus précisement ont été comparées les emissions d'une peinture à l'eau appliquée sur un filme de polyester et sur une plaque de ciment et d'un verniz sur filme de polyester, un parquet de pin avec finition, un parquet d'eucaliptus sans finition et un liège sans finition. Il a été verifié que soit les concentrations de chaque COV, soit leur proportion relative variaient selon le matériaux de support.

Les characteristiques à l'adsorption et à la re-emission de certains COVs ((2-(2-etoxietoxi)éthanol, limonene, dodecane, tetradecane et TXIB) ont été étudiées pour deux matériaux aussi differents que le liège et la moquette. Le liège a presenté une capacité d'adsorption assez réduite (et assez inférieure à la moquette) sauf pour le 2-(2-etoxietoxi)éthanol.

Finallement, la thèse a aussi permit de faire l'application de la methodologie developpée à la characterisation des emissions de COVs de vingt cinq matériaux de fabrication portugaise incluant neuf lièges sans finition, un liège avec PVC, un liège avec du verniz, un parquet de pin, deux moquettes de polyamide, deux types de peinture à l'eau, un verniz à l'eau, une ceramique, un materiaux autocolant au vinyl, un conglomére noir de liège, une fibre de coco et deux matériaux composites (pin + colle + verniz et liège + colle + verniz). Des analyses chimiques et sensorielles on été faites pour presque tous les matériaux.

Les résultats de la characterisation chimique ont permit de conclure qu'aucune substance cancérigène n'était émise. Toutefois, en applicant les critères de European Collaborative Action (ECA) ont est arrivé à conclusion que 36% des matériaux ont obtenu une classification négative pour

des periodes de 28 jours. Ces matériaux pourront éventuellement devoir être étudiés pour des périodes encore plus longues. Les autres 64% des matériaux ont obtenu résultat positif.

L'évaluation sensorielle des emissions par deux méthodes différentes, designées par "acceptabilité de l'odeur et "intensité de l'odeur" a été faite pour dix-huit matériaux (liège sans finition, un liège avec PVC, un liège avec du verniz, un parquet de pin, deux moquettes de polyamide, deux types de peinture à l'eau, un verniz à l'eau, une ceramique, un materiaux autocolant au vinyl, un conglomeré noir de liège, une fibre de coco et deux matériaux composites). Seulement un matériau (paneau de particules de bois) a causé 15% de "insatisfaits". Les autres ont présenté des résultats supérieurs à 50% avec un cas ayant même plus de 90%.

ÍNDICE

Agradecimentos V
Resumo VII
Abstract XI
Résumé XV
Índice XIX
Símbolos e abreviaturas XXIII

Parte I - INTRODUÇÃO GERAL 1

1. GÉNESE E OBJECTIVOS DO TRABALHO 3

1.1. APRESENTAÇÃO DO TEMA 5
1.2. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO TRABALHO 7
1.3. ORGANIZAÇÃO GERAL DA TESE 8

2. ESTADO ACTUAL DOS CONHECIMENTOS 9

2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS EMISSÕES DE COVS 11
2.1.1. O conceito de COVT 14
2.1.2. Métodos de avaliação da qualidade ambiental dos materiais de construção 16
2.1.3. Efeitos na saúde 19

2.2. MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE COVs 23
2.2.1. Introdução 23
2.2.2. Estratégia de amostragem 23
2.2.3. Métodos de amostragem 24
2.2.4. Métodos de recolha 25
2.2.5. Métodos de análise de COVs 29
2.2.6. Geração de amostras - câmara de teste 37

2.3. FENÓMENOS DE ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE COVs POR MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO 41
2.3.1. Introdução 41
2.3.2. Fundamentos teóricos 42
2.3.3. Metodologia 44
2.3.4. Aplicação a casos concretos 47
2.3.5. Conclusões 52

2.4. VARIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COVs AO LONGO DO TEMPO 53

2.5. VARIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COVs COM OS PARÂMETROS FÍSICOS 64
2.5.1. Efeito da temperatura 64
2.5.2. Efeito da humidade 67
2.5.3. Efeito da taxa de ventilação 69
2.5.4. Efeito da velocidade do ar à superfície da amostra 70
2.5.5. Efeito do substrato usado no estudo de materiais líquidos 71

2.6. AVALIAÇÃO SENSORIAL DA QUALIDADE DO AR INTERIOR 72

Parte II - METODOLOGIAS 81

3. MÉTODOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS 83
3.1. REAGENTES 85
3.2. CÂMARA DE TESTE 87
3.3. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE EFICIÊNCIA DE MISTURA DA CÂMARA DE TESTE 92
3.4. AMOSTRAGEM 92
3.5. ANÁLISE QUÍMICA 94
3.5.1. Equipamentos e procedimentos 94
3.6. ESTUDOS SENSORIAIS 98
3.6.1. Equipamento e procedimentos 98

3.7. MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO E SEU PROCESSAMENTO 101
3.8. ESTUDOS DE ADSORSÃO 103
3.9. MÉTODOS DE CÁLCULO 104

Parte III - RESULTADOS E DISCUSSÃO 111

4. CARACTERIZAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS 113
4.1. CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO DE GC/FID 116
4.1.1. Intervalo de resposta linear e limites de detecção 116
4.1.2. Precisão do método 118
4.1.3. Exactidão 119
4.1.4. Intervalo de resposta linear e limites de detecção do método modificado para amostras com grau de humidade elevado 120
4.1.5. Precisão do método modificado para amostras com grau de humidade elevado 121

4.2. CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO DE HPLC 122
4.2.1. Intervalo de resposta linear e limites de detecção 122
4.2.2. Precisão 122

4.3. OPTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MÉTODO DE AMOSTRAGEM 123
4.3.1. Exactidão do método envolvendo amostragem e análise 124

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DA CÂMARA DE TESTE 125
4.4.1. Estanquicidade da câmara de teste 126
4.4.2. Eficiência do grau de mistura de ar 126
4.4.3. Adsorção de COVs pela câmara 128
4.4.4. Qualidade dos brancos da câmara 130
4.4.5. Precisão do método global 132
4.4.6. Exactidão dos resultados obtidos para materiais de revestimento 133
4.4.7. Influência do tipo de câmara de teste nos resultados 135

4.5. CONCLUSÕES 137

5. FACTORES QUE AFECTAM AS EMISSÕES DE COVS POR MATERIAIS DE REVESTIMENTO 139
5.1. INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUBSTRATO NAS EMISSÕES DE COVS POR VERNIZ E TINTA 142

5.1.1. Influência do substrato nas emissões de COVs por uma tinta de base aquosa....142
5.1.2. Influência do substrato nas emissões de COVs por um verniz de base aquosa....147

5.2. ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE COVS POR MATERIAIS DE REVESTIMENTO....152
5.2.1. Adsorção/desadsorção de n-dodecano pela câmara de teste....152
5.2.2. Adsorção/desadsorção de COVs por um material de cortiça....154
5.2.3. Adsorção/desadsorção de COVs por uma alcatifa....158
5.2.4. Comparação dos resultados obtidos para cortiça e alcatifa....162

5.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NAS EMISSÕES DE COVS....163
5.3.1. Influência da temperatura....163
5.3.2. Influência da humidade relativa....173
5.3.2. Influência da taxa de ventilação....178
5.3.4. Influência da velocidade do ar à superfície do material....182

5.4. CONCLUSÕES....190

6. APLICAÇÃO À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE FABRICO NACIONAL....193
6.1. COMPARAÇÃO DOS FACTORES DE EMISSÃO DE COVS PARA DIFERENTES MATERIAIS....196
6.2. AVALIAÇÃO SENSORIAL....204
6.3. INFORMAÇÃO QUÍMICA *VS* INFORMAÇÃO SENSORIAL....208
6.4. QUALIDADE AMBIENTAL DE DIFERENTES MATERIAIS....210
6.5. CONCLUSÕES....228

Parte IV - CONCLUSÕES....231

7. CONCLUSÕES FINAIS....233

BIBLIOGRAFIA....241

ANEXOS....251
A. SELECÇÃO DO PAINEL SENSORIAL....253
B. RESULTADOS GLOBAIS DO PROJECTO DE INTERCALIBRAÇÃO....259

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Alfabeto latino

A	Área de material (m^2)
A'	Parâmetro da equação de Van Deemter
A_A	Constante de Arrhenius
A_b	Absorvância
ACEIT	Aceitabilidade
AE	Área específica (m^2/g)
Aeq	Área equivalente (m^2)
AQGs	Valores limites de qualidade do ar
b	percurso óptico (cm)
B'	Parâmetro da equação de Van Deemter
BE	2-Butoxietanol
BEE	2-(2-Butoxietoxi)etanol
c	Concentração da espécie absorvente (mol/l)
C	Concentração de um composto na atmosfera ($\mu g/m^3$)
C_0	Concentração inicial de um composto na atmosfera ($\mu g/m^3$)
C'	Parâmetro da equação de Van Deemter
CN	Cortiça sem acabamento
COMV	Composto orgânico muito volátil
COSV	Composto orgânico semivolátil
COV	Composto orgânico volátil

COV_{ci}	Composto orgânico volátil i carcinogéneo
COV_{cli}	Composto orgânico volátil i classificado
COV_{ncli}	Composto orgânico volátil i não classificado
COVM	Composto orgânico de origem microbiológica
COVT	Concentração total de compostos orgânicos voláteis ($\mu g/m^3$)
$COVT_{ni}$	Concentração total de compostos orgânicos voláteis não identificados ($\mu g/m^3$)
CV	Covariância
D_i	Coeficiente de difusão da substância i (m^2/h)
DNPH	Dinitrofenilhidrazina
DPR	Desvio padrão relativo (%)
e	Eficiência da mistura do ar na câmara de teste
E	Taxa de emissão (mg/m^2h)
E_0	Taxa de emissão inicial (mg/m^2h)
E_1	Taxa de emissão da fase 1 (mg/m^2h)
E_2	Taxa de emissão da fase 2 (mg/m^2h)
E_d	Energia de activação (J/mol)
e_s	Taxa de emissão da superfície para o meio envolvente (mg/m^2h)
ECA	European Collaborative Action
ECD	Detector de captura electónica
EG	Éteres glicóis
f_D	Parâmetro que relaciona coeficiente de difusão com espessura da fonte ($h^{1/2}$)
FE	Factor de emissão (mg/h)
FEI	Factor de eficiência individual
FID	Detector de ionização de chama
FS	Factor de segurança
G	Taxa de emissão sensorial (olf/m^2)
GC	Cromatografia gasosa
h	Altura do prato teórico equivalente
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HR	Humidade relativa
k	Constante de decaímento (h^{-1})
K	razão entre a constante de adsorção e a constante de desadsorção
k_{ads}	Factor de adsorção ((mg/m^2 por mg/m^3)
k_1	Constante de emissão (h^{-1})
k_2	Constante de renovação do ar (h^{-1})
k_a	Constante de adsorção (h^{-1})

k_d	Constante de desadsorção (h^{-1})
k_5	Constante de recondensação (h^{-1})
k_{f1}	Constante de emissão da fase 1 (h^{-1})
k_{f2}	Constante de emissão da fase 2 (h^{-1})
K_m	Coeficiente de transferência de massa (mg/hPah)
L	Factor de carga, ou seja, relação área de material por volume de câmara (m^2/m^3)
l	Comprimento da coluna (m)
LCI	Limite màximo aceitável de concentração de COVs para ambientes interiores ($\mu g/m^3$)
l.d.	Limite de detecção do método ($\mu g/m^3$)
Loc	Local de adsorção à superfície da molécula
LUR	Unidade de risco por tempo de vida
m	Massa de material líquido aplicado (g)
M	Massa de COV no material (µg ou mg)
M_0	Massa inicial de COV no material (µg ou mg)
M_{D0}	Massa disponível para transferência por difusão interna (mg/m^2)
Mg	Molécula da espécie gasosa
Mg_{ads}	Molécula da espécia gasosa adsorvida
$\dot{m}_i$	Fluxo de massa da substância i através do material (mg/m^2h)
$\dot{m}_{i\ in}$	Fluxo de massa da substância i que entra na câmara primária (mg/m^2h)
$\dot{m}_{i\ prim}$	Fluxo de massa da substância i que sai da câmara primária (mg/m^2h)
$\dot{m}_{i\ sec}$	Fluxo de massa da substância i que sai da câmara secundária (mg/m^2h)
M_V	Massa disponível para transferência da superfície para o meio envolvente (mg/m^2)
MIS	Monitorização de ião seleccionado
MOP	Compostos orgânicos associados a matéria particulada
MS	Espectrómetro de massa
MSD	Detector selectivo de massa
m/z	Razão massa/carga do ião
n	Taxa de ventilação, expressa em renovações horárias (h^{-1})
n.d.	Não detectado
OEL	Limite de exposição ocupacional
OMS	Organização Mundial de Saúde
p	Pressão parcial (Pa)
PAS	Detector fotoacústico
PI	Percentagem de indivíduos insatisfeitos
PID	Detector de fotoionização
PQA	Percepção da qualidade do ar (decipol)
P_{ow}	Coeficiente de partição água/octanol

P_V	Pressão de vapor (Pa)
Q	Fluxo do ar (m^3/h)
q_e	Taxa de ventilação específica (m^3/m^2h)
r	Coeficiente de correlação
R	Constante dos gases perfeitos (8.3143 J/Kmol)
r_i	Raio interno da coluna (μm)
s	Probabilidade de fixação
s_0	Probabilidade de fixação numa superfície perfeitamente limpa
S	Capacidade de adsorção/desadsorção (mg/g)
S_c	Capacidade de adsorção/desadsorção (mg/m^2 por mg/m^3)
S_{id}	Soma das concentrações dos compostos identificados, quantificados usando os respectivos factores de resposta específicos ($\mu g/m^3$)
S_{nid}	Soma das concentrações dos compostos não identificados usando o factor de resposta do tolueno ($\mu g/m^3$)
SCAN	Monitorização por varrimento contínuo
SDT	Sistema de desadsorção térmico
SED	Síndroma dos Edifícios Doentes
SPR	Sobrepressão relativa
t	Tempo (h)
T	Temperatura (°C ou K)
T_r	Transmitância
TCD	Detector de condutividade térmica
TCIT	Traçado de corrente iónica total
TF	Taxa de fuga (h^{-1})
TLV	Valor limite máximo admíssivel ($\mu g/m^3$)
u	Velocidade linear média do gás de arraste na coluna (m/s)
UV/Vís	Ultravioleta - visível
V	Volume da câmara de teste (m^3)
v	Velocidade do ar à superfície do material (m/s)
VAS	Volume de amostragem seguro (dm^3)
VS	Volume de saturação dm^3)
X	Parâmetro da equação de cálculo do FEI
Y	Parâmetro da equação de cálculo do FEI

Alfabeto grego

α	Factor de ajuste
β	Constante de proporcionalidade (m^3/mg)
ΔH_{ads}	Variação da entalpia de adsorção (kJ/mol)
ΔH_{vap}	Variação da entalpia de vaporização (kJ/mol)
Δp	Diferença de pressão à entrada e saída da coluna (Pa)
η	Viscosidade do gás de arraste (g/cm.s)
λ	Espessura do material (mm)
θ	Fracção de superfície coberta
τ	Tempo de retenção de uma molécula (s)

PARTE I

INTRODUÇÃO GERAL

CAPÍTULO 1

Génese e Objectivos do Trabalho

1.1. APRESENTAÇÃO DO TEMA

1.2. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO TRABALHO

1.3. ORGANIZAÇÃO GERAL DA TESE

1. GÉNESE E OBJECTIVOS DO TRABALHO

1.1. APRESENTAÇÃO DO TEMA

A qualidade do ar interior em ambientes residenciais e de trabalho não industrial tem vindo a ser objecto de atenção crescente por parte da comunidade científica e do público em geral. A maior parte das pessoas passa cerca de 90% do seu tempo em espaços interiores (distribuído entre o local de trabalho, a casa onde habitam, meios de transporte e actividades culturais e de lazer), o que torna o problema da qualidade do ar interior numa questão pertinente em termos de saúde, de conforto e, em último caso, de produtividade. O número de queixas de mal-estar sem causas identificáveis (síndroma dos edifícios doentes), e de alergias e outras doenças relacionáveis com os edifícios, tem aumentado, levando à necessidade de que sejam desenvolvidos estudos mais aprofundados sobre o ambiente interior e o seu impacto no homem.

Num qualquer ambiente interior podem encontrar-se centenas de compostos orgânicos e também muitos compostos inorgânicos. Dentre essa grande variedade de substâncias é sobre os compostos orgânicos voláteis (COVs) que tem incidido a maior atenção, por existirem no ambiente interior em concentrações superiores às do exterior (Wolkoff, 1995). Lars Molhave (1982) num estudo sobre os efeitos dos compostos químicos mais frequentemente encontrados no ambiente interior, revela que mais de 80% destes são, ou suspeita-se que sejam, irritantes da membrana mucosa. No entanto, muitas vezes não se encontra relação directa entre, por um lado, as queixas e os sintomas dos utilizadores de certos ambientes interiores e, por outro lado, os resultados de análises químicas efectuadas, cujos valores de concentração são baixos relativamente aos dados toxicológicos disponíveis. Isso significará que são necessários mais estudos toxicológicos, inclusive de misturas, cujos efeitos poderão ser eventualmente aditivos, sinergéticos ou antagónicos.

Por outro lado, o desconforto experimentado pelos utilizadores é também causado pela sensibilidade a certos odores existentes, mesmo a níveis de concentração muito baixos. Por isso, a avaliação sensorial do ambiente interior tem sido apresentada como constituindo uma componente muito importante na caracterização da qualidade do ar interior.

A ideia de que as principais fontes de poluição do ar interior seriam os próprios ocupantes e as actividades por eles desenvolvidas, foi posta em causa por estudos recentes que evidenciaram que entre as principais fontes se contam os materiais de construção, em particular os de revestimento e, também, os próprios sistemas de ventilação (Bluyssen *et al.*, 1996). Uma das razões para esse facto encontra-se no uso crescente de novos materiais sintéticos (alcatifas, aglomerados de madeira e cortiça, tintas, materiais de isolamento, etc) cujo emprego na construção se foi generalizando ao longo das últimas décadas, associado à evolução tecnológica e em resposta às exigências de aumento do conforto. Por outro lado, a maior estanquicidade dos edifícios e a utilização de taxas de ventilação mais baixas, por razões de poupança de energia, podem levar ao aumento das concentrações de poluentes no interior.

Uma das estratégias apontadas para melhorar a qualidade do ambiente interior dos edifícios designada por controlo na fonte ("source control") passa pelo recurso a materiais menos poluentes e a sistemas de ventilação bem dimensionados e com boa manutenção (Woods *et al.*, 1981). A escolha de materiais de baixa emissão implica a prévia caracterização da generalidade dos materiais de construção quanto ao seu potencial poluidor. Porém, a caracterização de emissões dos materiais de construção de um edifício *in situ* é extremamente difícil devido ao grande número de parâmetros que influencia as concentrações de poluentes no ar tais como, a temperatura, a humidade relativa, a taxa de ventilação e a velocidade do ar à superfície do material. Um outro aspecto de grande importância é a capacidade que os materiais que compõem as superfícies que limitam o espaço têm de adsorver e reemitir compostos presentes no ar interior. Esses fenómenos originam um aumento do tempo de residência dos poluentes nesse mesmo ambiente interior.

O método considerado mais apropriado para o estudo das emissões por parte dos materiais consiste em substituir a sala por uma câmara de teste, onde haja a possibilidade da reprodução controlada das condições físicas do ambiente interior (ECA, 1991a). Esta técnica permite obter as informações padronizadas, necessárias para que se possa comparar a qualidade de diferentes materiais cuja informação deverá ser integrada em bases de dados e deverá conduzir à produção de novos materiais de substituição com emissões de COVs mais baixas.

Não se pode pretender, por esse meio, antecipar o conhecimento da situação real nos espaços interiores, mas poder-se-á dispor de um instrumento de avaliação com algum grau de reproductibilidade inter-laboratorial para permitir a comparação do comportamento dos materiais antes de decidir aplicá-los em obra.

1.2. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO TRABALHO

O trabalho desenvolvido nesta dissertação encontrou as condições para se iniciar no âmbito de um projecto europeu denominado "European Data Base on Indoor Pollution Sources" (Clausen *et al.*, 1997) que teve continuação num outro projecto denominado "Matherials For Healthy Indoor Spaces and More Energy Efficient Buildings", MATHIS, de que um Grupo de Investigação da Unidade de Fluídos e Energia do IDMEC - Instituto de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto é o coordenador europeu. Tratando-se de projectos interdisciplinares, foi associada a participação na componente portuguesa de um grupo da área da química, tendo sido o Laboratório de Química Inorgância Pura e Aplicada Interdisciplinar (LAQUIPAI) da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto a escolha óbvia, por se tratar de um grupo com experiência comprovada no âmbito da química ambiental.

Sendo o objectivo último daqueles projectos a constituição de uma base de dados de caracterização de fontes de poluição do ar interior, um primeiro e, certamente, um dos principais objectivos próximos deste trabalho foi o desenvolvimento de métodos fiáveis para o estudo em câmara de teste das emissões de COVs por materiais de construção. Não existia experiência prévia nos grupos envolvidos sobre este tipo de estudos. Aliás, tanto quanto se sabe, este constitui o primeiro estudo sobre emissões de COVs por materiais usados em ambientes interiores, realizado em Portugal. Por estas razões, e porque se trata de estudos a níveis de concentração vestigiais, foi dada uma importância primordial à segurança e ao controlo de qualidade dos resultados, tendo-se participado regularmente em programas de calibração interlaboratorial à escala europeia.

Sabe-se da literatura que existem muitos factores que influenciam as emissões de COVs por parte dos materiais. O seu conhecimento é uma condição primordial para o desenvolvimento de modelos para previsão das concentrações em diversificadas situações reais (quer em termos de condições ambientais, quer no que respeita a interacção entre materiais), a partir de dados obtidos em câmara de teste. Neste trabalho procurou-se dar uma contribuição para o estudo desses factores, nomeadamente no que respeita a alguns materiais que não tinham ainda sido estudados. No caso de materiais de revestimento aplicados na forma líquida, como vernizes e tintas, estudou-se a influência que o substrato sobre que é aplicado tem nas emissões dos COVs. Além disso, dado que os materiais de revestimento são capazes de adsorver e posteriormente reemitir COVs do e para o ambiente interior, estudou-se também a capacidade de adsorção e posterior reemissão de dois materiais distintos (cortiça e alcatifa) de COVs com diferentes características. Efectuaram-se também estudos com o objectivo de verificar o efeito que diversos parâmetros físicos (temperatura, humidade relativa, taxa de ventilação e velocidade do ar à superfície da amostra) exercem nos níveis de emissão de diferentes COVs emitidos pelos materiais.

Um outro objectivo desta dissertação foi a aplicação das metodologias desenvolvidas a "casos de estudo" tendo em vista a caracterização de materiais de produção nacional, quanto às respectivas emissões de COVs (caracterização química) e à intensidade/aceitabilidade dos odores emitidos (avaliação sensorial).

1.3. ORGANIZAÇÃO GERAL DA TESE

A tese encontra-se dividida em quatro partes.

A primeira parte - Introdução Geral - é constituída por dois capítulos. O primeiro, que inclui uma apresentação do enquadramento do trabalho e dos seus objectivos; e o segundo que contém uma descrição do estado actual dos conhecimentos nesta área baseado numa pesquisa bibliográfica que antecedeu o desenvolvimento experimental do trabalho.

Na segunda parte - Metodologia - apresentam-se os reagentes, equipamentos e metodologias utilizados no presente trabalho.

A terceira parte - Resultados e Discussão - é constituída por três capítulos, e contém os resultados obtidos neste trabalho. No capítulo quatro apresentam-se as características dos métodos utilizados, nomeadamente no que se refere a limites de detecção, precisão, exactidão, etc.. No capítulo cinco apresentam-se e discutem-se os resultados do estudo dos diversos factores que afectam as emissões de COVs, para um número restrito de materiais seleccionados. No capítulo seis apresentam-se os resultados da avaliação química e sensorial das emissões de um número alargado e diversificado de materiais de fabrico nacional.

Na quarta parte - Conclusões - apresentam-se as principais conclusões obtidas neste estudo.

A lista das referências bibliográficas citadas ao longo da dissertação é apresentada imediatamente a seguir às conclusões.

A dissertação inclui ainda dois apêndices. O primeiro contém os resultados do treino e avaliação do painel de indivíduos que realizaram a avaliação sensorial. O segundo contém os resultados globais dos diferentes laboratórios que participaram nos programas de intercalibração à escala europeia, e que constituíram uma oportunidade única e, aparentemente, bem sucedida de controlo externo da qualidade dos resultados obtidos neste trabalho.

CAPÍTULO 2

Estado Actual dos Conhecimentos

2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS EMISSÕES DE COVs

2.1.1. O Conceito de COVT
2.1.2. Métodos de Avaliação da Qualidade Ambiental dos Materiais de Construção
2.1.3. Efeitos na Saúde

2.2. MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE COVs

2.2.1. Introdução
2.2.2. Estratégias de Amostragem
2.2.3. Métodos de Amostragem
2.2.4. Métodos de Recolha
2.2.5. Métodos de Análise de COVs
2.2.6. Geração de Amostras - Câmara de Teste

2.3. FENÓMENOS DE ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE COVs POR MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

2.3.1. Introdução
2.3.2. Fundamentos Teóricos
2.3.3. Metodologia
2.3.4. Aplicação a Casos Concretos
2.3.5. Conclusões

2.4. VARIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COVs AO LONGO DO TEMPO

2.5. VARIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COVs COM OS PARÂMETROS FÍSICOS

2.5.1. Efeito da Temperatura
2.5.2. Efeito da Humidade Relativa
2.5.3. Efeito da Taxa de Ventilação
2.5.4. Efeito da Velocidade do Ar

2.6. AVALIAÇÃO SENSORIAL DA QUALIDADE DO AR INTERIOR

2. ESTADO ACTUAL DOS CONHECIMENTOS

2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS EMISSÕES DE COVs

A Organização Mundial de Saúde em 1989 (cit. por Tirkkonen *et al.*, 1995) introduziu uma classificação dos compostos orgânicos com base no valor do respectivo ponto de ebulição (tabela 2.1).

Tabela 2.1. Classificação de poluentes orgânicos no ambiente interior (OMS, cit. por Tirkkonen *et al.*, 1995)

Categoria	Descrição	Abreviatura Português/Inglês	Intervalo de ponto de ebulição (°C)
1	Compostos orgânicos muito voláteis	COMV / VVOC	< 0 a 50-100*
2	Compostos orgânicos voláteis	COV / VOC	50-100* a 240-260*
3	Compostos orgânicos semivoláteis	COSV / SVOC	240-260* a 380-400*
4	Compostos orgânicos associados a matéria particulada	MOP / POM	> 380

**compostos polares*

Os compostos orgânicos voláteis (COVs), por existirem no ambiente interior em concentrações superiores às do exterior (Iijima *et al.*, 1996) têm sido objecto particular de estudo por parte de investigadores do ambiente interior. Um estudo europeu conduzido em 52 edifícios (Bluyssen *et al.*, 1996a) levou à conclusão que as principais fontes emissoras de COVs são os materiais de construção, bem como os sistemas de ventilação. Outras possíveis fontes são o mobiliário (Salthammer, 1997) e as actividades dos indivíduos, como por exemplo o uso de equipamento de

escritório (Wolkoff *et al.*, 1993a, Wadden *et al.*, 1995), ou o uso de produtos de limpeza (Colombo *et al.*, 1990, Person *et al.*, 1990). Há ainda a considerar fontes exteriores dependendo da localização geográfica dos edifícios (Hodgson *et al.*, 1992, Stump *et al.*, 1992, Conner *et al.*, 1995, Quigley *et al.*, 1995).

Os COVs emitidos pelos materiais de construção classificam-se em primários e secundários. Os poluentes primários são em geral COVs de baixa massa molecular, como resíduos de solventes, aditivos e matéria prima não transformada na produção dos materiais. Os poluentes secundários são COVs resultantes de reacções diversas tais como hidrólise ou oxidação degradativa, de acção microbiológica e de processos de reemissão de COVs adsorvidos.

Entre os COVs mais frequentemente detectados em ambientes interiores encontram-se hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos, hidrocarbonetos aromáticos, terpenos, aldeídos, cetonas, álcoois alifáticos, álcoois aromáticos, éteres glicóis, ésteres, ácidos e hidrocarbonetos halogenados. Na tabela 2.2 são apresentados exemplos de COVs emitidos por diversos tipos de materiais de construção.

Tabela 2.2. Exemplos de COVs emitidos por materiais de construção

Fonte	COVs típicos emitidos
Alcatifas	Estireno, etilbenzeno, xilenos, 4-etenilciclohexeno, 4-fenilciclohexeno, formaldeído, acetaldeído, 1,2-propanodiol, acetato de vinilo, 2,2,4-trimetilpentano, 2-etil-1-hexanol[1], 4-fenilciclohexeno, hidrocarbonetos alifáticos, clorados e aromáticos[2] ,4-fenilciclohexeno, estireno, formaldeído, acetato de vinilo, isooctano, 1,2-pranediol, 2-etil-1-hexanol, hidroxitolueno butilado[3], undecano, isododeceno, tolueno, 1,3-diisopropilbenzeno, 1,4-diisopropilbenzeno, 4-fenilciclohexeno, limoneno, hexanal, acetona, formaldeído[4]
Linóleo	Tolueno, hexanal, propanal, formiato de butilo[5], pentanal, ácido acético, ácido propiónico, 2-heptanona, hexanal, heptanal, butoxietanol, octanal, 2-octenal, ácido hexanóico, nonanal, dodecano, 2-decenal[6], 3-metilpentano, ciclopropano, ciclohexano, 1,2-dimetilciclohexeno, pineno, 3-careno, tolueno, trimetilbenzeno, xilenos, 2-metil ácido propanóico, ácido hexadecanóico, ácidos gordos[4]
Adesivo	n-Octano, metilciclohexano[7]
Tintas	Tolueno, 2-etiltolueno, o-xileno, n-decano, n-undecano, n-undeceno, n-dodecano, α-pineno, limoneno, tri e tetrametilbenzeno[8], 3-careno, α-pineno, Texanol, hexanal[5], tolueno, xileno, C3-benzenos, C8-C11-n-alcanos, butildiglicol e acetato de butildiglicol[9]
PVC	Hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, alquilfenóis, álcoois alifáticos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres alifáticos e aromáticos de ácidos carboxílicos[10]
Vernizes	1,2-Etanodiol, 1,2-propanodiol, 2-butoxietanol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, 2-fenoxietanol[11]
Ceras	α-Pineno, linalool, geraniol, α-cedreno[6]
Parquet de vidoeiro	Hexanal, metilmetacrilato, estireno, α-pineno, β-pineno[12]
Parquet de pinho	Pentanal, hexanal, metilmetacrilato, estireno, α-pineno, β-pineno, etoxietanol[12]
Cortiças	Furfural, fenol, ácido acético, dimetil succinato, dimetil glutarato, dimetil adipato, HTB, formaldeído, hidroxibenzaldeído, benzofenona, ciclohexanona[13]

[1]Little *et al.*, 1994, [2]Karpe *et al.*, 1995, [3]Hodgson *et al.*, 1993, [4]Kirchner *et al.*, 1993, [5]Wolkoff *et al.*, 1990, [6]Wolkoff *et al.*, 1995, [7]Sanchez *et al.*, 1987, [8]Volki *et al.*, 1990, [9]Gehrig *et al.*, 1993, [10]Bremer *et al.*, 1993, [11]Plehn, 1990, [12]Saarela *et al.*, 1994, [13]Horn *et al.*, 1998

Existem alguns estudos relativamente à formação de COVs por processos de oxidação, seja por auto-oxidação ou reacções com o ozono ou radicais nitrato. A oxidação de monoterpenos na fase gasosa, nomeadamente α-pineno, β-pineno e limoneno, tem sido objecto de diversos estudos, com tentativas de estabelecer os mecanismos das reacções, realçando-se os trabalhos de Hatakeyama *et al.*, Grosjean *et al.* e Hakola *et al.* (cit. por Nunes, 1996). A tabela 2.3 contém uma compilação de alguns COVs secundários formados por processos oxidativos. Têm sido também efectuados estudos em materiais de construção. Constatou-se, por exemplo, que a exposição de uma alcatifa a uma atmosfera contendo ozono originava um aumento da concentração de aldeídos e da concentração total de compostos orgânicos voláteis (COVT) e a instalação de equipamento emissor de ozono num escritório simulado originou um aumento significativo de formaldeído (Wolkoff, 1995).

A humidade pode também causar reacções nos materiais. Verificou-se, por exemplo, que materiais vinílicos expostos à humidade originavam 2-etil-1-hexanol, fenol e cresol, entre outros (Gustafsson, 1992). A hidrólise do plastificante dietilexilftalato resulta na sua decomposição irreversível em 2-etil-1-hexanol e ácido ftálico (Gustafsson, 1992). No caso do plastificante fosforado, a sua decomposição origina fenol e cresol. Revestimentos de linóleo podem emitir aldeídos e ácidos carboxílicos, se forem incorrectamente lavados (Gustafsson, 1992).

Tabela 2.3. Alguns exemplos de COVs formados por oxidação (Wolkoff, 1995; Nunes, 1996)

COV precursor	**COVs formados por oxidação**
limoneno	formaldeído, 4-acetil-1-metil-ciclohexeno, ciclohexanona, ácido fórmico e ácido acético
α-pineno	6-metil-5-hepteno-2-ona
β-pineno	formaldeído, acetona, hexanona, nopinona
canfeno	canfenilona
sabineno	4-isopropilbiciclo(3.1.0)hexan-1-ona
estireno	formadeído, benzaldeído
vinilciclohexeno	formaldeído e ácido fórmico
hidrocarbonetos saturados e insaturados, ácidos gordos	aldeídos

A actividade de microorganismos (bactérias, fungos) instalados em materiais de construção ou em sistemas de ventilação, também dá origem a certos COVs, que são normalmente designados por COVM - compostos orgânicos voláteis de origem microbiológica (MVOC, no inglês). Dos compostos mais representativos desse grupo constam cetonas contendo o grupo funcional na posição 2, aldeídos, álcoois e terpenos. Na tabela 2.4 podem observar-se alguns exemplos de COVM.

Tabela 2.4. Alguns exemplos de COVs de origem microbiológica (COVM) emitidos no ambiente interior

Fonte	COVM típicos emitidos
Tinta	3-metil-furano, 1-octeno-2-ol, 2-octeno-1-ol[1]
Sala de aula	3-metilfurano, 3-metil-1-butanol, 2-metil-1-butanol, 2-pentanol, 2-heptanona, 3-octanona, 3-octanol, 1-octeno-3-ol, 2-octen-1-ol, 2-metil-isoborneol, geosmim, 2-isopropil-3-metoxi-pirazina[2]
Painel de derivado de madeira danificado	formaldeído[3]
Cortiça atacada por fungos	3-metil-1-butanol, 1-octeno-3-ol, 1-octanol, 2-metilisoborneol, compostos clorados e metilcetonas [4]
Filtros de sistemas de ar condicionado	2-pentanona, 2-hexanona, α-pineno, canfeno, 2-heptanona, β-pineno, limoneno, 1-octen-2-ol, 3-octanol, 2-octanol, 2-metil-1-hexanol, 1-octanol[5]

[1]Norback, 1995, [2]Smedje *et al.*, 1996, [3]Thogersen *et al.*, 1993, [4]Rocha *et al.*, 1996, [5]Clausen e Oliveira Fernandes, 1997.

As concentrações de COVs no ambiente interior são normalmente da ordem dos μg/m^3. Em edifícios recentes ou bastante poluídos as concentrações podem atingir alguns mg/m^3. Nos estudos das emissões de COVs de materiais em câmara de teste, as concentrações variam bastante de acordo com a idade e o tipo de amostra, podendo ir de valores da ordem dos μg/m^3 até alguns mg/m^3. Para além da caracterização ao nível dos compostos individuais é também importante ter informação sobre a quantidade total de COVs emitidos que existem numa dada atmosfera. Essa informação é dada pelo valor de um parâmetro, denominado COVT (concentração total de compostos orgânicos voláteis), cuja definição tem sofrido evoluções, como se passa a descrever.

2.1.1. O CONCEITO DE COVT

A concentração total de compostos orgânicos voláteis (COVT) existente num dado ambiente interior foi durante algum tempo apresentado como um indicador da qualidade desse ambiente interior. Ou seja, foi a forma mais simples encontrada para dar uma informação sobre a poluição química total a que os ocupantes estão expostos num dado ambiente interior. Porém, ainda não existe um processo de determinação de COVT que seja universalmente aceite nem, muito menos, existe uma relação entre este parâmetro e a percepção da qualidade do ar (Groes, 1995). Têm sido utilizados vários métodos na determinação de COVT, apontando-se as respectivas vantagens e limitações como se passa a descrever:

a) O método mais simples utiliza instrumentos de leitura directa, em que os diferentes COVs da amostra não são separados nem identificados. A detecção, realizada por FID (detector de ionização de chama), PID (detector de fotoionização) ou PAS (detector fotoacústico), dá

informação sobre o total de carbono que existe na amostra. A calibração é efectuada por meio de um único composto, geralmente o tolueno ou o n-hexano.

b) Um método mais elaborado consiste na separação dos COVs por métodos cromatográficos, acoplados a detectores como o FID (detector de ionização de chama), o ECD (detector de captura electónica), MSD (detector selectivo de massa) ou MS (espectrómetro de massa). O procedimento inclui a recolha prévia da amostra de ar num adsorvente sólido (em geral Tenax TA), armazenamento da mesma, desadsorção térmica ou extracção por solvente e introdução no sistema analítico, separação cromatográfica e detecção. Este método fornece uma informação mais detalhada pois alguns dos COVs podem ser identificados. O valor do COVT é determinado convertendo a área total do cromatograma em equivalentes de tolueno ou n-hexano. Este foi o método proposto no Protocolo do projecto European Database on Indoor Air Sources (Clausen *et al.*, 1998).

c) Considerando que em geral há uma percentagem de compostos não identificados, Clausen *et al.* (ECA, 1997a) determinaram o valor de COVT como a soma dos compostos identificados, S_{id}, usando o seu respectivo factor de resposta, com os compostos não identificados, S_{nid}, usando o factor de resposta do tolueno:

$$COVT = S_{id} + S_{nid} \qquad (2.1)$$

d) O método mais completo de determinação da concentração de COVT consiste na identificação e quantificação de todos os COVs presentes na mistura, com base no factor de resposta de cada um dos compostos e no cálculo da respectiva soma. Este método foi já usado por Krause *et al.* (ECA, 1997a), que quantificaram os 54 compostos presentes na mistura analisada. Como é óbvio, este método é o mais trabalhoso de todos.

Um grupo de trabalho da European Collaborative Action (ECA "Indoor Air Quality and its Impact on Man") debruçou-se sobre este assunto e recomendou que se passasse a usar o método c). O relatório elaborado (ECA, 1997a) recomenda os métodos a usar desde a recolha da amostra de ar até à sua detecção, sendo o método de cálculo de COVT dado pela expressão 2.1. Como é óbvio, deve-se tentar identificar o máximo de compostos possível, sendo mais relevantes os que constam de uma lista dos COVs de especial interesse (ECA, 1997a) e aqueles a que correspondam os 10 picos de maior área. Considera-se que se atingiu um nível aceitável de identificação se o valor de S_{id} representar dois terços do valor da soma (COVT). No caso da soma ser inferior a 1 mg/m^3, considera-se suficiente que o valor de S_{id} represente metade do total.

Um problema adicional do uso do COVT como indicador da qualidade do ar prende-se com o facto de apenas cobrir os compostos que podem ser "vistos" pela técnica cromatógrafica de detecção de compostos de ponto de ebulição entre 50 e 260°C. Esta técnica exclui compostos orgânicos de grande relevância como formaldeído, acetaldeído, aminas, diisocianatos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros. Estes compostos, sempre que se justifique, deverão ser investigados usando as técnicas alternativas adequadas e constituir um complemento ao valor de COVT para avaliar a qualidade do ar interior.

No que se refere ao estudo de materiais de construção o valor de COVT é muito útil para atribuição de classificações, mas os métodos actuais privilegiam uma análise detalhada dos compostos individuais, pertencentes ou não ao intervalo definido por COVT . O valor de COVT deverá, portanto, ser usado como complemento.

O uso do parâmetro COVT tem vindo a ser posto em questão dado que ainda não se conseguiu encontrar uma correlação entre os valores de COVT e efeitos na saúde ou no desconforto experimentado pelos ocupantes em edifícios com problemas, como será discutido adiante. Por estes motivos o valor do COVT não pode ser utilizado como um indicador da qualidade do ar *per se*. Será necessário investigar a relação entre COVT, odores e irritação sensorial para diferentes misturas de COVs. São também necessários estudos que permitam estabelecer correlações entre o valor de COVT calculado de forma ideal e através de métodos mais rápidos e menos dispendiosos.

2.1.2. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DOS MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Actualmente existem vários métodos para avaliar a qualidade ambiental dos materiais de construção. Alguns deles pertencem a sistemas de classificação interna de certos países. Tal é o caso da Federation of Scandinavian HVAC Societies (Tirkkonen *et al.*, 1993), que utiliza o conceito de COVT com base no factor de resposta do tolueno. Os materiais são classificados em categorias A, B e C consoante o valor obtido para o valor de COVT. O método da Finish Society for Indoor Air Quality and Climate (Tahtinen *et al.*, 1995) define três classes de materiais tendo em conta o valor obtido para COVT (usando o factor de resposta do tolueno), formaldeído, amoníaco, compostos carcinogéneos e odor. Um outro método de avaliação dos materiais é o que é utilizado pelo Danish Indoor Climate Labelling (Wolkoff *et al.*, 1996) que define como critério de avaliação o tempo necessário para que a concentração dos COVs identificados seja inferior a 50% do limite de detecção do odor. Quanto menor for esse tempo melhor classificação terá o material. Os materiais são também avaliados a nível sensorial. Mais recentemente foi proposto um método por um grupo da ECA (ECA, 1997b) para materiais de revestimento para pavimentos que aderiu já à definição de COVT baseada nos factores de resposta específicos dos compostos, o que constitui uma tentativa de uniformizar a nível europeu a classificação de materiais. Considerando que é importante essa uniformização, e que o método da

ECA faz uma avaliação bastante completa do nível de riscos, será esse o método adoptado neste trabalho, pelo que é apresentado em detalhe no diagrama da Figura 2.1. Como se pode verificar, existe uma preocupação com os dados toxicológicos disponíveis dos variados COVs que se podem detectar. O primeiro passo é logo condicionado pela presença de compostos carcinogéneos. O risco associado à exposição de carcinogéneos pode ser quantificado usando o conceito de "unidade de risco" aplicado pela EPA e OMS (ECA, 1997b). A unidade de risco é definida como o excesso de risco causado pela exposição à unidade de concentração (1 $\mu g/m^3$) de uma substância durante o tempo de vida (LUR, "lifetime unit risk"). Se os compostos carcinogéneos estiverem abaixo desse limite aconselhado para o valor de LUR, a avaliação deve continuar. Caso contrário, uma investigação mais detalhada não se justifica. Numa segunda fase é avaliado o valor de COVT, e numa terceira fase, os compostos carcinogéneos de novo e os diversos compostos individualmente, mas apenas aqueles com concentração superior a 5 $\mu g/m^3$. Quando existe informação toxicológica disponível acerca dos compostos estes são denominados de "classificados", e aplica-se o conceito de limite máximo aceitável para concentrações em ambientes interiores, LCI ("lowest concentrations of interest") para verificar se as concentrações estão dentro dos limites aconselháveis à saúde humana. Os valores de LCI foram encontrados tendo em conta os valores limites de qualidade do ar (AQGs - "air quality guidelines") ou limites de exposição ocupacional (OELs), como por exemplo TLVs ("threshould limit value"). No caso de existirem valores de AQGs, considera-se esse o valor de LCI; no caso de existirem vários AQGs estabelecidos por diferentes organizações, o valor mínimo é adoptado como valor de LCI. No entanto os valores de AQGs estão estabelecidos para poucos COVs, pelo que se teve que recorrer aos valores de OEL. Nestes casos o valor de LCI é calculado dividindo o valor de OEL por um factor de segurança (FS) que varia conforme o tipo de compostos:

FS = 100	no caso de compostos normais
FS = 1000	no caso de compostos teratogénicos e no caso de compostos carcinogéneos da categoria 3 de acordo com a classificação europeia (ECA, 1997b).

No caso dos compostos para os quais não existe LCI, denominados de "não classificados", existe um limite para a sua concentração total, que só poderá constituir uma pequena fracção do valor de COVT ($\leq$ 20 $\mu g/m^3$), sob pena de não se poder avaliar positivamente um material por falta de informação. Todo este procedimento começa pela escolha de um cenário que é caracterizado pela taxa de ventilação por área específica de material exposto. A avaliação toxicológica pode ser efectuada para três cenários com taxa de ventilação específica de 0,625, 1,25 e 2,50 m^3/m^2h. No caso de se ter usado um outro cenário torna-se necessário converter as concentrações usando a seguinte fórmula:

$$C_{exposição} = C_{medida} \times q_c'/ q_c \qquad (2.2)$$

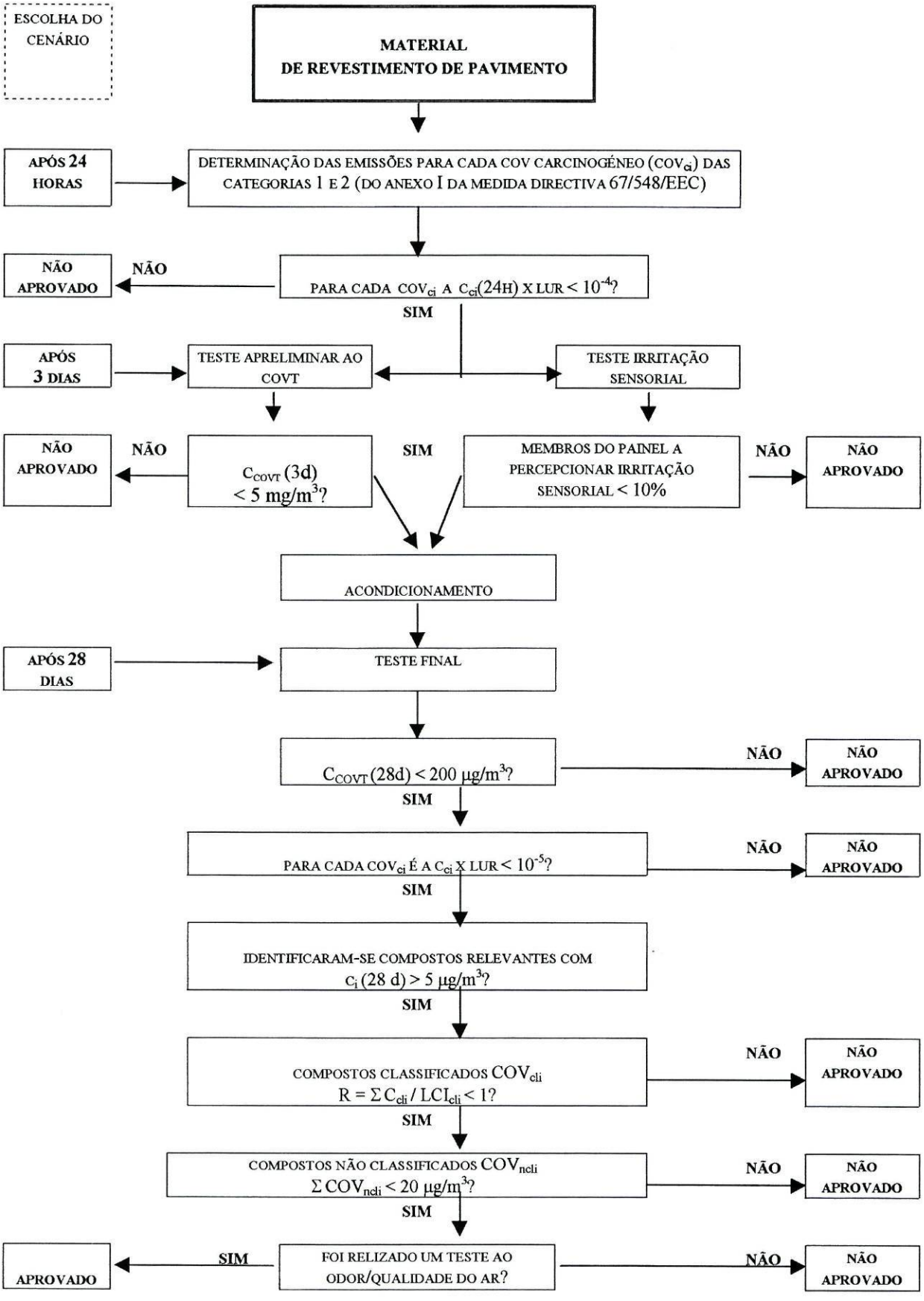


Figura 2.1. Esquema do procedimento para testar, avaliar e atribuir uma classificação positiva aos materiais de revestimento de pavimentos (ECA, 1997).

em que $C_{exposição}$ é a concentração de exposição a ser avaliada à taxa de ventilação q_e, C_{medida} é a concentração medida na câmara de teste usando uma taxa de ventilação específica q_e' (m^3/m^2h). Esta conversão só é válida nos casos em que os factores de emissão são independentes das taxas de ventilação usadas.

O processo de classificação inclui ainda a avaliação da irritação sensorial aos 3 dias de exposição, que deve ser percepcionada por menos de 10% dos indivíduos, e que condiciona fortemente a classificação do material. Uma avaliação sensorial do material aos 30 dias de exposição deve ser também efectuada, cuja informação deve permitir ao consumidor comparar materiais, sem contudo classificar negativamente um material com base no resultado obtido.

2.1.3. EFEITOS DOS COVS NA SAÚDE

Os efeitos na saúde actualmente conhecidos, causados pela presença de COVs, agrupam-se em três grupos: (1) carcinogéneos e na reprodução, (2) na pele e membranas mucosas dos olhos, nariz e garganta e (3) no sistema nervoso.

EFEITOS CARCINOGÉNEOS E NA REPRODUÇÃO

O benzeno e o cloreto de vinilo são carcinogéneos reconhecidos (ECA, 1989), sendo o benzeno um causador de leucemia em pessoas ocupacionalmente expostas (ECA, 1991b). Outros compostos orgânicos suspeitos de serem carcinogéneos são o formaldeído, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e nitrosaminas (ECA, 1991b). Os éteres glicóis (EG) podem causar efeitos na reprodução, tanto a nível de infertilidade masculina e feminina, como ao nível do desenvolvimento do embrião e feto (Cicolella, 1998). Abortos espontâneos e hipofertilidade foram observados na indústria em relação com a exposição a EG. Recentemente observou-se uma grande proporção de malformações em crianças cujas mães foram expostas a EG durante os primeiros três meses de gravidez. A toxicidade hematológica dos EG reflecte-se numa diminuição das quantidades de glóbulos vermelhos e brancos, como já foi observado em pintores de navios. Os EG são uma família de compostos que podem ser encontrados em produtos de base aquosa (tintas, vernizes, produtos de limpeza) por serem solúveis em água. Os EG podem ser éteres ou acetatos de éteres. Ambos são similares em toxicidade, uma vez que os acetatos de éteres são rapidamente convertidos em éteres pelas enzimas esterases quando entram no organismo humano. Os EG dividem-se em 2 séries: a série E constituída por derivados do etileno glicol, tais como 2-etoxietanol e 2-butoxietanol, que é a mais tóxica, e a série P constituída por derivados do propileno glicol, como por exemplo 1-metoxi-2-propanol e acetato de 1-metoxi-2-propanol.

EFEITOS NA PELE E MEMBRANAS MUCOSAS DOS OLHOS, NARIZ E GARGANTA

Muitos compostos orgânicos podem causar odor e irritação das mucosas para os níveis de concentração encontrados em espaços interiores. O formaldeído é um forte irritante das mucosas. É mesmo o poluente que ocorre em maior frequência nas atmosferas interiores em concentrações capazes de provocar irritação sensorial nos olhos e no aparelho respiratório. Os sintomas de irritação incluem garganta seca e/ou inflamada, sensação de "picada" no nariz geralmente acompanhada de irrigação e dor dos olhos, com produção de lágrimas e necessidade de pestanejar. O limiar inferior de concentração de formaldeído que origina uma irritação sensorial é aproximadamente 0,1 ppm, sendo o efeito mais marcado para valores de 1 ppm ou superiores (ECA, 1991b). A níveis de exposição elevados o formaldeído pode agir como um alergénico. São conhecidos casos de aparecimento de edema e inflamações após exposição a elevados níveis deste poluente. Outros aldeídos, tais como acetaldeído e acroleína, são conhecidos como irritantes, podendo este último causar conjuntivite. No entanto, a sua relação com irritações da pele e das membranas mucosas em ambientes interiores não está ainda bem investigada. Alguns éteres glicóis como 2-BE e 2-BEE, entre outros, são referenciados como envolvidos no aparecimento de asma e irritações nos olhos. O composto 2-BEE foi apontado como o causador de um caso de hipersensibilidade da pele (Cicolella, 1998). Existe igualmente um estudo com decano efectuado por Kjaergaard *et al.* (cit. por Wolkoff, 1995), que mostra efeitos nas membranas mucosas dos olhos nariz e garganta.

EFEITOS NO SISTEMA NERVOSO

Muitos dos compostos orgânicos voláteis frequentemente encontrados no ambiente interior são potencialmente neurotóxicos, nomeadamente: acetona, benzeno, tolueno, ciclohexano, n-hexano, formaldeído, estireno, solventes clorados, etc.

Os efeitos dos COVs na saúde relatados na literatura ocorrem geralmente em elevadas concentrações desses compostos. As concentrações encontradas no ambiente interior são geralmente muito inferiores aos níveis a que se referem esses efeito. Contudo, isto não quer dizer necessariamente que o risco para a saúde humana seja baixo. As reacções sensoriais do corpo humano a substâncias odoríferas presentes no ambiente envolvente parecem ser proporcionais ao logaritmo da exposição ao irritante específico. Exposições de longa duração a baixas concentrações de COVs constituem também um risco para a saúde (Neretnieks *et al.*, 1993). Além do efeito causado por cada um dos compostos individualmente há ainda a considerar os efeitos causados por misturas. Resultados de estudos efectuados por Cometto-Muñiz *et al.* (1995) indicaram que ambientes com misturas químicas complexas podem originar irritações mesmo que as concentrações de cada um dos COVs estejam muito abaixo dos respectivos valores máximos admissíveis. Esse facto deve-se ao modo como as

substâncias se comportam numa mistura. Encontram-se identificados os seguintes tipos de comportamento:

Adição simples: considerando uma mistura de três componentes, o comportamento aditivo simples implica que quando, por exemplo, cada substância estiver a 1/3 da sua respectiva concentração limite, a mistura provocará efeitos detectáveis.

Adição sinergética: os efeitos da mistura são detectados mesmo que cada substância esteja a menos de 1/3 da sua respectiva concentração limite.

Adição parcial: os efeitos da mistura são detectados quando cada substância estiver numa concentração maior que 1/3 do seu respectivo limite, mas inferior a esse limite.

Independência: implica que pelo menos um dos componentes esteja na sua concentração limite, para que a mistura provoque efeitos detectáveis.

Antagonismo: os componentes terão de estar presentes a concentrações superiores aos seus limites individuais, para que a mistura provoque efeitos detectáveis.

O comportamento de COVs em misturas tem sido investigado no sentido de encontrar relações directas entre a presença de COVs e os efeitos na saúde (Cometto-Muñiz *et al.*, 1995, Molhave *et al.*, 1993). O grupo de Cometto-Muñiz (1995) estudou quer compostos simples, designadamente 1-propanol, 1-hexanol, acetato de etilo, acetato de heptilo, 2-pentanona, 2-heptanona, tolueno, etilbenzeno e propilbenzeno, quer misturas de alguns deles (misturas de três componentes, misturas de seis componentes e uma mistura dos nove). No que respeita à irritação nasal, verificou a existência de vários graus de aditividade, a qual aumenta com a complexidade das misturas e com o carácter lipofílico dos seus componentes. No que se refere à irritação dos olhos foi observada aditividade sinergética para a mistura mais lipofílica e para a mais complexa. Além disso, foram observados os seguintes efeitos na saúde:

- aumento significativo na irritação sensorial dos olhos, nariz e garganta;
- aumento significativo da humidade da pele (este efeito permanece inexplicável: ou é um sinal prévio de dilatação e inflamação, ou um efeito de "stress" causado pela percepção do odor);
- alterações na membrana mucosa do nariz.

Ainda no campo dos efeitos da qualidade do ar interior na saúde há a realçar o problema do Síndroma dos Edifícios Doentes, SED (do inglês, "Sick Building Syndrome", SBS). O síndroma, cuja causa é provavelmente multifactorial, não é acompanhado por qualquer lesão orgânica ou sinal físico, sendo diagnosticado por exclusão. As consequências do SED são um descontentamento ou um mal-estar com redução da eficiência no trabalho, ao mesmo tempo que não se identificam razões para tais sintomas. Embora sejam variados, estes podem ser classificados em cinco grupos que podem ocorrer singularmente ou em combinações variadas: manifestações nasais (irritação nasal com rinorreia e obstrução nasal), manifestações oculares (sensação de secura e irritação da membrana mucosa do

olho), manifestações orofaríngicas (sensação de secura e irritação da garganta), manifestações cutâneas (pele seca e irritada) e manifestações gerais (dores de cabeça, letargia generalizada e cansaço conduzindo à falta de concentração). Os sintomas de SED caracterizam-se por aumentarem de intensidade no local de trabalho e desaparecerem quando se deixa o edifício. Muitas manifestações perduram durante o fim de semana, mas durante as férias todos os sintomas desaparecem. Os factores que estão na origem do SED podem ser divididos por 4 grupos: físicos, químicos, biológicos e psicológicos. Nos factores químicos são de considerar os provenientes do exterior e os que são emitidos no interior. A principal fonte de poluição interior tem sido o fumo de tabaco. Mas mesmo na ausência deste haverá a considerar uma série de substâncias gasosas como CO_2, CO, NO_2, O_3 e SO_2, o formaldeído e os COVs. A influência dos COVs no SED ainda não está bem esclarecida. Alguns investigadores não encontraram qualquer relação (ECA, 1989). Outros, como Molhave *et al.* (1993) concluíram que tal relação existia. Noutros casos, as concentrações de COVs ou COVT mostram uma associação negativa com os sintomas (Sundell *et al.*, 1993). Esta situação levou à criação do conceito de "COVT perdido" ("lost" TVOC) e a procurar-se explicar os sintomas de SED com base no "COVT perdido". Assim, admite-se que na atmosfera interior existam substâncias adversas diferentes dos COVs normalmente identificados (Sundell *et al.*, 1993). Reacções de COVs com ozono (quer vindo do exterior quer de fontes internas como computadores), poderão originar aldeídos e ácidos orgânicos que não pertencem ao espectro de compostos detectáveis pelos métodos de análise usado na determinação do COVT. Este aspecto está ainda pouco clarificado, mas tem posto em causa a utilidade do conceito actual de COVT e quanto ao tipo de compostos que se devem analisar. Wolkoff *et al.* (1997), num artigo intitulado "Are we measuring the relevant indoor pollutants?", exprimiu as preocupações da comunidade científica quanto à incapacidade de se encontrar uma resposta para os problemas do ar interior, e valorizou os produtos de reacção entre COVs e oxidantes como uma resposta a este problema.

Existem, portanto, indícios que levam os investigadores a suspeitar que os COVs desempenham um papel relevante nos problemas do ambiente interior. Porém, os estudos toxicológicos existentes referem-se a concentrações muito mais elevadas que as encontradas nos ambientes interiores, pelo que não fornecem informações fiáveis quanto à toxicidade de COVs em ambientes interiores. Além disso, o incipiente conhecimento do comportamento dos COVs em misturas e a ausência de estudos toxicológicos de longa duração, deixam este problema completamente em aberto e a requerer mais investigação.

2.2 MÉTODOS DE AMOSTRAGEM E DE ANÁLISE DE COVs

2.2.1 INTRODUÇÃO

A amostragem de COVs no ambiente interior tem 3 objectivos principais (Wolkoff 1995): (1) medições de campo de concentrações médias, integradas no tempo, para avaliar a exposição; (2) identificação de fontes; (3) caracterização das fontes específicas, nomeadamente materiais de construção.

A amostragem de campo necessita de especificações quanto ao objectivo de amostragem, qualidade dos dados requerida e estratégia de amostragem. A amostragem de campo é mais complexa do que a caracterização de fontes através de testes de emissão em laboratório, visto que estes são conduzidos em câmaras de teste com condições ambientais controladas.

2.2.2 ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM

As questões que se colocam acerca da estratégia de amostragem a seguir em cada caso específico são as seguintes (Wolkoff, 1995): (1) porquê medir; (2) o que medir; (3) como medir; (4) quando medir; (5) onde medir; (6) quantas vezes medir (frequência de amostragem); e (7) quanto tempo medir (duração da amostragem). O primeiro aspecto a definir será o objectivo da amostragem, ou seja, "porquê medir". Para tal têm de se considerar as distribuições de concentrações, a existência de picos de exposição, a duração média de exposição ao longo do tempo, estudos de exposição de populações e identificação de fontes. Os aspectos a definir a seguir são a selecção do micro-ambiente a estudar, que deve ser representativo de toda a área a estudar, a duração da amostragem, uma vez que as concentrações podem variar ao longo do tempo, a frequência da amostragem, se se prevê a ocorrência de variações sazonais, a hora do dia a que se deve realizar a amostragem e a localização do ponto de amostragem, que pode ser influenciado pela ventilação do compartimento.

No caso de estudos de emissões de materiais em câmara de teste a estratégia está mais simplificada, sendo as questões mais importantes a frequência e duração da amostragem. Estas questões dependem do objectivo da amostragem. Se o objectivo é efectuar um estudo ao material num longo intervalo de tempo, geralmente efectuam-se amostragens bastante espaçadas, por exemplo, após 24 h, 3 dias, 10 dias, 30 dias e 6 meses de exposição. Este tipo de estudo é efectuado para classificação de um material quanto à sua qualidade ambiental. Por exemplo, o sistema de classificação proposto pela ECA (1997) inclui testes às 24 ± 1 h, 72 ± 3 h e 28 ± 1 dias, apenas. O sistema adoptado pelo protocolo que define as regras para os testes a materiais cujas características serão inseridas na base de

dados europeia exige apenas testes às 72 ± 3 h e 30 ± 1 dias (Clausen *et al.*, 1998). Por sua vez, o protocolo da "Swedish National Testing and Research Institute" (1992) define amostragens aos 28 ± 2 dias e 182 ± 2 dias. Se o objectivo é obter dados das emissões ao longo do tempo com o sentido de aplicar modelos matemáticos que os descrevam, a amostragem tem de ser mais frequente nas primeiras horas. O estudo realizado pela ECA (1995) numa tinta para aplicação de um modelo define que as amostragens devem ter lugar após 1, 3, 8, 24, 32, 48, 56, 78, 144, 192, 240 e 312 h de exposição.

A duração da amostragem em câmara de teste depende das concentrações de COVs esperadas. É preciso também ter em conta que as amostragens devem ser efectuadas, no mínimo, em duplicado. Assim, para materiais em que são esperadas concentrações de COVs da ordem dos mg/m^3 deve-se recolher entre 1 e 2 dm^3 de ar em tubos contendo Tenax TA como adsorvente. Para materiais com concentrações abaixo dos 100 $\mu g/m^3$, podem-se recolher cerca de 5 dm^3 de ar.

2.2.3 MÉTODOS DE AMOSTRAGEM

A selecção da substância a usar na recolha de COVs deve ter em conta quer a natureza dos compostos quer as condições ambientais. O modo de recolha pode ser activo ou passivo. Na tabela 2.5 estão sumarizados os processos usados habitualmente.

Tabela 2.5. Métodos de amostragem

Classe de compostos*	Processo de recolha
COMVs	Adsorventes à base de carbono (amostragem activa ou passiva)
COVs	Adsorventes à base de carbono ou resinas poliméricas orgânicas (amostragem activa ou passiva, em ambos os casos)
COSVs	Espuma de poliuretano ou resina XAD-2 (amostragem activa)
Compostos orgânicos associados a matéria particulada	Filtros (amostragem activa)
Formaldeído	Água desionizada (amostragem activa) ou cartuchos de DNPH (amostragem activa)
Acetona, acetaldeído	Cartuchos de DNPH (amostragem activa)

*ver significado das siglas na tabela 2.1, atrás.

A opção por uma recolha activa ou passiva depende fundamentalmente da estratégia de amostragem definida. A amostragem activa dá valores médios da concentração num curto espaço de tempo; a amostragem passiva permite conhecer as concentrações médias para períodos de tempo mais longos. Na amostragem activa faz-se passar por um tubo ou cartucho empacotado com um adsorvente, um volume de ar conhecido, a um fluxo também conhecido. O tempo de amostragem pode variar desde 10 minutos a algumas horas. A amostragem passiva baseia-se na difusão dos compostos através

do tubo, e na sua fixação à superfície do adsorvente. Neste caso o fluxo será muito mais baixo que na amostragem activa, e a amostragem poderá durar dias ou semanas, com vista a recolher quantidades detectáveis dos compostos.

2.2.4 MÉTODO DE RECOLHA

ADSORVENTES

O tipo e a força das interacções entre o adsorvido e o adsorvente determinam a capacidade de um dado adsorvente para um adsorvido específico. As características químicas e físicas de ambos afectam a adsorção. São características físicas do adsorvente a serem consideradas, a área de superfície específica, o tamanho dos poros e a granulagem. Quanto ao adsorvido são de ter em conta a massa molecular, a polaridade e o ponto de ebulição. Outros parâmetros relevantes a considerar são o fluxo da mistura gasosa, bem como a respectiva concentração do adsorvido, a humidade e a temperatura. A capacidade de um adsorvente para reter COVs aumenta com a área de superfície específica desse adsorvente (Tirkkonen *et al.*, 1995). Logo, uma área de superfície específica maior, permitirá a retenção de uma maior quantidade de COVs por volume de adsorvente. Por outro lado, quanto maior for a área de superfície específica, mais difícil será a desadsorção dos COVs, a qual implicará a aplicação de uma temperatura mais alta, no caso de se utilizar um processo de desadsorção térmica. É o caso dos adsorventes à base de carbono, que têm excelentes propriedades de adsorção para os hidrocarbonetos e capacidade de adsorção muito elevada, dos quais apenas o Carbotrap tem um poder de adsorção suficiente baixo para permitir a desadsorção térmica dos COVs, a uma temperatura tal que não haja risco de degradação térmica dos compostos (Tirkkonen *et al.*, 1995).

Como não é possível conciliar todos os factores químicos e físicos de adsorventes e adsorvidos de modo a permitir adsorção e desadsorção eficientes, não existe nenhum adsorvente que seja adequado para todos os compostos orgânicos voláteis.

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. Na tabela 2.6 apresentam-se as principais características dos diferentes adsorventes pertencentes a estas duas categorias. O Tenax TA é o adsorvente mais utilizado em estudos de COVs em ambientes interiores, pois tem uma estabilidade térmica relativamente elevada, capacidade para reter um largo intervalo de classes de compostos e uma baixa afinidade para a água. Permite níveis muitos baixos de COVs nos brancos. O Tenax TA é o mais aconselhado para recolher compostos orgânicos não polares com pontos de ebulição no intervalo 60-250°C, sendo adequado para recolher hidrocarbonetos alifáticos de C_6 a C_{18}, compostos aromáticos, terpenos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos clorados, alcoóis e ésteres. Também pode ser utilizado na recolha de compostos com pontos de ebulição superiores a

250°C (COSVs) desde que possam ser eficientemente desadsorvidos. Contudo, o Tenax TA não é adequado para recolher compostos orgânicos muito voláteis. O seu intervalo da aplicação pode, no entanto, ser estendido aos compostos C_3-C_5, desde que se proceda ao arrefecimento do tubo com adsorvente durante o período de recolha. A última modificação introduzida no adsorvente Tenax originou o Tenax GR, que é um material com a matriz do Tenax com 23% de carbono grafitizado. A capacidade de adsorção do Tenax GR para compostos orgânicos muito voláteis é um pouco maior que para o Tenax TA, enquanto que para os COVs não difere muito. Ultimamente tem vindo a ser utilizado com sucesso, em câmaras de teste (Villberg e Saarela, 1999), por permitir expandir o tipo de compostos adsorvidos a espécies de ponto de ebulição mais baixos. Por esta razão poderá vir a substituir em breve o uso de Tenax TA.

Tabela 2.6. Descrição geral de alguns adsorventes sólidos (transcrição da tabela, Tirkkonen *et al.*, 1995)

Adsorventes	**Características gerais**	**Exemplos**	**Adsorção / Desadsorção**
Adsorventes à base de carbono			
Carvão activado	Área de superfície específica 800-1200 m^2/g Grande capacidade de adsorção Superfície parcialmente polar		→Extracção por solvente →Relativa adsorção elevada de água →Estabilidade térmica elevada
Filtros moleculares de carbono	Área de superfície específica 400-1000 m^2/g Grande capacidade de adsorção Polaridade baixa	Carbosieve Ambersorb Carboxen	→Extracção por solvente ou desadsorção térmica →Melhor desadorção térmica de compostos polares que o carvão activado →Fraca adsorção de água →Estabilidade térmica elevada
Carbono preto grafitizado	Área de superfície específica 12-100 m^2/g Apolar	Carbotrap	→Desadsorção térmica →Fraca capacidade de adsorção para compostos mais voláteis →Fraca adsorção de água →Estabilidade térmica elevada
Polímeros porosos			
Polímeros e co-polímeros de estireno	Área de superfície específica 300-800 m^2/g Polaridade variável à superfície	Chomosorb Porapak XAD	→Desadsorção térmica ou extracção por solvente (XAD) →Fraca adsorção de água →Temperaturas operacionais 200-250°C
Polímeros de óxido de fenilfenileno	Área de superfície específica 20-35 m^2/g Baixa polaridade	Tenax	→Desadsorção térmica →Fraca adsorção de água →Temperaturas operacionais <375°C

Como nenhum dos adsorventes disponíveis actualmente permite recolher e desadsorver termicamente todo o intervalo de COVs e COMVs, a possibilidade de combinar adequadamente vários adsorventes que permitam essa recolha e a desadsorção térmica é uma perspectiva aliciante. Multiadsorventes típicos são tubos com 2 ou 3 camadas contendo adsorventes do tipo Tenax, Carbotrap e Carbosieve. O adsorvente com menor estabilidade térmica determina a temperatura máxima de desadsorção e o limite superior do intervalo dos pontos de ebulição dos compostos que podem ser detectados. Porém, a procura de adsorventes capazes de cobrir um intervalo maior de

compostos com interesse, faz parte dos objectivos da investigação actual. Siskos *et al.* (1999) apresentaram os primeiros resultados do estudo de um novo adsorvente denominado Styrosorb. Os estudos foram efectuados para oito compostos, entre os quais metanol, com bons resultados para a percentagem de recuperação, volume de amostragem seguro e estabilidade durante a armazenagem.

Outros aspectos muito importantes dos adsorventes são os valores de branco, contaminações devido a reacções químicas que ocorrem no próprio adsorvente durante a amostragem ou armazenagem (artefactos), e o seu volume de amostragem seguro.

VALORES DO BRANCO

Um aspecto muito importante a ter em consideração num adsorvente é o seu valor de branco que idealmente deveria ser zero. Quanto mais baixo o valor do branco, mais sensível será a determinação. Muitos dos adsorventes podem ser limpos e acondicionados por um aquecimento de várias horas num fluxo de um gás puro e inerte, usando temperaturas ligeiramente superiores às usadas na desadsorção da amostra. Para alguns adsorventes a limpeza térmica não é eficiente, e é necessária uma extracção por solvente (extracção-Soxhlet) para reduzir o ruído de fundo até um nível aceitável. Mesmo após limpeza e acondicionamento os adsorventes podem continuar a apresentar diferentes quantidades de contaminantes que são emitidos pelos próprios adsorventes devido a degradação ou derivados dos reagentes usados na produção dos polímeros. De Bortoli *et al.* (cit. por Tirkkonen *et al.*, 1995). analisaram 23 tubos de Tenax TA e 44 tubos de Carbotrap, acabados de limpar, e verificaram que o benzeno e o tolueno são os compostos que mais contribuem para os valores de branco destes adsorventes. Os produtos de degradação do Tenax podem aumentar se a recolha da amostra for efectuada em condições de humidade relativamente elevada, e verificaram-se também aumentos nas quantidades de benzeno e tolueno quando as temperaturas de desadsorção foram superiores a 250°C (Tirkkonen *et al.*, 1995). A estrutura do Tenax sugere que a decomposição deste adsorvente está na origem destes compostos. Em geral os valores de branco nos tubos de Carbotrap são muito superiores aos do Tenax TA e têm um intervalo mais extenso. Os valores de branco nos tubos de Chromosorb são de tal maneira elevados que foi considerado não o achar apropriado para amostragem passiva.

FORMAÇÃO DE ARTEFACTOS

Artefactos são compostos que são produzidos no tubo de amostragem devido a reacções químicas durante a amostragem ou a armazenagem. Segundo Knoppel (cit. por Tirkkonen *et al.*, 1995) não há conhecimento de formação de artefactos no Tenax TA durante determinações no espaço interior. No entanto, em determinações no exterior verificou-se formação de artefactos devido à interacção com ozono e raios-UV (cit. por Tirkkonen *et al.*, 1995). Por exemplo, o ciclohexeno recolhido no Tenax GC reagiu com o ozono dando origem a ciclohexadieno-d_8, três isómeros de $C_6D_{10}O$ e benzeno-d_6. Também já foram referidas reacções do Tenax com halogéneos. Walling (cit.

por Tirkkonen *et al.*, 1995) verificou que quando tubos de Tenax, limpos, eram "marcados" com misturas de bromotriclorometano e pentacloroetano ocorria a formação de tricloroetileno e tetracloroetileno. Cao (cit. por Tirkkonen *et al.*, 1995) investigou a formação de artefactos em quatro adsorventes expondo-os a uma concentração de ozono de 180 ppb durante uma semana. O Carbotrap e o Chromosorb não foram grandemente afectados. Apareceram alguns novos artefactos no Tenax TA e Tenax GR, sendo o benzaldeído e a acetofenona os mais importantes, mas ocorrendo também um aumento significativo de benzeno, tolueno e n-heptano.

VOLUME DE AMOSTRAGEM SEGURO

O volume de amostragem seguro (VAS, do inglês: "safe sampling volume", SSV) é a quantidade de gás que pode ser recolhido com a probabilidade de não se exceder a capacidade de adsorção do adsorvente relativamente aos COVs. É uma variável que tem que ser considerada com base nas condições de amostragem e nos compostos a serem detectados. O VAS para um único COV é geralmente 50% do volume de ar contendo o composto que pode passar através do tubo adsorvente sem que a concentração de vapor do composto à saída atinja 5% da concentração à entrada (volume de saturação, VS, do inglês,"breakthrough volume", BTV) (Tirkkonen *et al.*, 1995). Quando se recolhem misturas de COVs, o VAS é determinado pelo composto que apresenta o menor volume de saturação (VS).

O VS depende de características químicas e físicas quer do composto quer do adsorvente. A adsorção de um COV da fase gasosa para a superfície de um material adsorvente é influenciado pela temperatura, velocidade do gás através do tubo de amostragem, pressão parcial do composto, concentração do composto na fase gasosa e a concentração total da fase gasosa. O efeito da temperatura e humidade no VS do carvão e de polímeros foi investigado por Harper que verificou que um aumento destes dois parâmetros provocava uma diminuição do VS (cit. por Tirkkonen *et al.*, 1995). Um aumento de 25°C para 40°C originava uma diminuição do VS num factor de 2, aproximadamente. A regra geral é que um aumento de 10°C na temperatura diminui o VS em 50% (Tirkkonen *et al.*, 1995). Os efeitos destes dois parâmetros não são multiplicativos. No entanto, variando as condições experimentais de 25°C e 0% HR para 40°C e 90% HR verificou-se uma redução em 75% do VS. O fluxo de amostragem será também uma variável importante pois o número de pratos teóricos do tubo adsorvente varia com o fluxo. Fluxos muito altos podem prejudicar o poder de adsorção, mas também se deve evitar usar fluxos muito baixos pois para além de originarem um número muito baixo de pratos teóricos, pode ser que ocorra amostragem passiva conjuntamente com a amostragem activa. Para o Tenax TA recomendam-se fluxos no intervalo 50 -200 ml/min.

De acordo com o conhecimento actual, o volume máximo recomendado a recolher em Tenax TA é de 5 dm^3. No caso de aldeídos de ponto de ebulição baixo e de aminas os VS em Tenax TA são tão baixos que devem ser usados outros métodos para determinar estes compostos.

ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS RECOLHIDAS

O efeito da armazenagem nas amostras recolhidas parece ser praticamente impossível de prever. Para evitar modificações das amostras, estas devem ser guardadas a temperaturas reduzidas e analisadas assim que for possível. De Bortoli *et al.* (cit. por Tirkkonen *et al.*, 1995) verificaram que a concentração do n-nonano era superior em tubos de Tenax guardados à temperatura ambiente durante 50 dias à obtida em tubos analisados imediatamente após a recolha da amostra. Tendo efectuado a armazenagem à temperatura de -15ºC já não verificou um aumento significativo da concentração. Nas duas situações observou um decréscimo da concentração de 1-butanol. A causa poderá ter sido a adsorção irreversível do adsorvente durante a armazenagem ou desadsorção durante esse período. Existem também relatos de perdas de α-pineno em tubos de Tenax armazenados à temperatura ambiente.

2.2.5 MÉTODOS DE ANÁLISE DE COVs

A selecção do método de análise dependerá dos critérios de sensibilidade e selectividade, e do tempo de resolução requerido para a amostragem de acordo com o objectivo da mesma.

Existem dois passos no processo analítico relativamente à análise dos COVs: a extracção da amostra de ar do adsorvente e a sua análise por cromatografia gasosa.

O formaldeído, acetaldeído e acetona são em geral analisados por cromatografia líquida de alta eficiência, no caso de serem recolhidos num adsorvente sólido (ver tabela 2.5). O formaldeído pode também ser determinado por espectrometria de ultravioleta-visível, no caso de ser recolhido em água desionizada.

EXTRACÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

A extracção da amostra para análise pode ser efectuada termicamente ou por eluição com um solvente.

A extracção por solvente aplica-se a adsorventes à base de carbono. Este método implica uma perda de sensibilidade devido à diluição dos compostos no solvente e pela injecção de apenas uma pequena fracção (0.1-1%) no cromatógrafo (Tirkkonen *et al.*, 1995). O solvente utilizado em geral é o dissulfureto de carbono. A evaporação do solvente pode provocar perdas de COVs. Uma vantagem deste método é o de se poder efectuar mais de uma injecção para a mesma amostra.

A extracção ou desadsorção térmica consiste em aquecer o tubo contendo o adsorvente a uma temperatura tal que permita a desadsorção dos compostos menos voláteis. Em geral esta amostra não é injectada directamente no cromatógrafo, sendo antes pré-concentrada num tubo de geometria

adequada contendo um adsorvente ("trap" no inglês) ou num tubo capilar. O pré-concentrador é arrefecido a temperaturas negativas por meio de um gás criogénico (azoto líquido até *-150*°C, ou dióxido de carbono líquido até *-50*°C) ou por meio eléctrico (refrigerador Peltier até -35°C). O tubo capilar tem a desvantagem de exigir temperaturas mais baixas que a "trap" contendo o adsorvente, pelo que tem de se utilizar o azoto líquido, com um grande consumo. O pré-concentrador contendo o adsorvente (Tenax TA, Tenax GR ou combinação de carvão preto e filtros moleculares à base de carbono) não necessita de temperaturas tão baixas, pelo que se podem utilizar as outras duas opções de arrefecimento, menos dispendiosas. O passo seguinte consiste num aquecimento rápido (em geral 35°C/s, embora existam equipamentos com rampas de aquecimento menores) a uma temperatura da ordem dos 300°C e injecção no cromatógrafo. Quanto mais rápido for aquele aquecimento melhores resultados se obtêm na análise, isto é, conseguem-se picos mais bem definidos Este método tem a vantagem de conseguir uma maior sensibilidade, uma vez que toda a amostra é pré-concentrada e injectada. Por outro lado tem a desvantagem de só se poder efectuar uma injecção por amostra. Os parâmetros do sistema de desadsorção térmica a ajustar são os seguintes: temperatura de desadsorção, tempo de desadsorção, tempo de injecção, temperaturas negativa e positiva do pré-concentrador.

Um outro aspecto a considerar é o problema das amostras com humidade elevada, pois o arrefecimento da amostra no pré-concentrador pode provocar a condensação, e a introdução de água no sistema analítico pode provocar graves problemas, como a extinção da chama do detector de ionização de chama ou sobre-pressurização no detector de espectrometria de massa. Variabilidade na resposta do detector e variabilidade dos tempos de retenção são sintomáticos de coeluição de vapor de água com os compostos (McClenny *et al.*, 1995). A prevenção tem sido efectuada de diversas formas:

- Aquecer a linha de amostragem, isto é, o ar a ser recolhido e o tubo de amostragem, de modo a baixar a humidade relativa (Leung e Li, 1994).
- Colocar antes do tubo de amostragem um sistema de remoção de água: membrana selectiva de "nafion" ou uma substância excicante, como o sulfato de cálcio (Gong e Demerjian, 1995).
- Colocar antes do tubo de amostragem um sistema que provoque a condensação da água, por arrefecimento (Nunes, 1996).
- Antes da desadsorção térmica, purgar o tubo com 200 ml de ar puro e seco (Woolfenden, 1997).
- Durante a desadsorção térmica da amostra manter o pré-concentrador a +27°C, de modo a que a água seja eliminada (Woolfenden, 1997).
- Transferir a amostra (recolhida num recipiente metálico) para um tubo contendo multiadsorventes a 40-65°C, sendo cerca de 80% do vapor de água removido; o restante, é removido purgando este tubo com hélio (McClenny *et al.*, 1995).

Qualquer destes sistemas necessitam de testes para averiguar possíveis perdas de compostos.

MÉTODOS ANALÍTICOS

CROMATOGRAFIA GASOSA

O segundo passo da análise consiste na separação dos diferentes COVs e respectiva detecção. A técnica mais usada para este fim é a cromatografia gasosa. A cromatografia é um processo de separação de compostos que envolve a partição de compostos entre a fase móvel (um gás de arraste, normalmente hélio ou azoto), através de um meio não miscível com o anterior, a fase estacionária, movendo-se a velocidades diferentes consoante a intensidade das interacções dos COVs com a fase estacionária, o que tem como última consequência a sua separação física. Os componentes essenciais de um cromatógrafo estão esquematizados na figura 2.2.

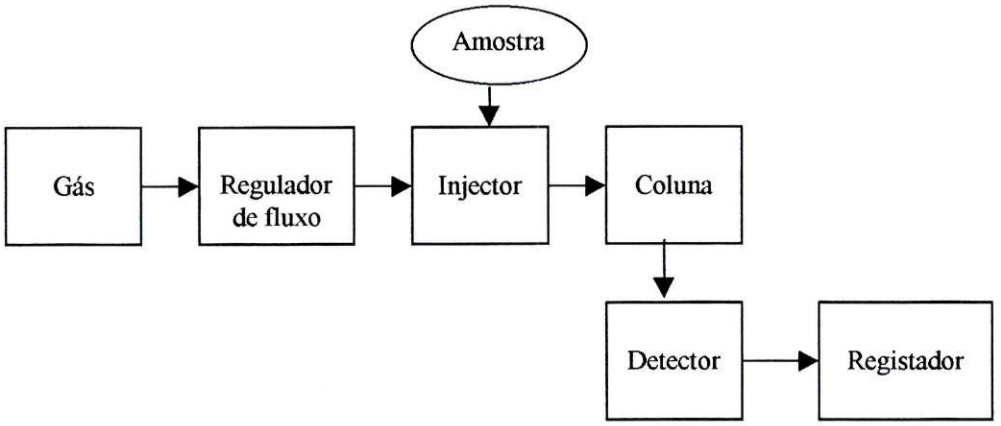


Figura 2.2. Representação esquemática de um cromatógrafo gasoso

A amostra é introduzida na coluna através de um injector, podendo vir já na forma gasosa ou, no caso de ser líquida, ser vaporizada no injector. Os sistemas de injecção mais importantes são: injecção com repartição ("splitter"), injecção sem repartição ("splitless"), injecção em coluna ("on-column"), injecção directa e injecção sob vaporização a temperatura programada (Neves e Freitas, 1996). A escolha do tipo de sistema de injecção dependerá do tipo de coluna. Uma coluna capilar tem uma baixa capacidade de carga, o que implica que a quantidade de amostra a introduzir tenha de ser muito pequena. Para tal recorre-se a uma injecção com repartição.

Para introdução da amostra através de um sistema de desadsorção térmico, existem diversas configurações, consoante o diâmetro da coluna. Se a coluna capilar tiver um diâmetro interno de 0,52 mm, é possível introduzir uma quantidade apreciável de amostra, podendo a injecção ser efectuada directamente. No caso da coluna ter diâmetros internos menores a amostra terá que ser repartida. Alguns sistemas de desadorção térmica possuem um sistema de divisão da amostra, outros não, requerendo que a amostra seja repartida no injector. No caso da repartição do vapor, apenas uma fracção é efectivamente introduzida na coluna, enquanto a maior parte é purgada para o exterior

através de uma válvula. A relação de divisão é o quociente entre o fluxo à entrada da coluna e o fluxo à entrada do injector. Por sua vez, o injector pode estar (ou não) equipado com um sistema de purga de septo, cuja saída se encontra junto à parte inferior do septo, o qual permite mais uma divisão do fluxo de gás de arrastamento. A purga do septo tem por objectivo evitar contaminações dos vapores no injector com elementos provenientes do septo por acção do aquecimento e da penetração da agulha.

A escolha da coluna apropriada é um dos aspectos fundamentais para se conseguir atingir o objectivo proposto. A fase estacionária é um líquido de peso molecular elevado, depositado à superfície de partículas finamente divididas (colunas de empacotamento) ou sobre as paredes de um longo tubo fino aberto, sob a forma de um filme fino (colunas capilares). As colunas capilares permitem uma separação muito mais eficiente que as de empacotamento. A separação conseguida depende do comprimento e diâmetro interno da coluna, da natureza da fase estacionária e espessura do filme, do tipo de gás de arrastamento e sua velocidade linear média e da temperatura. Passa-se a focar cada um destes aspectos em mais detalhe.

A natureza da fase estacionária condiciona as interacções entre os componentes e a própria fase estacionária. Uma das propriedades mais importantes é a polaridade, existindo colunas com diferentes polaridades. Nas análises de COVs utiliza-se frequentemente uma coluna capilar apolar e um programa de temperaturas tal que permita a separação e detecção de compostos entre o hexano (p.e. 69°C) e o hexadecano (p.e. 300°C).

O comprimento da coluna é outro aspecto importante, pois o tempo de interacção entre os diversos componentes e a fase estacionária varia com o comprimento da coluna. A velocidade linear, u, de um fluxo de gás através de uma coluna tubular aberta depende da diferença de pressão entre a entrada e a saída, Δp, do raio interno, r_i, da viscosidade do gás, η, e do comprimento da coluna, l, e é dada pela seguinte equação:

$$u = \frac{\Delta p r_i}{8 \eta l} \tag{2.3}$$

Quanto maior for l menor será a velocidade linear, aumentando a eficiência da coluna. A eficiência da coluna também pode ser explicada através do conceito de prato teórico. Um prato teórico corresponde a cada passo do equilíbrio que ocorre numa separação de componentes. Quanto maior for o número de pratos teóricos numa coluna, ou menor for a altura do prato teórico equivalente, h, maior a eficiência da separação. A altura do prato teórico equivalente depende de vários factores, entre os quais a velocidade linear média do gás de arrastamento, cuja dependência é dada pela equação de Van Deemter:

$$h = A' + \frac{B'}{u} + C' u \tag{2.4}$$

Em que A' é um factor relacionado com o tipo de coluna (nulo no caso de colunas capilares), B'/u representa o factor de alargamento da banda provocado pela difusão longitudinal da amostra através da fase gasosa, e C' é um termo relacionado com a resistência à transferência de massa. O termo C' depende da espessura efectiva da fase estacionária, sendo tanto menor quanto menor for essa espessura. Existe um valor óptimo da velocidade linear média do gás de arrastamento que corresponde a um valor mínimo de h, mas para valores superiores de velocidade a perda da eficiência pode não ser importante. Para a escolha destes parâmetros é necessário ter em conta não só a eficiência da separação, mas também o tempo total de análise. Por essa razão, em geral, conjugam-se estes dois aspectos na escolha de uma coluna.

O intervalo de temperatura a que se pode usar uma determinada coluna é também um aspecto muito importante na sua selecção. Geralmente, para se conseguir separar compostos de diferentes características, presentes numa mistura, o aquecimento da coluna é programado de modo a que haja um aumento gradual da temperatura durante o tempo de análise. Deste modo consegue-se uma maior eficiência na separação e diminui-se o tempo total da análise.

Os detectores mais utilizados em cromatografia gasosa para análise de COVs são o de ionização de chama (FID), de fotometria de chama (PID), de condutividade térmica (TCD), de captura electrónica (ECD) e o selectivo de massa (MSD) ou espectrometria de massa (MS). Passa-se de seguida a descrever sumariamente as características dos detectores FID e MSD por terem sido os detectores usados neste trabalho.

O FID consiste numa pequena câmara onde existe um bico de queima, em cuja chama os compostos sofrem combustão completa, e por um colector. Os iões produzidos conduzem uma corrente, desde a chama que serve de eléctrodo até um outro que a envolve e que está situado próximo, sendo seguidamente amplificada e registada (ver figura 2.3). O FID é alimentado por hidrogénio e ar, (combustível e comburente para a chama) e por um gás de complemento (make-up), que pode ser o hélio ou azoto. O FID tem sensibilidade elevada à maioria dos compostos carbonados, intervalo de linearidade amplo, estabilidade de linha de base excelente, é relativamente insensível a pequenas variações de fluxo da coluna e é extremamente fiável e de utilização fácil (Neves e Freitas, 1996). No entanto, a sua sensibilidade a hidrocarbonetos halogenados ou oxigenados é relativamente baixa. O FID só permite analisar quantitativamente componentes cuja existência na amostra seja conhecida *à priori*.

A espectrometria de massa (MS) é uma técnica analítica que permite a produção de iões, gerados a partir dos compostos presentes na amostra, de massas diferentes, a sua separação, detecção, registo e obtenção de um gráfico de abundâncias relativas *versus* a razão massa carga, m/z (ver figura 2.4). Existem vários métodos que conduzem à formação dos iões, sendo os mais utilizados a ionização por impacto de electrões e a ionização química. Existem também vários métodos para efectuar a

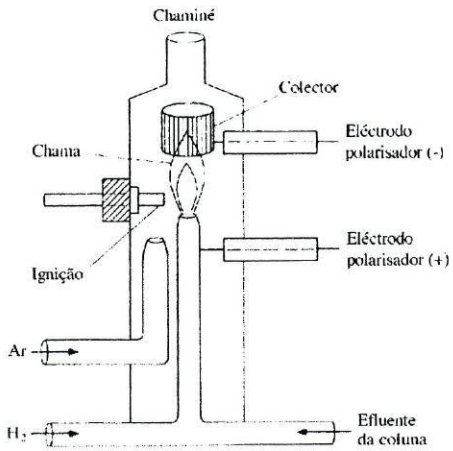


Figura 2.3. Representação esquemática do detector FID (reprodução de Braun, 1987)

separação dos iões, sendo os espectrómetros de massa classificados de acordo com o método: espectrómetros de massa de quadrupolo, espectrómetros de massa de sector magnético e espectrómetros de armadilha de iões (do inglês, Ion Trap). Os espectrómetros de massa podem ser utilizados como detectores de um cromatógrafo gasoso. Foram desenvolvidos alguns detectores para funcionarem exclusivamente como detectores específicos em GC (Neves e Freitas, 1996), de que é exemplo o MSD. Estes são instrumentos mais simples que os espectrómetros de massa, de pequena dimensão, custo mais baixo e utilização simples. O MSD baseia-se sempre num analisador de quadrupolo. São detectores altamente específicos pois permitem a identificação dos compostos, com base nos espectros de massa que geram. Um espectro de massa consiste num gráfico de barras cuja altura corresponde à abundância relativa dos iões mais abundantes e a posição no espectro depende da respectiva razão m/z. No caso da ionização por impacto de electrões, os iões são originados pelo bombardeamento das moléculas gasosas do composto químico (Mg) por um feixe de electrões com energia cinética elevada. As moléculas que não absorvem energia suficiente para fragmentar, perdem apenas um electrão, formando iões-radicais positivos com a mesma massa nominal da molécula neutra. Estes iões são os chamados iões moleculares $[Mg]^+$ e contém informação sobre a massa molecular. Para uma substância pura, o ião de massa mais elevada corresponde ao ião molecular; os restantes iões correspondem aos fragmentos que resultaram deste por quebra de ligações. O padrão de fragmentação obtido pode ser interpretado de acordo com um conjunto de regras de modo a permitir a reconstrução da molécula com base na sua estrutura atómica. Os espectros de massa são reprodutíveis e específicos para a grande maioria de compostos orgânicos. Este facto permite o estabelecimento de bases de dados digitalizadas para comparação espectral e identificação. 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 (MIS, ou SIM em inglês) (Neves e Freitas, 1996). No

primeiro caso obtêm-se um traçado de corrente iónica total (TCIT, ou TIC em inglês), que corresponde a um cromatograma com diversos picos, correspondendo a cada pico um espectro de massa. Na técnica MIS não são obtidos espectros de massa. O espectrómetro é sintonizado para medir a corrente iónica correspondente a apenas um ou vários iões pré-determinados, o que resulta num aumento de sensibilidade. O traçado MIS tem um aspecto idêntico de um cromatograma de massa, mas a sua sensibilidade é muito mais elevada.

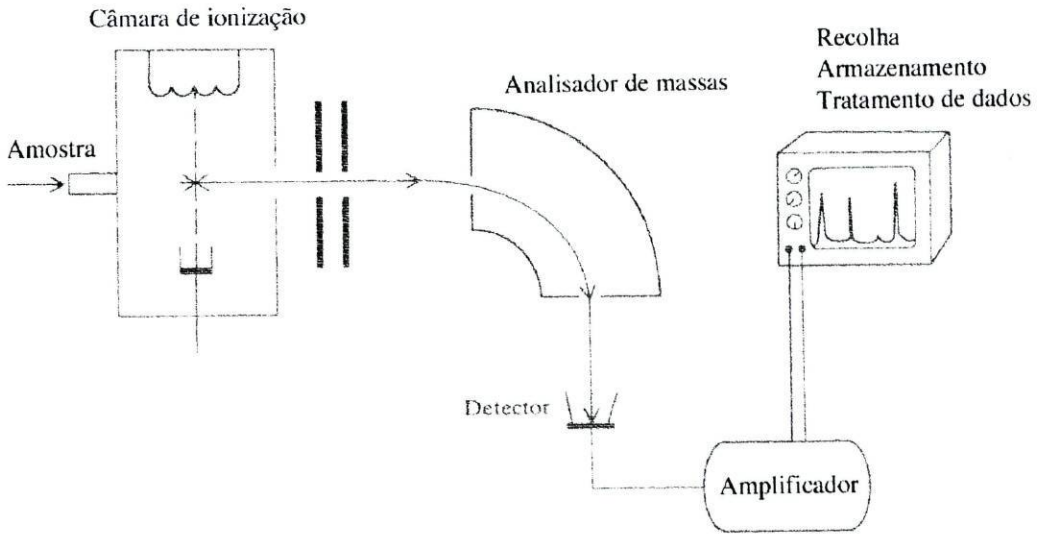


Figura 2.4. Representação esquemática do funcionamento de um detector de massa (reprodução de Braun, 1987)

CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)

No caso da cromatografia líquida de alta eficiência, a fase estacionária é constituída por um sólido poroso contendo um líquido depositado à sua superfície e a fase móvel é líquida. A fase móvel é conduzida através da fase estacionária, por meio de uma bomba de pressão (ver figura 2.5). A amostra é introduzida no injector, e passa através da coluna arrastada pela fase móvel. Como os componentes a separar têm diferentes coeficientes de distribuição entre as fases móvel e estacionária, as respectivas interacções são distintas, provocando "atrasos no percurso" nos componentes da amostra com maior afinidade. Assim, como têm tempos de retenção diferentes, chegam ao detector (em linha com a coluna) em instantes diferentes. Os detectores mais usados são de UV/VIS, de fluorescência ou electroquímico.

A polaridade relativa das fases estacionária e móvel é um aspecto crucial na eficiência da separação. Em geral a fase estacionária é mais polar que a fase móvel. No entanto, em certo tipo de análises, como as realizadas no presente trabalho, a fase móvel apresenta maior polaridade que a fase

estacionária, e neste caso a técnica denomina-se cromatografia de fase reversa. Este tipo de cromatografia tem sido usado com mais frequência por apresentar algumas vantagens relativamente à cromatografia de fase normal: baixo custo; estabilidade elevada dos suportes usados na fase estacionária; facilidade de previsão da ordem de eluição através do conhecimento da solubilidade do soluto na fase móvel; campo de aplicação elevado.

A fase móvel pode ser constituída por um único solvente ou uma mistura de solventes e ser constante ao longo da análise (separação isocrática) ou variar a sua composição durante a análise (separação por gradiente). Geralmente a fase móvel é constituída por solventes de diferente polaridade, e a variação da composição da fase móvel reflecte-se numa variação da sua polaridade, conseguindo-se separações mais eficientes. No caso da cromatografia de fase reversa é utilizada frequentemente, como fase móvel, a água, ou mistura de água com solventes orgânicos miscíveis (metanol, etanol ou acetonitrilo).

A fase estacionária mais usada na cromatografia de fase reversa é o octadecil-C18 com uma cadeia alquilo de 18 átomos de carbono. O material de suporte é em geral a sílica.

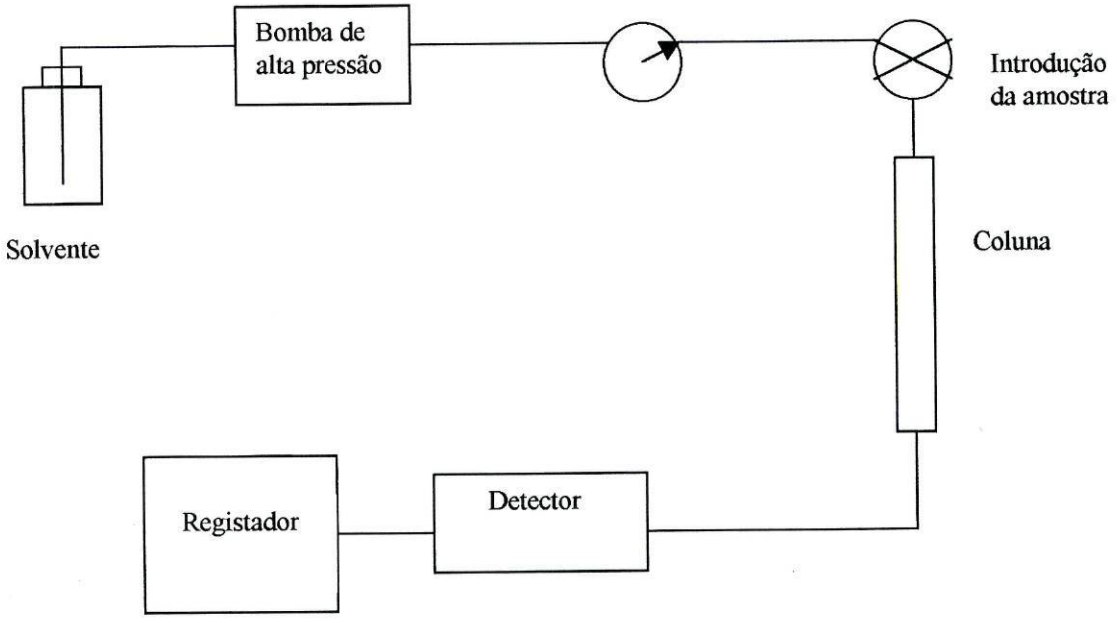


Figura 2.5. Representação esquemática de um HPLC.

ESPECTROMETRIA NO ULTRAVIOLETA-VÍSIVEL

A espectrometria de absorção molecular no ultravioleta-visível (comprimentos de onda entre 190-400 nm, região UV e 400-780 nm, região visível) é uma técnica que se baseia na absorção de radiação por espécies moleculares, que no presente trabalho estavam em solução aquosa. A medição

quantitativa da energia radiante absorvida è, em certas condições, proporcional à concentração do composto na solução.

Suponha-se um feixe de luz de intensidade I_0 a atravessar perpendicularmente uma célula, transparente à radiação incidente, contendo a solução a analisar. Ao passar através da solução, de espessura b, parte da radiação é absorvida. A absorção da radiação incidente pela solução pode ser calculada através da razão entre a intensidade transmitida, I, e a intensidade incidente, I_0, e denomina-se transmitância. A transmitância, T_r, relaciona-se com a absorvância, A_b, através da seguinte equação:

$$A_b = -\log\frac{I}{I_0} = -\log T_r \tag{2.5}$$

A absorvância de uma certa substância a um dado comprimento de onda é directamente proporcional à concentração, c (mol/l), da espécie absorvente, para um percurso óptico, b (cm). Esta relação é dada pela *Lei de Beer*

$$A_b = \varepsilon bc \tag{2.6}$$

O termo ε, absortividade molar (l $mol^{-1}cm^{-1}$) é característico das espécies adsorventes a um certo comprimento de onda.

A Lei de Beer tem algumas limitações reais, visto que só se aplica a soluções muito diluídas, geralmente inferiores a 10^{-2} ou 10^{-3} M. A concentrações superiores podem ocorrer desvios à linearidade, devido a variações no valor de ε.

2.2.6 GERAÇÃO DE AMOSTRAS - CÂMARA DE TESTE

A caracterização de emissões dos materiais de construção de um edifício *in situ* é extremamente difícil devido à presença simultânea de vários materiais e ao grande número de parâmetros que influencia as emissões e as concentrações de poluentes no ar tais como, a temperatura, a humidade relativa, a taxa de ventilação e a velocidade do ar à superfície do material. O método considerado mais apropriado para o estudo das emissões consiste em substituir a sala por uma câmara de teste, onde haja a possibilidade da reprodução controlada das condições físicas do ambiente interior (ECA, 1991a). A câmara de teste será pois a reprodução de uma sala, em que existe apenas um material, aquele que é o objecto do estudo. Esta técnica permite obter as informações padronizadas, necessárias para que se possa comparar a qualidade de diferentes materiais. Existem vários modelos de câmara de teste que variam quer nas dimensões, quer no tipo de materiais utilizados. As câmaras de teste devem ser concebidas em materiais inertes (aço inoxidável ou vidro) e existem câmaras com dimensões variáveis entre 35 cm^3 e 1.5 m^3. Os resultados de vários estudos independentes permitiram

concluir que os resultados experimentais sobre as emissões não dependem do volume de câmara utilizada (ECA, 1993). Existem, pelo menos, dois modelos de câmaras comercializadas, a CLIMPAQ (Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality) (Gunnarsen *et al.*, 1994) e a FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) (Wolkoff *et al.*, 1991). A primeira é paralelipédica, feita em vidro e tem o volume de 50 dm^3. A FLEC tem um volume de apenas 35 cm^3, é uma câmara móvel, em forma de disco, que se pousa em cima do material a estudar (figura 2.6).

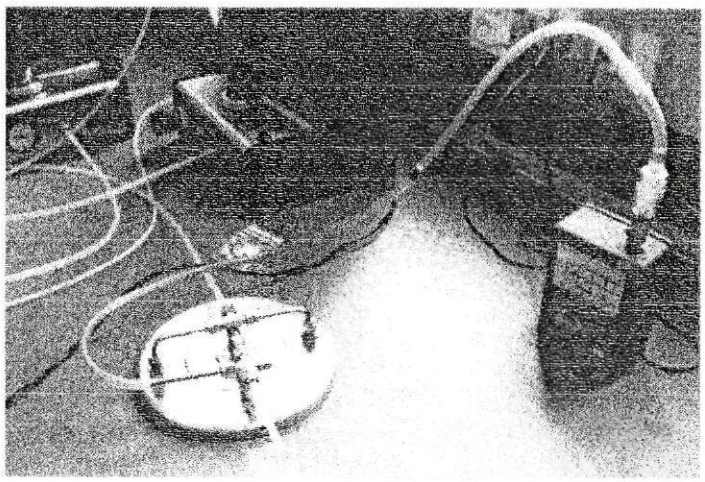


Figura 2.6. Fotografia da câmara de teste FLEC

A própria câmara cria as condições ambientais em termos de HR, velocidade do ar à superfície da amostra e taxa de ventilação adequadas relativamente à área da amostra e volume da câmara. A câmara FLEC permite estudar os materiais no local em que se encontram, sem ser necessário retirar amostras.

As câmaras de teste devem cumprir com algumas exigências no que respeita à pureza do ar no seu interior, ao controlo rigoroso dos parâmetros experimentais e respectiva precisão que condicionam as emissões de COVs e as respectivas concentrações na atmosfera (temperatura, HR, velocidade do ar à superfície dos materiais e taxa de ventilação), existência de fugas e à eficiência da mistura do ar. Os valores aconselhados dos parâmetros ambientais constam da tabela 2.7.

Tabela 2.7. Parâmetros ambientais aconselhados

Parâmetro	**Valor médio**
Temperatura (°C)	23 ± 0,5
HR (%)	45 ± 5
Velocidade do ar (m/s)	0,1-0,3
Taxa de ventilação (h^{-1})*	0,5 ± 0,015

* taxa de ventilação expressa em número de renovações horárias, isto é, o número de vezes que o ar da câmara se renova ao fim de uma hora.

O valor da taxa de ventilação (n) deve ser escolhido de acordo com a relação existente entre a área de material e o volume da câmara de teste (factor de carga, L, L=A/V, sendo A, a área de material e V, o volume da câmara). Estes três parâmetros estão relacionados entre si através da equação que define a taxa de ventilação específica, q_e:

$$q_e = n / L \qquad [m^3/m^2h] \tag{2.7}$$

A taxa de ventilação específica é a taxa de ventilação por unidade de área de superfície emissora. O valor mínimo definido para residências varia de acordo com as diferentes normas existentes a nível mundial (ECA, 1997b). No protocolo associado ao projecto "Database on Indoor Air Pollution Sources" (Clausen *et al.*, 1998) o valor da taxa de ventilação específica para os diferentes tipos de materiais foi definido de acordo com um espaço modelo de 2,2 x 3,2 m (7 m^2) de área, 2,4 m de altura e 16,9 m^3 de volume, com uma taxa de ventilação de 1,0 h^{-1}. No entanto, a norma europeia (EN 13419, 1999) definiu valores diferentes baseando-se num espaço modelo de 17,4 m^2 e taxa de ventilação 0,5 h^{-1}. Os valores de q_e aconselhados pelos dois grupos constam da tabela 2.8.

Tabela 2.8. Valores de taxa de ventilação específica aconselhados

Materiais	Database (Clausen *et al.*, 1998) q_e (m^3/m^2h)	(EN 13419, 1999) q_e (m^3/m^2h)
Pavimento	2,44	1,3
Tecto	2,44	1,3
Paredes	0,71	0,4
Portas	9,1	
Caixilhos de janelas	84,5	44
Vedantes	84,5	44

No que respeita à pureza do ar de alimentação da câmara de teste, é aconselhado que o valor de concentração de COVT seja inferior a 10 $\mu g/m^3$, não devendo cada COV individual ultrapassar 2 $\mu g/m^3$.

Para determinar a taxa de fugas da câmara de teste, deve determinar-se o tempo necessário para que a pressão da câmara após ser selada diminua para metade ($t_{1/2}$) (ECA, 1991a). A taxa de fuga, TF, (LR, do inglês "leak rate") é proporcional à sobrepressão relativa (SPR), que é dada pela diferença entre a pressão no interior da câmara e a pressão ambiente, a dividir pela pressão ambiente, e pode ser calculada através da seguinte equação:

$$TF = SPR \ln 2 / t_{1/2} \tag{2.8}$$

A taxa de fuga deve ser inferior a 1% da taxa de ventilação (ECA, 1991a; Nordtest, 1990).

As câmaras de teste devem ser concebidas de modo a assegurar uma adequada mistura do ar no seu interior, estando para tal equipadas com ventoinhas ou ventiladores. A eficiência da ventilação é determinada por meio de um gás traçador. A ideia é "marcar" o ar de um espaço interior com alguma substância facilmente identificável, de modo a seguir os movimentos do ar, seguindo o rasto do gás traçador. Ao ar que entra na câmara é adicionado um gás traçador a uma concentração e a um fluxo constante, determinando-se a concentração (C) desse gás no ar à saída da câmara em função do tempo (ECA, 1991a). Um gás traçador deve ter as seguintes características: densidade semelhante à do ar, normalmente não deve estar presente nem no ar exterior nem no interior e deve ser facilmente mensurável, mesmo quando muito diluído. Por razões de segurança o gás não deve ser inflamável nem explosivo, não deve ter cheiro nem causar efeitos na saúde aos níveis de concentração utilizados. É também importante que o gás não seja adsorvido pelas paredes da câmara de teste, que não reaja com as superfícies e que não se decomponha. Nenhum gás obedece a todos estes requisitos, mas há alguns que são usados sastifatoriamente: protóxido de azoto (N_2O), dióxido de carbono (CO_2), derivados halogenados do metano e do etano (CF_2Cl_2, CF_3Br, $CClF_2CF_3$) e hexafluoreto de enxofre (SF_6). Este último é o mais utilizado. O gráfico C = f(t) obtido é então comparado com a curva teórica para uma câmara ideal:

$$C = Co\ (1 - e^{-nt}) \qquad (2.9)$$

Em que: C = concentração do gás traçador à saída da câmara de teste (mg/m^3)
Co = concentração do mesmo gás à entrada (mg/m^3)
n = taxa de renovação do ar (h^{-1})
t = tempo (h)

Quanto mais a curva experimental se aproximar da curva teórica melhor será o grau de mistura. Uma curva experimental acima da curva teórica indica que o circuito do fluxo não é completo e que, portanto, não há uma boa mistura do ar. A curva experimental abaixo da curva teórica é indicador da existência de fugas ou de uma mistura incompleta (ECA, 1991a). Pode ainda calcular-se o volume da câmara que transforma a curva obtida experimentalmente na curva teórica (através do valor obtido para n na curva experimental), denominado de volume aparente (ECA, 1991a). A diferença entre os volumes real e aparente é uma informação sobre a extensão do desvio da câmara real relativamente à ideal. Uma diferença superior a 10% não é aceitável (ECA, 1991a).

O grau de eficiência da mistura pode ser determinado usando a equação (Zhang *et al.*, 1996):

$$e = \left\{ 1 - \frac{\int_0^{t'} |C_m(t) - C(t)| dt}{\int_0^{t'} C(t) dt} \right\} 100 \qquad (2.10)$$

em que: C_m = concentração de SF_6 medida (mg/m^3)

C = concentração teórica, calculada a partir da equação 2.9 (mg/m^3)

C_o = concentração de SF_6 à entrada (mg/m^3)

t = tempo (h)

t' = tempo de duração do teste (h)

e = grau de eficiência da mistura

2.3. FENÓMENOS DE ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE COVs POR MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

2.3.1. INTRODUÇÃO

Os materiais de construção para além de serem fontes poluentes podem actuar como adsorventes de outros poluentes existentes na atmosfera envolvente. Essa adsorção origina um decréscimo temporário na concentração dos compostos no ar. No entanto a posterior desadsorção provocará um aumento do tempo de permanência desses compostos no ambiente interior (emissões secundárias), embora a concentrações mais baixas. Zellweger *et al.* (1995) evidenciaram este problema ao comparar dados obtidos em câmara de teste e em edifícios reais, em que as emissões apresentavam um decréscimo mais acelerado em câmara de teste. Estudos conduzidos por Tirkkonen e Saarela (1997) numa moradia, demonstraram que uma parede pintada adsorvia significativamente compostos primariamente emitidos pelo pavimento. Esta característica dos materiais de construção é um factor muito importante a ter em conta nos modelos destinados a prever as concentrações em espaços reais. Por essa razão tem havido uma tentativa de caracterizar os materiais quanto a essa capacidade, e também de desenvolver modelos que traduzam esse comportamento. No entanto, os processos de adsorção/desadsorção são fenómenos muito complexos, pois variam com o tipo de

poluente e tipo de material, a afinidade existente entre eles, a micro-estrutura do material (porosidade, rugosidade e área específica) e os parâmetros ambientais (temperatura, HR, velocidade do ar à superfície da amostra, taxa de ventilação). Actualmente não existe um modelo completo que permita prever a influência da adsorção/desadsorção nas concentrações do ambiente interior.

2.3.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A extensão em que ocorre adsorção é normalmente expressa em termos da fracção de superfície coberta, θ (Atkins, 1994):

$$\theta = \frac{\text{número de pontos de adsorção ocupados}}{\text{número de pontos de adsorção livres}} \qquad (2.11)$$

A adsorção de moléculas ou átomos por uma superfície pode dar-se de duas formas: adsorção física e adsorção química (Atkins, 1994).

Na adsorção física verificam-se interacções de Van der Waals, sendo a quantidade de energia envolvida da ordem da entalpia de condensação (~20 kJ/mol) (Atkins, 1994). Estas energias são insuficientes para provocar quebras de ligações nas moléculas, verificando-se que estas mantêm a sua identidade na adsorção física. A adsorção física pode ser considerada um fenómeno reversível, representado pela equação:

$$Mg + Loc \leftrightarrow Mg_{ads} + \Delta H_{ad} \qquad (2.12)$$

Em que Mg é a molécula da espécie gasosa, Loc um local de adsorção da superfície do material, Mg_{ads} a espécie adsorvida e ΔH_{ads} 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, sendo os valores típicos da ordem dos 200 kJ/mol (Atkins, 1994). 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, representado pela equação:

$$Mg + Loc \rightarrow Mg\text{-}Loc + \Delta H_{ads} \qquad (2.13)$$

Em que Mg-Loc é a espécie formada pela ligação química entre a molécula Mg e Loc.

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 natureza das espécies envolvidas e da energia de activação. Em qualquer dos casos, a proporção de moléculas adsorvidas relativamente ao número de colisões é denominada probabilidade de fixação, s:

$$s = \frac{\text{taxa de adsorção de partículas pela superfície}}{\text{taxa de colisão das partículas com a superfície}} \qquad (2.14)$$

A probabilidade de fixação diminui à medida que a superfície é ocupada pelas moléculas adsorvidas. Uma suposição simples é a de que s será proporcional a 1-θ, a fracção por cobrir:

$$s = (1-\theta)\, s_0 \qquad (2.15)$$

Sendo s_0 a probabilidade de fixação numa superfície perfeitamente limpa.

A dependência da temperatura da taxa de desadsorção, k_d, deve seguir uma lei tipo Arrhenius:

$$k_d = A_A e^{-E_d/RT} \qquad (2.16)$$

Em que E_d é a energia de activação da desadsorção, A_A é a constante de Arrhenius, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura. Então, o tempo de retenção, τ, de uma molécula adsorvida à superfície do material pode ser dada pela expressão:

$$\tau = \tau_0 e^{E_d/RT} \qquad (2.17)$$

obtendo-se valores de τ , à temperatura ambiente, da ordem dos 10^{-8} s para a adsorção física e $3x10^3$ s para a adsorção química.

O gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico, e a fracção de superfície coberta depende da pressão do gás envolvente. A variação de θ com a pressão, a uma temperatura fixa é denominada isotérmica de adsorção. Vários modelos de isotérmicas foram propostos, sendo o mais simples, a isotérmica de Langmuir. Este modelo baseia-se em três pressupostos :

a) a adsorção ocorre apenas numa monocamada da superfície

b) todos os pontos de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme (ou seja a superfície é perfeitamente lisa à escala microscópica)

c) a probabilidade de uma molécula ser adsorvida num determinado ponto é independente da ocupação dos pontos vizinhos

A equação da isotérmica de Langmuir é dada pela seguinte expressão:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \tag{2.18}$$

Em que p é a pressão parcial e K é a razão entre a constante de adsorção (k_a) e a constante de desadsorção (k_d):

$$K = \frac{k_a}{k_d} \tag{2.19}$$

2.3.3. METODOLOGIA

Vários estudos foram efectuados até ao momento usando diferentes métodos para avaliação da capacidade de adsorção de um material. Passa-se de seguida à sua breve descrição.

MÉTODO DA CÂMARA DE TESTE

O método mais usado é aquele que usa a câmara de teste, em que podem ser efectuadas três tipos de experiências:

a) experiência de adsorção dinâmica, em que se faz passar um fluxo de ar pela câmara e simultaneamente se introduz vapor de um composto a um taxa constante e conhecida (frascos de difusão).

b) experiência de desadsorção dinâmica, em que a câmara de teste é purgada com um fluxo de ar limpo, após a experiência de adsorção dinâmica.

c) experiência de adsorção estática, em que é feita a injecção de vapores na câmara de teste e se monitoriza o decréscimo da concentração na câmara selada, sem fluxo de ar.

Este método tem a desvantagem de ser muito dispendioso pelo número elevado de análises que implica.

Para análise dos resultados obtidos, têm sido desenvolvidos vários modelos (tabela 2.5). O modelo de Dunn e Tichenor (1988) para fontes de emissão constante, que inclui os submodelos de diluição, de pressão de vapor e do poço, tem sido usado por vários autores (Colombo *et al.*, 1993, Bluyssen *et al.*, 1995a, Kirchner *et al.*, 1995). Estes modelos baseiam-se no modelo dos compartimentos aplicado à situação particular da câmara de teste (ver secção 2.4), em que as várias interacções existentes (efeitos de pressão de vapor e efeitos de adsorção e desadsorção) são consideradas parcialmente em cada um desses submodelos. Essas interacções são descritas pelas constantes k_2 (constante de renovação do ar), k_a e k_d (constantes de adsorção e desadsorção) e k_5 (constante de recondensação). As equações são apresentadas seguidamente.

Submodelo de diluição - ignora os efeitos de pressão de vapor e de adsorção/desadsorção

$$C = k_1(1-e^{-k_2 t})/(k_2 V) \tag{2.20}$$

Submodelo de pressão de vapor - ignora os efeitos de adsorção/desadsorção

$$C = k_1(1-e^{(-k_2+k_5)t})/[(k_2+k_5)V] \tag{2.21}$$

Submodelo do poço - ignora os efeitos de pressão de vapor

$$C = k_1\left\{\frac{(r_1-k_d)(1-e^{-r_1 t})}{r_1} - \frac{(r_2-k_d)(1-e^{-r_2 t})}{r_2}\right\}/[(r_1-r_2)V] \tag{2.22}$$

$$r_i = \left\{k_2+k_a+k_d \pm \left[(k_2+k_a+k_d)^2 - 4k_2k_d\right]^{1/2}\right\}/2 \qquad \text{em que i = 1 ou 2}$$

Quando todas as interacções são consideradas, obtém-se o modelo global, cuja expressão para a concentração na câmara é a seguinte:

$$C = k_1k_2\left\{\frac{(k_d - r_2)^2(1-e^{-r_2 t})}{s_2} - \frac{L(k_a)(k_d-r_3)^2(1-e^{-r_3 t})}{s_3}\right\}/V \tag{2.23}$$

$$r_i = \left\{k_2+k_a+k_d+k_5 \pm \left[(k_2+k_a+k_d+k_5) - 4k_d(k_2+k_5)\right]^{1/2}\right\}/2$$

$$s_1 = k_2+k_5$$

$$s_i = k_2k_5(k_d-r_i) + k_2k_a r_i + \left[(k_5-r_i)(k_a+k_d-r_i) - k_ak_5\right]^2 \qquad \text{em que i = 2 ou 3}$$

No entanto, esse modelo não parecia descrever de modo completo os fenómenos em alguns casos, o que levou à sua evolução para outros modelos. O modelo de De Bortoli *et al.* (1996) é um modelo que representa a extensão do modelo do poço, com quatro constantes de adsorção ou com dois poços reversíveis, denominado de modelo dos dois poços. A aplicação deste modelo aos dados experimentais produz um poço rápido e um poço lento, isto é as constantes de emissão a partir de um poço são geralmente muito superiores ás do outro poço. A complexidade das equações levou a que não se fizesse aqui a sua apresentação, tendo em conta igualmente que não se utilizou este modelo nos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

Tichenor *et al.* (1990) apresentou um modelo assumindo um processo de adsorção que segue a isotérmica de Langmuir:

$$dM/dt = k_a C - k_d M \quad (2.24)$$

Também Van der Wal e Hoogeveen (1994) desenvolveram um modelo de regressão não linear, empírico, que se aplica aos dados de desadsorção (equação 2.25). A partir das diferenças entre a curva obtida pelo ajuste do modelo e a curva ideal (para um caso com adsorção nula, equação 2.26) pode calcular-se a massa desadsorvida (M/C_o) (equação 2.27), que é uma medida da capacidade de adsorção. Ou seja, quanto maior a massa desadsorvida maior terá sido a massa adsorvida, e consequentemente maior a capacidade de adsorção.

$$C/C_0 = e^{-kt^n} \quad (2.25)$$

$$C/C_0 = e^{-nt} \quad (2.26)$$

$$M/qC_0 = \int e^{-kt^n} dt - \int e^{-nt} dt \quad (2.27)$$

Tabela 2.9. Resumo das características principais dos modelos mais utilizados

Tipo de modelo	**Parâmetro escolhido para descrever o efeito de adsorção/desadsorção**	**Referências**
Modelo do poço	Constante de adsorção e constante de desadsorção: k_a (h^{-1}) e k_d (h^{-1})	Dunn e Tichenor., 1988
Modelo dos dois poços	Factor de adsorção (razão entre a massa adsorvida por unidade de área e a concentração de vapor no ar) k_{ads} = [(mg/m^2)/(mg/m^3)]	De Bortoli *et al.*, 1996
Modelo de Langmuir	constante de adsorção e constante de desadsorção: k_a (m/h) e k_d (h^{-1})	Tichenor *et al.*, 1990
Regressão n/ linear	Massa desadsorvida: M/Co (mg por mg/m^3)	Van der Wal e Hoogeveen., 1994

MÉTODO DA ÁREA ESPECÍFICA

O poder de adsorção de um material depende da área de material que está em contacto com a atmosfera. A área de um material será tanto maior, por exemplo, quanto maior o número de poros que apresentar. Por essa razão, para avaliar a capacidade de adsorção de um material tem sido usado um método que consiste na medição da área de superfície específica desse material, que é medido usando a técnica de adsorção de azoto a baixas temperaturas (77 K). Conhecendo a dimensão das moléculas de azoto e a quantidade de azoto adsorvido na camada superficial do material pode-se estimar a área coberta pelo gás e consequentemente a área específica do material (Clausen e Oliveira Fernandes 1997). A área de superfície específica é expressa em área por massa de material. Os resultados obtidos por este método parecem estar de acordo com os resultados obtidos em câmara de teste. No entanto há limitações, pois os pontos de adsorção do azoto podem não coincidir com os dos outros compostos,

verificando-se também diferenças em função da afinidade física e química do material relativamente aos diferentes COVs.

MÉTODO DA MICROBALANÇA

O método da microbalança foi adaptado do método termogravimétrico e consiste em determinar a capacidade conjunta de adsorção e desadorção, S_c (S_c=Δm/m, mg/g), através da pesagem de uma amostra colocada numa microbalança a temperatura constante, onde passa um gás inerte contendo COVs numa concentração conhecida (Kirchner *et al.*, 1999).

MÉTODO DA CLIMPAQ

Neste método utilizam-se duas câmaras de teste especiais, comercializadas como CLIMPAQ colocadas lado a lado, colocando-se o material em estudo a fazer a divisão entre as duas câmaras. Numa das câmaras (câmara primária) é introduzido ar a uma determinada taxa de ventilação, contendo COVs em concentração conhecida, enquanto que na outra câmara (câmara secundária) é introduzido ar puro a uma determinada taxa de ventilação. Determinam-se as concentrações de COVs à saída e à entrada das câmaras. A capacidade de adsorção/desadsorção S (mg/m^2 por mg/m^3) é calculada através da seguinte expressão:

$$S = \Sigma \left[\dot{m}_{i\,in} - (\dot{m}_{i\,prim} + \dot{m}_{i\,sec})\right]\Delta t \,/\, [(c_{prim} + c_{sec})/2] \qquad (2.28)$$

Em que $\dot{m}i_{in}$ é o fluxo de massa que entra na câmara primária e $\dot{m}_{i\,prim}$ e $\dot{m}_{i\,sec}$, os fluxos de massa que saem das câmaras primária e secundária, respectivamente (Meninghaus *et al.*, 1998).

2.3.4 APLICAÇÃO A CASOS CONCRETOS

Na tabela 2.10 resumem-se estudos que foram anteriormente efectuados em câmara de teste.

Tabela 2.10. Características dos estudos de adsorção/desadsorção de diferentes COVs por diversos materiais efectuados anteriormente em câmara de teste

Autores	Fenómenos estudado	Materiais testados	Compostos estudados	Tipo de modelo (concentrações)
Colombo *et al.*, (1993)	Adsorção Desadsorção Adsorção estática	Alcatifa; Placa de gesso; Revestimento de parede vinílico	Tetracloroeteno; 2-Butoxietanol; α-Pineno; 1,4-Diclorobenzeno; n-Dodecano; n-Decano; 2-Etil-1-hexanol; 1,2,4-Trimetilbenzeno	Modelo do poço (500-1000 $\mu g/m^3$)
De Bortoli *et al.*, (1996)	Adsorção Desadsorção Adsorção estática	Alcatifa	n-Decano	Modelo dos 2 poços (280 $\mu g/m^3$)
Van der Wal e Hoogeveen, 1994 Bluyssen *et al.*, 1995a Wouda *et al.*, 1996	Adsorção Desadsorção	Alcatifas (2 tipos); Painel de fibras de madeira; Placa de gesso; Cortina de tecido; Combinação de materiais	n-Butanol; Hexanal; Tolueno; Xileno; 2-Etoxiacetato de etilo; Mesitileno; n-Decano; n-Undecano; 2-Etil-1-hexanol; Limoneno; Decanal; n-Dodecano; 2-Butoxietanol; Tetracloroeteno; TXIB	Regressão não linear (250-1500 $\mu g/m^3$) (50-900 $\mu g/m^3$)
Jorgensen *et al.*, (1993)	Adsorção Desadsorção	Vidro; Alcatifa de lã; Alcatifa de nylon; Lã de rocha (telhado); Alcatifa de lã + lã de rocha + secretária de madeira com livros e papeis	Tolueno; α-Pineno	Modelo de adsorção tipo Langmuir (5000 $\mu g/m^3$)
Levsen *et al.*, (1993)	Adsorção	Alcatifa poliamida	m/p-Xileno; Estireno; 1,2,4-Trimetilbenzeno; 2-Etilbenzeno; 2,2,6,6-Tetrametil-4-metilidenoheptano; 4-Fenilciclohexeno; Cumeno; Série de n-alcanos desde C8 a C15	Modelo do poço (10-200 $\mu g/m^3$)
Kephalopoulos *et al.*, (1996)	Adsorção Desadsorção Adsorção estática	Vidro Placa de gesso Alcatifa poliamida (4 tipos)	n-Dodecano; n-Decano; 2-Etil-1-hexanol; α-Pineno; 2-Butoxietanol; Tetracloroeteno; 1,4-Diclrobenzeno; Tolueno	Modelo dos 2 poços (500 $\mu g/m^3$)
Kirchner *et al.*, 1995	Adsorção Desadsorção	Vidro; Placa de gesso; Telhas acústicas; Revestimento de parede de PVC; Alcatifas 2 espessuras (6 mm e 10 mm)	2-Butoxietanol	Modelo do poço (500 $\mu g/m^3$)

Dos estudos efectuados podem resumir-se as seguintes observações relativamente aos resultados obtidos:

FACTORES QUÍMICOS

CONCENTRAÇÃO - a concentração dos compostos na atmosfera da câmara (1 mg/m^3 versus 30 mg/m^3 para compostos individuais; 10 mg/m^3 versus 45 mg/m^3 para misturas) não influenciou a taxa de desadsorção (Van der Wal e Hoogeveen, 1994). No entanto, estudos efectuados por Kephalopoulos *et al.* (1996), mostraram que o coeficiente de adsorção da alcatifa relativamente a n-decano diminuiu para valores de concentração muito elevados (>10 mg/m^3).

POLARIDADE DOS COMPOSTOS - observaram-se comportamentos diferentes em compostos com diferentes polaridades; Van der Wal e Hoogeveen (1994) observaram que o tempo de adsorção variou de composto para composto: para compostos apolares a adsorção pela alcatifa de lã foi quase completa em 24 h, mas para os compostos polares o período de tempo foi muito maior. A placa de gesso mostrou um forte poder de adsorção, em especial para compostos polares.

VOLATILIDADE - Levsen *et al.* (1993) obtiveram resultados de adsorção para uma alcatifa para uma série de n-alcanos, e verificaram um aumento do poder de adsorção com a diminuição de volatilidade. O mesmo foi observado pelas experiências de Colombo *et al.* (1993) e Van der Wal e Hoogeveen (1994).

PRESSÃO DE VAPOR E PARTIÇÃO ÁGUA/OCTANOL - Jorgensen *et al.* (1993) observaram, para duas alcatifas, que a adsorção foi maior para α-pineno do que para tolueno, o que parece estar relacionado com as diferenças na pressão de vapor dos compostos: compostos com pressões de vapor mais baixas serão mais facilmente adsorvidos que compostos com pressão de vapor superiores. Kephalopoulos *et al.* (1996) estudaram o poder de adsorção em 6 materiais (vidro, placa de gesso e 4 tipos de alcatifa poliamida) relativamente a 8 COVs. Aos seus dados experimentais aplicaram o modelo dos 2 poços, obtendo o factor de adsorção, k_{ads}, que tentaram relacionar com a pressão de vapor (P_V) e com o coeficiente de partição água/octanol (P_{ow}), a partir da expressão:

$$k_{ads} = a_1 \frac{1}{\log(1000P_v)} + a_2 P_{ow} \qquad (2.29)$$

em que a_1 e a_2 são parâmetros a estimar.

Verificaram que o coeficiente de adsorção dependerá mais da pressão de vapor do composto do que da partição água/octanol, e que a influência da pressão de vapor era mais forte no caso das alcatifas (86%-60%) que no caso da placa de gesso (10%).

COMPOSTOS INDIVIDUAIS OU EM MISTURAS - Estudos de desadsorção efectuados com um composto isolado ou presente numa mistura conduziu a resultados semelhantes (Van der Wal e Hoogeveen, 1994).

FACTORES DOS PRÓPRIOS MATERIAIS

VARIAÇÃO ENTRE MATERIAIS - o poder de adsorção depende do par material-composto, como se passa a ilustrar para alguns casos particulares:

Vidro ~ lã de rocha <<alcatifa de lã ~ alcatifa de nylon,	para tolueno e α-pineno (Jorgensen *et al.*, 1993)
Vidro < alcatifa < revestimento de parede de PVC < lã de rocha < placa de gesso,	para 2-butoxietanol (Kirchner *et al.*, 1995)
Alcatifa < revestimento vinílico << placa de gesso,	para 2-butoxietanol (De Bortoli *et al.*, 1996)
Placa de gesso ~ alcatifa < revestimento vinílico,	para α-pineno (De Bortoli *et al.*, 1996)
Placa de gesso < alcatifa < revestimento vinílico,	para 1,4-diclorobenzeno (De Bortoli *et al.*, 1996)
Placa de gesso <~ revestimento vinílico < alcatifa,	para n-dodecano (De Bortoli *et al.*, 1996)

ADITIVIDADE - Wouda *et al.* (1996) verificaram que, pelo menos para os compostos mais voláteis, as massas desadsorvidas pelos materiais considerados individualmente eram aditivas, permitindo efectuar uma previsão da massa desadsorvida por uma possível combinação desses materiais.

ÁREA ESPECÍFICA E MACROPOROSIDADE - A área específica deve fornecer informação acerca da capacidade de adsorção dos materiais, esperando-se que uma área específica superior corresponda a materiais mais adsorventes. Os resultados obtidos por Kirchnet *et al.* (cit. por Clausen e Oliveira Fernandes, 1997) para as medições da área específica (AE) de alcatifa, placa de gesso e telhas acústicas, mostram concordância com os dados obtidos em câmara de teste (constante de adsorção, k_a), não se observando o mesmo para o papel de parede (ver tabela 2.11). Uma possível explicação poderá estar noutras características do material, como a porosidade, o tamanho dos poros, a massa e a espessura dos materiais. Por essa razão foi calculada a área equivalente (A_{eq}), que é dada pela expressão:

$$A_{eq} = \text{área específica} * \text{peso da amostra} \qquad (2.30)$$

Os resultados obtidos para a A_{eq} da alcatifa, papel de parede e telha acústica mostraram uma boa concordância com os valores das constantes de adsorção, como mostra a tabela 2.11.

Tabela 2.11. Parâmetros de adsorção e características físicas de materiais estudados (Clausen e Oliveira Fernandes, 1997).

	Alcatifa	**Papel de parede**	**Placa de gesso**	**Telha acústica**
k_a (h^{-1})	0,45-0,57	0,44	1,16	1,29
AE (m^2/g)	0,28	1,19	1,8	2,3
A_{eq} (m^2)	192-205	106	7200	4140

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

TEMPERATURA - Van der Wal e Hoogeveen (1994) verificaram que a taxa de desadsorção dos COVs adsorvidos por uma alcatifa diminui quando a temperatura aumentou de 23°C para 30°C, e que no caso de uma placa de gesso o efeito da temperatura foi muito mais reduzido. Esta observação contraria o comportamento esperado por uma lei tipo Arrhenius (ver equação 2.13). Kirchner *et al.* (1995) estudaram o efeito de adsorção de revestimento de parede de PVC, relativamente ao 2-butoxietanol, a várias temperaturas (16°C, 23°C e 30°C) verificando que a adsorção aumentava com o aumento da temperatura.

HUMIDADE RELATIVA (HR) - Estudos efectuados a 45% e 70% de HR por Kirchner *et al.* (1995) para um revestimento de parede de PVC, mostraram um aumento da adsorção de 2-butoxietanol com o aumento da HR.

VELOCIDADE DO AR À SUPERFÍCIE DO MATERIAL - Estudos efectuados para um painel de parede exposto à concentração de etilbenzeno (Guo, 1993) sugeriram que tanto a adsorção como a desadsorção foram aceleradas com o aumento da velocidade do ar à superfície do material. Experiências efectuadas por Kjaer e Tirkkonen (cit. por Clausen e Oliveira Fernandes, 1997), com uma placa de gesso pintada exposta a uma mistura de 17 COVs a duas velocidades do ar à superfície do material, indicaram que a taxa de desadsorção aumentou com o aumento daquele parâmetro. No entanto, num estudo semelhante realizado para uma alcatifa não se observou o mesmo tipo de efeito, o que foi explicado pela própria estrutura da alcatifa, em fibras, cuja velocidade do ar à superfície não é afectada.

FACTOR DE CARGA (ÁREA DE MATERIAL/VOLUME DA CÂMARA) - Num estudo da influência da relação área de material/volume da câmara (1,13 e 8,93 m^2/m^3) no coeficiente de adsorção de uma alcatifa relativamente a n-decano, Kephalopoulos *et al.* (1996) obtiveram valores do k_{ads} superiores para o factor de carga mais baixo. Esta diferença foi explicada pelo facto da própria

câmara de teste ter propriedades adsorventes, cuja contribuição foi maior quando os factores de carga foram mais baixos. Por conhecimento do valor de k_{ads} da câmara de teste vazia, efectuaram novos cálculos com a correcção desse factor, e obtiveram valores idênticos de k_{ads} para as experiências com diferentes factores de carga. Puderam pois concluir que o factor de carga não influencia a k_{ads} de um material relativamente a um determinado composto, mas pode pôr em evidência efeitos concorrentes.

Levsen *et al.* (1993) tinham também observado um poder de adsorção forte da câmara de teste vazia, que era mais pronunciado para compostos menos voláteis, nomeadamente pentadecano.

TEMPO DE ADSORÇÃO - A influência do tempo de exposição de 3 alcatifas a n-decano (isto é, o tempo de adsorsão) foi estudado por Kephalopoulos *et al.* (1996) que verificaram que quanto mais longo era o tempo de adsorção menor era a fracção de composto desadsorvida posteriormente, o que atribuiram ao facto de um tempo mais longo permitir que o composto se difundisse até pontos de adsorção do material mais profundos, e consequentemente ser necessário mais tempo para a sua desadsorção. Porém, um estudo de Van der Wal e Hoogeveen (1994) numa alcatifa de lã com uma mistura de compostos conduziu a resultados diferentes: a massa desadsorvida aumentava com o aumento do tempo de adsorção.

VOLUME DA CÂMARA DE TESTE - Van der Wal e Hoogeveen (1994) estudaram a influência da dimensão da câmara de teste (1 m^3 *versus* 15 m^3) na taxa de desadsorção dos COVs por diversos materiais e não encontraram diferenças marcantes.

2.3.5 CONCLUSÕES

Os estudos anteriormente efectuados levam a concluir que os fenómenos de adsorção/desadsorção são muito complexos, existindo muitos factores a actuar simultaneamente, em diferentes extensões, o que conduz a comportamentos diferentes, em casos distintos. Porém, o conhecimento do efeito dos parâmetros experimentais na adsorção de COVs é ainda muito incipiente e empírico. Estão ainda por esclarecer, por exemplo, os motivos que originam diferentes afinidades de determinados COVs a certos materiais. Além disso, os materiais estudados pouco têm diferido de trabalho para trabalho, o que poderá ser o resultado de tentativas para confirmar resultados. Por outro lado será importante, inclusivamente, estender os estudos a outros materiais, em particular a materiais de cortiça, que é um material em que Portugal ocupa um lugar de relevo no mercado internacional.

2.4. VARIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COVs AO LONGO DO TEMPO

O conhecimento do modo como as emissões de COVs evoluem com o tempo para um certo material é um dado de grande importância para avaliar o impacto das emissões no ambiente interior e especialmente na exposição dos indivíduos. Em geral os materiais novos apresentam emissões elevadas logo após sua produção que vão decrescendo com o tempo.

A taxa de decréscimo das emissões depende, entre outros factores, do material e do tipo de composto em apreciação. Como na prática é difícil seguir os processos de decréscimo de uma forma contínua, tem-se recorrido à modelização para descrever o decréscimo das emissões. Assim, o perfil do decréscimo das emissões pode ser estimado a partir de alguns pontos medidos experimentalmente integrados num modelo considerado adequado. A modelização permite também fazer uma previsão a mais longo prazo, reduzindo a necessidade de testes (demorados e dispendiosos). Porém, como o decréscimo das emissões varia de material para material e, para cada material, varia de composto para composto, não existe um modelo simples que possa ser aplicado a todos os materiais, o que constitui uma forte limitação da simulação dos processos de emissão e, portanto, da modelização. Um outro aspecto problemático da modelização é ocorrer mudança do processo de transferência de massa ao longo do tempo ou ainda a ocorrência de vários processos de transferência de massa em simultâneo, o que faz com que nem sempre o mesmo modelo se adapte ao intervalo completo dos dados em função do tempo (Guo, 1993).

Passa-se a referir mais concretamente, embora de forma sumária, alguns aspectos dos fenómenos de transferência de massa e da modelização.

TRANSFERÊNCIA DE MASSA

As emissões de COVs pelos materiais podem ser controladas por dois processos fundamentais de transferência de massa, ou por uma combinação dos dois:

1) difusão dentro do próprio material;
2) transferência de massa da superfície do material para a atmosfera envolvente.

A transferência de massa por difusão é função do coeficiente de difusão de um composto específico. O coeficiente de difusão de um composto no próprio material é função das propriedades físicas dos compostos (massa molecular, dimensão e estrutura da molécula), da temperatura e da estrutura microscópica do material em que ocorre a difusão. O coeficiente de difusão de um composto numa mistura depende da composição da mistura e da heterogeneidade da mistura no próprio material.

A difusão da substância i para o caso monodimensional é descrita pela *primeira lei de Fick* que exprime o fluxo de massa como sendo proporcional ao gradiente de concentração:

$$\dot{m}_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \tag{2.31}$$

em que $\dot{m}_i$ é o fluxo de massa da substância i através do material (mg/m^2h), D_i o coeficiente de difusão (m^2/h) e C_i a concentração da substância i (mg/m^3).

No caso de processos de difusão dependentes do tempo, a *segunda lei de difusão de Fick*, exprime a variação da concentração em função do tempo (ainda para o caso monidimensional):

$$\frac{dC_i}{dt} = D_i \frac{d^2C_i}{dx^2} \tag{2.32}$$

No âmbito do projecto MATHIS, têm sido obtidos experimentalmente valores dos coeficientes de difusão de alguns COVs através de materiais, usando o método do copo (no original, "cup method") ou o método da CLIMPAQ (Meininghaus *et al.*, 1998, 1999).

A transferência de massa da superfície do material sólido para o meio envolvente (seguido de difusão ou difusão + convecção, conforme as condições estáticas ou dinâmicas no meio envolvente), pode ser expressa por:

$$e_s = \frac{K_m}{A} \left(P_{Vs} - P_{Va}\right) \tag{2.33}$$

em que;

e_s= taxa de emissão da superfície para o meio envolvente (mg/m^2h)

K_m= coeficiente de transferência de massa (mg/hPah)

P_{Vs}= pressão de vapor na superfície do material (hPa)

P_{Va}= pressão de vapor no meio envolvente (hPa)

A = área do material (m^2)

A taxa de emissão é proporcional à diferença existente entre a pressão de vapor à superfície e no ar. Uma vez que a pressão de vapor é proporcional à concentração, a taxa de emissão será proporcional à diferença de concentração entre a superfície e o ar. O coeficiente de transferência de massa, K_m, é função de coeficiente de difusão do composto no ar e, sobretudo, das características de escoamento, em particular ao nível da camada limite (espessura e turbulência).

TAXA DE EMISSÃO

Os dados das concentrações obtidas em câmara de teste são referentes a uma situação específica caracterizada pela razão área de material/volume da câmara de teste e pela taxa de ventilação utilizadas. A partir deste conjunto de dados é possível calcular a taxa de emissão. Esta é geralmente expressa em termos de massa emitida por unidade de área e por unidade de tempo (mg/m^2h). Em alguns casos, porém surge expresso noutras unidades, designadamente em termos da massa emitida por unidade de massa aplicada e por unidade de tempo, como é o caso em tintas, ou em massa emitida por unidade de comprimento e por unidade de tempo, como é usual para fitas de calafetagem.

O método de cálculo da taxa de emissão depende do tipo de fonte testada. Para materiais com uma taxa de emissão relativamente constante no período em apreciação, as concentrações na atmosfera da câmara de teste atingem um valor de equilíbrio, constante, pelo que se pode calcular a taxa de emissão (ECA, 1991a), partindo de um simples balanço de massa em regime permanente:

$$E = QC/A \quad \text{ou} \quad E = nC/L \tag{2.34}$$

em que,

E = taxa de emissão (mg/m^2h)

C = concentração (mg/m^3)

Q = fluxo da câmara (m^3/h)

A = área do material (m^2)

n = taxa de renovação do ar da câmara (h^{-1}), $n = Q / V$

L = factor de carga da câmara (m^2/m^3), $L = A / V$

V = volume da câmara (m^3)

No caso de fontes cuja taxa de emissão diminua no período de estudo, a determinação da taxa de emissão implica o recurso a um modelo específico de emissão da fonte.

MODELOS TEÓRICOS

Os processos de emissão podem ser traduzidos por modelos matemáticos baseados em leis físicas e ou em resultados empíricos. Os modelos físicos são, em princípio, preferíveis, visto que permitem um melhor entendimento do comportamento das fontes emissoras e dos factores externos que afectam as emissões, como é o caso da velocidade do ar e processos de adsorção/desadsorção da própria câmara. Os coeficientes usados têm um significado físico, contrariamente ao que acontece com os dos modelos empíricos.

A modelização da fonte baseia-se na transferência de massa que tem lugar no interior do material, entre o material e o ambiente que o rodeia e no ambiente exterior, que pode ser a câmara de teste ou o espaço interior.

Uma fonte simples consiste, por exemplo, numa superfície emissora como a evaporação de COVs de uma fina camada de tinta. As emissões de superfície são razoavelmente bem descritas pela *primeira lei de Fick*. Um rápido decréscimo das emissões é típico deste tipo de fontes emissoras e pode ser representado por uma função de decréscimo de primeira ordem. No entanto, a função de decréscimo de primeira ordem não caracteriza o decréscimo lento das emissões, sendo necessário desenvolver modelos baseados nos processos de transferência de massa.

No caso de emissões por materiais sólidos, em que são típicos os decréscimos lentos das emissões, o processo de transferência de massa é dominado por processos de difusão no material combinados com a emissão da superfície. O processo de difusão molecular pode ser aproximado pela *segunda lei de difusão de Fick*.

Apresentam-se de seguida dois modelos físicos de transferência de massa, que foram desenvolvidos para descrever fenómenos de transferência de massa distintos, e dois modelos, um empírico e outro semi-empírico, desenvolvidos para descrever fenómenos de transferência de massa envolvidos no caso particular de materiais líquidos aplicados em substratos.

MODELO DESENVOLVIDO POR DUNN E TICHENOR (1988)

No seguimento do modelo para fontes constantes (que já foi apresentado na secção 2.4) Dunn e Tichenor desenvolveram um modelo que se aplica a fontes de filme fino, isto é, casos em que a emissão é dominada por um fenómeno de superfície. Logo, não é apropriado para materiais que apresentem emissões controladas por difusão dentro do próprio material. Descreve uma situação em que a concentração aumenta de zero até a um máximo e depois decresce de novo para zero: fonte decrescente. No entanto, tem sido usado por outros investigadores para descrever as emissões provenientes de materiais como PVC e alcatifa (Van Der Wal *et al.*, 1997), que são materiais em que os fenómenos de difusão interna são predominantes, obtendo-se bons resultados.

Para uma fonte de emissão decrescente a taxa de emissão pode ser descrita por uma equação decrescente de primeira ordem:

$$E = E_0 e^{-k_1 t} = M_0 k_1 e^{-k_1 t} \qquad (2.35)$$

E_o = taxa de emissão inicial ($mg/m^2 h$)

M_o = massa de COV inicial na fonte (mg/m^2)

k_1 = constante de emissão 1ª ordem (h^{-1})

t = tempo (h)

Tratando-se de modelos que descrevem as emissões de COVs em câmara de teste, foi necessário ter em consideração esse sistema dinâmico. Os autores aplicaram à situação da câmara de teste o modelo do sistema físico global que assume que um sistema a ser modelado é constituído por um número de compartimentos, que contactam uns com os outros. Assim, definiram 4 compartimentos entre os quais ocorrem trocas de massa: a própria câmara, a fonte, a saída e o poço ("sink" no original), que representa a capacidade de adsorção e desadsorção da própria câmara.

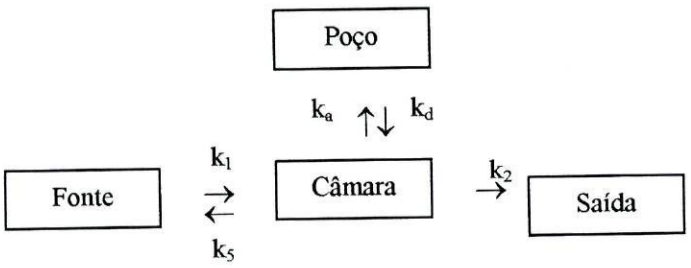


Figura 2.6. Esquema dos compartimentos aplicado à situação da câmara de teste

Estes fluxos são descritos por constantes de primeira ordem (k_i), que representam os vários efeitos de interacção entre os compartimentos para além da emissão da fonte propriamente dita (k_1): o efeito da diluição é representado por k_2 (constante de renovação do ar); o efeito poço ou seja, efeitos de adsorção/desadsorção da própria câmara, é representado pelas constantes k_a e k_d; os efeitos de pressão de vapor por k_5 (considerada como um poço irreversível); efeitos estes que irão ser considerados separadamente ou em conjunto nos vários submodelos.

• *Submodelo de diluição*

Neste submodelo, que ignora efeitos de adsorção e de pressão de vapor, a concentração do composto na atmosfera da câmara é resultado da sua emissão proporcional à sua concentração na fonte e da sua libertação para a atmosfera da câmara proporcional ao gradiente de concentração entre a superfície do material e a atmosfera na câmara (através do fluxo de ar). A variação de massa na câmara, após um certo intervalo de tempo, dt, é:

variação de massa = massa emitida - massa que saiu da câmara

$$VdC = AE_0 e^{-k_1 t} dt - QCdt \tag{2.36}$$

$$dC/dt + QC/V = (A/V)E_0 e^{-k_1 t} \tag{2.37}$$

Da integração da equação acima, considerando C=0 quando t=0, resulta a seguinte expressão para a concentração na câmara:

$$C = AM_0k_1(e^{-k_2t} - e^{-k_1t})/V(k_1 - k_2) \tag{2.38}$$

• *Submodelo de pressão de vapor*

Este submodelo ignora efeitos de adsorção mas supõe que a emissão do composto é contrariada pela "recondensação" do próprio, a uma taxa proporcional à sua concentração de vapor na câmara. A expressão para a concentração na câmara, considerando que C=0 quando t=0 é a seguinte:

$$C = AM_0k_1(e^{-r_2t} - e^{-r_1t})/V(r_1 - r_2) \tag{2.39}$$

$$r_i = \left\{k_1 + k_2 + k_5 \pm \left[(k_1 + k_2 + k_5)^2 - 4k_1k_2\right]^{1/2}\right\}/2 \qquad \text{em que i = 1 ou 2}$$

• *Submodelo poço*

Este modelo ignora efeitos de pressão de vapor mas supõe que existe na câmara um poço reversível que adsorve o composto a uma taxa proporcional à sua concentração de vapor na câmara e que o liberta a uma taxa proporcional à massa adsorvida. A expressão para a concentração na câmara, considerando que C=0 quando t=0 é a seguinte:

$$C = AM_0k_1\left\{\frac{(k_d - k_1)e^{-k_1t}}{(r_1 - k_1)(r_2 - k_1)} - \frac{(k_2 + k_a - r_2)e^{-r_1t}}{(r_1 - r_2)(r_1 - k_1)} + \frac{(k_2 + k_a - r_1)e^{-r_2t}}{(r_1 - r_2)(r_2 - k_1)}\right\}/V \tag{2.40}$$

$$r_i = \left\{k_2 + k_a + k_d \pm \left[(k_2 + k_a + k_d)^2 - 4k_2k_d\right]^{1/2}\right\}/2 \qquad \text{em que i = 1,2}$$

Reunindo todos os fenómenos modelizados acima, tem-se um modelo global, cuja expressão para a concentração na câmara é a seguinte:

$$C(t) = A\sum_{i=1}^{3} s_ir_i(k_1 - r_i)e^{-r_it}/(DV) \tag{2.41}$$

em que

$$s_1 = (r_3 - r_2)\{r_2r_3(k_2 + k_5) - k_1k_2(r_2 + r_3 - k_1)\}$$

$$s_2 = (r_1 - r_3)\{r_1r_3(k_2 + k_5) - k_1k_2(r_1 + r_3 - k_1)\}$$

$$s_3 = (r_2 - r_1)\{r_1r_2(k_2 + k_5) - k_1k_2(r_1 + r_2 - k_1)\}$$

e r_1, r_2 e r_3 são raízes da equação:

$$r^3 - (k_1 + k_2 + k_a + k_d + k_5)r^2 + [k_2(k_1 + k_d) + k_1(k_a + k_d) + k_d k_5]r - k_1 k_2 k_d = 0$$

MODELO DE DIFUSÃO EXPONENCIAL

Este modelo, desenvolvido por Clausen *et al.* (1993), baseia-se na *primeira lei de Fick* e assume que o coeficiente de difusão varia, exponencialmente, com o gradiente de concentração no interior do material. É um modelo apropriado para materiais sólidos, cujas emissões sejam essencialmente dominadas pela difusão dentro do material. A expressão que traduz a variação da emissão do composto com o tempo é a seguinte:

$$E(t) = \frac{1}{[(\beta/\lambda)t + E_0^{-1}]} \qquad (2.42)$$

E = taxa de emissão do composto (mg/m^2h)

β = constante de proporcionalidade (m^3/mg)

λ = espessura da fonte (m)

E_o = factor de emissão inicial à superfície (mg/m^2h)

Para se obter os valores de E a partir dos valores da concentração utiliza-se a equação de balanço de massa para a câmara:

$$VdC = AEdt - k_2 VCdt \qquad (2.43)$$

C = concentração do ar na câmara (mg/m^3)

E = taxa de emissão (mg/m^2h)

A = área da fonte (m^2)

k_2 = taxa de ventilação (h^{-1})

V = volume da câmara (m^3)

É um modelo difícil de ajustar, pois inclui uma equação diferencial, sendo necessário recorrer a métodos numéricos (método de Runge-Kutta de 4ª ordem) para a sua resolução. Tem sido muito utilizado em dados obtidos pela câmara de teste FLEC (Clausen *et al.*, 1993, Wolkoff *et al.*, 1993b), pois o facto de esta câmara utilizar uma taxa de ventilação muito elevada, permite uma simplificação da equação, não sendo necessário resolver a equação diferencial:

$$C = \frac{AE(t)}{Vk_2} \qquad \text{quando} \quad t >> 1/k_2 \qquad (2.44)$$

MODELO EXPONENCIAL DUPLO

O grupo de Chang *et al.* (1992; 1997) tem vindo a desenvolver modelos matemáticos que traduzam as emissões de COVs em substratos porosos. A primeira proposta foi a de um modelo empírico exponencial duplo (Chang e Guo., 1992), que considera que as emissões dos COVs por materiais líquidos em substratos se dão em duas fases distintas: a fase 1, que inclui a fase de aumento inicial, o pico atingido e a secção de decréscimo rápido; a fase 2, que descreve o período de declínio lento. Neste modelo, a expressão que traduz a variação da taxa de emissão com o tempo é a seguinte:

$$E(t) = E_1 + E_2 = E_{10}e^{-k_{f1}t} + E_{20}e^{-k_{f2}t} \tag{2.45}$$

em que E_1 e E_2 (mg/m^2h) são as taxas de emissão das fases 1 e 2, respectivamente; E_{10} e E_{20} (mg/m^2h) as taxas de emissão iniciais das fases 1 e 2, respectivamente; e k_{f1} e k_{f2} (h^{-1}) são as constantes de emissão da taxa de emissão das fases 1 e 2, respectivamente. Integrando a equação de balanço de massa da câmara de teste com a equação 2.45, e assumindo uma concentração inicial nula, obtém-se a seguinte equação para a concentração na câmara:

$$C = L\left[\frac{E_{10}\left(e^{-k_{f1}t} - e^{-nt}\right)}{(n - k_{f1})} + \frac{E_{20}\left(e^{-k_{f2}t} - e^{-nt}\right)}{(n - k_{f2})}\right] \tag{2.46}$$

em que L é o factor de carga (m^2/m^3) e n a taxa de ventilação (h^{-1}). Este modelo foi experimentado na modelização de emissões de COVs por uma cera aplicada num material de madeira (Chang e Guo, 1992) e por uma tinta de latex aplicada em placa de gesso e placa de aço inoxidável (Chang et *al.*, 1997).

Mais tarde Guo *et al.* (1996) tentaram desenvolver um modelo matemático que é um aperfeiçoamento do modelo anterior. Neste, a fase 1 continua a ser descrita pelo mesmo termo E_1, enquanto a fase 2 é descrita por um modelo de difusão proposto por Hanna e Drivas (1993). A expressão para a taxa de emissão é dada pela seguinte equação:

$$E = M_v k e^{-kt} + \alpha f_D M_{D0} \exp\left(-2f_D t^{1/2}\right)/t^{1/2} \tag{2.47}$$

em que Mv é a massa disponível de um COV para transferência da superfície para o meio envolvente (mg/m^2), M_{D0} a massa inicial disponível para difusão interna (mg/m^2), α é um factor de ajuste calculado pela expressão $(1- e^{-k t})^2$, f_D é um parâmetro que relaciona o coeficiente de difusão (D) com λ (espessura da fonte): $f_D = 0{,}632\ D^{1/2} / \lambda$, com unidades $h^{1/2}$. Este modelo foi aplicado a dados de concentrações obtidos em câmara de teste de uma tinta aplicada em placa de gesso, tendo os resultados obtidos sido considerados muito satisfatórios. Concretamente, no que respeita a previsões

das quantidades de massa disponíveis para serem emitidas, este modelo forneceu resultados muito mais próximos da realidade que o modelo exponencial duplo. Por outro lado, os parâmetros obtidos para um teste de curta duração podem ser usados para prever emissões de longa duração. Os mesmos autores continuam a tentar obter um modelo completamente baseado em bases teóricas de transferência de massa, que é preferível a um modelo semi-empírico.

A tabela 2.12 contém um resumo dos modelos já apresentados e de outros propostos por vários autores, onde se evidenciam as principais diferenças.

Tabela 2.12. Síntese dos modelos apresentados que descrevem as emissões ao longo do tempo, mantendo a simbologia original

Modelo	Tipo	Equação	Significado das constantes	Aplicações	Observações
Submodelo de diluição (Dunn e Tichenor, 1988)	Físico	$C = AM_0k_1(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) / V(k_1-k_2)$	k_1 = constante de emissão (h^{-1}) k_2 = constante de renovação (h^{-1}) Mo = massa de COV inicial na fonte (mg/m^2)	Fenómenos de superfície	Ignora efeitos de adsorção e de pressão de vapor
Submodelo de pressão de vapor	Físico	$C = AM_0k_1(e^{-r2t} - e^{-r1t}) / V(r_1-r_2)$ $r_{1,2} = \{k_1+k_2+k_5 \pm [(k_1+k_2+k_5)^2 - 4k_1k_2]^{1/2}\} /2$	k_5 = taxa de recondensação do COV (h^{-1})	Fenómenos de superfície	Igual ao submod. de diluição, suposição adicional de fenómenos de pressão de vapor
Submodelo de poço	Físico	$C = AM_0k_1\{\frac{(k4-k1)}{(r_1-k_1)(r_2-k_1)}e^{-k_1t} - \frac{(k2+kk3-r2)}{(r_1-r_2)(r_1-k_1)}e^{-r_1t} + \frac{(k2+k3-r1)}{(r_1-r_2)(r_2-k_1)}e^{-r_2t}\} / V$ $r_{1,2} = \{k_2+k_3+k_4 \pm [(k_2+k_3+k_4)^2 - 4k_2k_4]1/2\} /2$	k_3 = constante de adsorção (h^{-1}) k_4 = constante de desadsorção (h^{-1})	Fenómenos de superfície	Igual ao submodelo de diluição, suposição adicional de fenómenos de adsorção
Modelo global	Físico	$C = A \Sigma s_i r_i (k_1-r_1) e^{-r_it} / (DV)$ $s_1 = (r_3-r_2)\{r_2r_3(k_2+k_5) - k_1k_2(r_2+r_3-k_1)\}$ $s_2 = (r_1-r_3)\{r_1r_3(k_2+k_5) - k_1k_2(r_1+r_3-k_1)\}$ $s_3 = (r_2-r_1)\{r_1r_2(k_2+k_5) - k_1k_2(r_1+r_2-k_1)\}$ em que r_1, r_2 e r_3 são raízes de $r^3 - (k_1+k_2+k_3+k_4+k_5)r^2 + [k_2(k_1+k_4) + k_1(k_3+k_4) + k_4k_5]r - k_1k_2k_4 = 0$		Fenómenos de superfície	Engloba todos os efeitos considerados nos submodelos anteriores
Difusão exponencial (Clausen *et al.*, 1993)	Físico	$Fs(t) = 1 / [(k/L)t + Fo^{-1})]$	k=constante de proporcionalidade (m^3/mg) L = espessura da fonte (m) Fo = fluxo inicial à superfície (mg/m^2h)	Emissões dominadas essencialmente por difusão interna	Admite que o coeficiente de difusão depende exponencialmente da concentração na fonte
Modelo empírico exponencial duplo (Chang, *et al.*, 1992)	Empírico	$C = L [R_{10} (e^{-kl\,t} - e^{-Nt}) /(N- k_1) + R_{20} (e^{-k2\,t} - e^{-Nt}) /(N- k_2)$	R_{10} e R_{20} (mg/m^2h^1) -factores de emissão iniciais das fases 1 e 2 k_1 e k_2 (h^{-1}) - constantes de decréscimo da taxa de emissão das fases 1 e 2	Emissões com os dois fenómenos: Emissão de superfície + difusão interna	Considera a existência de 2 fases distintas: uma 1ª fase dominada pela emissão de superfície, a 2ª dominada por difusão int.
Modelo de difusão (D1) (S.R.Hanna, 1993)	Físico	$R = 0.632 / \lambda M_D (D / t)^{1/2}$	λ=espessura do filme ou espessura da camada de difusão (m) M_D = massa restante na fonte disponível para difusão (mg/m2) D = constante difusão fase sólida ou líquida (mg/m^2)	Emissões dominadas essencialmente por difusão	

Tabela 2.12 (continuação)

Modelo de difusão (D2) (Christiansson *et al.*, 1993)	Físico	$R = \pi^{-1/2} / \lambda M_{D0} (D / t)^{1/2}$	λ = espessura do filme ou espessura da camada de difusão (m) M_{D0} = massa inicial na fonte disponível para difusão (mg/m^2) D = constante difusão fase sólida ou líquida (mg/m^2)	Emissões dominadas essencialmente por difusão	Modelo tradicional de emissões controladas por difusão,
Modelo de compartimentos (Neretnieks *et al.*, 1993; Christiansson *et al.*, 1993)	Numé -rico	$dci / dt = (1/ Vi) \Sigma kij (cj - ci) - (F ci / Vi)$ $K_{ij} = A_{ij} / [(\Delta X/D)_i + (\Delta X/D)_j]$	kij= coef.transferência de massa F = taxa de ventilação Aij=área contacto entre compartimentos ΔX=distância de transf.massa D= coef. de difusão da espécie migrante	Emissões controladas por difusão + difusão através de uma camada estagnada	Ao modelo anterior aplica um modelo matemático de compartimentos, que considera que existem 12 variáveis que afectam a concentração final na sala modelo.
Little *et al.*, 1994	Físico	$C(x,t) = 2C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\exp(-Dq_n^2 t)(h - kq_n^2)\cos(q_n x)}{\left[L(h - kq_n^2)^2 + q_n^2(L+k) + h\right]\cos(q_n L)} \right\}$ $h = \frac{(Q/A)}{(D.K_v)}$ $k = \frac{(V/A)}{K_v}$ q_ns são as raízes positivas de $q_n \tan(q_n L) = h - kq_n^2$	C_0 = Concentração inicial de COV no polímero D = Coeficiente de difusão K_v = Coeficiente de equilíbrio de partição	Emissões controladas por difusão	Modelo desenvolvido para descrever as emissões de alcatifa, assumindo que todas as emissões derivam de uma camada fina do material polimérico que reveste o fundo da alcatifa; assume que o coeficiente de difusão é independente da concentração
(Zhang *et al.*, 1996)	Físico	$C(t) = ((LKC_s(0))/(LK+N-k_s)) * (e^{-k_s t} - e^{-(LK+N)t})$	Cs(0) = concentração inicial à superfície (mg/m3) K= coeficiente de transferência de massa interfacial (m/h) ks = constante de decaímento da concentração à superfície do material	Fenómenos de superfície	Semelhante ao submodelo de diluição: $k_1 = ks$ k2 substituído por LK + N Tem mais uma constante: K
Hehl *et al*, 1999	Físico	$C_s = C_v M_s/M_{s0}$ $F_s = K_s(C\|_{x=0} - C_0 M_s/M_{s0})$ $dM_s/dt = EF - F_s$ $EF = V/A (dC/dt + n_{ch} C_{ch})$ $dC/dt = D\, d^2C/dx^2$	C_v-concentração de equilíbrio à superfície C_0 -concentração inicial, no momento t_0 D -coeficiente de difusão molecular Ks -coeficiente de transferência de massa entre a superfície e o material M_{s0} - massa inicial, no momento t_0	Emissões controladas por difusão	Modelo desenvolvido para descrever as emissões de cortiça

2.5. VARIAÇÃO DAS EMISSÕES DE COVs COM OS PARÂMETROS FÍSICOS

A temperatura, a humidade relativa, a taxa de ventilação e a velocidade do ar, são parâmetros físicos que influenciam os níveis de emissão de COVs. Passa-se agora a apresentar o estado actual dos conhecimentos existentes quanto ao efeito destes parâmetros nas emissões de COVs. Existem, no entanto, outros parâmetros que não são facilmente controláveis em laboratório, mas que também podem influenciar as emissões, como a presença de oxidantes no ar, nomeadamente o ozono (Wolkoff *et al.*, 1997).

2.5.1 EFEITO DA TEMPERATURA

As emissões dos COVs, quer sejam controladas por difusão dentro do próprio material, quer por transferência de massa da superfície para o meio envolvente, aumentam com o aumento da temperatura (ECA, 1991a). É, portanto, evidente que a temperatura afectará as emissões dos COVs pelos materiais. O aumento da temperatura também pode acelerar reacções químicas no material, provocando emissões de COVs adicionais. O intervalo de temperaturas habitualmente encontrado nos ambientes interiores em edifícios é de 17-28°C. No entanto, alguns materiais podem ser expostos a temperaturas superiores por irradiação solar: os materiais de pavimento podem atingir temperaturas de 50-60°C na interface cimento - material. Daí que alguns estudos estendam o limite superior até aos 60°C. Actualmente existem poucos dados quantitativos que traduzam a influência da temperatura nas emissões de COVs por materiais de construção. Existe bastante informação para o formaldeído mas essa informação não é generalizável para outros COVs, pois as emissões dependem, nomeadamente, da polaridade dos compostos e da composição dos materiais.

Seifert *et al.* em 1989 (cit. por Van der Wal *et al.*, 1997) estudaram as emissões de COVs por alcatifas, e verificaram um aumento das emissões de 4-fenilciclohexeno de um factor de 5 por aumento da temperatura de 25 para 50°C.

Num outro estudo do efeito da temperatura nas emissões de COVs de carpetes (Sollinger *et al.*, 1994) foram realizados testes às temperaturas de 23, 30, 40, 50, 61 e 71°C, tendo-se concluído que o efeito da temperatura variava com o tipo de compostos. Por exemplo, para o estireno, um composto relativamente volátil e de baixa polaridade, a dependência da concentração na atmosfera com a temperatura foi reduzida. Comportamento semelhante foi observado para muitos alquilbenzenos. Pelo contrário, foi observada uma forte dependência para a benzotiazola.

No âmbito do projecto "European Data Base for Indoor Air Pollution Sources in Buildings" (Bluyssen *et al.*, 1995b) foi investigada a influência da temperatura em quatro materiais: alcatifa, tinta à base de óleo, tinta aquosa e painel de fibras de madeira. As experiências foram efectuadas a 23°C e 30°C, durante 10 dias. Aos dados foi aplicado o modelo de diluição de Dunn e Tichenor (1988). No caso da alcatifa e do painel, as concentrações observadas na atmosfera foram demasiado baixas para permitir retirar conclusões. No caso da tinta aquosa o factor de emissão inicial foi mais elevado a 30°C do que a 23°C, ocorrendo um decréscimo mais acelerado das emissões ao longo do tempo. Na tinta à base de solvente também foi observado um decréscimo mais rápido à temperatura mais elevada.

De Bellis e Haghighat (1996) estudaram o efeito da temperatura no intervalo 15-35°C, numa tinta e num verniz aplicados numa placa de aço inoxidável. Para a tinta observou-se um aumento reduzido de 15 para 25°C, mas um aumento considerável das emissões quando a temperatura passou de 25 para 35°C. A curva mostrando a variação da concentração com o tempo para o tolueno e m/p-xileno apresentou vários picos intermédios. Relativamente ao verniz observou-se um aumento das emissões de COVT com o aumento da temperatura, mas não se observou o mesmo comportamento nos compostos individualmente considerados. O tolueno apresentou maiores emissões a 15°C.

Num estudo efectuado por Van Der Wal *et al.* (1997) foi analisado o efeito da temperatura num intervalo 23-50°C para duas alcatifas, PVC e uma tinta acrílica. Aos dados foram aplicados os modelos de diluição e do poço. As conclusões foram que, em geral, as taxas de emissão e a constante de emissão, k_1, aumentaram com a temperatura. A massa total emitida aumentou em alguns casos (2-etil-1-hexanol no PVC; alcanos menos voláteis e 4-fenilciclohexeno nas alcatifas), o que pode ter sido causado por reacções químicas. Nestes casos as concentrações de COVs foram 2 a 3 vezes superiores durante semanas quando a temperatura passou de 23°C para 30°C. No caso da tinta e COVs mais voláteis emitidos pelas alcatifas, verificou-se um aumento inicial das emissões seguido por um decréscimo também mais rápido a 30°C.

Num outro estudo, efectuado por Wolkoff (1998) para diversos materiais (alcatifa, PVC, vedante, verniz e tinta), foi observado um aumento muito reduzido nas emissões de COVs à temperatura de 35°C (relativamente a 23°C), mas um aumento superior a 60°C. Um aumento da temperatura para 35°C não parece influenciar as emissões primárias de COVs, embora se observe que os COVs de materiais líquidos são mais sensíveis a variações de temperatura do que os de materiais sólidos. Segundo Wolkoff e de acordo com a teoria de difusão dos gases, os coeficientes de difusão dos COVs primários emitidos por difusão dentro do próprio material deveriam sofrer um aumento inferior a 10% quando a temperatura passa de 23 para 35°C. Para emissões de COVs secundários provenientes de fenómenos de desadsorção, decomposição e reacções químicas, seria de esperar um impacto maior.

Fang *et al.* (1999) efectuaram estudos a diferentes temperaturas, 18, 23 e 28°C, para diferentes materiais: revestimento de PVC, verniz aquoso aplicado num parquet de madeira, alcatifa, tinta aquosa aplicada numa placa de gesso e vedante acrílico aplicado em perfis de alumínio em U.

Verificaram também que no intervalo de temperaturas estudado, o efeito da variação de temperatura foi pequeno. No entanto observaram um aumento nas emissões iniciais dos materiais líquidos, o que foi explicado pelo facto de nesta fase as emissões serem controladas por fenómenos de transferência de massa da superfície para o meio envolvente. Nos casos em que as emissões eram controladas predominantemente pela difusão interna, o impacto da temperatura foi muito menor, tal como já tinha sido concluído por Wolkoff (1998). Os autores tentaram também relacionar o efeito da temperatura com os parâmetros físicos dos compostos, designadamente com a entalpia de vaporização. Teoricamente seria de esperar que para emissões controladas por transferência de massa da superfície para o meio envolvente, o efeito da temperatura seria mais pronunciado nos compostos com entalpia de vaporização mais elevada. No entanto, essa relação não foi encontrada, o que poderá ter resultado das emissões não serem apenas controladas por transferência de massa da superfície. Além disso, encontraram comportamentos diferentes para o mesmo composto em materiais diferentes.

Zeng *et al.* (1999) estudaram o efeito da temperatura (21-32°C) nas emissões de COVs pela cera aplicada em madeira. Verificaram que as variações nas emissões apresentam um comportamento diferente ao longo do tempo. Nos primeiros 20 min, quando a transferência de massa se processa essencialmente da superfície para o meio envolvente, as emissões foram superiores à temperatura mais elevada; na 2ª fase, entre 20 min e 8 h, em que os fenómenos de transferência de massa da superfície para o meio envolvente e difusão interna ocorrem simultaneamente, o impacto da temperatura não é claro; na 3° fase (>8 h), em que a transferência de massa se processa apenas por difusão interna, as emissões voltam a aumentar com o aumento da temperatura.

Dos estudos realizados até ao momento sobre a influência da temperatura nas emissões de COVs pelos materiais, podem retirar-se algumas conclusões do comportamento esperado para os COVs, relativas ao intervalo de temperaturas mais estudado, 23°C - 35°C:

a) não são de esperar variações marcadas nas emissões de COVs primários nos materiais sólidos em que o fenómeno de transferência de massa predominante é a difusão dentro do próprio material (os coeficientes de difusão não aumentam mais de 10% quando a temperatura aumenta de 23 para 35°C).
b) esperam-se variações nas emissões de COVs emitidos por materiais sólidos por fenómenos de transferência de massa da superfície para o meio envolvente e de COVs secundários provenientes de fenómenos de desadsorção, decomposição ou reacções químicas.
c) espera-se um aumento das emissões de COVs nos materiais líquidos na fase inicial, em que o fenómeno de transferência de massa dominante é da superfície para o meio envolvente, verificando-se uma atenuação desta variação, à medida que a difusão dentro do próprio material passa a ser dominante. No entanto, existem casos em que os fenómenos de transferência de massa ocorrem em simultâneo, não se conseguindo generalizar quantitativamente as variações esperadas.

d) o comportamento de um composto varia com o tipo de material, não se conseguindo encontrar correlações entre as suas propriedades físicas e o comportamento observado.

Pode-se pois concluir ser difícil prever o comportamento de um material com o aumento da temperatura, pois que as emissões dos diversos COVs podem ser controladas por fenómenos de transferência de massa diversos e serem de origem primária ou secundária.

Por vezes recorre-se a um aquecimento temporário de edifícios novos ou renovados para provocar um aumento das emissões, levando a um decréscimo das emissões futuras ("bake-out"). Porém, vários estudos efectuados (Bayer, 1990, Girman e Alevantis, 1990) sobre a eficiência deste processo de eliminação de COVs, demonstraram que por vezes o decréscimo das concentrações conseguido foi muito pequeno ou nulo, pelo que os seus autores recomendam mais estudos neste campo.

Num estudo efectuado por Van Der Wal *et al.* (1997) foi analisado o efeito da temperatura num intervalo 23-50°C para duas alcatifas, PVC e uma tinta acrílica. Após um período de aquecimento, arrefeceram-se os materiais a 23°C e observou-se que os níveis de concentração de 2-etil-1-hexanol no PVC e 4-fenilciclohexeno nas alcatifas, baixaram aos níveis observados nos materiais que se mantiveram sempre a 23°C. Neste casos particulares, portanto, um aumento da temperatura não levaria a uma redução de COVs mais rápida.

Portanto, só haverá vantagem em aquecer o material num período curto inicial quando ocorrer um aumento inicial das emissões com o aumento da temperatura, seguido de um decréscimo acelerado das emissões. Uma tal situação não se verifica em muitos casos, sendo fortemente dependente do tipo de material.

Há ainda a considerar o tempo necessário para que uma redução efectiva das emissões aconteça, pois esse tempo tem de ser realista: não é conveniente aquecer uma sala a 35°C por um período prolongado. A aplicação de "bake-out" deve ser analisada caso a caso.

2.5.2 EFEITO DA HUMIDADE RELATIVA

A humidade relativa (HR) pode afectar as emissões de COVs pelos materiais de construção. O efeito da HR foi estudado para alguns materiais tendo sido observados diferentes comportamentos conforme o tipo de composto emitido e o tipo de material. No caso de materiais líquidos, um ambiente com baixo grau de HR, pode provocar um processo de secagem mais rápido, e portanto emissões iniciais superiores e concentrações mais baixas no período subsequente. Por outro lado, a um grau elevado de HR, o vapor de água pode transportar COVs hidrofílicos da superfície do material, e desse modo aumentar as emissões. Um aumento significativo da HR pode também provocar a decomposição

dos plastificantes originando os seus álcoois livres correspondentes, verificando-se desse modo um aumento das emissões.

Sollinger *et al.* (1994) estudaram o efeito da HR nas emissões de quinze COVs por uma alcatifa (numa câmara de teste sem ventilação) entre os quais tolueno, etilbenzeno, m/p-xileno, anilina, benzotiazola e 4-fenilciclohexeno. Realizaram testes a 0% e 45% HR (usando atmosfera de azoto) e verificaram que as concentrações de equilíbrio (após 24 h) não dependiam da HR, com excepção da anilina para a qual a emissão aumentava com o aumento da HR. Porém, numa alcatifa Wolkoff (1998) verificou um aumento significativo nas concentrações de 2-etil-1-hexanol com o aumento da HR de 0% para 50%, durante a primeira semana, o que foi imputado à decomposição de plastificantes nos seus álcoois livres correspondentes. Por sua vez a concentração de 4-fenilciclohexano apenas sofreu um pequeno aumento na primeira semana. Fang *et al.* (1999) efectuaram estudos a diferentes HR (30, 50 e 70%) para uma alcatifa, e observaram um impacto pequeno, e apenas para nonanal.

De Bellis e Haghighat. (1996) estudaram o efeito da HR (3, 32 e 62%) numa tinta e num verniz aplicados numa placa de aço inoxidável. Relativamente ao verniz, observaram um aumento das emissões de COVT com o aumento da HR. Porém, para alguns COVs individuais o comportamento foi diferente. Por exemplo, o etilbenzeno apresentou emissões mais baixas a 62% de HR. Tolueno, m/p-xileno e 1,3,5-trimetilbenzeno mostram emissões superiores a 32% que a 62% de HR. Quanto à tinta, foi observado um comportamento errático durante as primeiras 100 h, só se verificando um decréscimo da emissões a partir desse tempo. O mesmo comportamento foi observado para o tolueno e m/p-xileno. Um outro estudo do efeito da HR entre 0% e 50%, nas emissões de COVs por um verniz aplicado num parquet de madeira e por uma tinta aplicada em placa de gesso (Wolkoff, 1998) mostrou que para o verniz, as concentrações de acetato de butilo e N-metilpirrolidinona apresentaram valores um pouco superiores a 50% de HR mas apenas nos primeiros três dias. No caso da tinta, a concentração de 1,2-propanodiol foi sempre mais elevada a 50% de HR, apresentando valores quase nulos a 0% de HR, enquanto que a concentração de Texanol só foi mais elevada no primeiro dia de exposição. Esta observação sugeriu um processo de secagem mais acelerado a baixa humidade, ou o transporte das substâncias polares pelo vapor de água. Fang *et al.* (1999) efectuaram estudos a diferentes HR, 30, 50 e 70%, para verniz aquoso aplicado num parquet de madeira e tinta aquosa aplicada numa placa de gesso, após três semana de exposição. Verificaram que o impacto do aumento da HR no aumento das emissões da tinta e verniz foram importantes, para quase todos os compostos identificados.

Estudos do efeito da humidade relativa nas emissões de COVs num revestimento de PVC e vedante acrílico, foram efectuados quer por Wolkoff (1998) (entre 0% e 50% de HR) quer por Fang *et al.* (1999) (entre 30 e 70% de HR). Wolkoff (1998) efectuou medições ao longo do tempo. Para o PVC as emissões de 2-etil-1-hexanol e de fenol mantiveram-se inalteráveis com a variação de HR. Para o vedante verificou também independência nas emissões de n-hexano. No entanto, para os

dimetiloctanois foram observadas concentrações superiores a 0% de HR nos primeiros dias de exposição, e uma inversão desta tendência após uma semana, passando as concentrações a ser marcadamente superiores a 50% de HR. Este aumento foi atribuído à ocorrência de decomposição dos plastificantes a HR elevada. Fang *et al.* (1999), que efectuaram as medições após três semanas de exposição, concluíram que o impacto da HR foi reduzido.

Dos estudos da influência da HR nas emissões de COVs pelos materiais, conhecidos até ao momento, podem retirar-se algumas conclusões do comportamento esperado para os COVs, relativas ao intervalo mais estudado, 0%-70%:

a) no caso de materiais líquidos, em geral as emissões de COVs aumentaram com o aumento da HR. As explicações encontradas baseiam-se num processo de secagem mais rápido num ambiente com baixo grau de HR, ou no transporte de COVs hidrofílicos da superfície do material pelo vapor de água. Verificaram-se, no entanto, excepções para etilbenzeno, tolueno, m/p-xileno e 1,3,5-trimetilbenzeno emitidos pelo verniz (De Bellis e Haghighat, 1996), que apresentou emissões mais baixas a valores de HR superiores.
b) no caso de materiais sólidos, em geral as emissões de COVs foram independentes da variação da HR. No entanto existem excepções como o aumento na concentração de 2-etil-1-hexanol com o aumento da humidade de 0% para 50%, que foi observado para a alcatifa (Wolkoff, 1998), o que poderá ter sido causado pela decomposição do plastificante no álcool livre correspondente.

2.5.3. EFEITO DA TAXA DE VENTILAÇÃO

A taxa de ventilação é um parâmetro muito importante, pois reflecte a quantidade de ar novo que entra na câmara de teste. Quanto maior a taxa de ventilação maior será a diluição dos COVs na atmosfera da câmara de teste. No entanto, se a concentração de COVs à superfície do material se mantiver inalterável e a concentração na atmosfera envolvente diminuir, haverá um aumento do gradiente de concentrações entre a superfície e a atmosfera envolvente, o que fará aumentar a transferência de massa da superfície do material para o meio envolvente. Neste caso poderá observar-se uma variação de concentrações que não seja proporcional à diluição, e que se reflectirá num aumento da taxa de emissão com o aumento da taxa de ventilação. Nesta base, uma análise das variações nas emissões de COVs provocadas pela variação da taxa de ventilação poderá fornecer informação sobre o fenómeno de transferência de massa dominante: a) transferência de massa da superfície para o meio envolvente; b) difusão dentro do próprio material; ou uma combinação das duas.

Uma variação da taxa de ventilação pode afectar tanto as concentrações dos COVs no ar como o modo de variação das emissões em função do tempo, isto é, o processo de emissão dos COVs. Wolkoff *et al.* (1993b) elaboraram um estudo envolvendo vários materiais (alcatifa, linóleo, tinta e vedante) para 3 taxas de ventilação diferentes. Os autores concluíram que a tinta é um dos materiais cuja constante de emissão k_1 (equação 2.40) era mais dependente da taxa de ventilação do ar, o que seria de esperar uma vez que nos materiais líquidos os fenómenos de superfície são predominantes. No caso da alcatifa e do vedante, as respectivas constantes k_1 revelaram pouca dependência da taxa de renovação do ar. Estes resultados foram corroborados pelos de Gunnarsen (1997), que usou os mesmos materiais mas numa câmara de teste diferente.

Sollinger *et al.*(1993) estudaram o efeito da taxa de ventilação para alcatifas e verificaram que um aumento da taxa de ventilação do ar de 0,45 h^{-1} para 1,9 h^{-1}, isto é, de um factor de 4,2, provocava uma diminuição da concentração máxima de apenas um factor de 2,5. A diluição provocava uma diminuição de concentração proporcional ao aumento da taxa de ventilação; o aumento do gradiente de concentração entre a superfície e o ar originava um aumento do coeficiente de transferência de massa, e portanto um aumento da concentração. Destes dois efeitos contrários resultou uma diminuição de concentração na atmosfera que não era proporcional ao aumento da razão de renovação do ar.

Com o objectivo de estudar o efeito da diluição da concentração dos COVs na atmosfera nas emissões de COVs pelos materiais, certos autores variaram a área de material na câmara de teste, em vez de variar a taxa de ventilação. O efeito da concentração de COVs no ar foi investigado por Knudsen *et al.* (1998) para alcatifa, PVC, vedante, verniz para chão e tinta de parede, e concluíram que após 14 dias de exposição as taxas de emissão dos COVs primários eram independentes da concentração de COVs na atmosfera envolvente. No caso de dois compostos emitidos pela alcatifa (2-etil-1-hexanol e 4-fenilciclohexeno), observaram uma forte dependência, que atribuíram a fenómenos de adsorção e desadsorção pelas fibras do material, e portanto a emissões secundárias.

Outros estudos, efectuados no âmbito do projecto "European Data Base Project on Indoor Air Sources" (Clausen e Oliveira Fernandes., 1997) levaram a concluir que o efeito da taxa de ventilação nas emissões de COVs era desprezável para uma grande parte dos materiais de construção sendo, porém, moderado no caso da alcatifa e marcado no caso da tinta aplicada em placa de gesso.

2.5.4. EFEITO DA VELOCIDADE DO AR

A velocidade do ar à superfície do material, assim como o nível de turbulência podem ter impacto no factor de emissão dos COVs pois afectam o coeficiente superficial de transferência de massa. Em geral, quanto maior é a velocidade e o nível de turbulência, maior é o coeficiente de

transferência de massa. As velocidades utilizadas nas câmaras de teste são da ordem dos 0,10-0,20 m/s, um pouco acima ou semelhantes aos valores médios encontrados em edifícios reais: entre 0 e 0.39 m/s, com média de 0,05 m/s (Haghighat *et al.*, 1995), ou valores médios de 0,07 m/s medidos por Matthews *et al.* (cit. por Wolkoff, 1995). Zhang e Shaw, (1996) classificaram o tipo de fluxo no interior da câmara de acordo com as velocidades do ar: $v < 0,05\pm0,025$ m/s - "fluxo estagnado", $0,05\pm0,025 < v < 0,25\pm0,05$ m/s – "fluxo laminar", $v > 0,25\pm0,05$ m/s – "fluxo turbulento". O efeito causado pela variação da velocidade do ar à superfície do material pode fornecer informação sobre o tipo de fenómeno de transferência de massa dominante, tal como acontece no caso do efeito da taxa de ventilação. No caso da emissão dos COVs ser essencialmente controlada pela transferência de massa da superfície para o meio envolvente, espera-se uma dependência das emissões para com a velocidade. Assim, as maiores variações são esperadas durante as emissões iniciais de materiais líquidos, já que após a formação do filme o processo pode passar também a ser controlado por difusão interna. No entanto, já foram observadas variações das emissões de 2-etil-1-hexanol e fenol com a velocidade (de 0,10 a 0,30 m/s) para materiais como o PVC (Knudsen *et al.*, 1998). A explicação avançada pelos autores foi a de que uma velocidade elevada poderá causar emissões secundárias, devido a uma maior interacção entre o ar e o material que pode conter produtos sensíveis ao ar ou ao oxigénio, como os plastificantes. A degradação oxidativa foi já referida para o caso do linóleo (Jensen *et al.*, 1996). Os mesmos autores não observaram qualquer efeito nas emissões de alcatifas, vernizes e tintas.

Estudo dos efeitos da turbulência e da velocidade do ar nas emissões de COVs de óleo para madeira foram realizados por Zhang *et al.* (1996) numa câmara de teste concebida para o efeito. Os resultados indicaram que o aumento da velocidade do ar e da intensidade da turbulência, mantendo-se constantes os outros factores, provocavam um aumento do coeficiente de transferência de massa. Os autores sublinharam a necessidade de se efectuarem mais testes em diferentes condições de turbulência e velocidade do ar de modo a desenvolver uma correlação entre o coeficiente de transferência de massa e as condições de fluxo do ar.

2.5.5. EFEITO DO SUBSTRATO USADO NO ESTUDO DE MATERIAIS LÍQUIDOS

O estudo de materiais de construção líquidos como tintas e vernizes em câmara de teste implica a sua aplicação num suporte. Os suportes ou substratos geralmente usados são placas de aço inoxidável, de vidro ou de poliéster, que são materiais inertes e que permitem o estudo das emissões dos materiais sem interacções. No entanto, as situações reais de aplicação destes materiais são muito diferentes, o que torna importante a sua caracterização em substratos reais. Alguns estudos já efectuados neste sentido (e.g., Chang e Guo., 1992, Chang *et al.*, 1997, Jorgensen *et al.*, 1995, Guo *et al.*, 1996), evidenciaram precisamente grandes diferenças nos resultados obtidos. Chang *et al.* (1997)

estudaram uma tinta latex aplicada numa placa de aço e numa placa de gesso. Após 2 semanas, 90% dos COVs tinham sido emitidos no caso da placa de aço, enquanto apenas 20% tinha sido emitido no caso do gesso. Foram também observadas diferenças entre as quantidades relativas de diferentes compostos emitidos. As emissões de COVs no caso da tinta em placa de aço ocorreram essencialmente por transferência de massa da superfície para o meio envolvente. No caso da tinta em placa de gesso apenas uma fracção era controlada por transferência de massa da superfície para o meio envolvente, sendo a maior parte dos COVs emitida após a superfície da placa de gesso estar seca, predominando um processo lento de difusão interna. Por aplicação de modelos os autores previram que a emissão de COVs pela tinta aplicada em placa de gesso só cessará cerca de 3 anos e meio após a sua aplicação. A elevada superfície específica do substrato poroso, que causa uma adsorção reversível da tinta, poderá ser responsável pela lenta emissão de COVs (Jorgensen *et al.*, 1995).

2.6 AVALIAÇÃO SENSORIAL

INTRODUÇÃO

Como já foi referido anteriormente, existem muitos casos de síndroma dos edifícios doentes em que não se encontra correlação entre as queixas e os sintomas dos ocupantes dos ambientes interiores e os resultados de análises químicas efectuadas. Mas, sabe-se que, para além de efeitos na saúde, há também manifestações de desconforto experimentado pelos utilizadores, que também é causado pela sensibilidade a certos odores existentes, mesmo a níveis de concentração muito baixos. O sentido do olfacto é extremamente sensível a certos odores de substâncias cujas concentrações são particularmente baixas e tem capacidade para as detectar. Por isso, a avaliação sensorial do ambiente interior constitui uma componente muito importante na caracterização da qualidade do ar interior. E, também por isso, os estudos de avaliação de qualidade dos materiais de construção em câmara de teste devem ser acompanhados de testes sensoriais. Verifica-se muitas vezes que um material tem valores de emissões de COVs relativamente baixos e considerados aceitáveis, mas no entanto apresenta um odor muito forte. E um odor forte e persistente pode ser rejeitado pela maioria das pessoas e pode constituir um argumento muito forte contra a escolha de um material específico por parte dos consumidores. A ausência de correlação entre os resultados das análises sensoriais e das análises químicas tem sido observada (Groes, 1996). As causas para este facto estão no tipo de análises efectuadas, que não detectam todos os compostos odoríferos, e na própria percepção humana ao odor, que varia com o tipo de compostos e com o comportamento das várias substâncias quando presentes em misturas.

PERCEPÇÃO DE ODORES

Para ser detectada uma molécula tem de se volatilizar, ser inalada até à cavidade nasal e dissolver-se na camada mucosa protectora (epitélio). Para serem sentidos, os compostos voláteis devem ser solúveis em água, pois os terminais nervosos estão cobertos por um filme de água, e devem ser solúveis em lípidos (substâncias gordas) para penetrar nos terminais nervosos através da camada de lípidos que constitui a membrana superficial de cada célula. Finalmente um número mínimo de moléculas (mas bastante reduzido) tem de estar em contacto com os receptores por um certo intervalo de tempo.

A percepção de misturas é resultado de estímulos complexos. As várias substâncias podem interagir a um ou diferentes níveis antes e durante a percepção: interacção química ou física na mistura gasosa, interacção das moléculas nas superfícies de percepção, interacção periférica no sistema nervoso e finalmente interacção no sistema nervoso central. Assim são de esperar na percepção de misturas gasosas efeitos de máscara, neutralização e efeitos contrários. Com efeito, a intensidade do odor de uma mistura de dois componentes pode ser tão forte como a soma da intensidade dos componentes simples (adição completa ou simples), mais forte que a soma da intensidade dos componentes simples (hiper-adição ou adição sinergética), ou mais fraca que a soma da intensidade dos componentes simples (hipo-adição ou antagonismo). No fenómeno da hipo-adição há a considerar três casos: adição parcial (a intensidade do odor da mistura é superior à do componente mais relevante isolado), adição de compromisso (a intensidade do odor da mistura é superior ao de um dos componentes isolado, mas menos intensa que a do outro componente isolado) e adição de compensação (a intensidade do odor da mistura é mais fraca que a dos componentes com a máxima e a mínima contribuições quando surgem isolados).

UNIDADES PARA AVALIAÇÃO SENSORIAL

Fanger (1988) introduziu uma nova unidade para quantificar fontes de poluição do ar, que se aplica a toda e qualquer fonte que emita moléculas que possam ser percepcionadas pelo nariz humano. Essa unidade recebeu a designação de "olf", do latim *olfactus*, pois a sua definição está relacionada com o olfacto. Um "olf" é definido como sendo a taxa de emissão de poluentes do ar (bioefluentes) a partir de uma pessoa padrão. A poluição causada por um ser humano foi escolhida como referência para a definição da nova unidade por duas razões. A primeira razão é a de que os bioefluentes emitidos por uma pessoa para o ar são conhecidos por todos, com base na experiência diária; a segunda razão é a existência de mais dados relativos à insatisfação causada por bioefluentes humanos, do que relativos a qualquer outra fonte, pelo facto de tradicionalmente as preocupações de climatização previlegiarem os ocupantes como fontes de poluição. Foram efectuados estudos de bioefluentes em mais de mil indivíduos, sedentários e em conforto térmico, na Universidade Técnica

da Dinamarca (Fanger, 1988). Uma pessoa padrão a que se refere a definição de um "olf" é a média dos indivíduos sedentários que participaram nesses estudos. Os indivíduos eram estudantes ou trabalhadores, brancos e negros, com idades compreendidas entre os 18 e 30 anos, tinham uma área de pele média de 1,8 m^2 e o seu nível de higiene correspondia a 0.7 banhos por dia e mudança de roupa diária; 80% deles usavam desodorizante. Qualquer fonte poluidora pode ser quantificada pelo número de pessoas padrão (olfs) necessárias para causar a mesma insatisfação que a fonte padrão.

Uma segunda unidade, o "pol", do latim *pollutio*, foi introduzida para quantificar a qualidade do ar percepcionado pelas pessoas. Um "pol" é a poluição causada por uma pessoa padrão (um "olf") ventilada a 1 dm^3/s por ar puro. De modo a obter números mais convenientes decidiu-se que a percepção da qualidade do ar fosse expressa num décimo da unidade "pol", o "decipol". Um "decipol" é então a poluição causada por uma pessoa padrão (um "olf") ventilada a 10 dm^3/s por ar puro.

$$1 \text{ decipol} = 0.1 \text{ olf} / (dm^3/s) \tag{2.48}$$

Com estas duas unidades é possível, medir fontes de poluição e qualidade do ar usando o nariz humano como instrumento.

Através dos dados experimentais obtidos em bioefluentes, acima referidos, conseguiu-se relacionar o número de pessoas insatisfeitas com a qualidade do ar (isto é, que classificaram a qualidade do ar como inaceitável), com a poluição causada por uma pessoa padrão (um olf) a diferentes taxas de ventilação. A partir dessa relação conseguiu-se por sua vez relacionar a percentagem de pessoas insatisfeitas e o decipol, dada pela equação 2.49 e representada na figura 2.7.

$$PI = 395e^{-3,25PQA^{-0,25}} \tag{2.49}$$

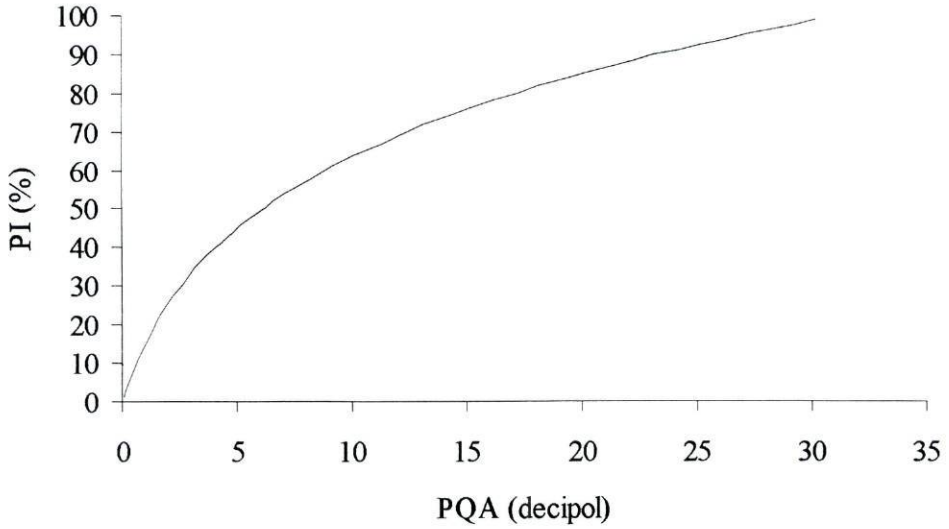


Figura 2.7. Relação entre a percentagem de pessoas insatifeitas e a qualidade do ar percepcionada em decipol.

MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR INTERIOR

O primeiro método a ser utilizado na avaliação da qualidade do ar, e na qual assentam as definições das duas unidades, foi o método da aceitabilidade do odor. Posteriormente, admitindo que a intensidade do odor tem um papel importante na geração do desconforto, desenvolveram-se métodos da avaliação da intensidade do odor. Existe actualmente uma discussão à volta das noções de intensidade e aceitabilidade. O odor é actualmente definido como a percepção pelo ser humano a uma mistura de compostos e pode causar desconforto em algumas pessoas mas ser indiferente ou até agradável a outras. Logo, a noção de aceitabilidade do odor muda de pessoa para pessoa num mesmo contexto e na mesma pessoa em contextos diferentes. A aceitabilidade do odor é assim um parâmetro sociológico que depende de factores multi-dimensionais complexos (localização, condições climatéricas, idade, memória, características adquiridas,...). Por isso, os resultados da avaliação, para além de reflectirem informação perceptiva, reflectem também uma avaliação pessoal e, sendo assim poderão depender da composição do painel utilizado. Grupos de investigação que têm vindo a utilizar o método da aceitabilidade do odor têm procurado introduzir testes adicionais com vista a minimizar a variabilidade inter-painéis.

Em oposição à aceitabilidade do odor, a percepção da intensidade do odor é uma entidade mensurável, directamente derivada de uma função específica do sistema nervoso central. Por isso, é um parâmetro mais objectivo, que proporciona avaliações independentemente do painel de avaliação e por isso mais comparáveis. No entanto, existem vários métodos de avaliação de intensidade do odor, cuja correlação de resultados não está ainda estudada.

Não sendo um objectivo desta dissertação o estudo de análises sensoriais, que foram realizadas como complemento, passa-se a tratar, em mais detalhe, apenas os métodos utilizados neste trabalho, os quais faziam parte de protocolos de projectos europeus em execução. No âmbito do projecto "European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings" (Clausen e Oliveira Fernandes., 1997) foram propostos dois protocolos de avaliação sensorial: o método da aceitabilidade do odor e o método da intensidade do odor por estimativa da grandeza com várias referências. De seguida faz-se uma breve apresentação de cada um deles.

I - MÉTODO DA ACEITABILIDADE DO ODOR (CLAUSEN *ET AL*, 1998)

Este método usa um painel não treinado (naif) de 40 indivíduos sem restrição de género, idade ou hábito de fumar. Esses indivíduos começam por ser sujeitos a dois testes para avaliar o poder de discriminação e a sensibilidade aos odores que podem estar presentes em concentrações muito baixas nos materiais testados. A selecção serve, portanto também para identificar pessoas anosmáticas ou com fraca sensibilidade aos odores. O painel seleccionado avalia a aceitabilidade da qualidade do ar numa escala contínua de aceitabilidade, desde claramente aceitável (+1) a claramente inaceitável (-1), em resposta à questão "Imagine que durante o seu dia de trabalho estaria exposto ao ar da câmara de teste; qual a aceitabilidade da qualidade do ar?". Cada elemento preenche o seu boletim de avaliação, marcando um traço na escala, correspondente ao seu voto. Com uma régua faz-se a leitura de cada voto, e através da média dos votos obtém-se uma classificação da aceitabilidade do ar avaliado.

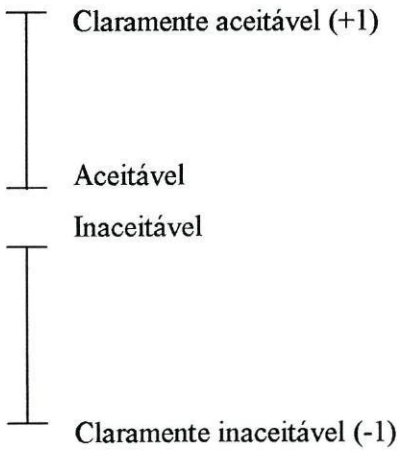


Figura 2.8. Escala contínua de aceitabilidade

A média dos votos de aceitabilidade do painel (ACEIT) pode ser convertida em percentagem de insatisfeitos (PI) usando a expressão proposta por Gunnarsen e Fanger (1992):

$$PI(\%) = 100\frac{\exp(-0{,}18 - 5{,}28ACEIT)}{1+\exp(-0{,}18 - 5{,}28ACEIT)} \qquad (2.50)$$

A partir da expressão 2.49 pode determinar-se a percepção da qualidade do ar em decipol.

II - MÉTODO DE ESTIMATIVA DA GRANDEZA COM VÁRIAS REFERÊNCIAS (CLAUSEN *ET AL.*, 1998; BLUYSSEN, 1999)

Este método usa um painel treinado de 12 a15 indivíduos, seleccionados de um grupo de 50 sem restrição de género, idade ou hábito de fumar, através de um teste que avalia a sua sensibilidade aos odores. Depois são treinados e sujeitos a um exame para selecção final. Os componentes do painel são treinados a avaliar a qualidade do ar por comparação da intensidade do odor de uma amostra de ar em estudo com a intensidade do odor de 5 amostras de referência com concentrações de acetona que correspondem a uma percepção da qualidade do ar de 1, 5, 10 e 20 "decipol". A relação entre a percepção da qualidade do ar (PQA) e as concentrações de acetona é dada pela seguinte expressão (Bluyssen, 1990):

$$PQA(decipol) = 0{,}84 + 0{,}22C_{acetona}\ (ppm) \qquad (2.51)$$

Com base nos resultados obtidos no exame calcula-se o Factor de eficiência individual (FEI), definido como (Elkhuizen *et al.*, 1995):

$$FEI = \text{erro do valor votado / erro permitido}$$
$$= (\text{valor votado - valor correcto}) / (X \times \text{valor correcto} + Y) \qquad (2.52)$$

Em que X= -3/28 e Y = 59/28 para valores de intensidade inferiores a 5 "decipol"
X= 4/28 e Y = 24/28 para valores de intensidade superiores a 5 "decipol"

Os valores de X e Y foram obtidos em experiências com painéis treinados a avaliar a intensidade em decipol (Elkhuizen *et al.*, 1995). A partir dos valores médios de FEI obtidos e dos respectivos desvios padrão seleccionam-se os melhores indivíduos para incorporarem o painel.

A partir de 1996 houve uma grande discussão acerca da falta de correlação entre os resultados obtidos por este método e o método da aceitabilidade, pelo que a sua autora introduziu uma alteração a este método, que consistiu em eliminar a unidade "decipol" (Bluyssen, 1999). Todo o procedimento experimental se manteve na mesma, assim como a relação entre as concentrações de acetona e os valores de referência, agora adimensionais.

CORRELAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS I E II

Estudos realizados com painéis de indivíduos treinados e não treinados levaram a concluir que na parte inferior da escala os painéis treinados conduziam em geral a resultados muito mais elevados de percepção da qualidade do ar expressos em "decipol", enquanto que na parte superior da escala os painéis não treinados conduziam a resultados mais elevados. Dois grupos de investigação diferentes (Spiess e Fitzner, 1999; Wargocki e Fanger, 1999) investigaram a razão de tal discrepância e ambos chegaram à mesma conclusão: a relação entre a percepção da qualidade do ar (PQA) em "decipol" e a concentração de acetona estabelecida por Bluyssen (1990) (ver equação 2.51), e usada na avaliação de painéis treinados não era adequada. Novas medições, realizadas nesses dois laboratórios independentes conduziram às seguintes equações de correcção para transformar dados já obtidos com a expressão de Bluyssen, cujas representações gráficas podem ser observadas na figura 2.9.

Spiess e Fitzner:

$$PQA_{corr} = \frac{\exp[0{,}42(PQA - 12.7)]}{1 + \exp[0{,}42(PQA - 12.7)]} 31 \tag{2.53}$$

Wargocki e Fanger:

$$PQA_{corr} = 112\left\{5{,}98 - \ln\left(\frac{100}{1 + \frac{1}{\exp[-14{,}44 + 12{,}14\log(PQA + 7{,}4)]}}\right)\right\}^{-4} \tag{2.54}$$

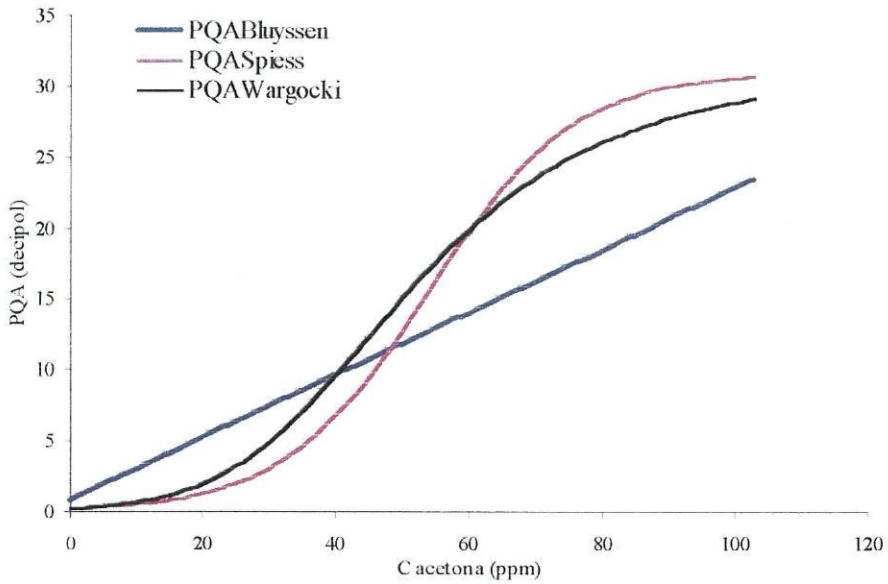


Figura 2.9. Relação entre a percepção da qualidade do ar (decipol) e a concentração de acetona (ppm), para um painel treinado, proposta pelos vários autores.

Ainda não é conhecida a reacção de Bluyssen a estas propostas, que preferiu, entretanto, abandonar a unidade "decipol". Parece pois ser um assunto delicado, mas que coloca os utilizadores do modelo de Bluyssen numa situação difícil, pois sem a unidade decipol fica-se sem qualquer referência para comparar resultados. Relativamente às diferentes equações os erros cometidos nos extremos das escalas poderão ser tão elevados que os resultados se enquadrarão em qualquer das equações propostas; ou seja os avaliadores poderão não ter sensibilidade suficiente para que se possa definir uma equação matemática para traduzir os resultados.

MEDIÇÃO DE FONTES DE POLUIÇÃO

Após a avaliação da percepção da qualidade do ar por qualquer um dos métodos, e a sua conversão em "decipol", a determinação da taxa de emissão sensorial de uma fonte num determinado espaço ou numa câmara de teste tem sido obtida através da equação de conforto apresentada por Fanger (Fanger, 1989):

$$G = 0{,}1 * Q/A(PQA_i - PQA_0) \qquad (2.55)$$

Em que:

G = taxa de emissão sensorial (olf/m^2)

Q = Fluxo do ar (dm^3/s)

A = área do material (m^2)

PQA_i = percepção da qualidade do ar do interior ou da câmara de teste com o material (decipol)

PQA_0 = percepção da qualidade do ar do exterior ou da câmara de teste vazia (decipol)

A validade desta equação tem vindo a ser posta em causa (Bluyssen *et al.*, 1996b, Aizlewood *et al.*, 1996), e com ela o modelo "olf/decipol". Desde logo, o odor e a ventilação parecem não ser relacionáveis (Kirchner *et al.*, 1998). Por outro lado, considera a percepção da qualidade do ar aditiva, o que não está ainda comprovado, não engloba efeitos de adsorção existentes nem efeitos de variação de temperatura ou HR na percepção da qualidade do ar.

PARTE II

METODOLOGIAS

CAPÍTULO 3

Métodos e Equipamentos Utilizados

3.1. REAGENTES

3.2. CÂMARA DE TESTE

3.3. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE EFICIÊNCIA DE MISTURA DA CÂMARA DE TESTE

3.4. AMOSTRAGEM

3.5. ANÁLISE QUÍMICA
3.5.1. Equipamentos e procedimentos

3.6. ESTUDOS SENSORIAIS
3.6.1. Equipamentos e procedimentos

3.7. MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO E SEU PROCESSAMENTO

3.8. ESTUDOS DE ADSORÇÃO/DESADORÇÃO

3.9. MÉTODOS DE CÁLCULO

3. METODOLOGIAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.1. REAGENTES

Os compostos químicos utilizados na preparação das diversas misturas de calibração para cromatografia gasosa estão representados na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes utilizados em cromatografia gasosa, qualidade e marca, apresentados por classes de grupo funcional e por ordem crescente do ponto de ebulição.

Composto	Qualidade / Marca
Hexano	*p.a.* 99%, Merck
Heptano	*p.a.* 99%, Merck
n-Octano	aprox. 99+% Sigma
Nonano	P/ síntese, Merck
Decano	aprox. 99+% Aldrich
Undecano	aprox.99% Sigma
Dodecano	aprox.99% Sigma
Tridecano	Minimum 99%, Sigma
Tetradecano	aprox.99% Sigma
Pentadecano	aprox.99% Sigma
Hexadecano	p/ síntese, > 99%,Merck
Benzeno	*p.a.* 99.7%, Merck
Tolueno	*p.a.* 99.5%, Merck

Tabela 3.1 (continuação)

Xileno	p/ síntese 98% Merck
Etilbenzeno	99%, BDH
1,2,4-Trimetillbenzeno	98%(GC) Aldrich
Propilbenzeno	puriss.; ~99%(GC) Fluka
o-Xileno	puriss. *p.a.* > 99% (GC) Fluka
Nonilbenzeno	> 97% (GC) Fluka
Octilbenzeno	~ 99% (GC) Fluka
1-Fenil-heptano	> 99% (GC) Fluka
2-Fenoxietanol	> 99% (GC) Fluka
TXIB*	99% Aldrich
Texanol**	Alfa
Benzoato de metilo	99%(GC) Aldrich
Acetato de butilo	99,5+% Aldrich
Hidroxitolueno butilado	99% Sigma
Metanol	Lichrosolv para cromatografia , Merck
Butanol	*p.a.* Merck
2-Etil-1-hexanol	Puro; ≥99% (GC) Fluka
Fenol	99.5%, Fluka
Ácido acético	*p.a.* 99.8% Merck
Ácido hexanóico	99,5%+, Aldrich
Benzaldeído	extra puro, Merck
Furfuraldeído	99% (GC) Aldrich
Hexanal	98% (GC) Aldrich
Nonanal	puro, ~97% Fluka
1-Metil-2-pirrolidinona	99,5% Aldrich
Acetofenona	99% Aldrich
Ciclohexanona	extra pura > 99%, Merck
2-Butoxietanol	99+% Aldrich
2-(2-Butoxietoxietanol)***	99+% Aldrich
2-(2-Etoxietoxi)etanol****	puro, >98% (GC) Fluka
Limoneno	puro, ~98% (GC) Fluka
α-Pineno	98% Aldrich
β-Pineno	puro ≥ 99% (GC) Fluka
Naftaleno	puriss. > 99+% Fluka
Benzotiazola	99% Aldrich

*éster diisobutírico de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol ** éster isobutírico de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol

***di(etilenoglicol)butiléter ****dietilenoglicol-monoetiléter

Os reagentes utilizados na preparação das misturas de calibração para HPLC constam da tabela 3.2.

Tabela 3.2. Compostos químicos utilizados em HPLC, qualidade e marca.

Composto	Qualidade / Marca
Formaldeído	*p.a.* min 37% Merck
Acetaldeído	98-100%, Riedel de Haen
Acetona	*p.a.* 99,5% Merck
Benzaldeído	extra puro, Merck
DNPH: 2,4-dinitrofenilhidrazina	30% água, Sigma
Acetonitrilo	Lichrosolv para cromatografia, Merck
Tetrahidrofurano	*p.a.*, Merck

Os compostos químicos utilizados na preparação de padrões para análise espectrofotométrica de formaldeído constam da tabela 3.3.

Tabela 3.3. Compostos químicos utilizados em espectrofotometria no Vis-UV, qualidade e marca.

Composto	Qualidade / Marca
Formaldeído	min. 37%, *p.a.* Merck
Sulfito de sódio	*p.a.* Merck
Solução padrão de ácido clorídrico 0.1 M	*p.a.* Tritisol, Merck
Pararosanilina	*p.a.* Merck

Usou-se sempre uma água desionizada com condutividade específica inferior a 0,1 μS/cm.

3.2. CÂMARAS DE TESTE

Neste trabalho os primeiros testes foram realizados nas câmaras da Universidade Técnica da Dinamarca (DUT). Todo o trabalho que se seguiu foi realizado em câmaras construídas e instaladas no Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, e eram de dois tipos: umas, de aço, de concepção portuguesa, as outras, de vidro, construídas à semelhança das dinamarquesas.

As câmaras de concepção portuguesa eram em aço inoxidável e tinham um volume de 255 dm^3. Na figura 3.1 apresenta-se uma representação esquemática de uma destas câmaras. A tampa, em vidro,

permitia a visualização e o acesso ao seu interior. Como vedante foi utilizado o silicone, que é um material inerte, evitando-se assim interferências nas medições dos COVs. Uma placa, disposta horizontalmente a meia altura, servia de suporte aos materiais a estudar e dividia a câmara em duas zonas (superior e inferior) permitindo a circulação ordenada do ar interior. Duas placas perfuradas, dispostas verticalmente na parte superior da placa divisória, asseguravam a uniformidade do escoamento na zona de transferência (parte superior). A circulação do ar era promovida por um ventilador colocado na parte inferior da câmara, sendo o caudal de ar regulável através da velocidade de rotação do motor de accionamento, que para o efeito, era alimentado com um variador electrónico de velocidade (Dinverter, modelo DIN1220150B). Para impedir contaminações do ar, o motor estava colocado na parte exterior da câmara. Nas extremidades da câmara encontravam-se a entrada e a saída de ar, e nesta última o ponto de recolha das amostras. O ar de renovação era proveniente de um compressor isento de óleo (KNF, modelo N035 AT.18) e passava através de um filtro de carvão activado, para purificação, antes de entrar na câmara. Para prevenir a adsorção de possíveis contaminantes era usado um tubo de Teflon para conduzir o ar de renovação.

As condições padrão da câmara, estabelecidas segundo o protocolo definido no âmbito do projecto "European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings" (Clausen *et al.*, 1998), foram as seguintes: T = (23 ± 1)°C, HR = (45 ± 5)%, velocidade do ar à superfície da amostra (medida a 1 cm de distância) ≈ 0,15 m/s e taxa de renovação = 1.0 h^{-1}. A taxa de ventilação específica para materiais de pavimento foi de 2.44 m^3/m^2h, e para materiais de parede de 0.71 m^3/m^2h. No entanto, os valores destes parâmetros foram, em alguns casos, alterados para permitir o estudo das emissões de COVs pelos materiais de construção em condições experimentais variadas. Os valores exactos das condições ambientais usadas nas diferentes experiências são apresentadas na tabela 3.8. O controlo de temperatura era conseguido através do controlo da temperatura da sala, que para o efeito se encontra equipada com um sistema de ar condicionado. O controlo da HR era efectuado através de um sistema baseado no ponto de orvalho. O ar, já purificado, passava por um recipiente em aço contendo água desionizada, em que a água borbulhava, e que era mantido a uma temperatura próxima da do ponto de orvalho correspondente às condições do ar na zona de teste. Deste modo, conseguiu-se obter a saturação do ar àquela temperatura, o qual adquiriu a HR requerida, após o aquecimento até à temperatura de 23°C. Variando a temperatura do ar saturado conseguiu-se uma variação da HR no interior da câmara. O controlo da taxa de renovação era efectuado através da regulação do caudal de ar à saída do compressor, através de um rotâmetro Cole-Parmer, com escala de 0 a 7590 ml/min, e precisão de 0.25%. Parâmetros como a temperatura, HR e velocidade do ar à superfície da amostra, foram monitorizados por meio de sensores apropriados colocados na parte superior da câmara. O sensor da velocidade era um sensor de fio quente da Texto, com precisão de ± 0.05 m/s, e o sensor da temperatura

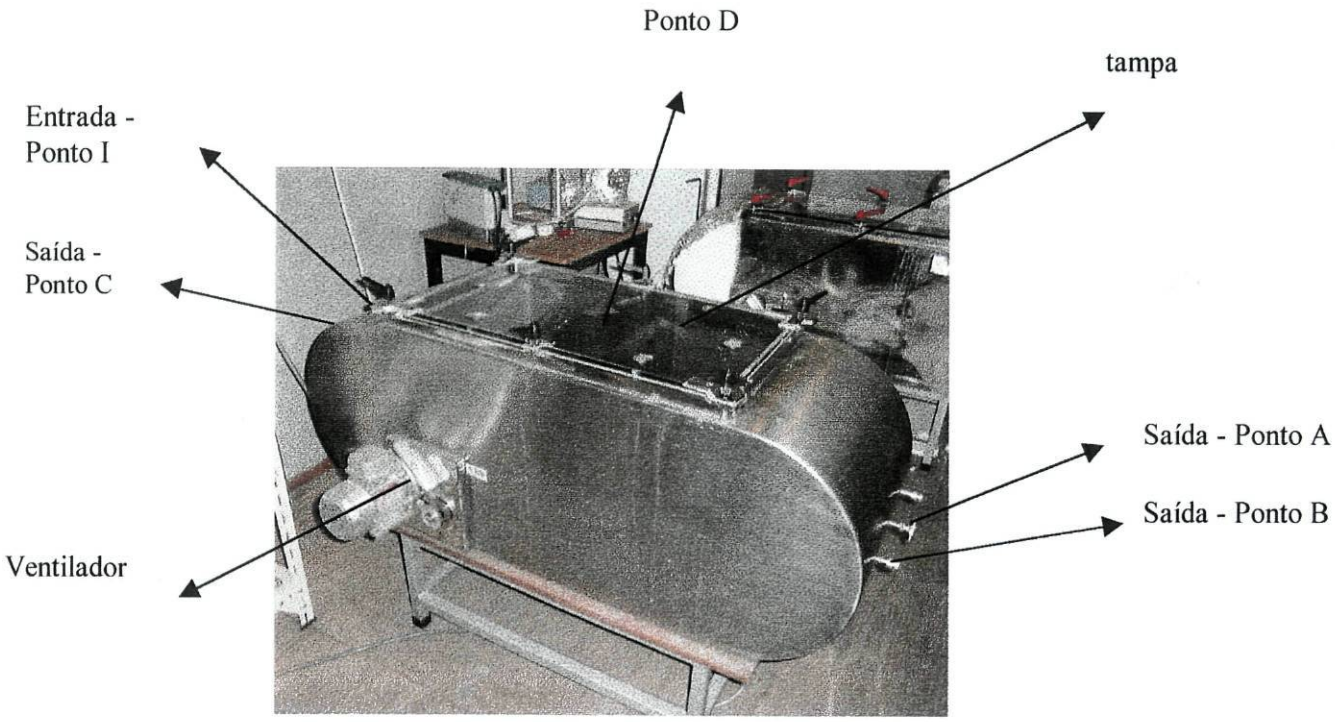
e HR um sensor capacitivo da Testo, com precisão de ± 2% HR e ± 0.5 °C.

Quando se efectuaram testes a uma temperatura mais elevada, colocaram-se no fundo da câmara duas mantas de aquecimento ligadas, através de um termopar, a um controlador de temperatura (Witromat, Philips) e regulador de potência (Thyristor, Philips), que foi regulado de modo a que na câmara de teste se mantivesse a temperatura desejada (34°C). A câmara de teste foi envolta em placas de esferovite e lã de vidro para minimizar as perdas de calor. De modo a manter a HR a 45%, foi necessário aumentar a humidificação, interpondo-se antes do rotâmetro um frasco borbulhador adicional, contendo água desionizada, e mantido à temperatura ambiente.

Para conseguir testes a HR elevada, tornou-se necessário introduzir um frasco borbulhador extra antes do rotâmetro que, em geral, era mantido à temperatura ambiente. Numa única experiência (cortiça com revestimento de PVC) foi necessário aquecer este frasco borbulhador para conseguir atingir o nível de humidade desejado.

Para a realização de avaliação sensorial foram construídas câmaras idênticas às câmaras do Laboratório da Universidade Técnica da Dinamarca. Para este fim, as câmaras tinham de ter um fluxo de ar elevado, e permitir que se introduzisse uma amostra de material com uma área muito superior à usada nos estudos por métodos físico-químicos. Uma câmara deste tipo está representada na figura 3.2. Foi construída toda em vidro e com uma capacidade de 208 dm^3. O acesso ao seu interior era feito através de uma tampa em vidro. Como vedante foi utilizado o silicone. Os materiais eram colocados num suporte que se encontrava a meio da câmara. Duas placas perfuradas, dispostas verticalmente asseguravam a uniformidade do escoamento na zona de transferência. A circulação do ar era promovida por duas ventoínhas (PAPST Multifan 3312) colocadas na parte superior da câmara, sendo a velocidade do à superfície da amostra regulável através da velocidade de rotação do motor de accionamento. Na tampa da câmara encontravam-se a entrada e a saída de ar. A saída de ar estava equipada com um cone em aço inoxidável necessário à avaliação sensorial. Era neste ponto, sem o cone, que se efectuava a recolha das amostras de ar para análise química.

As câmaras de teste encontravam-se localizadas no interior de uma sala limpa, construída em materiais inertes (aço, vidro e alumínio), com uma taxa de ventilação muito elevada (80 renovações horárias), e com controlo de temperatura, que era conseguido pelo funcionamento de um "schiller". O ajuste da temperatura na sala limpa não era muito preciso, ocorrendo, por vezes, variações de temperatura da ordem dos 2°C. Existia controlo da HR, mas permitia apenas a humidificação do ar, estando este parâmetro condicionado pelas condições ambientais do exterior, a níveis de humidade elevados. O controlo da taxa de renovação era efectuado através da regulação do diâmetro do orifício da entrada do ar, e pela medição da velocidade do ar à saída da câmara. A determinação exacta da taxa de renovação era efectuada por meio da medição da taxa de decréscimo de um gás traçador que foi o hexafluoreto de enxofre (SF_6): injectava-se uma pequena quantidade de SF_6 puro na entrada da câmara



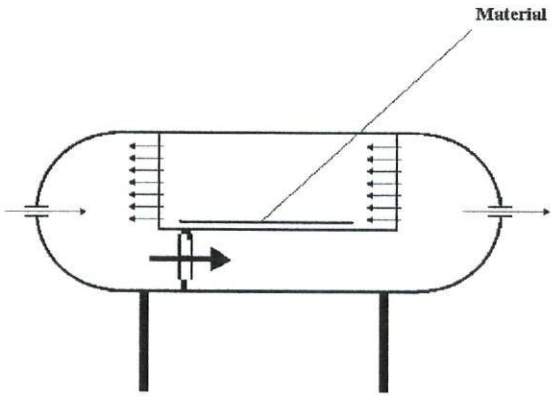


Figura 3.1. Fotografia e representação esquemática da câmara de teste de aço.

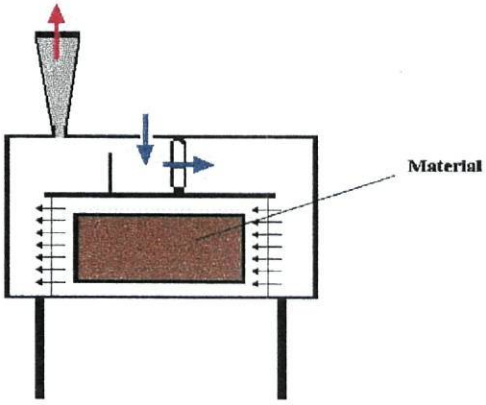


Figura 3.2. Fotografia e representação esquemática da câmara de teste de vidro

de teste, e efectuava-se a leitura da concentração ao longo do tempo à saída, por meio de um medidor de concentração da Bruel&Kjaer. A temperatura e a HR, eram monitorizados por meio de sensores Testo apropriados colocados na parte superior da câmara. A velocidade do ar à superfície da amostra era medida pela parte inferior da câmara de teste, com um sensor de velocidade Testo. As condições ambientais usadas nas experiências realizadas neste tipo de câmara constam também da tabela 3.8.

Antes de cada experiência, o interior de todas as câmaras de teste era limpo muito escrupulosamente, incluindo os orifícios e vedante, para permitir níveis de COVs nos brancos tão baixo quanto possível. A lavagem era primariamente efectuada com um pano embebido em detergente alcalino EXTRAN da Merck, diluído em água. Seguidamente era limpa com etanol *p.a.* e por fim com água. Após a limpeza, as câmaras eram deixadas em funcionamento, nas condições de teste mas vazias, durante um período de 36 h ou superior.

3.3. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE EFICIÊNCIA DE MISTURA DA CÂMARA DE TESTE

Para se determinar o grau de eficiência de mistura de ar na câmara de teste usou-se uma mistura de SF_6 em ar, numa concentração de 0.44 mg/m^3 de SF_6. A mistura gasosa contida numa garrafa foi introduzida na câmara pelo ponto I (ver figura 3.1), através de um rotâmetro, da Cole-Parmer, a uma taxa de renovação de 0.25 h^{-1}. Este valor era inferior ao normalmente utilizado, para se testarem as condições mais desfavoráveis. A determinação da concentração de SF_6 foi efectuada por meio de um analisador automático de Bruel & Kjaer, que aspirava o ar directamente da câmara de teste (ponto A, figura 3), de minuto a minuto. Posteriormente efectuou-se um segundo teste envolvendo 4 pontos de recolha, para uma avaliação mais fina da eficiência de mistura (pontos A, B, C e D, figura 3.1). O equipamento efectuou leituras de 4 em 4 minutos, visto estar a aspirar amostras em 4 pontos diferentes. Cada teste teve a duração aproximada de 5.5 horas.

3.4.AMOSTRAGEM

As amostras de ar da atmosfera da câmara foram recolhidas em tubos de aço, da marca DANI empacotados com uma substância adsorvente, Tenax TA, de 60/80 mesh. O empacotamento dos tubos foi efectuado no laboratório, sendo o adsorvente introduzido por aspiração. Cada tubo tinha capacidade

para cerca de 160 ± 2 mg de adsorvente. Nas duas extremidades colocou-se lã de vidro silanizada. Após empacotamento, os tubos foram descontaminados a 300°C durante 16 h, com um fluxo de azoto constante de cerca de 15-20 ml/min. Para esta operação foi construído no Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Porto um forno que permite a limpeza de 5 tubos em simultâneo. Após esta operação e antes de serem usados os tubos foram ainda sujeitos a um curto período de limpeza (20 minutos) a 300°C, mas agora com fluxo de hélio de 15 ml/min. A eficiência da limpeza foi controlada periodicamente. Após vinte utilizações, o Tenax TA era removido do tubo, procedendo-se a outro empacotamento com adsorvente novo.

Durante a amostragem, o ar era aspirado por meio de uma bomba de baixo caudal de ar, a um fluxo que variou entre 50 a 150 ml min^{-1} dependendo da concentração de COVs. O sentido da entrada de ar no tubo foi selecionado, referenciado e mantido em todas as amostragens. Foram utilizadas bombas de várias marcas: Sensidyne, modelo BDX34LF, Casella, modelo Vortex Standard, e Gillian, modelo Gilair RC. Acoplado à bomba existia um rotâmetro com uma escala apropriada ao fluxo de 0-250 ml/min. Os rotâmetros, da Cole-Parmer, foram todos calibrados, usando-se para isso um calibrador Gillian. A calibração foi efectuada com um tubo adsorvente em linha, para atender às perdas de carga no tubo. Cada curva de calibração foi obtida após três séries de duas calibrações, usando dois tubos diferentes, efectuados em três dias diferentes, para minimizar os erros, incluindo os devidos a diferenças nos empacotamentos. O volume recolhido caiu sempre entre 1 e 5 dm^3 (valor máximo recomendado).

Após amostragem os tubos eram de imediato fechados, sendo analisados no espaço de tempo máximo de uma semana. Até à análise, os tubos eram conservados no frigorífico.

Nos casos em que as experiências foram efectuadas a temperaturas de 35°C e HR de 80%, utilizaram-se dois tubos em linha, pois um aumento de temperatura e HR podia provocar uma diminuição da capacidade adsorvente do Tenax TA.

Na recolha de ar destinado à determinação das concentrações de aldeídos e cetonas de massa molecular baixa (formaldeído, acetaldeído e acetona), utilizaram-se cartuchos DNPH-SEP-PACK, comerciais (marca Waters), cujo enchimento era de gel de sílica recoberta por 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). Em contacto com os aldeídos e cetonas este composto formava derivados de hidrazona estáveis, que eram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O fluxo de ar recomendado para a recolha nestes cartuchos é de cerca de 1000 ml/min. Neste tipo de amostragem foram utilizadas bombas Casella para caudais relativamente elevados (variáveis entre 300 ml/min e 1000 ml/min neste caso). A medição do caudal era efectuada antes e depois da recolha, usando-se um rotâmetro Gilmont. Não foi possível utilizar caudais superiores devido a limitações da própria bomba, que não tinha potência para vencer as perdas de carga no cartucho empacotado. Os volumes de ar amostrados variaram entre os 35 dm^3 e os 160 dm^3.

No caso de apenas se pretender determinar a concentração de formaldeído, utilizou-se o método modificado da Pararrosanilina (Miksch *et al.*, 1981). Para tal o ar atravessava frascos borbulhadores de 35 ml de capacidade, fabricados para o efeito, com água desionizada. O caudal de ar variou entre 900 e 1300 ml/min. Os volumes de amostra variaram entre os 120 e 180 dm^3.

3.5. ANÁLISE QUÍMICA

3.5.1. EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTOS

DETERMINAÇÃO DE COVS POR GC

A determinação de COVs foi realizada num sistema de desadsorção térmica seguido de pré-concentração criogénica de marca Dani, modelo SDT 33.50, acoplado a montante do cromatógrafo gasoso de marca Hewlet Packard, modelo HP 5890, com um detector selectivo de massa (MSD 5972) e detector de ionização de chama (FID).

O primeiro passo do processo analítico consistia na desadsorção térmica da amostra, a partir do tubo em que estava adsorvida. Para tal, o tubo era colocado num forno que era aquecido à temperatura de 260°C. Durante o período de aquecimento (10 min) o tubo era atravessado por um fluxo de hélio que arrastava a amostra para um pré-concentrador ("trap" em inglês), que estava a -35°C, por acção de CO_2 líquido. O pré-concentrador era constituído por um tubo, de geometria adequada à obtenção de uma alta eficiência, que estava empacotado com Tenax TA. Terminada a pré-concentração, o pré-concentrador era rapidamente aquecido (1000°C/min) até à temperatura de 300°C, e a amostra arrastada com um fluxo de hélio para o injector do cromatógrafo. Quanto mais abrupta for a rampa de temperatura melhores resultados se obtêm, visto que os picos cromatográficos são mais estreitos e bem definidos. A amostra era conduzida até ao injector do cromatógrafo por meio de uma linha de transferência aquecida a 250°C. Após cada injecção, todo o sistema era descontaminado por meio de um fluxo de hélio em contracorrente ("backflush") a uma temperatura superior 20°C à temperatura de injecção, de modo a minimizar riscos de contaminações entre amostras. O sistema de desadsorção usado era automático, com capacidade para colocar 50 amostras em linha. Os tubos eram colocados no carrossel de modo a que a desadsorção fosse efectuada no sentido contrário à amostragem. Os valores dos parâmetros ajustáveis no sistema são apresentados na tabela 3.4.

O cromatógrafo gasoso utilizado estava equipado com um injector do tipo "split/splitless", regulado para uma razão de split de 1:5 (de 10 ml de fluxo total da amostra injectada, 2 ml eram introduzidos na coluna, e os restantes 8 ml dividiam-se entre o fluxo de "split" (6.5 ml) e o fluxo de purga do injector (1.5 ml)). Do injector saía uma coluna capilar desactivada de 15 cm de comprimento e de 0.52 mm de diâmetro que ia terminar num tê de ligação a duas colunas capilares. Uma das colunas estava ligada ao MSD e a outra ao FID. A amostra gasosa era dividida em duas porções iguais pelas duas colunas (1 ml/min). As colunas capilares eram não polares, com fase sólida de 100% polissiloxano (adequado para a análise de COVs), referência PONA, ϕ = 0.2mm, espessura da fase sólida = 50 μm. A coluna ligada ao MSD tinha 50 metros de comprimento e a ligada ao FID tinha um comprimento seleccionado (42 m) de tal modo a que os tempos de retenção fossem aproximadamente os mesmos nos dois detectores. Esta correcção impõe-se, dado que o vácuo existente no MSD, origina diferenças de pressão, que se reflectem na velocidade do gás de arraste nas duas colunas. Na tabela 3.4 apresentam-se os parâmetros das condições experimentais.

Tabela 3.4. Parâmetros usados no sistema analítico.

		Temperatura (°C)	Tempo (min)	Fluxo (ml/min)
SDT				
	Desadsorção	260	10	10
	Pré-concentração	-35	10	10
	Injecção	300	5	10
	"Backflush"	320	25	23
CG				
Injector		250		
	"Split"			6.5
	Purga			1.5
Forno				
	Valor $_i$	40	5	
	Rampa	6°C /min	40	
	Valor $_f$	280	5	
MSD		280		
FID		300		
	Ar			267
	Hidrogénio			23
	Hélio (make-up)			27

A informação obtida usando o MSD foi utilizada na identificação dos COVs. O MSD corria em modo SCAN. A identificação dos compostos por MSD, baseava-se na busca da biblioteca NBS75K, com 75000 espectros. A quantificação foi efectuada por FID, utilizando-se para isso o factor de resposta do tolueno ou do próprio composto em estudo, quando possível, por meio de calibração.

No caso de amostras com grau de humidade elevado (que pode danificar o cromatógrafo) antes da análise, efectuava-se a remoção da água por passagem de um fluxo de hélio, a 10 ml/min, durante 10 minutos, a 60°C.

A quantificação dos dados obtidos pelo GC/FID foi efectuada através de calibração com misturas de compostos que abrangiam (em termos qualitativos e quantitativos) a janela analítica do método. As soluções foram preparadas a partir de misturas de partida obtidas por pesagem rigorosa (balança Mettler Toledo, modelo AG245, sensível aos 0.01 mg) dos compostos, em balão volumétrico e diluição em metanol. A concentração mínima das soluções de partida foi de 1000 µg/ml, obtendo-se concentrações inferiores por diluição em metanol. Para o traçado de uma curva de calibração partia-se de duas soluções percursoras, independentes, de concentrações diferentes para minimizar a propagação de erros em diluições sucessivas. 1 µl de cada mistura de calibração era injectado num tubo com Tenax TA usando uma seringa Hamilton de 10 µl. Seguidamente os tubos eram purgados com ar, durante 2 ou 3 minutos, através de uma trompa de vácuo para eliminar o solvente. O sentido da passagem de ar no tubo era o mesmo da amostragem. Os tubos de calibração eram depois processados como os que continham as amostras. As curvas eram traçadas periodicamente. Diariamente efectuava-se a medição de um branco e a calibração com uma única mistura de COVs (calibração a um ponto por COV).

DETERMINAÇÃO DE ALDEÍDOS E CETONAS DE MASSA MOLECULAR REDUZIDA POR HPLC

Os aldeídos e cetonas de massa molecular reduzida, foram determinados por HPLC, após amostragem em cartuchos de sílica recoberta por DNPH, e extracção com acetonitrilo (3 ml). A solução obtida era diluída até perfazer o volume de 5 ml, rigorosamente medidos. Tomas de 20 ou 10 µl eram injectadas num cromatógrafo por meio de uma seringa Hamilton. Utilizou-se um cromatógrafo de HPLC da Merck - Hitachi, modelo LC Organizer, com uma coluna Beckman Ultrasphere ODS (diâmetro das partículas = 5 mm, diâmetro da coluna = 4,6 mm, comprimento = 25 cm) e detecção por espectofotometria de UV/Vis (Merck - Hitachi, modelo L-4200), a 360 nm. Para a determinação de formaldeído, acetaldeído e acetona usou-se um programa isocrático (ver tabela 3.5). Quando se pretendia também determinar benzaldeído, usou-se um programa com gradiente de eluentes (ver tabela 3.5).

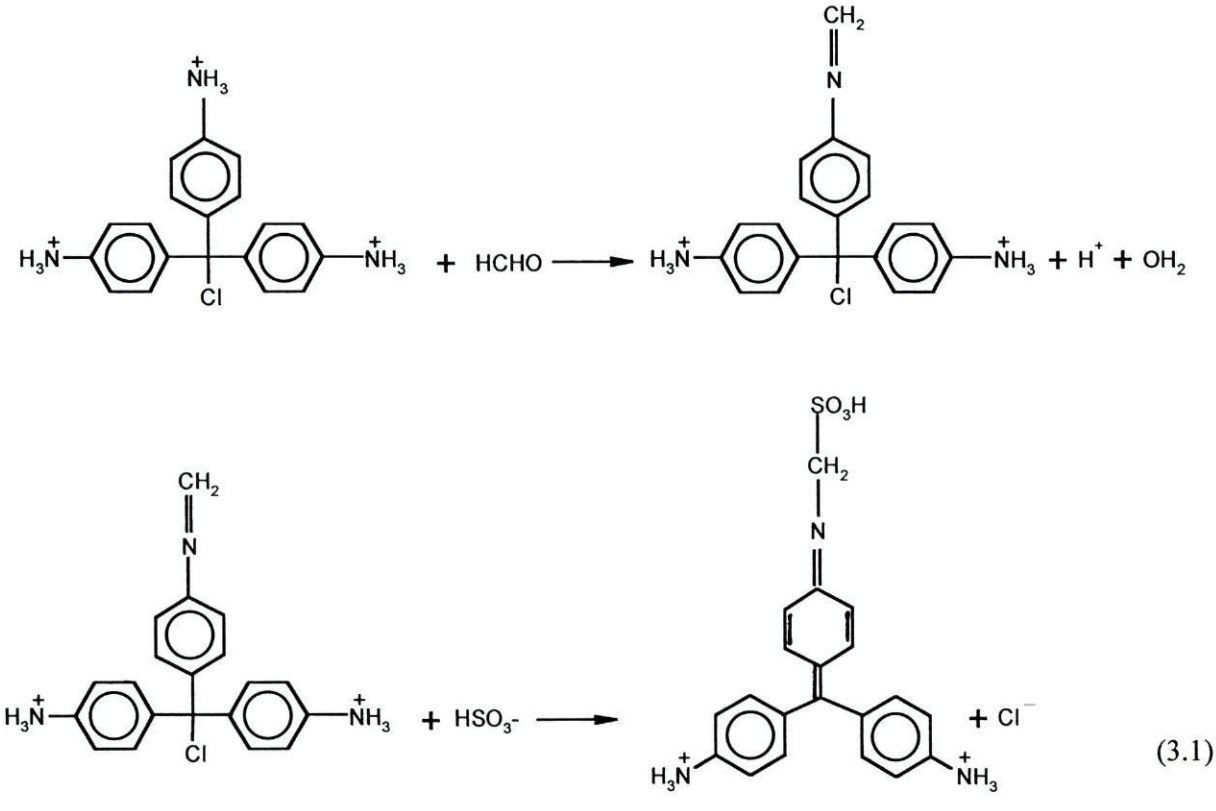
O procedimento de calibração foi semelhante ao descrito para CG, com a diferença de ter sido necessário sintetizar os derivados de DNPH (de acordo com o procedimento descrito pelo fabricante dos cartuchos, Waters, 1994), e da mistura de calibração ter sido injectada directamente no cromatógrafo.

Tabela 3.5. Condições experimentais usadas nas determinações de aldeídos e cetonas por HPLC.

Programa	Fase móvel: proporção v/v	Programa	Fluxo (ml/min)	Vol. injectado (µl)
Separação Isocrática	Água/Acetonitrilo/Tetra-hidrofurano: 65/30/5	100%, 25 min	1.5	10
Separação por Gradiente	**A**:Água/Acetonitrilo/Tetrahidro-furano: 60/30/10 **B**:Água/Acetonitrilo: 40/60	100% **A**, 1 min; gradiente linear de 100%**A** a 100%**B** em 25 min	1.5	20

DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR UV/VIS

As determinações de formaldeído pelo método da pararrosanilina modificado (Miksch *et al.*, 1981) foram efectuadas num espectofotómetro UV/Vis, de marca UNICAM, modelo 5675, a 570 nm, usando uma célula de 1 cm de percurso óptico. À solução de formaldeído em água (amostras ou padrões) adicionava-se pararrosanilina (2 ml) e sulfito de sódio (2 ml) e completava-se o volume com água desionizada até 25 ml (medidos rigorosamente). Formava-se uma espécie corada, (ver equação química 3.1) cuja intensidade era proporcional à concentração de formaldeído, na zona de resposta linear. A reacção é bastante lenta, pelo que o tempo dado para desenvolvimento da cor deve ser constante para padrões e amostras (1 h). Por leitura da absorvância, e com base numa curva de calibração, inferiu-se a concentração de formaldeído nas amostras.



(3.1)

3.6. ESTUDOS SENSORIAIS

Neste trabalho utilizaram-se dois métodos de avaliação sensorial: o método da aceitabilidade do odor e o método da intensidade do odor por estimativa da grandeza com várias referências (ver secção 2.6).

O método da aceitabilidade do odor foi utilizado no âmbito do projecto "European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings" em 1996. Por não existirem as estruturas necessárias à realização deste tipo de determinações, o estudo foi realizado num Laboratório da Universidade Técnica da Dinamarca, em Lingby, com a colaboração do Dr. G. Clausen e Dr. J. Pejtersen.

O método de estimativa da grandeza com várias referências foi implementado no Laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Porto, em finais de 1998.

3.6.1. EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTOS

Para as avaliações sensoriais, a câmara de teste estava munida de um cone de 8 cm de diâmetro, por onde o ar saía a um fluxo de 0.9 dm^3/s (ver figura 3.2). A geometria do cone e o fluxo de ar foram optimizados (Bluyssen, 1988) de modo a que o ar inspirado por uma pessoa fosse apenas proveniente do cone e não uma mistura com o ar circundante.

MÉTODO DA ACEITABILIDADE DO ODOR

Neste método usou-se um painel não treinado (naif) de 36 a 45 indivíduos sem restrição de género, idade ou hábitos de fumar. Os indivíduos foram sujeitos a dois testes para avaliar o poder de discriminação e sensibilidade aos odores que poderiam estar presentes em concentrações muito baixas nos materiais testados. A selecção permitiu a identificação de pessoas anosmáticas (sem capacidade olfactiva ou olfacto imperfeito) ou elementos com pouca sensibilidade. O primeiro teste (teste de classificação) avaliou a capacidade das pessoas para classificarem diferentes intensidades odoríferas de uma mesma substância . Cada pessoa foi exposta a quatro concentrações diferentes de butanol, e teve de as ordenar por ordem crescente de intensidade. A gama de concentrações de butanol foi escolhida de acordo com a sua representatividade no que se refere à intensidade odorífera do material, ao limiar de detectabilidade do butanol em água e ao seu limite de solubilidade (10, 80, 320, 1280 ppm (vol./vol.)). As soluções líquidas (200 ml) foram preparadas nos frascos teste (frascos de vidro de 500 ml) por diluição do composto em água desionizada. Os elementos do painel receberam

instruções acerca do procedimento e da experiência. Os frascos de teste foram agitados antes de abertos, de modo a assegurar o equilíbrio gás-líquido. Os indivíduos puderam aspirar os vapores dos conteúdos dos diversos frascos o número de vezes e pela ordem que quiseram, mas realizaram apenas uma inalação após cada abertura do frasco. Só foram seleccionados para o teste seguinte os indivíduos com respostas 100% correctas. O segundo teste (teste de equivalência) permitiu a avaliação da capacidade das pessoas para identificar estímulos ou odores. Os elementos do painel tiveram de avaliar a qualidade odorífera de 8 compostos desconhecidos, com e sem odor perceptível, por comparação com 3 compostos de referência. Os compostos escolhidos foram o butanol, o n-butanol e o 2-butoxietanol em concentração de 640 ppm (vol./vol.). As soluções líquidas foram preparadas de modo idêntico ao descrito no primeiro teste. Os elementos do painel tiveram que se habituar ao cheiro dos compostos de referência. Foi fornecido um conjunto de oito soluções de teste, distribuídas aleatoriamente, seis contendo os compostos de referência e dois apenas água desionizada. Os indivíduos avaliaram os vapores dos diferentes frascos de teste, seguindo o procedimento usado no teste anterior. Foram seleccionados os indivíduos com 80% de respostas correctas. Os indivíduos seleccionados realizaram uma entrevista com um psicólogo para avaliar a atitude da pessoa para com a experiência, a sua motivação e a sua higiene pessoal. Deste modo foi possível excluir os elementos não motivados ou com uma atitude negativa para com a experiência, assim como aqueles cuja higiene pessoal pudesse influenciar a avaliação sensorial por parte dos restantes elementos.

O painel de avaliadores seleccionado para os testes reais operou do seguinte modo: inspirava o ar que saía com um fluxo de 0.9 dm^3/s dos cones colocados nas saídas das câmaras de teste, que continham os materiais de construção a estudar, e avaliavam a aceitabilidade da qualidade do ar numa escala contínua de aceitabilidade, desde claramente aceitável (+1) a claramente inaceitável (-1). O conteúdo das câmaras não era visível, e era desconhecido dos elementos do painel.

MÉTODO DA INTENSIDADE DO ODOR

Neste método utilizou-se um painel de 12 a 15 indivíduos treinados. Estes foram seleccionados de um grupo de 50 sem restrição de género, idade ou hábitos de fumar. Na selecção do painel de avaliadores as amostras estavam num frasco de vidro de 3 l com duas aberturas de 2,5 cm, conhecido por "PAPmeter" (ver figura 3.3). Numa das aberturas estava colocada uma ventoinha (Micronel AG V241M) que forçava o ar a entrar pela outra abertura, e um cone de aço, com um diâmetro na parte superior de 8 cm, por onde o ar saía com um fluxo do ar de 0.9 dm^3/s. Dentro do frasco de 3 dm^3 foram colocados pequenos frascos de vidro com aberturas de diâmetros variados, que se encheram com o composto de referência, que era acetona. Variando o número de frascos e o tipo de frasco relativamente à sua abertura, conseguiram-se concentrações variadas na atmosfera (Bluyssen *et al.*, 1994). A determinação da concentração de acetona em cada frasco foi efectuada utilizando um detector de foto-

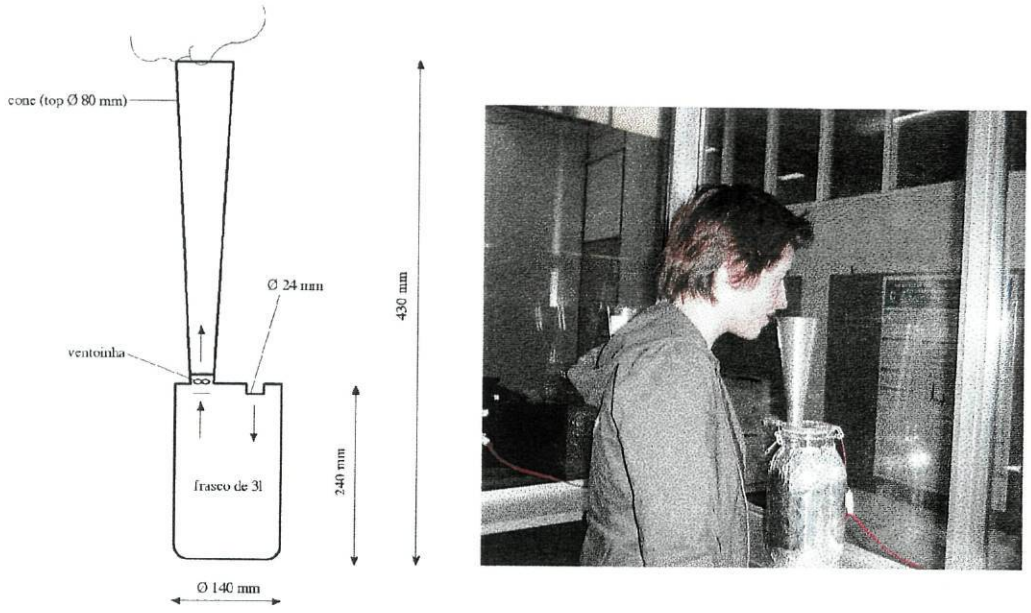


Figura 3.3. Representação esquemática e fotografia do "PAPmeter".

ionização Passport PID II Fugitive Emissions Monitor. Para tal, efectuou-se uma amostragem das emissões de acetona provenientes de cada frasco durante o período de 1 minuto. O sensor foi calibrado no dia da determinação. Estas determinações foram efectuadas pelo Departamento de Engenharia Biológica da Universidade do Minho, sob a responsabilidade do Dr. António Brito. Na primeira fase da selecção solicitou-se aos indivíduos do painel que classificassem por ordem crescente de intensidade o conteúdo de 16 "PAPmeter" com diferentes concentrações de acetona, distribuídos de forma aleatória. Os indivíduos seleccionados passaram depois por uma entrevista com um psicólogo, tal como no método anterior. Depois participaram em sessões de treino para aprender a avaliar a qualidade do ar por comparação da intensidade do odor dos vapores e gases emitidos pelos materiais em estudo com a intensidade do odor de cinco amostras de referência geradas em "PAPmeters", classificadas com os números 1, 2, 5, 10 e 20. Após duas sessões de treino, os indivíduos foram sujeitos a um exame, a partir do qual se calculou o respectivo Factor de Eficiência Individual (FEI). Com base nesse índice escolheram-se os avaliadores do painel. Os resultados obtidos pelos candidatos são apresentados em pormenor no Anexo A.

O painel de avaliadores seleccionado para os testes reais operou do seguinte modo: após efectuar o treino diário com as cinco referências e com três amostras de concentração conhecida, cada indivíduo inspirava o ar que saía com um fluxo de 0.9 dm^3/s de cada um dos cones colocados nas câmaras de teste que continham os materiais de construção a estudar, e avaliava a qualidade do ar numa escala de 1 a 20. O conteúdo das câmaras não era visível, nem conhecido dos elementos do painel.

3.7. MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO E SEU PROCESSAMENTO

Os materiais de construção estudados neste trabalho (apresentados resumidamente na tabela 3.6) tiveram diversas origens: alguns foram fornecidos graciosamente pelos fabricantes; outros foram comprados ao fabricante; outros aindaforam comprados em lojas de acesso ao público geral. No caso de materiais gentilmente cedidos pelos fabricantes ocorreu frequentemente não nos ser fornecida a respectiva referência comercial.

Tabela 3.6. Listagem dos materiais utilizados neste estudo.

Materiais	**Descrição / caracterização**
Cortiça com verniz	Pavimento de aglomerado de cortiça envernizado de fábrica
Cortiça natural (8 amostras)	Pavimento de aglomerado de cortiça sem acabamento de superfície, resultantes de diversos processos de fabrico (bloco e contínuo) e do uso de diferentes resinas (fenólicas, cardólicas, melamínicas, ureicas e poliuretânicas)
Cortiça com PVC	Pavimento de aglomerado de cortiça recoberto com uma folha de PVC
Alcatifa 100% poliamida I	Origem: fábrica
Alcatifa 100% poliamida II	Origem: loja de acesso geral ao público
Alcatifa 100% poliamida	Material de intercalibração; origem Alemanha
Vinílico auto colante	Origem: loja de acesso geral ao público
Vinílico	Origem: loja de acesso geral ao público
Vinílico	Material de intercalibração; origem:Luxemburgo
Verniz I	Verniz de poliuretano de base aquosa
Verniz II	Verniz de poliuretano acrilato, monocomponente de base aquosa
Cerâmica	Origem: loja de acesso geral ao público
Parquet de eucalipto	Parquet sem acabamento, por lixar
Parquet de pinho	Parquet sem acabamento, por lixar
Parquet de pinho nórdico	Parquet com acabamento
Painel de partículas I	Painel de aglomerado de partículas de madeira com folha termolaminada, para construção de divisórias em escritórios
Painel de partículas II	Painel de aglomerado de partículas de madeira com folha termolaminada, para construção de divisórias em escritórios
Tinta aquosa I	Tinta plástica de base aquosa
Tinta aquosa	Tinta plástica de base aquosa

Tabela 3.6 (continuação)

Tinta aquosa II	Tinta plástica de base aquosa
Tinta aquosa	Tinta plástica de base aquosa: material de intercalibração; origem: Finlândia
Aglomerado negro	Painel de aglomerado de cortiça que é aglomerado por acção de cozedura sem utilização de resinas, utilizado como material isolante térmico, e em simultâneo como revestimento
Fibra de côco	Painel de aglomerado de fibras de coco, utilizado como material isolante acústico
Cola	Cola de contacto isenta de solventes

Após a sua recepção no laboratório, os materiais sólidos foram utilizados de imediato ou, alternativamente, embrulhados em papel de alumínio. Neste caso, chegada a altura de os estudar, tirou-se uma placa à sorte do meio do pacote ou, no caso de se tratar de um rolo, cortou-se um pedaço, de área já definida, do meio da superfície total. Antes de serem introduzidos na câmara de teste, os materiais eram preparados (Clausen *et al.*, 1998), cobrindo-se o fundo e as arestas com papel de alumínio e fita adesiva de alumínio de baixa emissão (TESA METAL 4501). No caso das alcatifas era difícil conseguir aderência da fita adesiva às arestas, pelo que a fita adesiva foi dobrada até à parte superior do material e agrafada.

No caso dos materiais líquidos, os vernizes e as tintas, foram recebidos em latas ou frascos fechados e assim foram mantidos até à sua utilização. Estes materiais foram aplicados em suportes de diferentes modos, com trincha, rolo ou aplicador com espessura definida, adiante especificado.

Com vista ao estudo de verniz aplicado em substratos naturais, como a madeira e cortiça, usou-se o seguinte procedimento, de acordo com as instruções do fabricante: começou-se por lixar os materiais para permitir uma melhor aderência do produto. Pesaram-se cerca de 9 g de verniz que se aplicaram sobre uma área de substrato de 0,09 m^2, com uma trincha nova. Deixou-se secar durante 2 h, após as quais se aplicou uma segunda demão de verniz. Registaram-se as massas de verniz aplicadas em cada caso, assim como as áreas de material usadas. Os valores utilizados em cada experiência são apresentados na tabela 3.8. Aquando do estudo da influência do substrato nas emissões do verniz esperou-se 24 h após aplicação antes de se introduzir o material na câmara de teste. Nos estudos posteriores, os materiais foram introduzidos na câmara de teste, logo após a aplicação da segunda demão.

Para o estudo da tinta aplicada em cimento, usou-se o seguinte procedimento (por indicação do fabricante): começou-se por pesar a placa de cimento. Diluiu-se a tinta em água numa proporção de

1/10 e aplicou-se uma primeira camada de tinta com uma trincha nova. Pesou-se cada placa e deixou-se secar durante 1 h. Pesou-se novamente e aplicou-se a segunda demão da tinta sem diluição. Pesou-se novamente e colocou-se a placa dentro da câmara de teste. As massas de tinta aplicadas e a área do material foram registadas (ver tabela 3.8).

Para o estudo da tinta aplicada em filme de poliéster, em que área de material a pintar era relativamente grande (4 m^2) utilizou-se um rolo, seguindo o mesmo procedimento descrito no caso anterior. Nas experiências de intercalibração (envolvendo diferentes laboratórios) na aplicação da tinta utilizou-se um aplicador apropriado que permite controlar a espessura do filme de tinta, de modo a que esta fosse aproximadamente a mesma para todos os participantes. O aplicador usado, gentilmente cedido pelas Tintas CIN, era da marca Erichsson, tinha uma largura de 11 cm, e permitia uma espessura de 150 μm. Cortaram-se folhas de filme de poliéster de largura superior a 11 cm, que se pesaram e colocaram em cima de uma placa de vidro, e firmou-se a folha com um peso. Colocou-se o aplicador na parte superior da placa, e na zona frontal espalhou-se uma certa quantidade de tinta previamente pesada, de acordo com a relação área de material/tinta a aplicar definida pelo fabricante. Com firmeza segurou-se no aplicador com as duas mãos, e a uma velocidade constante fez-se deslizar o aplicador até ao outro extremo da folha de poliéster. Nos casos em que se verificou uma desigual acumulação de tinta nos dois extremos, efectuou-se imediatamente o corte dessas bandas com uma lâmina. Registou-se a massa de tinta aplicada e as áreas de substrato, e mediu-se a espessura do filme de tinta. Para esse efeito usou-se um medidor de espessura de marca Methrom, gentilmente cedido pelas Tintas CIN. A espessura média de tinta em cada placa obteve-se efectuando medições em vários pontos da placa, conforme o sugerido pelo fabricante da tinta.

3.8. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Para o estudo da adsorção de COVs por diversos materiais em câmara de teste introduziram-se fontes constantes de emissão de determinados COVs na câmara de teste e determinaram-se as diferenças entre os valores teóricos das concentrações dos COVs na atmosfera da câmara e os valores medidos com a câmara vazia e na presença dos materiais. As fontes emissoras eram recipientes de vidro contendo os COVs na forma líquida. O diâmetro de abertura do frasco condicionava o factor de emissão e consequentemente a concentração na atmosfera da câmara. Para COVs mais voláteis escolheram-se frascos com diâmatro mais estreito e para os COVs menos voláteis, cápsulas de Petri.

Na tabela 3.7 apresentam-se as características dos frascos ou cápsulas de Petri utilizados nas diferentes experiências.

Tabela 3.7. Características dos recipientes usados na geração de atmosferas de COVs.

Testes	Compostos	Recipiente (V/ml; ϕ/mm)*	Volume de composto (ml)
1° Teste à câmara vazia	n-Dodecano	Frasco de vidro (5; 14)	1
2° Teste à câmara vazia	2-Butoxietanol	Frasco de vidro (2; 6)	1
	2-Etil-1-hexanol	Frasco de vidro (2; 6)	1
	n-Dodecano	Frasco de vidro (2; 6)	1
	TXIB	Cápsula de Petri, ϕ = 10 cm	10
Testes com materiais	2-Etoxietoxietanol	Frasco de vidro (2; 6)	1
	Limoneno	Frasco de vidro (2; 6)	1
	n-Dodecano	Frasco de vidro (5; 14)	2
	n-Tetradecano	Frasco de vidro (5; 13)	2
	TXIB	Cápsula de Petri, ϕ = 31 mm	5

*V - volume ϕ- diâmetro da abertura

Os frascos sem tampa contendo estes compostos, foram pesados antes e depois de serem expostos na câmara de teste. A partir da massa evaporada calculou-se o factor de emissão do composto.

3.9. MÉTODOS DE CÁLCULO

Aos dados experimentais foram aplicados os modelos de cálculo descritos na secção 2.2. Na sua aplicação usaram-se os seguintes programas de cálculo:

- Programa Solver do Excel. Este programa permite o ajuste de equações por regressão não linear, por iterações sucessivas e variação dos parâmetros a determinar, de modo a minimizar a soma dos quadrados dos resíduos. O Microsoft Excel Solver utiliza o código de optimização não linear Gradiente Reduzido Generalizado (GRG2).
- Programa DILSINK, cedido gentilmente pelo VTT. É um programa de regressão não linear em GWBasic que ajusta dados experimentais aos modelos desenvolvidos por Dunn e Tichenor (1988), modelo de diluição e modelo de poço para fontes decrescentes. O programa estima o parâmetro soma dos quadrados dos resíduos por iteração não linear pelo método de Gauss-Newton-Marquardt.

Tabela 3.8. Condições experimentais médias utilizadas nos diversos estudos tratados nos capítulos 4, 5 e 6.

Experiência	T (°C)	HR (%)	v (m/s)	n (h^{-1})	A (m^2)	q_e (m^3/m^2h)	m (g)	Espessura (μm)
Intercalibração (secção 4.4)								
PVC	22,0	49,0	0,20	0,85	0,216	1,00		
Alcatifa	23,0	50,0	0,20	0,85	0,217	1,00		
Tinta								
Teste I	23,0	49,0	0,20	0,87	0,0888	2,50	6,8	48,6 ± 11,6
Teste II	22,0	50,0	0,20	0,84	0,0896	2,39	5,6	47,2 ± 11,0
Comparação de duas câmaras (secção 4.4)								
Câmara de aço	22,6	46,7	0,18	0,80	0,09	2,27		
Câmara de vidro	20,2	34,7	0,17	0,86	0,09	1,99		
Substrato tinta (secção 5.1.1)								
Teste I								
Poliéster	21,5	46,3	0,15	0,83	0,09	2,35	18,8	
Cimento	21,9	48,2	0,14	0,83	0,09	2,35	33,0	
Teste II								
Poliésrer	21,1	44,9	0,14	0,85	0,09	2,41	20,6	
Cimento	21,2	46,6	0,14	0,85	0,09	2,41	43,4	
Substrato verniz (secção 5.1.2)								
Poliéster	23,0	46,3	0,15	0,85	0,085	2,55	3,05	
Parquet de eucalipto	22,8	47,6	0,19	0,85	0,085	2,55	6,49	
Parquet de pinho	21,8	49,3	0,18	0,85	0,085	2,55	2,60	
Parquet de cortiça	23,1	50,9	0,18	0,85	0,085	2,55	3,30	

Tabela 3.8 (continuação)

Adsorção (secção 5.2)							
Teste câmara com dodecano							
Teste I	22,0	47,8	0,17	0,85			
Teste II	22,6	31,4	0,16	0,85			
Teste com 5 COVs							
Câmara vazia	22,6	43,4	0,17	0,86			
Câmara + cortiça	22,4	44,2	0,17	0,86	0,222	0,99	
Câmara vazia	21,4	44,8	0,17	0,86			
Câmara + alcatifa	21,7	44,1	0,17	0,86	0,205	1,07	
Temperatura (secção 5.3.1)							
Cortiça com PVC - dias 1 a 6	31,5	33,6	0,16	0,61	0,09	1,73	
	22,4	32,7	0,17	0,68	0,09	1,93	
- dias 7 e 8	22,8	32,1		0,67			
	22,8	32,4		0,68			
Verniz sobre cortiça -dias 1 a 9	33,8	35,3	0,17	0,72	0,085	2,16	9,8
	22,9	35,3	0,16	0,85	0,085	2,55	9,4
-dias 10 e 11	24,8	24,6		0,81			
	24,3	25,5		0,79			
Tinta sobre cimento -dias 1 a 4	34,2	39,6	0,15	0,54	0,09	1,53	39,7
	23,6	37,3	0,16	0,61	0,09	1,73	40,9
-dias 5 a 7	22,7	45,4		0,56			
	22,6	45,7		0,59			

Tabela 3.8 (continuação)

HR (secção 5.3.2)							
Cortiça com PVC	22,5	72,6	0,20	0,79	0,09	2,24	
	22,4	39,8	0,20	0,74	0,09	2,10	
Verniz sobre cortiça	22,4	81,1	0,18	0,77	0,086	2,28	8,9
	22,1	44,7	0,18	0,85	0,086	2,52	10,9
Tinta sobre cimento	22,8	68,1	0,18	0,75	0,090	2,12	30,6
	22,5	39,9	0,18	0,89	0,092	2,47	37,8
Taxa de ventilação (secção 5.3.3)							
Cortiça sem acabamento							
Teste I	22,9	39,7	0,16	0,54	0,09	1,53	
Teste II	22,8	42,0	0,18	0,85	0,09	2,41	
Teste III	23,2	40,7	0,19	1,48	0,09	4,19	
Tinta sobre cimento							
Teste I	22,8	46,9	0,19	0,50	0,09	1,42	31,4
Teste II	22,6	44,5	0,19	1,50	0,09	4,25	30,8
Velocidade (secção 5.3.4)							
Cortiça sem acabamento	22,4	41,1	0,17	0,85	0,09	2,41	
	23,2	45,2	0,35	0,85	0,09	2,41	
Verniz sobre cortiça	23,2	47,6	0,16	0,85	0,085	2,55	3,3
	23,2	47,6	0,35	0,85	0,085	2,55	3,6
Cortiça com PVC	22,6	46,7	0,18	0,80	0,09	2,27	
	22,8	46,0	0,35	0,80	0,09	2,27	
Revestimento vinílico	22,7	45,7	0,18	0,86	0,09	2,44	
	22,9	45,0	0,35	0,86	0,09	2,44	

Tabela 3.8 (continuação)

Avaliação da qualidade de materiais (secção 6.1)							
Cortiça com verniz	24,0	26	0,14	16,0	1,22	2,62	
Aglomerado negro	24,0	26	0,51	16,7	3,96	0,84	
Painel de partículas I	23,6	26	0,16	16,6	3,98	0,83	
Alcatifa poliamida I	23,8	26	0,18	16,4	4,06	0,81	
Tinta de base aquosa I	23,7	26	0,12	18,4	3,98	0,92	154 g/m^2 (seco)
Cortiça natural (CN0)	22,6	49,5	0,16	16,5	1,35	2,54	
Parquet de pinho	22,2	51,5	0,16	15,9	1,38	2,39	
Cerâmica	22,4	57,6	0,17	15,8	1,74	1,89	
Alcatifa poliamida II	22,3	56,0	0,19	17,1	1,43	2,49	
Fibra de coco	22,4	55,5	0,16	15,8	4,50	0,73	
Painel de partículas II	22,4	56,5	0,16	15,9	4,74	0,70	
Tinta de base aquosa II	22,8	56,5	0,10	15,9	4,42	0,75	131 g/m^2 (fresco)
Vinílico autocolante	22,6	62,5	0,12	16,6	1,35	2,56	
Verniz	22,2	51,5	0,18	15,0	1,44	2,17	63,4 g/m^2 (fresco)
Cortiça com PVC	22,6	49,5	0,16	16,0	1,35	2,46	
Pinho + verniz + cola	21,8	48,2	0,12	16,7	1,38	2,51	234 g/m^2 cola (fresco) + 87,8 g/m^2 verniz (fresco)
Cortiça + verniz + cola	22,6	49,5	0,13	16,4	1,35	2,53	209 g/m^2 cola (fresco) + 93,5 g/m^2 verniz (fresco)
Cortiças naturais							
CN1	22,1	42,0	0,18	0,85	0,09	2,41	
CN2	22,5	39,4	0,16	0,85	0,09	2,41	
CN3	22,8	42,2	0,18	0,85	0,09	2,41	
CN4	22,8	42,4	0,16	0,85	0,09	2,41	

Tabela 3.8 (continuação)

CN5	21,4	39,4	0,17	0,85	0,09	2,41
CN6	23,2	39,9	0,17	0,85	0,09	2,41
CN7	23,5	40,4	0,15	0,85	0,09	2,41
CN8	22,8	42,0	0,18	0,85	0,09	2,41

* T = temperatura; HR = humidade relativa; v = velocidade do ar à superfície do material; n = taxa de ventilação; A = área do material, q_e = taxa de ventilação específica; m = massa de material líquido aplicado; Espessura = espessura do filme de material líquido aplicado

PARTE III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPÍTULO 4

Caracterização e Optimização de Métodos

4.1. CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO DE CG/FID

4.1.1. Intervalo de Resposta linear e Limites de Detecção

4.1.2. Precisão do Método

4.1.3. Exactidão

4.1.4. Precisão do Método Modificado para Amostras com Grau de Humidade Elevado

4.1.5. Intervalo de Resposta Linear e Limites de Detecção do Método Modificado para Amostras com Grau de Humidade

4.1.4. Precisão do Método Modificado para Amostras com Grau de Humidade Elevado

4.2. CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO DE HPLC

4.2.1. Intervalo de Resposta linear e Limites de Detecção

4.2.2 Precisão

4.3. OPTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MÉTODO DE AMOSTRAGEM

4.3.1. Exactidão do Método Envolvendo Amostragem e Análise

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DA CÂMARA DE TESTE

4.4.1. Estanquicidade da Câmara de Teste

4.4.2. Eficiência do Grau de Mistura de Ar

4.4.3. Adsorção de COVs pela Câmara

4.4.4. Qualidade dos Brancos da Câmara

4.4.5. Precisão do Método Global

4.4.6. Exactidão dos Resultados Obtidos para Materiais de Revestimento

4.47. Influência do Tipo de Câmara de Teste nos Resultados

4.5. CONCLUSÕES

4. CARACTERIZAÇÃO E OPTIMIZAÇÃO DE MÉTODOS

Sendo este o primeiro trabalho realizado na unidade de investigação sobre qualidade do ar interior, a caracterização dos métodos a utilizar e a avaliação da qualidade dos resultados obtidos constituíram objectivos principais deste trabalho.

O estudo incluiu a determinação do intervalo de resposta linear e do limite de detecção (no caso dos métodos analíticos), e das precisão e exactidão dos resultados.

O controlo externo da qualidade dos resultados foi realizado através da participação num programa de Intercalibração inserido no Projecto *"VOCEM: Further development and validation of a small test chamber method for measuring VOC emissions from building materials and products"* liderado pelo "Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB)", Marne la Vallée, França (Cochet *et al.*, 1998). O programa teve a duração de mais de um ano (de Maio de 1997 a Agosto de 1998) e abrangeu as três componentes seguintes: (1) avaliação dos métodos de análise; (2) avaliação dos métodos de recolha de COVs, comparando os resultados obtidos por diferentes participantes, que usaram uma mesma câmara de teste; (3) comparação da eficiência das câmaras de teste usadas por cada participante no seu próprio laboratório.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MÉTODO DE GC/FID

4.1.1. INTERVALO DE RESPOSTA LINEAR E LIMITE DE DETECÇÃO

Por avaliação da forma da curva de calibração e do valor do coeficiente de correlação (r) do ajuste por regressão linear, sempre superior a 0.999 (tabela 4.1), concluiu-se que o método de GC/FID fornecia uma resposta praticamente linear para todos os compostos no intervalo de massas analisadas, que variou entre 20 ng e 1000 ng.

Tabela 4.1. Parâmetros das rectas de calibração* obtidos para vários COVs.

Composto	Declive (área/ng) ± s	Ordenada na origem (área) ± s	r	l.d. (ng)	l.d. ($\mu g/m^3$)
Butanol	$9{,}512x10^3 \pm 3{,}3x10$	$2x10^4 \pm 2x10^4$	0,99999	9,91	1,98
Tolueno	$1{,}3982x10^4 \pm 4{,}9x10$	$4x10^4 \pm 3x10^4$	0,99999	9,40	1,88
Hexanal	$9{,}412x10^3 \pm 4{,}3x10$	$-3x10^4 \pm 3x10^4$	0,99999	15,4	3,08
Octano	$1{,}4697x10^4 \pm 9{,}1x10$	$-1x10^4 \pm 2x10^4$	0,99996	8,24	1,65
Furfural	$5{,}374x10^3 \pm 7{,}4x10$	$-1x10^4 \pm 2x10^4$	0,9998	18,6	3,72
o-Xileno	$1{,}5321x10^4 \pm 1{,}7x10^2$	$-1x10^5 \pm 2x10^5$	0,99988	58,3	11,7
2-Butoxietanol	$7{,}884x10^3 \pm 3{,}9x10$	$-1x10^4 \pm 1x10^4$	0,99998	6,20	1,24
Ácido hexanóico	$7{,}618x10^3 \pm 6{,}5x10$	$1x10^4 \pm 2x10^4$	0,99993	11,8	2,36
β-Pineno	$1{,}5677x10^4 \pm 1{,}4x10^2$	$-9x10^4 \pm 9x10^4$	0,99992	29,7	5,94
2-Metil-1-pirrolidinona	$5{,}950x10^3 \pm 7{,}4x10$	$-2x10^5 \pm 2x10^5$	0,9998	138	27,6
2-Etil-1-hexanol	$1{,}2083x10^4 \pm 8{,}8x10$	$1x10^4 \pm 2x10^4$	0,99995	10,8	2,20
Limoneno	$1{,}5672x10^4 \pm 1{,}2x10^2$	$-2x10^4 \pm 3x10^4$	0,99995	9,36	1,87
Nonanal	$1{,}0189x10^4 \pm 1{,}0x10^2$	$-9x10^4 \pm 5x10^4$	0,99990	26,6	5,32
Dodecano	$1{,}5212x10^4 \pm 2{,}8x10$	$8x10^3 \pm 7x10^3$	0,999997	2,30	0,46
TXIB	$9{,}418x10^3 \pm 1{,}1x10^2$	$4x10^4 \pm 3x10^4$	0,9998	17,2	3,44

* s: desvio padrão; l.d.: limite de detecção do método; $n \geq 3$.

Determinou-se também o valor máximo de massa de composto para o qual o sistema respondia linearmente. Para tal preparam-se misturas de calibração contendo massas variáveis entre 1000 e 18000 ng, dos seguintes compostos: tolueno, 2-butoxietanol (BE), decano, limoneno, undecano, 2-(2-butoxietoxi)etanol (BEE), naftaleno e Texanol. No caso de BEE e naftaleno, apenas se conseguiu separação até 10000 ng, pois para massas superiores os dois compostos eluem

concomitantemente (num pico único). Para os compostos Texanol, BE, BEE e naftaleno a resposta foi linear em todo o intervalo estudado (ver figura 4.1). Para os restantes compostos, a resposta foi aproximadamente linear apenas até 5000 ng (ver figura 4.2).

A partir da curva de calibração determinou-se o limite de detecção do método (Miller e Miller, 1984). A tabela 4.1 inclui os valores obtidos para cada composto, após conversão para as unidades de concentrações geralmente usadas em ambiente interior (μg/m^3 de ar). Para tal escolheu-se um volume de 5 l, que é o volume máximo de ar recomendado para a recolha de COVs em Tenax TA.

A tabela mostra que o limite de detecção foi próximo ou mesmo inferior a 10 μg/m^3 para todos os compostos, excepto 2-metil-1-pirrolidinona (27,6 μg/m^3).

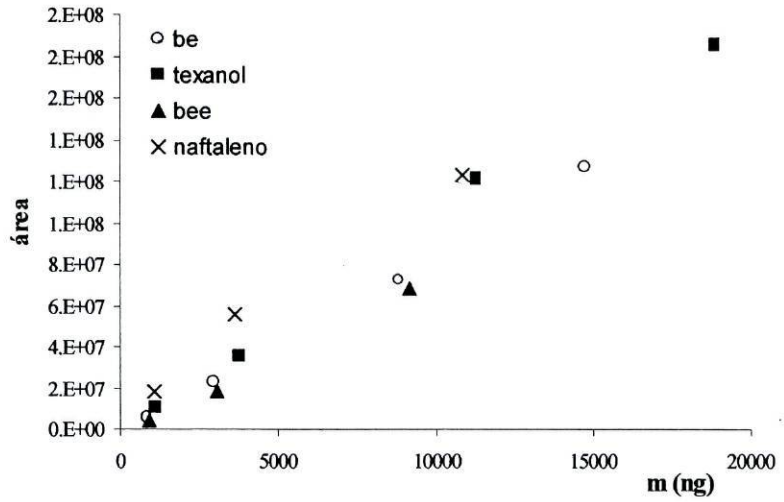


Figura 4.1. Resposta do sistema analítico (CG/FID) a massas crescentes de quatro compostos diferentes.

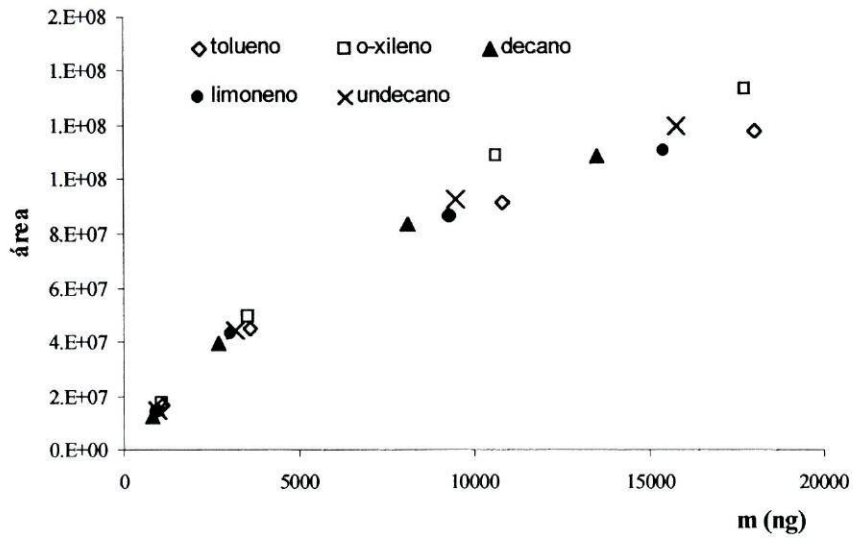


Figura 4.2. Resposta do sistema analítico (CG/FID) a massas crescentes de cinco compostos diferentes.

4.1.2. PRECISÃO DO MÉTODO

A precisão dos resultados obtidos por CG/FID foi determinada analisando sucessivamente vários tubos de Tenax TA, contendo misturas de calibração a níveis de COVs variados. Na tabela 4.2 ilustram-se os resultados obtidos.

Tabela 4.2. Precisão dos resultados (valores médios e desvios padrão relativos) obtidos por CG/FID para diversos COVs.

n°*	m (ng)	DPR%	n°*	m (ng)	DPR%	n°*	m (ng)	DPR%	n°*	m (ng)	DPR%
	Octano			*2-Butoxietanol*			*Limoneno*			*2-Etil-1-hexanol*	
5	10,8	3,9	5	10,3	16	5	10,7	6,3	5	11,3	12
4	108	3,8	4	103	3,9	4	107	2,7	4	113	2,5
3	542	1,3	3	516	0,24	3	536	1,8	3	564	0,66
	Butanol			*Tolueno*			*Furfural*			*β-Pineno*	
3	30,1	3,5	4	26,9	1,3	4	195	3,8	3	25,0	2,2
7	113	8,0	3	217	6,0	3	565	6,6	7	135	7,8
3	113x10	3,0	3	538	4,2	3	195x10	7,7	4	135x10	9,5
			3	217x10	6,2						
	TXIB			*Ácido hexanóico*			*o-Xileno*			*2-Metil-1-pirrolidinona*	
4	116	5,3	3	113	12	8	213	8,0	9	442	7,2
3	578	7,1	3	566	4,2	5	213x10	8,8	5	442x10	8,2
	Dodecano			*Hexanal*			*Nonanal*				
4	25,5	2,9	3	27,9	3,6	5	29,8	11			
4	194	2,0	8	134	7,3	9	107	2,7			
3	510	3,0	5	134x10	8,4	5	107x10	5,7			
3	194x10	6,0									

*n° - número de réplicas

Para os hidrocarbonetos o método apresentou repetibilidade aceitável. Resultados menos precisos foram obtidos para o ácido hexanóico, o que foi uma consequência da coluna cromatográfica usada não ser a mais apropriada para a análise de compostos deste tipo, e a sua sensibilidade ser baixa. O pico referente ao ácido hexanóico era largo e os erros fortuitos foram maiores.

4.1.3. EXACTIDÃO

A exactidão do método foi avaliada por participação num programa de intercalibração no âmbito do projecto VOCEM. Foram analisadas duas amostras, fornecidas na forma de soluções (A e B), cada uma contendo uma mistura dos mesmos sete COVs, em níveis de concentração diferentes. Nas tabelas 4.3 (amostra A) e 4.4 (amostra B) apresentam-se os resultados obtidos e o respectivo erro relativamente ao valor de referência. Os resultados mais exactos foram obtidos na maioria dos casos, para a solução com níveis de concentração mais elevados (amostra A, tabela 4.3). A amostra com concentrações de COVs mais baixas continha massas próximas dos respectivos limites de detecção, e por isso mais susceptíveis de sofrerem contaminações. Por isso, a exactidão e até o significado dos resultados foi reduzido. O ácido hexanóico foi o composto para o qual se obteve pior exactidão, nas duas amostras, pelas razões já mencionadas acima. De referir que a exactidão dos resultados obtidos neste trabalho foi bastante aceitável no conjunto dos resultados dos 19 participantes (ver detalhes no Anexo B).

Tabela 4.3. Exactidão dos resultados (ng) obtidos para a amostra A.

Compostos	**Valores de réplicas**			**Média ± intervalo confiança (95%)**	**Valor referência**	**Exactidão* %**
n-Octano	267	303	288	286 ± 36	294,2	-2,9
2-Butoxietanol	210	240	224	225 ± 30	232,6	-3,3
Ácido hexanóico	183	205	173	187 ± 34	242,3	-23
2-Etil-1-hexanol	291	310	302	301 ± 20	292,8	2,8
Limoneno	188	213	197	199 ± 26	211,0	-5,6
n-Dodecano	188	212	204	202 ± 25	207,5	-2,8
TXIB	236	270	272	260 ± 41	268,0	-3,1

*Exactidão = 100 x (Valor referência - Valor obtido) / Valor referência

Tabela 4.4. Exactidão dos resultados (ng) obtidos para a amostra B.

Compostos	Valores de réplicas			Média ± intervalo confiança (95%)	Valor referência	Exactidão* %
n-Octano	11,0	10,2	9,94	10,4 ± 1,1	10,3	1,0
2-Butoxietanol	11,9	11,9	11,2	11,7 ± 0,9	12,5	-6,7
Ácido hexanóico	6,01**	8,71**	6,67**	7,1 ± 2,9	12,9	-45
2-Etil-1-hexanol	14,1	13,4	13,4	13,6 ± 0,8	11,5	19
Limoneno	11,8	11,6	10,6	11,3 ± 1,3	11,5	-1,6
n-Dodecano	8,74	8,34	8,13	8,41± 0,62	9,90	-15
TXIB	9,66**	11,3**	11,3**	10,8 ± 1,9	13,9	-22

*Exactidão = 100 x (Valor referência - Valor obtido) / Valor referência
**Da ordem de grandeza do limite de detecção do método

4.1.4. INTERVALO DE RESPOSTA LINEAR E LIMITES DE DETECÇÃO DO MÉTODO MODIFICADO PARA AMOSTRAS COM GRAU DE HUMIDADE ELEVADO

O método usado para amostras com grau de humidade elevado apresentou resposta linear em todo o intervalo de concentrações utilizado, que variou entre 30 e 1000 ng, como evidencia a tabela 4.5. A tabela inclui os limites de detecção (l.d.) observados para os diferentes COVs.

Tabela 4.5. Resultados obtidos por ajuste por regressão linear à curva de calibração para COVs com massas molares variadas, pelo método modificado.

Composto	Declive (área/ng) ± s	Ordenada na origem (área) ± s	r	l.d. (ng)	l.d. (μg/m³)
Butanol	$1{,}0167\times10^{4}\pm 5{,}7\times10$	$-6\times10^{4}\pm 3\times10^{4}$	0,99997	16,0	3,28
Tolueno	$1{,}8252\times10^{4}\pm 2{,}3\times10^{2}$	$-2\times10^{5}\pm 2\times10^{5}$	0,99985	40,7	8,14
Hexanal	$1{,}1080\times10^{4}\pm 7{,}6\times10$	$-7\times10^{4}\pm 5\times10^{4}$	0,99995	23,1	4,62
o-Xileno	$1{,}7754\times10^{4}\pm 1{,}4\times10^{2}$	$-1\times10^{5}\pm 2\times10^{5}$	0,99994	41,5	8,31
Propilbenzeno	$1{,}8583\times10^{4}\pm 1{,}4\times10^{2}$	$-1\times10^{5}\pm 1\times10^{5}$	0,99994	28,3	5,67
β-Pineno	$1{,}8554\times10^{4}\pm 1{,}3\times10^{2}$	$-1\times10^{5}\pm 1\times10^{5}$	0,99995	23,4	4,68
2-Metil-1-pirrolidinona	$1{,}439\times10^{3}\pm 1{,}0\times10^{2}$	$-2\times10^{5}\pm 2\times10^{5}$	0,99982	149	29,8
Nonanal	$1{,}2456\times10^{4}\pm 1{,}2\times10^{2}$	$-1\times10^{5}\pm 1\times10^{5}$	0,99990	26,2	5,24
Dodecano	$1{,}8819\times10^{4}\pm 1{,}4\times10^{2}$	$-1\times10^{5}\pm 1\times10^{5}$	0,99995	17,2	3,44

4.1.5. PRECISÃO DO MÉTODO MODIFICADO PARA AMOSTRAS COM GRAU DE HUMIDADE ELEVADO

A precisão dos resultados obtidos pelo método utilizado para amostras com grau de humidade elevado foi estudada através de determinações repetidas (variável entre 3 e 5) de misturas de calibração contendo diferentes COVs introduzidas em tubos de Tenax TA. Realizaram-se determinações a três níveis de concentrações diferentes.

Como mostra a tabela 4.6, os valores dos desvios padrão foram relativamente baixos (DPR≤ 12%), embora em alguns casos tenham sido superiores aos obtidos pelo método não modificado, o que é compreensível, uma vez que este método envolve mais um procedimento para remoção de água.

No caso do o-xileno obtiveram-se melhores resultados com este método, o que poderá reflectir a presença de água residual no primeiro método, que terá afectado esses resultados.

Tabela 4.6. Precisão dos resultados (valor médio e desvio padrão relativo, DPR) obtidos pelo método usado para amostras com grau de humidade elevado.

nº*	m (ng)	DPR%	nº*	m (ng)	DPR%	nº*	m (ng)	DPR%
	Butanol			***β-Pineno***			***Dodecano***	
3	30,1	17	4	25,0	4,4	4	22,9	12
4	113	14	4	135	4,1	5	94,0	3,9
4	113x10	9,4	3	135x10	11	4	940	8,0
	Tolueno			***o-Xileno***			***Propilbenzeno***	
5	131	6,2	5	213	3,7	5	149	3,7
4	131x10	6,8	4	213x10	5,6	4	149x10	7,4
	Hexanal			***Nonanal***			***2-Metil-1-pirrolidinona***	
4	134	9,7	5	107	7,3	5	442	12
4	134x10	7,8	4	107x10	9,2	3	442x10	5,2

*nº - número de réplicas

4.2. CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO DE HPLC

4.2.1. INTERVALO DE RESPOSTA LINEAR E LIMITES DE DETECÇÃO

Por avaliação visual da forma da curva de calibração e do valor do coeficiente de correlação (tabela 4.7) pôde concluir-se que a resposta do método foi praticamente linear nos intervalos de massas analisadas (1 - 250 ng). Os limites de detecção para os vários compostos, calculados a partir das curvas de calibração (Miller e Miller, 1984), são também apresentados na tabela 4.7, expressos quer em massa quer em massa por volume de ar (unidade usada nos estudos de atmosferas interiores). Neste último caso multiplicou-se a massa introduzida no cromatógrafo pelo volume total de solução eluída do cartucho de DNPH (5 ml), e dividiu-se pelo volume médio de ar recomendado para recolha em cartucho, que é de 150 l. Os limites de detecção foram relativamente baixos, tendo o mais elevado sido obtido para acetona.

Tabela 4.7. Parâmetros do ajuste por regressão linear das rectas de calibração obtidas por HPLC para diferentes compostos, e respectivos limites de detecção.

Composto	Declive (área/ng) ± s	Ordenada na origem (área) ± s	r	l.d. (ng)	l.d. ($\mu g/m^3$)
Formaldeído	$4,22x10^3 \pm 1,9x10$	$1,95x10^3 \pm 1,8x10^3$	0,99997	1,91	6,37
Acetaldeído	$3,09x10^3 \pm 1,6x10$	$1,57x10^3 \pm 1,8x10^3$	0,99996	2,66	8,85
Acetona	$2,61x10^3 \pm 2,4x10$	$-3,81x10^3 \pm 2,8x10^3$	0,99988	7,34	24,5

s: desvio padrão; r: coeficiente de correlação; l.d.-limite de detecção do método

4.2.2. PRECISÃO

Para determinar a precisão dos resultados fornecidos pelo método de HPLC usado, analisaram-se, sucessivamente, aliquotas de uma mesma mistura de calibração, contendo os derivados formaldeído-DNPH, acetaldeído-DNPH e acetona-DNPH. O estudo foi repetido para três níveis de concentração diferentes. Os resultados obtidos, patentes na tabela 4.8, mostram que a precisão foi aceitável (DPR < 10%).

Tabela 4.8. Precisão dos resultados (valor médio e desvio padrão relativo, DPR) obtidos pelo método de HPLC usado.

	Formaldeído			Acetaldeído			Acetona	
nº*	m (ng)	DPR%	nº*	m (ng)	DPR%	nº*	m (ng)	DPR%
30	16,9	7,4	30	18,8	9,5	29	20,3	14
27	42,3	8,3	25	47,1	7,6	27	50,7	8,6
15	212	4,2	15	235	4,7	15	254	6,2

*nº: número de réplicas

4.3. OPTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MÉTODO DE AMOSTRAGEM

Na recolha de ar para determinação dos COVs num dado ambiente é indispensável que o fluxo de ar seja constante e bem conhecido, para que os resultados sejam exactos.

Neste trabalho, a medição do caudal de ar através do tubo com adsorvente sólido começou por ser medido por meio de um fluxímetro de bolha de sabão. Passou-se depois a usar rotâmetros, que estavam permanentemente em linha durante a recolha de ar. Embora os rotâmetros comerciais usados viessem acompanhados de uma curva de calibração, eles foram calibrados neste trabalho por meio de um calibrador Gillian. A calibração foi efectuada com um tubo adsorvente em linha, ou seja, nas condições em que iriam ser utilizados. Para o estabelecimento da curva de calibração, realizaram-se três sessões de calibração em três dias diferentes; em cada sessão efectuaram-se calibrações com dois tubos de adsorção diferentes, para anular variações devidas a diferenças no empacotamento. O valor médio de todas essas calibrações, em número de seis, passou a constituir a curva de calibração do rotâmetro nas utilizações futuras do mesmo. A figura 4.3 mostra a existência de diferenças marcadas entre a curva de calibração fornecida pelo fabricante, que corresponde a condições atmosféricas padrão, e a curva obtida com o tubo de Tenax em linha.

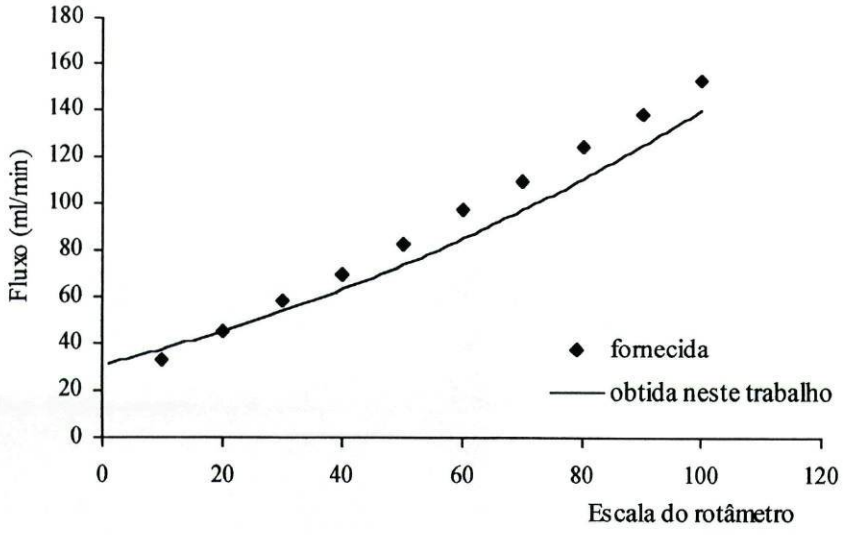


Figura 4.3. Comparação entre a curva de calibração fornecida pelo fabricante e a curva obtida neste trabalho para um dos rotâmetros usados neste trabalho.

4.3.1. EXACTIDÃO DO MÉTODO ENVOLVENDO AMOSTRAGEM E ANÁLISE

Uma avaliação da exactidão do método global, foi realizada no programa de intercalibração já mencionado. Para tal, procedeu-se à recolha de COVs, de uma mistura de sete, de uma câmara de teste Indoortron (30 m^3), localizada no Laboratório do Joint Research Centre / Environment Institute, Ispra, Itália. O ar da câmara era continuamente analisado por meio de um cromatógrafo gasoso colocado em linha com uma das saídas, e as concentrações assim determinadas constituíram os valores de referência para avaliação da exactidão. A recolha foi efectuada com equipamento de amostragem do próprio participante e que, no presente caso foi o usado ao longo deste trabalho. Recolheram-se quatro amostras de 1 l de ar cada, que foram processadas como habitualmente, usando o equipamento e os métodos descritos no capítulo 3 e nas secções anteriores. Os resultados obtidos foram comparados com os valores referência (tabela 4.9).

Todos os resultados obtidos neste estudo respeitaram os critérios de qualidade exigidos, que no âmbito do projecto VOCEM foram os seguintes: DPR (média): ± 10%; exactidão: ± 20% entre a média e o valor referência, e ± 50% entre os valores de medição individuais e o valor referência. Portanto a sua qualidade foi aceitável.

No entanto todos os resultados apresentaram desvios positivos, o que indicou a existência de um erro sistemático, que poderá ter sido devido à leitura do caudal de ar no rotâmetro, com erro de paralaxe. Constatou-se que o local de recolha da câmara do Laboratório do Joint Research Centre / Environment Institute era de difícil acesso ao autor deste trabalho. Os resultados obtidos pelos diferentes participantes podem ser consultados no Anexo B.

Tabela 4.9. Exactidão (e precisão) do método global.

	Concentração nas diferentes réplicas ($\mu g/m^3$)				Média ($\mu g/m^3$)	DPR %	Valor Referência ($\mu g/m^3$)	Exactidão* %
	1	2	3	4				
n-Octano	169	189	182	181	180	4.7	156	16
2-Butoxietanol	26,5	32,3	29,0	27,4	28,8	8,8	24,5	18
Ácido hexanóico	122	153	134	137	136	9,2	125	9,2
2-Etil1-hexanol	156	172	168	168	166	4,1	144	15
Limoneno	202	227	218	216	216	4,9	185	17
n-Dodecano	19,7	22,8	23,6	19,9	21,5	9,3	18,9	14
TXIB	37,2	39,7	37,5	37,0	37,8	3,3	33,0	15

* Exactidão = 100 * (Valor referência - Valor obtido) / Valor referência

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DA CÂMARA DE TESTE

Avaliou-se também a eficiência da câmara de teste de aço utilizada neste trabalho. Concretamente testou-se (para corrigir posteriormente) a eventual existência de fugas e o grau de eficiência de mistura gasosa na câmara, e determinou-se a capacidade de adsorção de diversos COVs pela própria câmara. No que respeita à câmara de vidro (disponível só a partir de Março de 1999) efectuou-se apenas um teste de comparação dos resultados obtidos nesta e na câmara de aço para um mesmo material de construção.

4.4.1. ESTANQUICIDADE DA CÂMARA DE TESTE

Seguindo indicações da literatura (ECA, 1991a), determinou-se a taxa de fugas da câmara de teste, medindo o tempo necessário para que a pressão da câmara se reduzisse a metade ($t_{1/2}$) (ver equação 2.8, na secção 2.2), após ter sido selada. Efectuaram-se vários ensaios a pressões iniciais diferentes. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.10.

Tabela 4.10. Taxas de fuga (TF) de ar da câmara observadas neste trabalho, a diferentes pressões.

Pressão inicial (Pa)	$t_{1/2}$ (h)	TF (h^{-1})
200	0,297	0,0047
140	0,322	0,0030
100	0,302	0,0025
35,0	0,332	0,00073

A tabela mostra que a taxa de fuga foi sempre muito inferior a 1% da taxa de ventilação normalmente utilizada (0,85 h^{-1}). Mesmo que se usasse uma taxa de ventilação inferior, por exemplo de 0.5 h^{-1}, a TF seria ainda inferior a 1%, e estaria em conformidade com o que é aconselhado (ECA, 1991a; Nordtest, 1990). Concluiu-se, assim, que a câmara a usar nos estudos posteriores respeitava as condições exigidas no respeitante a fugas.

4.4.2. EFICIÊNCIA DO GRAU DE MISTURA DE AR

As câmaras de teste devem ser concebidas de modo a assegurar uma adequada mistura do ar no seu interior, estando para tal equipadas com ventoínhas ou ventiladores. A eficiência da ventilação foi determinada por meio de um gás traçador (SF_6), numa concentração de 0.44 mg/m^3, que permitiu seguir os movimentos das massas de ar. A mistura gasosa foi introduzida na câmara a uma taxa de ventilação de 0,25 h^{-1}. Este valor era inferior ao normalmente utilizado (0,85 h^{-1}), permitindo assim testar o sistema nas condições mais desfavoráveis. Efectuou-se um primeiro teste com recolha de ar no ponto A (figura 3.1, secção 3) e um segundo teste englobando os 4 pontos de recolha (pontos A, B, C e D, figura 3.1).

A figura 4.4 ilustra para a primeira experiência que os pontos experimentais apresentaram uma certa dispersão. Por meio da equação 2.9 (secção 2.2) obteve-se a curva experimental. Na figura 4.5 ilustram-se os resultados para um dos pontos de recolha na segunda experiência.

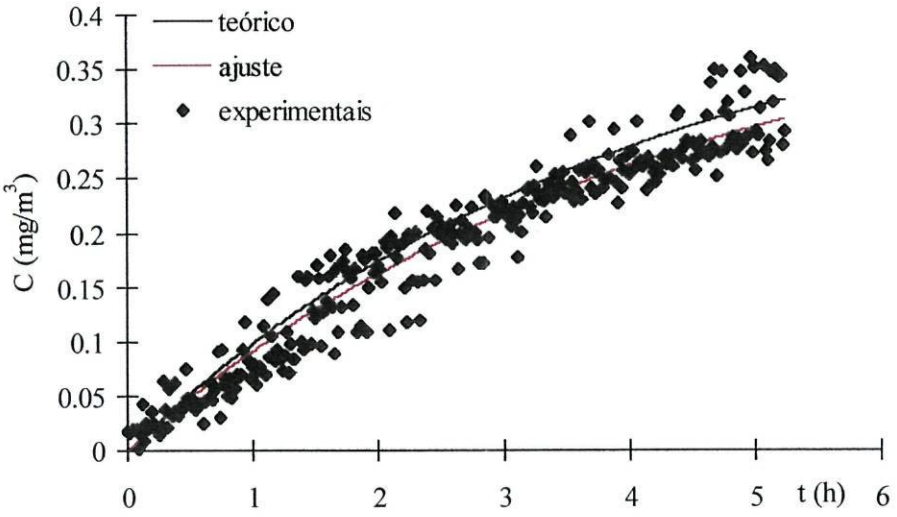


Figura 4.4. Resultados obtidos na determinação da concentração de SF_6 (mg/m^3) em função do tempo, com recolha apenas no ponto A da câmara de teste.

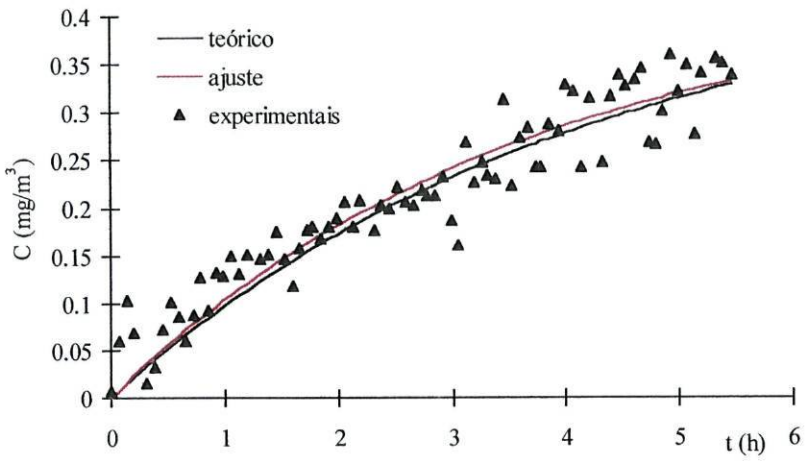


Figura 4.5. Resultados obtidos no ponto D na determinação da concentração de SF_6 (mg/m^3) em função do tempo, com recolhas nos pontos A, B, C e D da câmara de teste.

A partir da equação 2.10 (secção 2.2), determinou-se o grau de eficiência, e a partir do ajuste à equação 2.9 (secção 2.2), o volume aparente da câmara de teste (tabela 4.11).

Tabela 4.11. Resultados obtidos na avaliação da eficiência de mistura de gases e vapores na câmara de teste

Ponto de recolha	η* %	Volume aparente (l)	Desvio do volume** %
A	94	267	4,7
A	97	231	9,8
B	92	213	16
C	97	230	9,8
D	96	229	10

* Grau de eficiência da mistura

** Relativamente ao volume da câmara de teste (255 dm^3)

Os resultados obtidos nas duas experiências foram contraditórios. Na primeira experiência a curva experimental ficou abaixo da curva teórica (figura 4.4), e na segunda experiência as curvas experimentais, provenientes de medição de concentrações nos 4 pontos de recolha, surgiram acima da curva teórica (figura 4.5), o que pode indicar alguma insuficiência na mistura. No entanto, os desvios observados, com a excepção do ponto B, respeitaram os critérios exigidos pela ECA (< 10%, ECA, 1991a), pelo que a eficiência de mistura da câmara de teste foi considerada aceitável. Concluiu-se que se deveria evitar recolher amostras no ponto B, que revelou uma mistura deficiente.

4.4.3. ADSORÇÃO DE COVS PELA CÂMARA

Impunha-se também avaliar em que extensão a câmara de teste adsorvia COVs a partir da sua própria atmosfera. A adsorção de COVs contribuiria para reduzir as concentrações de COVs na atmosfera da câmara, e os COVs adsorvidos poderiam contaminar mais tarde a atmosfera da câmara, por desadsorção.

Efectuou-se um primeiro estudo para n-dodecano, seguindo o procedimento proposto por ECA (1993). Fez-se depois outro estudo para 4 compostos, de acordo com o procedimento proposto no âmbito do Projecto VOCEM (Cochet *et al.*, 1998). A metodologia utilizada para geração dos vapores de COVs na atmosfera da câmara foi apresentada na secção 3.8. As determinações foram efectuadas em triplicado e os resultados são apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.12. Factores de emissão dos COVs introduzidos na câmara de teste.

Composto	Factor de emissão baseado em pesagens (μg/h)	Factor de emissão baseado em concentrações* (μg/h)					
		24 h	27 h	31 h	48 h	72 h	100 h
n-Dodecano	118	113	-	-	121	118	-
	126	104	-	-	124	125	-
	131	116	130	126			-
2-Butoxietanol	-48,6**	211	-	-	202	203	-
2-Etil-1-hexanol	34,7	50,5	-	-	48,8	43,7	-
n-Dodecano	55,6	61,8	-	-	42,6	41,8	-
TXIB	480,5	442	-	-	491	471	-
2-Butoxietanol	5,4**	249	-	-	190	179	-
2-Etil-1-hexanol	47,6	65,6	-	-	46,7	46,8	-
n-Dodecano	47,6	44,5	-	-	41,2	42,6	-
TXIB	650,7	619	-	-	517	573	-
2-Butoxietanol	77,7**	233	-	-	210	268	222
2-Etil-1-hexanol	29,1**	71,7	-	-	44,2	56,0	49,0
n-Dodecano	50,4	50,1	-	-	41,9	47,0	44,7
TXIB	731,2	734	-	-	653	755	684

*Medidas na atmosfera da câmara

** Valor anormal

Para o 2-butoxietanol e 2-etil-1-hexanol obtiveram-se valores anormais de massa evaporada por pesagem (variação de massa positiva ou muito pequena), não permitindo o cálculo do factor de recuperação. Valores anormais por pesagem foram também observados noutros estudos (Cochet *et al.*,, 1998), os quais resultarão dos compostos serem hidrofílicos (p.ex. álcoois) ou oxidáveis (p.ex.aldeídos) e a perda de massa não ser proporcional à massa vaporizada, devido a condensação de vapor de água ou processos de oxidação. Para os outros compostos calculou-se a percentagem de recuperação (tabela 4.13).

Tabela 4.13. Percentagens de recuperação obtidas nos testes de adsorção de COVs pela câmara de teste

Composto	% Recuperação			
	24 h	48 h	72 h	99.5 h
n-Dodecano	95	102	100	-
	83	99	100	-
	88	99	96	-
n-Dodecano	111	77	75	-
TXIB	92	104	98	-
n-Dodecano	93	86	89	-
TXIB	95	79	88	-
n-Dodecano	99	83	93	89
TXIB	100	89	103	94

Observaram-se percentagens de recuperação médias de 7.5% para o n-dodecano e de 5.8% para o TXIB. Sabendo-se que o efeito de adsorção será menor para os compostos mais voláteis (Levsen e Sollinger 1993), é de admitir que o erro introduzido por adsorção pela própria câmara de COVs emitidos por materiais estudados em câmara de teste não seja importante.

A tabela 4.13 mostra que a repetibilidade nos resultados foi relativamente baixa, o que resultará da acumulação de erros na pesagem dos compostos, variações nas condições ambientais da câmara de teste e nos passos de amostragem e análise.

4.4.4. QUALIDADE DOS BRANCOS DA CÂMARA

A qualidade do ar que circula na câmara de teste, e a eficiência da limpeza da câmara após cada utilização, condicionam os níveis do branco e, consequentemente a contribuição da fase de amostragem para os limites de detecção do método. São considerados (ECA, 1997b) brancos aceitáveis valores de 10 $\mu g/m^3$ de COVT e 2 $\mu g/m^3$ de cada composto individualmente. Porém, tais valores são difíceis de conseguir, principalmente após a câmara ter sido usada para materiais com emissões de COVs elevadas. Na tabela 4.14 apresentam-se brancos típicos obtidos neste trabalho, os quais foram frequentemente superiores aos aconselhados. Na figura 4.6 mostra-se também o cromatograma de um branco da câmara.

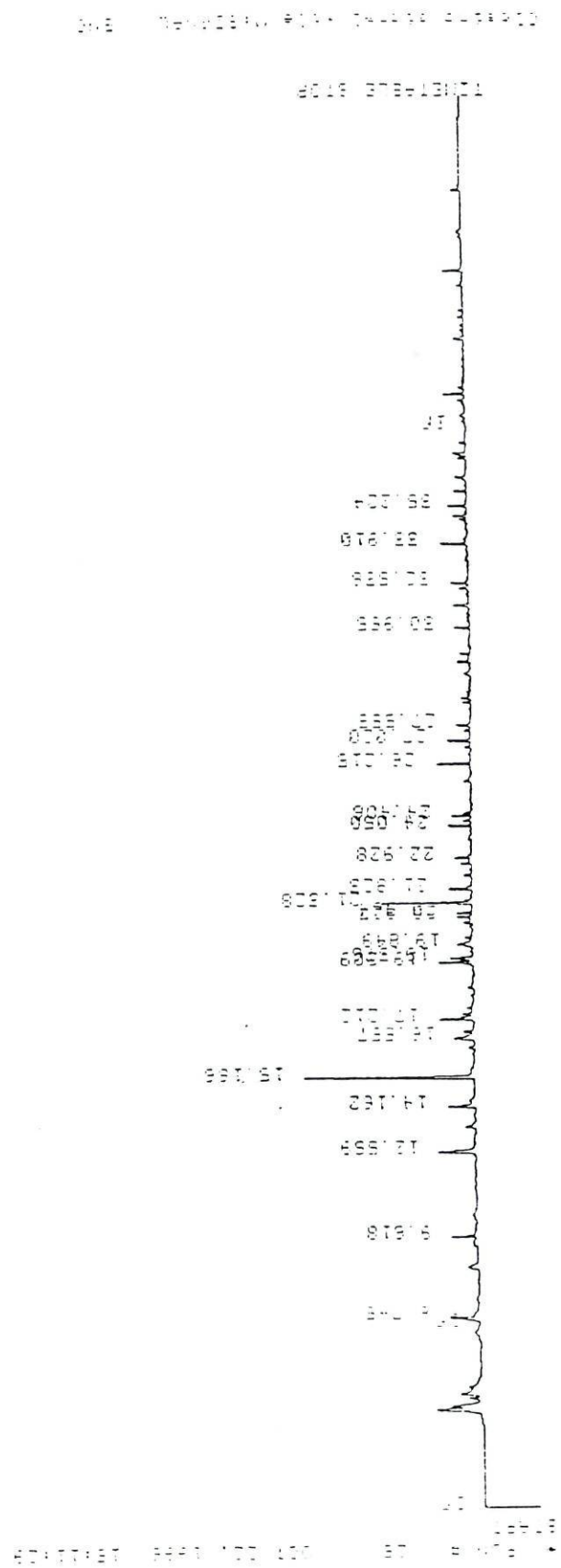


Figura 4.6. Cromatograma de um branco da câmara de teste

Tabela 4.14. Valores típicos de brancos da câmara ($\mu g/m^3$) obtidos em diferentes estudos (A-E) em diferentes datas.

	A	B	C	D	E
COVT	16	17	5,0	14	21
Ácido acético				3.7	
1-Butanol		1,2		2,6	
Tolueno	2,9	5,7	1,5		2,2
Fenol					4,6
2-Etil-1-hexanol		4,9		6,8	

4.4.5. PRECISÃO DO MÉTODO GLOBAL

Para avaliação da precisão do método global de determinação de COVs (amostragem em câmara de teste + análise por CG/FID) recolheram-se 7 amostras sucessivas de uma câmara de teste que continha concentrações estacionárias de 12 COVs. Os volumes de ar recolhidos variaram entre 0.7 e 1,9 l. Os resultados são apresentados na tabela 4.15. Calculou-se o desvio padrão relativo (DPR) associado ao método global. Por injecções sucessivas (nº = 7) de uma mistura de calibração contendo os mesmos 12 COVs em níveis de concentração idênticos aos encontrados na atmosfera da câmara de teste, calculou-se o DPR associado apenas ao método de análise. A partir das respectivas variâncias calculou-se o DPR associado apenas à amostragem em câmara de teste.

Tabela 4.15. Precisão dos níveis de COVs associada à amostragem da atmosfera da câmara de teste (7 determinações independentes).

	Global		CG/FID		Amostragem
Composto	**Média (ng)**	**DPR %**	**Média (ng)**	**DPR %**	**DPR %**
Tolueno	6733	13,3	6744	6,19	11,8
Furfural	2094	22,8	2141	5,55	22,1
Ciclohexanona	1678	17,5	1764	5,37	16,6
2-Butoxietanol	2535	9,58	3204	5,10	7,09
Propilbenzeno	3573	9,77	4108	5,96	6,97
b-Pineno	7063	29,4	6439	9,36	28,2
1-Metil-2-pirrolidinona	827,4	12,2	1245	5,72	8,70
2-Etil-1-hexanol	945,4	21,4	951,7	5,51	20,6
Limoneno	2367	14,4	2615	5,86	12,8
Nonanal	1354	25,2	1384	5,08	24,7
Undecano	2053	6,43	2242	5,87	0,46
TXIB	394,0	24,0	415,9	4,79	23,5

Variância (amostragem) = variância (global) - variância (análise CG)

DPR (amostragem) = 100* √variância / média

Pode observar-se que para alguns compostos os valores do DPR associados ao método global foram elevados. A contribuição da fase de análise para a imprecisão do método global foi muito mais reduzida do que a da fase de amostragem. A única excepção ocorreu para o undecano. Portanto, a amostragem constituiu, em geral, o passo limitante da precisão do método global.

4.4.6. EXACTIDÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA MATERIAIS DE REVESTIMENTO

Por último avaliou-se também a exactidão dos resultados obtidos para três materiais (revestimento para o chão em PVC, alcatifa e uma tinta), recorrendo ao programa de intercalibração já mencionado. Para cada material foi recolhido ar, em duplicado, da atmosfera da câmara onde o material permanecia há 24, 48 e 72 h. Para a tinta efecturam-se duas determinações, pois a sua aplicação sobre uma superfície de suporte (filme de poliéster, no presente caso) constituia uma fonte de erro considerável. As condições ambientais usadas nas experiências estão na tabela 3.8 (secção 3).

A composição do ar amostrado foi determinada por GC-MSD-FID, tendo-se centrado a atenção num número restrito, pré-fixado, de compostos para cada material. A quantificação foi efectuada por GC/FID com base no factor de resposta do próprio composto. Calculou-se também o valor de COVT, como sendo a soma das concentrações dos compostos com base no factor de resposta do próprio composto, acrescido da soma das concentrações dos compostos não seleccionados para quantificação individual, calculadas com base no factor de resposta do tolueno. Como neste caso, os valores "verdadeiros" das concentrações dos COVs emitidos pelos materiais não eram conhecidos, estes foram estimados a partir dos resultados válidos (exclusão de "outliers") obtidos pelos diferentes participantes (ver resultados gerais no Anexo B). Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 4.16 (PVC), 4.17 (alcatifa) e 4.18 (tinta).

Tabela 4.16 . Exactidão dos resultados (taxas de emissão, $\mu g/m^2h$), obtidos para um material de PVC.

Composto	24 h		48 h		72 h	
	Este trabalho	Média*	Este trabalho	Média*	Este trabalho	Média*
Fenol	91,2	99 ± 18	89,0	93 ±14	74,6	82 ± 13
2-(2-Butoxietoxi)etanol	313	380 ± 52	300	348 ± 46	266	318 ± 52
C_7Alquilbenzeno	78,4	93 ± 15	59,3	63 ± 17	54,6	62 ± 18
C_8Alquilbenzeno (isómero 1)	68,2	76 ± 22	61,9	84 ± 32	56	74 ± 28
C_8Alquilbenzeno (isómero 2)	185	125 ± 43	108	88 ± 29	98,2	92 ± 34
Tetradecano	66,6	53 ± 13	67,0	50 ± 12	61,0	45 ± 11
C_9Alquilbenzeno	53,7	61 ± 23	54,8	76 ± 31	50	64 ± 25
TXIB	13,8	31 ± 16	16	27 ± 13	14,6	28 ± 14
Outros compostos	103x10	202x10 ± 364	133x10	192x10 ± 365	109x10	171x10 ± 358

* Valor médio dos resultados válidos obtidos por diferentes participantes ± intervalo de confiança (95%).

Tabela 4.17. Exactidão dos resultados (taxas de emissão, $\mu g/m^2h$), obtidos para alcatifa.

Composto	24 h		48 h		72 h	
	Este trabalho	Média*	Este trabalho	Média*	Este trabalho	Média*
n-Decano	2,25	2,3 ± 0,6	0,75	1,1 ± 0,3	0,20	0,62 ± 0,3
n-Undecano	16,4	13,0 ± 1,3	9,50	7,3 ± 1,1	5,85	4,9 ± 0,5
2-Fenoxietanol	4,70	3,0 ± 1,4	2,5	2,2 ± 1,1	2,50	2,0 ± 1,0
n-Dodecano	19,4	16,3 ± 2,1	14,7	12,0 ± 1,5	11,6	10,0 ± 0,9
n-Tridecano	6,55	6,7 ± 1,0	5,85	5,8 ± 1,0	4,70	5,6 ± 0,8
Outros compostos	130	176 ± 48	80,5	134 ± 39	62,9	115 ± 35

* Valor médio dos resultados válidos obtidos por diferentes participantes ± intervalo de confiança (95%).

Tabela 4.18. Exactidão dos resultados (taxas de emissão, $\mu g/m^2h$) obtidos para uma tinta em duas experiências independentes.

Compostos	24 h		48 h		72 h	
	Este trabalho	Média*	Este trabalho	Média*	Este trabalho	Média*
Teste I						
2-(2-Etoxietoxi)etanol	698x10	774x10 ± 405x10	141x10	105x10 ± 455	635	631 ± 347
Texanol	799x10	805x10 ± 535x10	490x10	479x10 ± 633	362x10	354x10 ± 725
Outros compostos	180	555 ± 253	97,2	235 ± 91	51,7	127 ± 54
Teste II						
2-(2-Etoxietoxi)etanol	584x10	$103x10^2$ ± 417x10	115x10	205x10 ± 838	463	778 ± 341
Texanol	655x10	$101x10^2$ ± 297x10	446x10	480x10 ± 902	333x10	355x10 ± 693
Outros compostos	139	579 ± 273	61,2	237 ± 95	61,0	143 ± 66

* Valor médio dos resultados válidos obtidos por diferentes participantes ± intervalo de confiança (95%).

Da análise das tabelas 4.16-4.18 constata-se que os resultados obtidos neste trabalho caíram dentro do intervalo de valores considerados válidos. Os desvios padrão associados aos valores médios dos resultados válidos foram bastante elevados, o que provavelmente se deveu a vários factores:

- desvios ao protocolo, pois certos participantes não seguiram as recomendações de teste;
- adsorção de COVs pelos materiais constituintes das câmaras de teste;
- erros na análise química;
- heterogeneidade dos materiais;
- no caso da tinta, diferenças na espessura do filme aplicado;
- contaminações dos materiais;

Para além do autor deste trabalho, apenas quatro outros participantes no programa não apresentaram "outliers" (ver anexo B).

4.4.7. INFLUÊNCIA DO TIPO DE CÂMARA DE TESTE NOS RESULTADOS

Para averiguar se a natureza da câmara afectava as concentrações de COVs na respectiva atmosfera, compararam-se os níveis de COVs emitidos por um material de cortiça revestido a PVC após 4, 24, 48 e 72 h de exposição em duas câmaras de teste com concepções diferentes: uma de aço e uma de vidro. As determinações foram efectuadas em paralelo, e as condições ambientais nas duas

câmaras eram idênticas (tabela 3.8), excepto no que se refere à temperatura e HR, que não foi possível manter constantes na câmara de vidro (ver tabela 4.19).

Tabela 4.19. Condições ambientais durante as experiências comparativas em câmaras de vidro e de aço.

t (h)	T (°C)		HR %	
	Vidro	Aço	Vidro	Aço
3,8	22,6	23,8	62,6	51,4
25	22,0	22,6	29,4	46,7
50	14,0	22,3	21,0	43,3
73	22,4	21,5	25,9	45,3

Para os COVs encontrados em maior concentração nas atmosferas das câmaras (fenol, 1,2,4-trimetilbenzeno, 2-etil-1-hexanol e metoxibenzoato de etanol) os resultados são apresentados na tabela 4.20 e ilustrados na figura 4.7. A câmara de vidro conduziu sistematicamente a resultados inferiores aos obtidos na câmara de aço. A diferença foi mais marcada após 4 h de exposição dos materiais, diminuindo progressivamente ao longo do tempo. Para este comportamento poderão ter concorrido as diferenças de temperatura (factor principal nos resultados para 50 h), HR e da própria geometria das câmaras. O facto dos resultados serem já bastante próximos após 73 h de exposição indica que as câmaras necessitarão de tempos diferentes para que a pressão de vapor de equilíbrio na respectiva atmosfera seja atingida. Por conseguinte, determinações para tempos de exposição superiores a 72 h conduzirão a resultados mais semelhantes entre câmaras de concepção diferente e portanto mais comparáveis.

Tabela 4.20. Variação da concentração de COVs ($\mu g/m^3$) ao longo do tempo para os compostos mais importantes emitidos por material cortiça revestido a PVC, em câmaras de vidro e de aço.

t (h)	Fenol		1,2,4-Trimetilbenzeno		2-Etil-1-hexanol		Metoxibenzoato de etanol	
	Vidro	Aço	Vidro	Aço	Vidro	Aço	Vidro	Aço
3,8	256	431	23,6	30,8	7,02	26,0	33,4	68,7
25	86,4	121	8,86	11,0	3,89	7,00	11,7	34,9
50	31,8	63,8	4,56	8,55	< l.d.*	4,54	5,58	21,6
73	49,1	50,9	11,0	7,60	3,76	4,36	9,40	17,0

*l.d. -limite de detecção do método

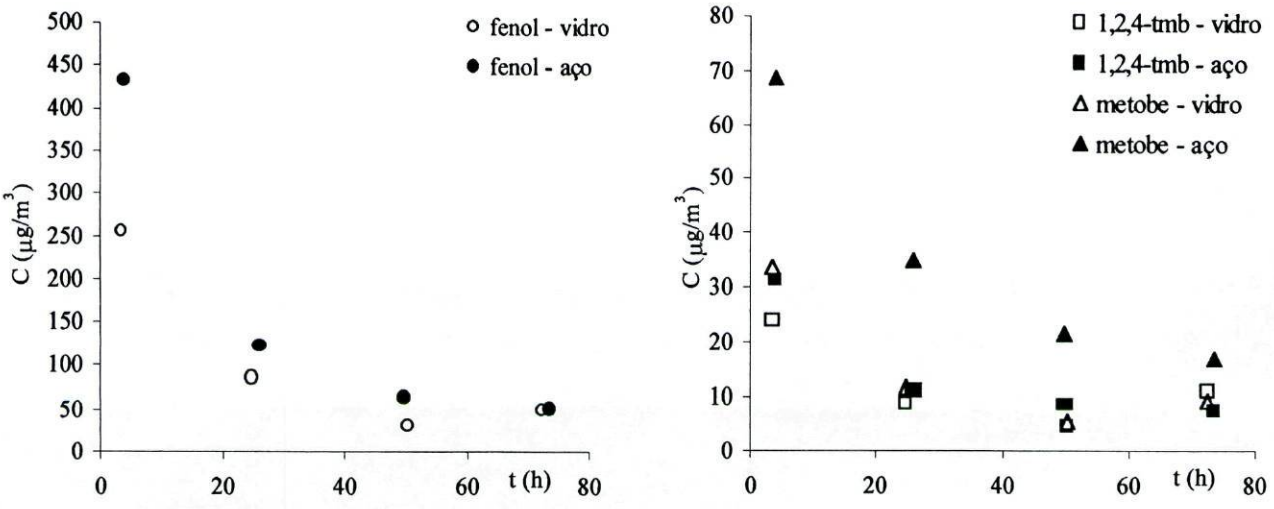


Figura 4.7. Comparação das variações das concentrações de diferentes COVs observadas, ao longo do tempo, em câmaras de vidro (símbolos abertos) e de aço (símbolos fechados).

4.5. CONCLUSÕES

Procedeu-se à caracterização dos métodos utilizados neste trabalho, tendo-se ficado com uma perspectiva global das suas capacidades e limitações para quantificação das emissões de diferentes COVs por materiais de revestimento de interiores.

O método analítico de GC/FID revelou cumprir os requisitos básicos de linearidade no intervalo de concentrações normalmente encontradas neste tipo de estudos e de apresentar precisão (DPR em geral inferior a 10%) e exactidão aceitáveis para o fim em vista. Os limites de detecção foram em geral inferiores a 10 $\mu g/m^3$, com a excepção de 2-metil-1-pirrolidinona que apresentou um valor mais elevado (28 $\mu g/m^3$). O método utilizado para análise de amostras com grau de humidade elevado apresentou também valores de precisão aceitáveis (DPR<10%) e limites de detecção também inferiores a 10 $\mu g/m^3$, embora se observasse uma diminuição da qualidade dos resultados relativamente ao método aplicável a amostras com grau de humidade normal.

O método de HPLC usado para análise de aldeídos e cetonas de baixa massa molecular revelou precisão aceitável (DPR<10%) e apresentou limites de detecção também inferiores a 10 $\mu g/m^3$, com a excepção da acetona para a qual o limite de detecção foi de 24 $\mu g/m^3$ e o DPR foi de 14% para amassa menor (20 ng).

O método de amostragem foi testado em conjunto com o método analítico, obtendo-se valores de precisão e de exactidão que respeitavam os critérios exigidos, estabelecidos no âmbito do Projecto VOCEM (Cochet *et al.*, 1998).

O sistema de geração das amostras, ou seja, a câmara de teste, também foi caracterizada sob diversos aspectos: estanquicidade, grau de eficiência de mistura gasosa, capacidade de adsorção dos diversos COVs, precisão e exactidão dos resultados que fornecia. Verificou-se que a câmara de teste respeitava todos os requisitos exigidos, embora não fosse totalmente inerte quanto à adsorção dos compostos menos voláteis como o dodecano e TXIB. Finalmente, constatou-se que os passos de geração de amostras e amostragem contribuem em maior extensão para a imprecisão do método global.

CAPÍTULO 5

Factores que Afectam as Emissões de COVs por Materiais de Revestimento

5.1. INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUBSTRATO NAS EMISSÕES DE COVs POR VERNIZ E TINTA

5.1.1. Influência do Substrato nas Emissões de COVs por uma Tinta de Base Aquosa

5.1.2. Influência do Substrato nas Emissões de COVs por um Verniz de Base Aquosa

5.2. ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE COVs POR MATERIAIS DE REVESTIMENTO

5.2.1. Adsorção/Desadsorção de n-Dodecano pela Câmara de Teste

5.2.2. Adsorção/Desadsorção de COVs por um Material de Cortiça

5.2.3. Adsorção/Desadsorção de COVs por uma Alcatifa

5.2.4. Comparação dos Resultados Obtidos para Cortiça e Alcatifa

5.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NAS EMISSÕES DE COVs

5.3.1. Influência da Temperatura

5.3.2. Influência da Humidade Relativa

5.3.1. Influência da Taxa de Ventilação

5.3.1. Influência da Velocidade do Ar à Superfície do Material

5.4. CONCLUSÕES

5. FACTORES QUE AFECTAM AS EMISSÕES DE COVs POR MATERIAIS DE REVESTIMENTO

A caracterização de materiais de revestimento de interiores quanto às emissões de COVs implica, para além da identificação e quantificação das concentrações de COVs encontrados na atmosfera, conhecer (para poder prever em situações futuras) o modo como as condições existentes no ambiente interior influenciam os níveis de COVs. Obter informação quanto a estes últimos aspectos foi o objectivo do trabalho apresentado e discutido neste capítulo.

Começou-se por estudar a influência do substrato nas emissões de COVs por materiais líquidos, designadamente, tinta e verniz. Para tal, seleccionou-se uma tinta de base aquosa que foi aplicada sobre os seguintes substratos: placa de cimento (material poroso) e filme de poliéster (material não poroso). Seleccionou-se também um verniz de base aquosa que foi aplicado sobre aglomerado de cortiça sem acabamento, parquet de eucalipto sem acabamento, parquet de pinho com acabamento e filme de poliéster.

Estudou-se, seguidamente, a influência do substrato, ou do próprio material de revestimento no seu todo, na ocorrência e extensão de fenómenos de adsorção de COVs existentes na atmosfera e de desadsorção dos COVs previamente adsorvidos.

Passou-se, depois, a estudar a influência das condições ambientais nos níveis das emissões de COVs. Para tal, fez-se variar, sucessivamente, dentro dos limites aceitáveis em ambientes interiores, cada um dos seguintes parâmetros: temperatura, HR, taxa de ventilação, velocidade do ar à superfície do material e tempo de exposição dos materiais. Para estes estudos escolheu-se um conjunto diversificado de materiais: aglomerado de cortiça sem acabamento, verniz aplicado em aglomerado de cortiça sem acabamento, aglomerado de cortiça revestida a PVC e tinta aplicada em placa de cimento.

No decurso do trabalho, o material de cortiça sem acabamento deixou de ser fabricado, não sendo possível efectuar para ele o estudo dos efeitos da temperatura e da HR nas emissões de COVs. Sabendo-se da literatura que a velocidade do ar e a taxa de ventilação influenciam de modo semelhante as emissões, os efeitos destes parâmetros foram estudados conjuntamente apenas para o aglomerado de cortiça sem acabamento. Para os outros materiais estudou-se apenas um desses parâmetros. Para fins comparativos, estudou-se também o efeito da velocidade do ar à superfície de um material vinílico, que já tinha sido objecto de outros estudos. Os resultados são apresentados nas secções seguintes.

5.1. INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUBSTRATO NAS EMISSÕES DE COVS POR VERNIZ E TINTA

Escolheram-se para este estudo os seguintes pares de produto/substrato: tinta de base aquosa / placa de cimento e tinta de base aquosa / filme de poliéster; verniz de base aquosa / cortiça natural, verniz de base aquosa / parquet de eucalipto, verniz de base aquosa / parquet de pinho e verniz de base aquosa / filme de poliéster. Este estudo foi realizado em condições ambientais constantes (apresentadas em pormenor na tabela 3.8). O tempo de exposição foi de 3 dias, tendo sido prolongado até 30 dias no caso da tinta.

5.1.1. INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NAS EMISSÕES DE COVS POR UMA TINTA DE BASE AQUOSA

Uma tinta de base aquosa, foi aplicada, segundo o procedimento descrito na secção 3.5, em placa de cimento e em filme de poliéster. As massas de tinta aplicadas em cada caso constam da tabela 3.8. Os materiais foram colocados, individualmente, em câmaras de teste, e efectuaram-se recolhas de amostras de ar após períodos de exposição, variáveis entre 4 h e 30 dias.

Os principais compostos encontrados na atmosfera variaram com o tipo de substrato. No caso do cimento destacou-se a presença de 6-metil-heptiléster de ácido 2-propenóico, acetato de isoburnilo, Texanol, TXIB e white spirit (constituído na sua maior parte por hidrocarbonetos alifáticos lineares e ramificados). No caso do filme de poliéster, para além dos compostos já referidos anteriormente, foram também identificados 2-(2-butoxietoxi)etanol e dietilftalato.

A figura 5.1 ilustra, para o decano e Texanol, os perfis das variações das concentrações na atmosfera com o tempo de exposição. Durante as duas primeiras horas de exposição ocorreu um aumento rápido das concentrações até ser atingida a pressão de vapor de equilíbrio de cada composto,

após a qual se observou um decréscimo das concentrações de COVs na atmosfera. Após 79 h de exposição, o decréscimo era já igual ou superior a 24% (dietilftalato em filme de poliéster) e de 100% (concentrações inferiores ao limite de detecção) para diversos COVs (ver tabela 5.1). Ao fim de 30 dias as concentrações de todos os COVs na atmosfera da câmara eram praticamente nulas (não detectáveis).

Para um tempo de exposição fixo, a concentração de um dado COV dependeu marcadamente do tipo de substrato em que a tinta havia sido aplicada. A figura 5.2 ilustra este aspecto para tempos de exposição até 72 h. Para além de serem evidentes diferenças nas concentrações da cada COV em ambos os substratos (valores em geral superiores para poliéster), observaram-se também diferenças nas quantidades relativas dos diferentes COVs. Assim, por exemplo, no caso do cimento, a concentração dos hidrocarbonetos foi superior à concentração de TXIB, verificando-se o inverso no caso do filme de poliéster.

Tabela 5.1. Percentagem de abatimento das concentrações observadas na atmosfera da câmara de teste após 79 h de exposição, relativamente aos valores máximos obtidos após 4 -7 h de exposição

Composto	Cimento	Poliéster
Decano	99,8%	99,9%
Undecano	99,9%	99,9%
Texanol	98,8%	85,3%
Dietilftalato	-	24,0%
TXIB	79,2%	52,3%

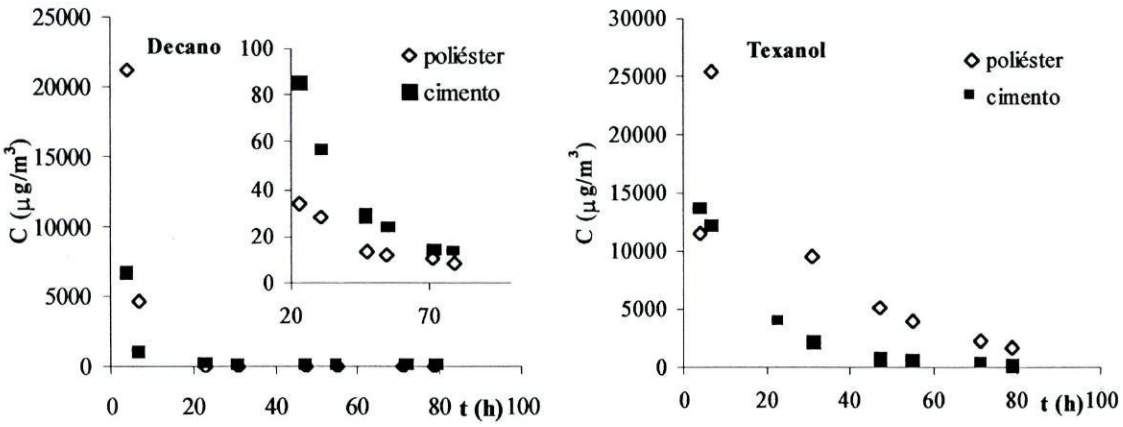


Figura 5.1. Influência do substrato e do tempo de exposição nas concentrações de decano e Texanol na atmosfera.

Sabendo-se da literatura que o modo de aplicação da tinta, em particular a espessura do filme, influenciava os resultados (Clausen, 1993, Laine-Ylijoki *et al.*, 1998), repetiu-se a experiência anterior, usando um procedimento semelhante. Os principais compostos encontrados foram os mesmos da experiência anterior.

Os resultados obtidos nas duas experiências para 72 h de exposição são mostrados na tabela 5.2 e figura 5.2.

Tabela 5.2. Taxas de emissão (μg/kgh) de COVs após 72 h de exposição para tinta aplicada sobre dois substratos, em duas experiências independentes.

Composto	Cimento		Poliéster	
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 1	Exp. 2
Decano	87,4	96,4	120	76
Undecano	75,5	114	66,9	47
BEE	n.d.*	n.d.*	153	562
Acetato isoburnilo	61,7	71,9	23,1	136
Texanol	141x10	426x10	$260x10^2$	$331x10^2$
Dietilftalato	n.d.*	n.d.*	251	282
TXIB	60,8	94,9	242	352

*n.d. - não detectado

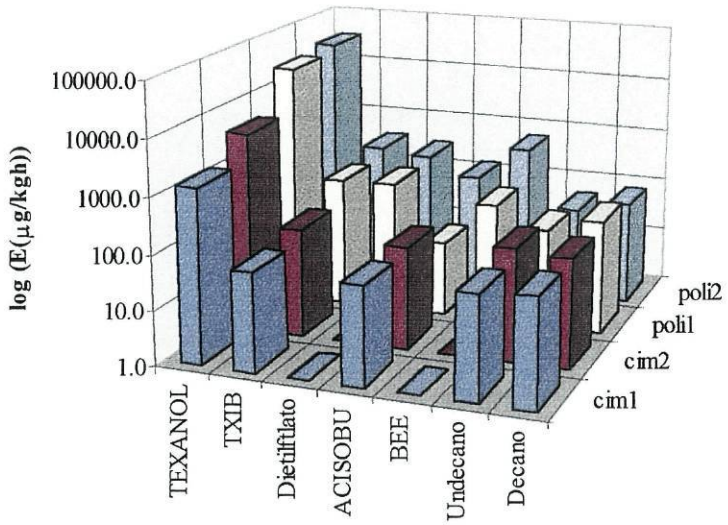


Figura 5.2. Taxas de emissão (μg/kgh) dos compostos mais importantes emitidos pela tinta aplicada em cimento e poliéster, em duas experiências semelhantes. Tempo de exposição: 72 h.

Pode observar-se que as diferenças relativas entre as taxas de emissão dos diferentes compostos foram aproximadamente constantes nas duas experiências, embora os valores absolutos tenham sido mais altos na segunda experiência. O decréscimo das concentrações foi também mais lento na segunda experiência (ver tabela 5.3).

Tabela 5.3. Percentagem de abatimento das concentrações na atmosfera da câmara de teste após 79 h de exposição relativamente aos valores máximos, obtidos após 4-7 h de exposição

Composto	Cimento	Poliéster
Decano	99,8%	99,9%
Undecano	99,1%	99,9%
Texanol	97,9%	81,0%
Dietilftalato	-	*
TXIB	38,9%	21,1%

* não houve decréscimo, isto é, a concentração manteve-se constante ao longo do tempo

Estes resultados indicam que o substrato em que a tinta foi aplicada influenciou marcadamente as emissões de COVs quer em termos qualitativos quer quantitativos. No entanto, o modo de aplicação da tinta no substrato também influenciou as emissões. Já tinham sido observadas grandes diferenças nos resultados obtidos para tinta aplicada sobre poliéster pelos diversos laboratórios no projecto de intercalibração (ver secção 4.4), evidenciando a particular dificuldade em padronizar estudos de emissões de materiais líquidos. No caso do cimento não é possível usar um aplicador, devido à rugosidade da superfície, pelo que as dificuldades de padronização são ainda maiores. Haverá, pois que desenvolver métodos de aplicação deste tipo de materiais em substratos realistas para permitir que a avaliação das respectivas emissões se faça de um modo correcto e padronizado.

MODELAÇÃO DO PERFIL DE VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES

Aos dados experimentais aplicou-se o modelo empírico de exponencial dupla (equação 2.46, secção 2.4) observando-se que o coeficiente de correlação (r) foi sempre igual ou superior a 0,98. A figura 5.3 ilustra os resultados para undecano.

Através do modelo calcularam-se as quantidades totais de cada COV emitido na fase 1 e na fase 2, através das expressões E_{10}/k_{f1} e E_{20}/k_{f2}, respectivamente. A tabela 5.4 mostra que as quantidades totais de COVs emitidas na fase 1 foram superiores às emitidas na fase 2, para os dois substratos, o que é explicado pelo facto da transferência de massa da superfície para o meio envolvente ser o factor dominante nas primeiras horas. Os valores obtidos na fase 1 foram mais baixos para o cimento do que para o poliéster, assim como as taxas de emissão iniciais na câmara (valores de E_{10}/k_{f1} e E_{10}, tabela 5.5), o que pode ser explicado pela existência de fenómenos de adsorção por parte do cimento, e consequente diminuição da massa sujeita a emissão superfície para o meio envolvente. Resultados similares foram observados por Chang *et al.* (1997) num estudo comparativo das emissões de uma tinta aplicada em placa de gesso e em placa de aço. Os valores da fase 2 foram superiores para a tinta aplicada em cimento, cujas propriedades de adsorção provocaram um aumento da massa sujeita a difusão dentro do próprio material, com a excepção do Texanol, cuja quantidade total emitida foi mais elevada para o poliéster. Estes resultados (valores de emissão mais baixos tanto na fase 1 de

transferência de massa da superfície como na fase 2 de difusão dentro do próprio material) levam a supor que terão ocorrido fenómenos de adsorção irreversíveis de Texanol pelo cimento.

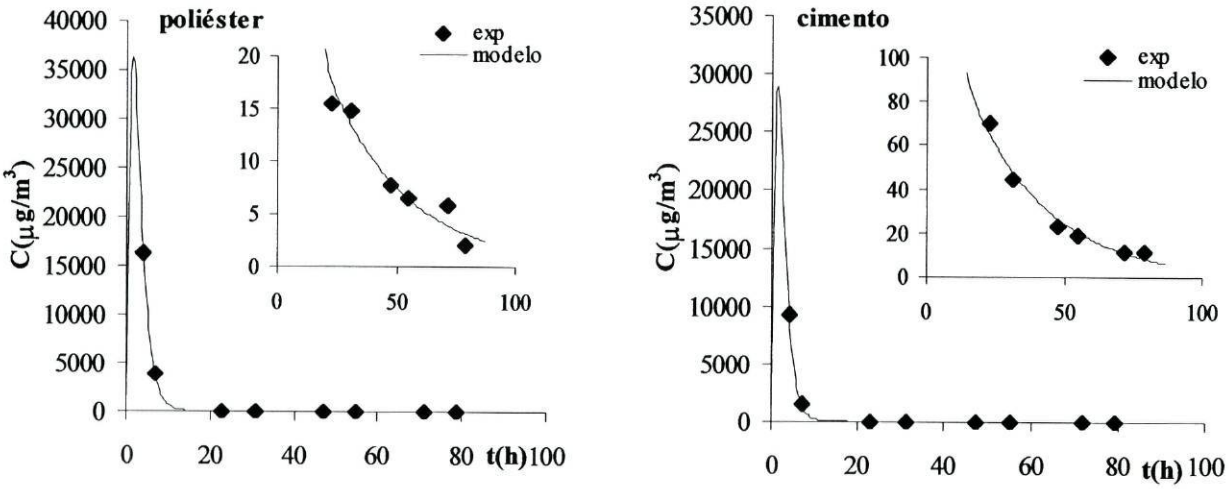


Figura 5.3. Perfil da variação da concentração do undecano ao longo do tempo de exposição para a tinta aplicada em dois tipos de substratos: dados experimentais e melhor ajuste com o modelo empírico exponencial duplo

Tabela 5.4. Parâmetros resultantes do melhor ajuste ao modelo empírico de exponencial dupla para os dois Substratos.

Composto	E_{10} (mg/m^2h)	k_{f1} (h^{-1})	E_{10}/k_{f1} (mg/m^2)	E_{20} (mg/m^2h)	k_{f2} (h^{-1})	E_{20}/k_{f2} (mg/m^2)	r*
Cimento							
Decano	176	0,970	182	0,471	0,0398	11,8	0,999
Undecano	185	0,816	227	0,342	0,0361	9,47	0,999
Acet.isoburn	7,18	0,212	33,9	0,298	0,0411	7,24	0,999
Texanol	42,2	0,0709	595	0,289	0,00632	45,7	0,999
Poliéster							
Decano	302	0,671	451	0,195	0,0362	5,38	1,00
Undecano	204	0,614	333	0,0798	0,0304	2,63	1,00
Acet.isoburn	4,77	0,102	46,7	0,100	0,116	0,866	0,978
Texanol	71,9	0,0404	1779	3,39	0,00287	118	0,999

*Coeficiente de correlação do ajuste

Para avaliar a capacidade do modelo para prever as emissões a longo prazo, compararam-se os resultados experimentais obtidos para a tinta aplicada nos dois substratos após um período de exposição de 30 dias, com os valores previstos pelo modelo (tabela 5.5). Os resultados experimentais e

previstos pelo modelo foram concordantes, isto é, nenhum dos compostos era detectável após 30 dias de exposição.

Tabela 5.5. Concentrações esperadas após 30 dias de exposição por utilização do modelo empírico de exponencial dupla e observadas experimentalmente.

	$C_{teórica}$ ($\mu g/m^3$)	$C_{experimental}$ ($\mu g/m^3$)
Cimento		
Acetato de Isoburnilo	$1{,}77 \times 10^{-11}$	< l.d.
Texanol	1,28	< l.d.
Poliéster		
Texanol	$1{,}53 \times 10^{-6}$	< l.d.

5.1.2. INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NAS EMISSÕES DE COVs POR UM VERNIZ DE BASE AQUOSA

Um verniz de base aquosa foi aplicado (massas apresentadas na tabela 3.8), segundo procedimento descrito na secção 3.5, em quatro substratos diferentes: filme de poliéster, parquet de eucalipto, parquet de pinho e parquet de cortiça.

As amostras foram colocadas individualmente em câmaras de teste (após 24 h de secagem), e efectuaram-se recolhas de amostras de ar após períodos de exposição variáveis entre 0,3 e 72 h de exposição. Os compostos encontrados em maior concentração na atmosfera foram 2-butoxietanol (BE), 1-butoxi-2-propanol (BP), 1-(2-metoxi-1-metiletoxi)-2-propanol (MMP), 1-(2-metoxipropoxi)-2-propanol (MPP) e 2-(2-butoxietoxi)etanol (BEE). A figura 5.4 ilustra, para o BP e BEE, os perfis da variação de concentração ao longo do tempo de exposição nos diferentes casos. Para os restantes compostos os perfis de variação foram semelhantes. Durante as primeiras 2 h de exposição, isto é, até se atingir a pressão de vapor de equilíbrio de cada composto na atmosfera, ocorreu um aumento rápido das concentrações, observando-se a partir dessa altura um decréscimo das mesmas. A tabela 5.6 mostra que após 72 h de exposição as concentrações de COVs tinham decrescido entre 63% (caso do BEE, em pinho) e 100% (concentração inferior ao limite de detecção, como ocorreu, por exemplo, para MPP em poliéster).

Para um tempo de exposição fixo, a concentração de cada COV variou significativamente com o tipo de substrato, conforme se ilustra na figura 5.5 (resultados globais para 24 h de exposição).

A figura mostra também que as concentrações relativas dos diferentes COVs dependeram da natureza do substrato. Por exemplo, no caso do substrato de parquet de eucalipto, a concentração de BE foi superior à de BEE, verificando-se o contrário para os outros substratos.

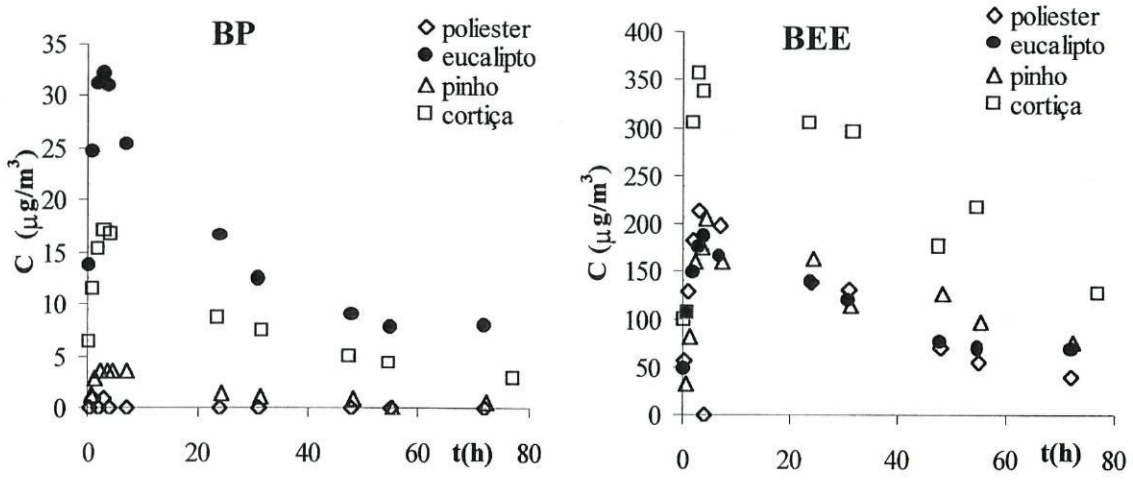


Figura 5.4. Influência do substrato e do tempo de exposição nas concentrações de BP e BEE.

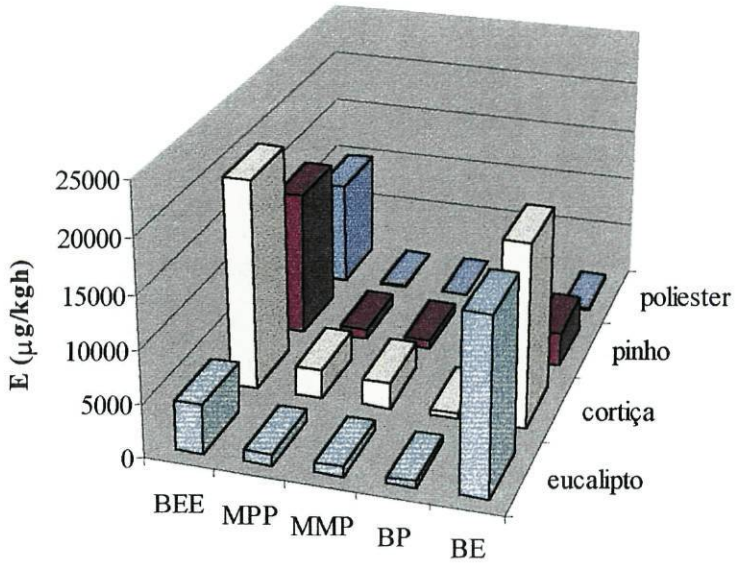


Figura 5.5. Taxas de emissão dos compostos mais significativos por unidade de massa de verniz aplicado nos diferentes substratos.

Tabela 5.6. Percentagem de redução das concentrações observadas na atmosfera da câmara de teste após 72 h de exposição relativamente aos valores máximos (atingidos após 3-4 h de exposição)

Composto	Poliéster	Pinho	Cortiça	Eucalipto
BE	95%	83%	80%	74%
BP	93%	100%	83%	75%
MMP	100%	86%	73%	72%
MPP	100%	89%	73%	73%
BEE	81%	63%	64%	69%

Portanto, também no caso do verniz estudado, substratos diferentes originam resultados diferentes

MODELAÇÃO DO PERFIL DE VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES

Tal como no caso da tinta, aplicou-se o modelo empírico de exponencial dupla, dado pela equação 2.46 (secção 2.4), aos dados experimentais. Verificou-se que, no caso do verniz aplicado em cortiça e eucalipto, o modelo descreveu razoavelmente as emissões no intervalo de tempo em que estas foram estudadas (ver tabela 5.7 e figura 5.6), sendo $r > 0,98$ com excepção do caso do BEE para o pavimento de cortiça em que a qualidade do ajuste foi ligeiramente inferior ($r \cong 0,92$). No caso do verniz aplicado em poliéster e pinho verificou-se que apenas para os compostos MMP e MPP este modelo descreveu bem as suas emissões; para os restantes compostos (BE e BEE) observou-se que um modelo exponencial simples se ajustaria melhor às emissões, apresentando valores nulos para o segundo termo da equação exponencial dupla.

Tal como no caso anterior, calcularam-se as quantidades totais de cada um dos COV emitidos na fase de transferência de massa da superfície para o meio envolvente (fase 1) e na fase de difusão interna (fase 2).

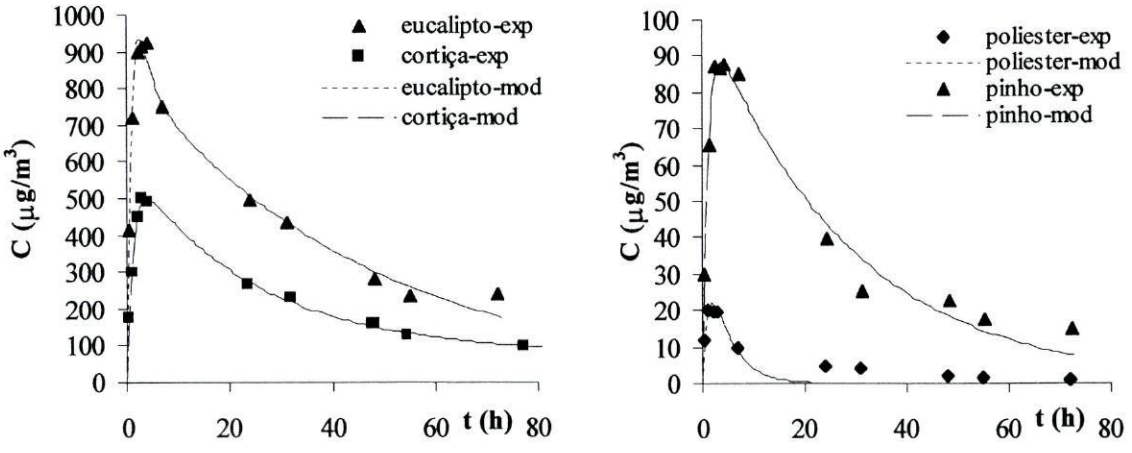


Figura 5.6. Perfil da variação da concentração de BE em função do tempo, para os diferentes substratos estudados: valores experimentais e ajuste obtido com o modelo empírico exponencial duplo.

As menores quantidades totais emitidas foram observadas para o poliéster (ver valores de E_{10}/k_{f1} e E_{20}/k_{f2} na tabela 5.7). As taxas de emissão iniciais foram também geralmente mais baixas para o substrato inerte, tanto na fase 1 (ver E_{10}, tabela 5.8) como na fase 2 (ver E_{20}, tabela 5.7). As quantidades totais de COVs emitidos na fase 2 relativamente aos COVs emitidos na fase 1, foram maiores para os substratos naturais (ver E_{20}/k_{f2}, tabela 5.7). Estes resultados podem estar relacionados

com o facto do poliéster não ser poroso e portanto a transferência de massa da superfície ser o factor dominante. Nesta hipótese, durante as primeiras 24 h de exposição, a maior parte da massa exposta já teria perdido os COVs por emissão da superfície. Nas primeiras horas após a aplicação, as concentrações no caso do poliéster deveriam ser muito superiores às dos outros substratos. Ora a monitorização foi realizada mais tarde, quando as concentrações de COVs emitidos pelo verniz aplicado sobre poliéster eram já muito reduzidas. No caso dos substratos naturais, materiais porosos, verificou-se adsorção dos COVs do verniz, pelo que os fenómenos de difusão interna ocorreram com mais intensidade que no caso do poliéster. Relativamente aos substratos naturais, observou-se que as emissões dos compostos BE e BEE pelo parquet de pinho com acabamento foram emitidas essencialmente por emissão de superfície, tal como se observou para o poliéster, o que reflecte interacções mais fracas entre o verniz e o material, que nos casos do substratos de cortiça e pinho sem acabamento. Estes últimos revelaram-se os materiais cujas emissões são melhor descritas pelo modelo de exponencial dupla, pela ocorrência simultânea dos dois processos de transferência de massa.

Tabela 5.7. Parâmetros resultantes do melhor ajuste ao modelo empírico de exponencial dupla para os diferentes substratos.

Composto	E_{10} ($\mu g/m^2h$)	k_{f1} (h^{-1})	E_{10}/k_{f1} (mg/m^2)	E_{20} ($\mu g/m^2h$)	k_{f2} (h^{-1})	E_{20}/k_{f2} (mg/m^2)	r*
Poliester							
BE	88,7	0,256	0,347	0	0	0	0,982
BP	-	-	-	-	-	-	
MMP	-	-	-	-	-	-	
MPP	23,0	0,0646	0,367	17,2	5,34	0,00323	0,984
BEE	567	0,024	23,6	0	0	0	0,993
Pinho							
BE	242	0,036	6,7	0	0	0	0,986
BP	-	-	-	-	-	-	
MMP	47,1	0,0301	1,56	20,9	0,150	0,140	0,993
MPP	72,3	0,0370	1,95	0,709	0,0971	0,00730	0,973
BEE	434	0,0104	41,9	0	0	0	0,920
Cortiça							
BE	113x10	0,0432	26,3	243	0,00294	82,5	0,999
BP	34,1	0,0221	1,55	16,7	0,190	0,0882	0,999
MMP	96,5	0,0127	7,60	61,5	0,0547	1,12	0,988
MPP	124	0,0311	3,98	51,8	0,00843	6,14	0,977
BEE	597	0,0114	52,4	277	0,0114	24,3	0,929
Eucalipto							
BE	161x10	0,621	2,59	200x10	0,0216	92,3	0,993
BP	61,1	0,0205	2,98	57,0	0,410	0,139	0,994
MMP	112	0,0483	2,31	24,0	0,000646	37,2	0,986
MPP	93,7	0,0536	1,75	45,2	0,00749	6,03	0,980
BEE	208	0,0125	16,6	258	0,0217	11,9	0,988

*Coeficiente de correlação do ajuste

Tabela 5.8. Concentração esperada para BE e BEE aos 30 dias de exposição, por utilização do modelo empírico de exponencial dupla.

Substrato	$C_{teórica}$ BE ($\mu g/m^3$)	$C_{teórica}$ BEE ($\mu g/m^3$)
Poliéster	$6{,}02 \times 10^{-79}$	$7{,}47 \times 10^{-6}$
Parquet pinho	$5{,}52 \times 10^{-10}$	$1{,}07 \times 10^{-1}$
Parquet cortiça	12,2	$9{,}99 \times 10^{-2}$
Parquet eucalipto	$1{,}44 \times 10^{-4}$	$1{,}10 \times 10^{-2}$

Quanto à capacidade do modelo para prever as emissões a mais longo prazo, teria de se realizar estudos para tempos de exposição muito dilatados. No entanto, na prática verificou-se que as concentrações na atmosfera após 3 dias de exposição eram já muito baixas, o que levou a admitir que para tempos de exposição mais expandidos as concentrações estarão abaixo do limite de detecção. A aplicação deste modelo para um período de exposição de 30 dias forneceu valores praticamente nulos para os compostos mais importantes (ver tabela 5.8), com a excepção da concentração de BE emitido pelo verniz aplicado em cortiça.

5.2. ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE COVs POR MATERIAIS DE REVESTIMENTO

Conforme se referiu na secção 2.2, as capacidades de adsorção/desadorção dos materiais têm implicações na qualidade do ar interior. Não existindo publicados resultados de estudos das propriedades adsorventes de materiais de cortiça, e tratando-se de um material de grande produção nacional (e exportação), considerou-se de interesse o seu estudo. Para tal usou-se aglomerado de cortiça sem acabamento e, para comparação de resultados, efectuou-se um estudo semelhante para uma alcatifa, cujas propriedades já são conhecidas. Realizaram-se os dois tipos de experiência seguintes:

a) adsorção dinâmica, em que se seguiu o aumento das concentrações de COVs na atmosfera da câmara de teste, a partir do início da exposição.
b) desadorção dinâmica, em que se seguiu o decréscimo das concentrações de COVs na atmosfera da câmara de teste, após se ter cessado a emissão dos compostos.

Começou-se por realizar um teste preliminar, em duplicado, com n-dodecano líquido colocado na câmara de teste vazia, para testar o método. Os resultados mostraram uma repetibilidade aceitável.

Para cada material efectuaram-se duas experiências, cada uma envolvendo cinco compostos em simultâneo. Numa delas, o tempo de adsorção foi de 48 h, seguido de igual tempo de monitorização da desadsorção. A área de material exposto foi de 0,09 m^2. Observou-se uma grande

variação dos factores de emissão dos compostos neste conjunto de experiências tanto em câmara vazia como com os materiais. Introduziram-se pois alterações na metodologia de modo a conseguir um efeito de adsorção mais extenso e, por isso, menos sujeito a erros. Assim, realizou-se uma segunda experiência em que o tempo de adsorção foi de 120 h (sendo igual o tempo de monitorização da desadsorção) e a área de material exposto foi de 0,2 m^2. Estudou-se também a adsorção dos mesmos compostos por parte da câmara de teste vazia. Todos os estudos foram efectuados em condições ambientais idênticas (ver tabela 3.8). Os compostos escolhidos para este estudo tinham características bastante diversificadas em termos de volatilidade, polaridade e massa molar: 2-(2-etoxietoxi)etanol, limoneno, n-dodecano, tetradecano e TXIB. A comparação dos resultados a obter para n-dodecano *versus* n-tetradecano dará informação sobre a influência do ponto de ebulição na adsorção; a comparação da adsorção de n-tetradecano *versus* 2-(2-etoxietoxi)etanol teve por objectivo evidenciar o efeito da polaridade.

Às concentrações de COVs observadas na atmosfera em função do tempo, na fase de adsorção, ajustaram-se os modelos de Dunn e Tichenor (1988) para fontes constantes: diluição, pressão de vapor, poço e completo (equações 2.20 a 2.23, secção 2.3). O objectivo foi a obtenção de parâmetros (constantes de adsorção e desadsorção) que facilitassem uma avaliação quantitativa das diferenças observadas. Aos dados obtidos na fase de desadsorção aplicou-se o modelo de regressão não linear de Van der Wal *et al.* (1994) (equações 2.25 a 2.27, secção 2.3).

5.2.1. ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE N-DODECANO PELA CÂMARA DE TESTE

Para estudar a capacidade da câmara para adsorver/desadsorver COVs começou-se por colocar um frasco contendo n-dodecano no interior da câmara de teste, e mediu-se a concentração do composto na atmosfera da câmara em função do tempo (período de adsorção). Retirou-se o frasco e seguiu-se o decréscimo da concentração ao longo do tempo (período de desadsorção). Os resultados obtidos em duas experiências independentes são apresentados na tabela 5.9 (ver também figura 5.7).

A tabela mostra que as duas experiências conduziram a resultados idênticos, isto é que houve repetibilidade aceitável. O perfil obtido foi o de um aumento da concentração nas primeiras horas, até se atingir a concentração de equilíbrio. Usando os valores dos factores de emissão obtidos por medição da concentração de equilíbrio na câmara e dos factores de emissão calculados por pesagem do composto evaporado, calculou-se a percentagem de recuperação do composto. Obtiveram-se percentagens de recuperação entre 99,9% e 95,8%, donde se inferiu que a adsorção de n-dodecano pelos materiais da câmara de teste foi reduzida. Por outro lado, após 72 h de desadsorção a concentração de n-dodecano na câmara era desprezável, o que confirmou os resultados obtidos na fase de adsorção.

.Tabela 5.9. Variação da concentração de n-dodecano (μg/m^3) ao longo do tempo nas fases de adsorção e desadsorção por parte da câmara vazia. Resultados de duas experiências independentes.

Adsorção		Desadsorção		Adsorção		Desadsorção	
t (h)	Teste 1	t (h)	Teste 1	t (h)	Teste 2	t (h)	Teste 2
1,05	473	0,00	501	0,30	152	0,00	580
2,08	496	0,22	427	0,68	267	0,20	-
3,07	526	0,85	247	1,00	454	0,83	251
4,08	536	1,78	103	2,02	497	1,83	112
5,00	510	2,85	43,4	3,00	535	2,90	49,1
7,01	485	3,82	19,9	4,00	536	3,88	24,0
8,12	516	5,47	8,47	6,70	460	5,50	8,55
24,41	480	6,72	7,21	24,37	534	6,87	5,67
26,38	468	24,15	1,70	27,38	599	24,15	2,59
31,26	577	48,72	1,19	30,88	580		
48,35	571	72,45	0,91				
71,85	578						

	$FE_{experimental}$ (μg/h)	$FE_{pesagem}$ (μg/h)	Recuperação (%)
Teste 1	125	125,3	99,9
Teste 2	126	131,2	95,8

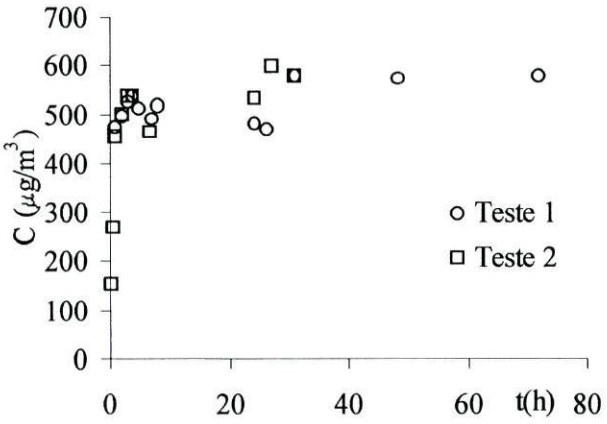


Figura 5.7. Variação da concentração (μg/m^3) em função do tempo para o n-dodecano na câmara vazia, em dois testes independentes.

Aos dados da fase de adsorção ajustaram-se os modelos de Dunn e Tichenor (1988) para fontes constantes. O modelo que melhor se ajustou foi o de pressão de vapor o que indiciou ausência de interacções entre a câmara de teste e o composto. Os valores obtidos para o factor de emissão nas duas experiências foram da mesma ordem de grandeza (tabela 5.10).

Tabela 5.10. Resultados do ajuste dos diferentes modelos aos dados experimentais.

	modelo	k_1 (µg/h)	k_a (h^{-1})	k_d (h^{-1})	k_5 (h^{-1})	k_a/k_d	$M_{poço}$ (µg)	FE_t (µg/h)	$FE_{pes.}$ (µg/h)
Teste 1	PV	554	-	-	3,38	-	-	111	125,3
Teste 2	PV	175	-	-	0,407	-	-	118	131,2

Aos dados de desadsorção ajustou-se o modelo de regressão não linear de Van der Wal (1994), obtendo-se valores para os parâmetros constante de decaímento (k) e constante (n), cujos resultados constam da tabela 5.11. A partir da curva resultante do ajuste e da curva ideal calculou-se o coeficiente entre a massa total desadsorvida e a concentração inicial, M/Co, que permite quantificar o poder de adsorção.

Tabela 5.11. Resultados do ajuste da equação de regressão não linear [k (h^{-1}), n e r] e valores calculados de M/Co (µg por µg/m^3).

	Teste 1				Teste 2			
	k	n	r	M/Co	k	n	r	M/Co
Dodecano	0,836	1,05	0,999	-	0,982	0,861	0,999	-

Pode verificar-se que os resultados obtidos para os parâmetros são da mesma ordem de grandeza, e que o valor da massa desadsorvida foi nulo, o que corrobora a ausência de efeito de adsorção por parte da câmara vazia, para o qual apontava também o modelo acima apresentado.

5.2.2. ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE COVs POR UM MATERIAL DE CORTIÇA

Para estudar a adsorção/desadsorção do material de aglomerado de cortiça sem acabamento, usaram-se duas câmaras de teste em paralelo, uma vazia, e a outra contendo o material. Pretendeu-se deste modo obter perfis dos diversos compostos nas duas situações (câmara vazia e contendo o material) obtidos em condições ambientais perfeitamente idênticas. Os resultados constam das tabelas 5.12 e 5.13 e figura 5.8.

Tabela 5.12. Variação da concentração dos COVs ($\mu g/m^3$) ao longo do tempo na fase de adsorção por parte da câmara vazia e do material de cortiça.

t (h)	2-(2-Etoxietoxi)etanol		Limoneno		n-Dodecano		n-Tetradecano		TXIB	
	Câmara	Cortiça	Câmara	Cortiça	Câmara	Cortiça	Câmara	Cortiça	Câmara	Cortiça
0,9	n.d.	68,6	216x10	140x10	860	116x10	220	83,3	53,2	64,3
2,1	130	82,2	312x10	216x10	967	134x10	405	101	172	116
4,2	184	109	269x10	204x10	912	120x10	377	103	247	153
6,9	161	100	253x10	236x10	839	920	188	92,1	308	190
26,1	172	116	230x10	223x10	745	660	94,8	69,0	401	290
79,3	180	204	235x10	206x10	671	578	71,4	49,7	384	252
119,6	86,2	107	197x10	230x10	519	601	39,6	63,6	252	377
$FE_{exp.}$	38,1	26,1	504	498	153	144	18,0	13,2	85,1	66,4
$FE_{pes.}$	-453	-486	583	567	176	178	22,3	15,7	76,0	77,7
Rec.(%)	-	-	86,4	87,8	86,9	80,9	81,8	84,1	112	85,4

n.d.- não detectado

Tabela 5.13. Variação da concentração dos COVs ($\mu g/m^3$) ao longo do tempo na fase de desadsorção por parte da câmara vazia e do material de cortiça colocado na câmara.

t (h)	2-(2-Etoxietoxi)etanol		Limoneno		n-Dodecano		n-Tetradecano		TXIB	
	Câmara	Cortiça	Câmara	Cortiça	Câmara	Cortiça	Câmara	Cortiça	Câmara	Cortiça
0	176	120	232x10	230x10	708	663	39,6	61,2	392	306
0,7	n.d.	103	214	407	59,5	153	11,5	24,8	179	242
1,9	34,0	62,2	93,8	212	23,1	87,3	5,75	17,4	200	222
4,1	28,9	35,7	49,7	131	16,7	47,2	8,94	12,1	146	169
7,1	-	n.d.	-	76,8	-	34,2	-	19,2	-	167
27,9	n.d.	7,82	16,4	38,6	2,76	12,2	1,63	3,52	14,4	56,2
72,5	n.d.	9,97	9,96	19,9	1,35	5,52	n.d.	1,59	2,90	29,6
124,9	n.d.	8,39	n.d.	15,2	n.d.	4,14	n.d.	n.d.	n.d.	17,2

n.d.- não detectado

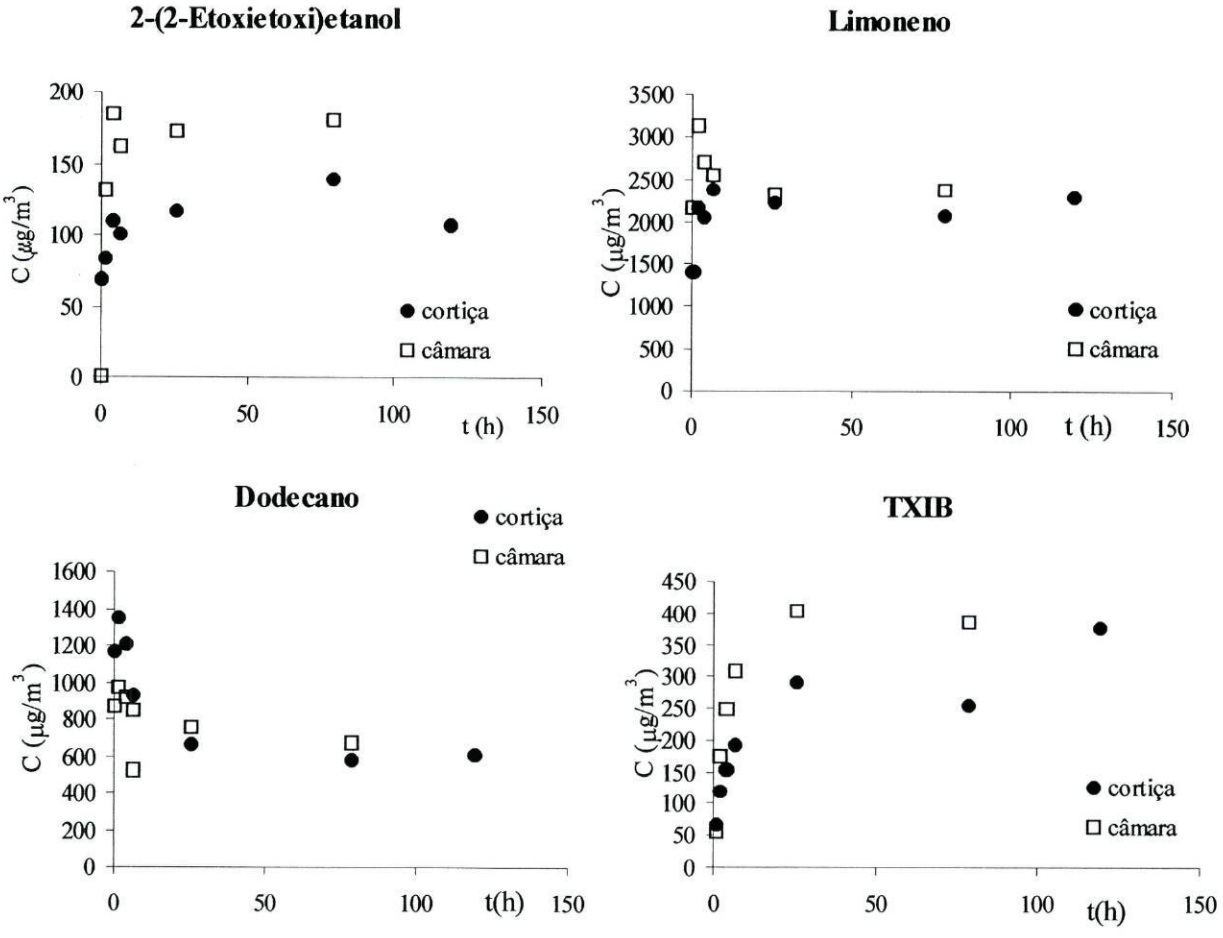


Figura 5.8. Variação da concentração de diferentes COVs em função do tempo em câmara vazia e com cortiça.

Para o composto 2-(2-etoxietoxi)etanol o valor do factor de emissão obtido por pesagem foi anómalo, uma vez que no fim da experiência a massa contida no frasco foi superior à massa lá colocada antes de iniciar a experiência, durante a qual ocorreu evaporação. Este facto já tinha sido verificado noutros estudos neste trabalho, designadamente nos apresentados na secção 4.4 para 2-etil-1-hexanol e 2-butoxietanol, e tinha sido também observado por outros autores (Cochet *et al.*, 1998). Relativamente aos outros compostos, foi possível calcular a percentagem de recuperação, verificando-se uma descida da percentagem de recuperação da cortiça relativamente à câmara vazia para n-dodecano e TXIB. O TXIB apresentou uma concentração na câmara vazia superior à esperada com base no factor de emissão obtido por pesagem. Constatou-se portanto, que os cálculos baseados na pesagem dos compostos antes e depois da exposição poderão não fornecer resultados fiáveis acerca dos fenómenos de adsorção.

Os resultados da fase de adsorção mostraram um perfil da concentração em função do tempo anómalo para n-dodecano e n-tetradecano para a câmara vazia e com cortiça: observou-se um aumento das concentrações nas primeiras horas, seguido de um decréscimo até um valor de equilíbrio. Duas causas poderão estar na origem destes perfis anómalos: ou as emissões a partir de frascos contendo os

compostos, colocados nas câmaras de teste, são muito sensíveis a variações de temperatura e HR, ou a presença de diversos compostos na câmara de teste em simultâneo interferiu nos níveis de emissões individuais, pelo facto da pressão de vapor de um composto depender da presença de outros compostos na atmosfera. Por esta razão, apenas foi possível modelar os resultados experimentais para os outros compostos, usando os modelos de Dunn e Tichenor para fontes constantes. No caso dos modelos completo e poço em que é considerada a existência de adsorção e desadsorção, calculou-se a razão entre as duas constantes, que dá uma informação acerca da maior ou menor capacidade de adsorção. Nestes modelos também se calculou a massa de composto existente no poço, ou seja a massa adsorvida. Os resultados são apresentados na tabela 5.14.

Constatou-se que o modelo completo se ajustou melhor aos dados experimentais para o 2-(2-etoxietoxi)etanol. Para a câmara vazia, a razão k_a/k_d foi inferior a 1, o que indiciou adsorção reduzida. Relativamente aos dados obtidos para o material de cortiça, obteve-se um valor de k_a/k_d igual a 3,9 e a quantidade de massa no poço foi de 120 μg.

Para o limoneno o modelo que melhor descreveu as emissões foi o modelo PV, tanto com a câmara de teste vazia, como na presença de cortiça, o que indiciou ausência de interacções entre a câmara de teste e o composto.

Para o TXIB o modelo poço descreveu melhor as emissões, quer em câmara vazia, quer contendo cortiça. Para a câmara vazia obteve-se um valor de k_a/k_d igual a 2,5, e na presença de cortiça um valor de 5.5, o que indicou um maior poder de adsorção da cortiça relativamente à câmara de teste vazia.

Tabela 5.14. Resultados do ajuste dos diferentes modelos aos dados experimentais.

	modelo	k_1 (μg/h)	k_a (h^{-1})	k_d (h^{-1})	k_5 (h^{-1})	k_a/k_d	$M_{poço}$ (μg)	FE_t (μg/h)	$FE_{pes.}$ (μg/h)
2-(2-Etoxietoxi)etanol									
Câmara	completo	41,7	133	154	0,0589	0,86	39,6	39,0	-
Cortiça	completo	36,3	0,346	0,0885	0,312	3,91	122	26,5	-
Limoneno									
Câmara	PV	172x10			1,75			561	583
Cortiça	PV	756			0,489			480	567
TXIB									
Câmara	poço	84,6	345x10	144x10		2,40	239	84,6	76,0
Cortiça	poço	67,5	2,80	0,507		5,52	439	67,5	77,7

Relativamente aos testes de desadsorção, observou-se que, para a câmara vazia ao fim de 120 h as concentrações dos 5 compostos estavam abaixo do limite de detecção do método analítico. Na presença de cortiça ainda se observaram valores residuais dos COVs na atmosfera da câmara. Aos dados experimentais ajustou-se o modelo de regressão não linear de Van der Wal, cujos resultados são apresentados na tabela 5.15 e figuras 5.9. Pode observar-se que as constantes de decaímento (k) foram

em geral superiores na câmara de teste vazia às obtidas na presença de cortiça, o que confirmou um certo poder de adsorção por parte desta. Os valores calculados para o coeficiente entre a massa total desadsorvida, M, e a concentração inicial, Co, são também apresentados na mesma tabela.

Tabela 5.15. Resultados do ajuste da equação de regressão não linear [k (h^{-1}), n e r] e valores calculados de M/Co (µg por µg/m3) e M (µg).

	Câmara					Cortiça				
Composto	**k**	**n**	**r**	**M/Co**	**M**	**k**	**n**	**r**	**M/Co**	**M**
2-(2-Etoxietoxi)etanol	1,26	0,33	0,999	0,42	74	0,80	0,25	0,924	3,34	401
Limoneno	2,64	0,27	0,999	-	-	1,96	0,27	0,999	0,086	197
Dodecano	2,75	0,26	0,999	-	-	1,68	0,26	0,999	0,29	192
Tetradecano	2,75	0,26	0,996	-	-	1,00	0,26	0,987	1,95	119
TXIB	0,65	0,39	0,985	1,80	706	0,25	0,54	0,995	4,24	1297

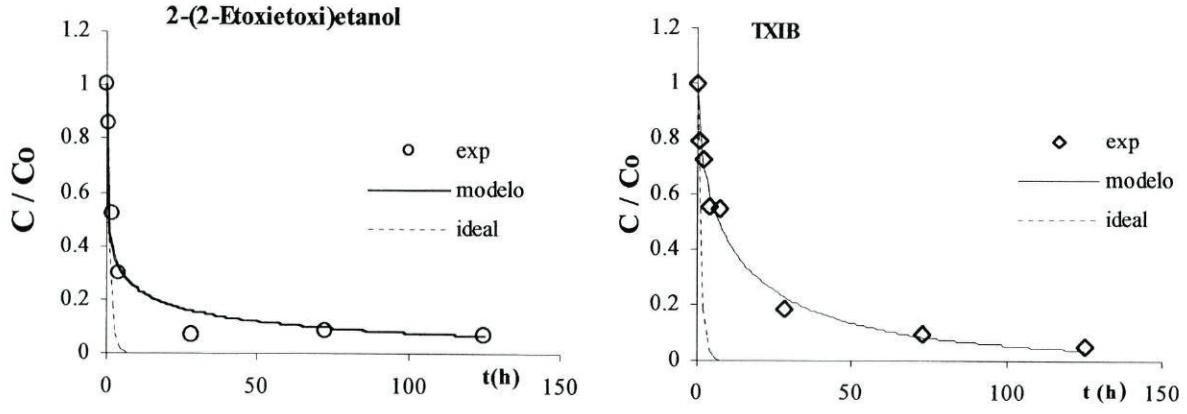


Figura 5.9. Dados experimentais para dois COVs em função do tempo para desadsorção a partir de cortiça, assim como o ajuste pelo modelo de regressão não linear e a curva ideal.

Analisando os resultados obtidos para a câmara vazia e com cortiça, constata-se que o valor da massa desadsorvida foi também maior no caso da cortiça, para todos os compostos, embora relativamente a limoneno e dodecano os valores de M/Co tenham sido muito baixos.

5.2.3. ADSORÇÃO/DESADSORÇÃO DE COVS POR UMA ALCATIFA

Tal como no estudo anterior usaram-se duas câmaras de teste em paralelo, uma vazia, e a outra contendo a alcatifa. Os resultados constam das tabelas 5.16 e 5.17, e da figura 5.10.

Tabela 5.16. Variação da concentração dos COVs ($\mu g/m^3$) ao longo do tempo na fase de adsorção por parte da câmara vazia e com alcatifa.

t (h)	2-(2-Etoxietoxi)etanol		Limoneno		n-Dodecano		n-Tetradecano		TXIB	
	Câmara	Alcatifa	Câmara	Alcatifa	Câmara	Alcatifa	Câmara	Alcatifa	Câmara	Alcatifa
0,9	121	65,7	168x10	117x10	906	620	71,4	63,6	597	485
2,1	196	58,5	230x10	140x10	974	602	75,9	70,9	533	373
4,2	249	81,8	239x10	144x10	882	447	95,0	63,8	667	422
6,9	388	124	375x10	160x10	122x10	457	144	65,9	120x10	386
26,1	149	150	210x10	201x10	598	439	56,3	49,2	304	172
75,1	178	147	218x10	208x10	618	465	51,4	31,5	387	184
103	146	50,3	227x10	220x10	639	441	52,9	27,0	404	133
120	146	151	243x10	236x10	681	551	56,2	35,0	442	217
$FE_{exp.}$	33,6	24,6	498	469	140	103	11,7	7,74	89,1	38,2
$FE_{pes.}$	-508	-481	558	567	163	168	13,3	16,7	103*	421*
Rec.(%)	-	-	89,2	82,7	85,9	61,3	92,3	46,3	-	-

*entornou-se um pouco na câmara de teste

Tabela 5.17. Variação da concentração dos COVs ($\mu g/m^3$) ao longo do tempo na fase de desadsorção por parte da câmara vazia e com alcatifa.

t (h)	2-(2-Etoxietoxi)etanol		Limoneno		n-Dodecano		n-Tetradecano		TXIB	
	Câmara	Alcatifa	Câmara	Alcatifa	Câmara	Alcatifa	Câmara	Alcatifa	Câmara	Alcatifa
0	155	149	251x10	216x10	646	474	54,0	36,0	410	176
0,7	70,8	123	559	133x10	160	299	20,6	19,0	407	240
1,9	n.d.	n.d.	277	142x10	66,8	242	19,0	24,8	536	231
4,1	n.d.	n.d.	107	128x10	21,2	237	15,1	17,1	303	157
7,1	n.d.	4,48	43,6	811	8,28	232	5,55	17,4	70,8	78,7
27,9	n.d.	n.d.	73,5	348	13,0	171	7,10	13,0	48,2	69,9
47,3	n.d.	n.d.	43,2	371	10,4	426	5,72	18,4	37,6	78,7
124,9	n.d.	-*	35,1	-*	8,47	-*	4,88	-*	8,06	-*

* - problema na fase analítica; n.d. - não detectado

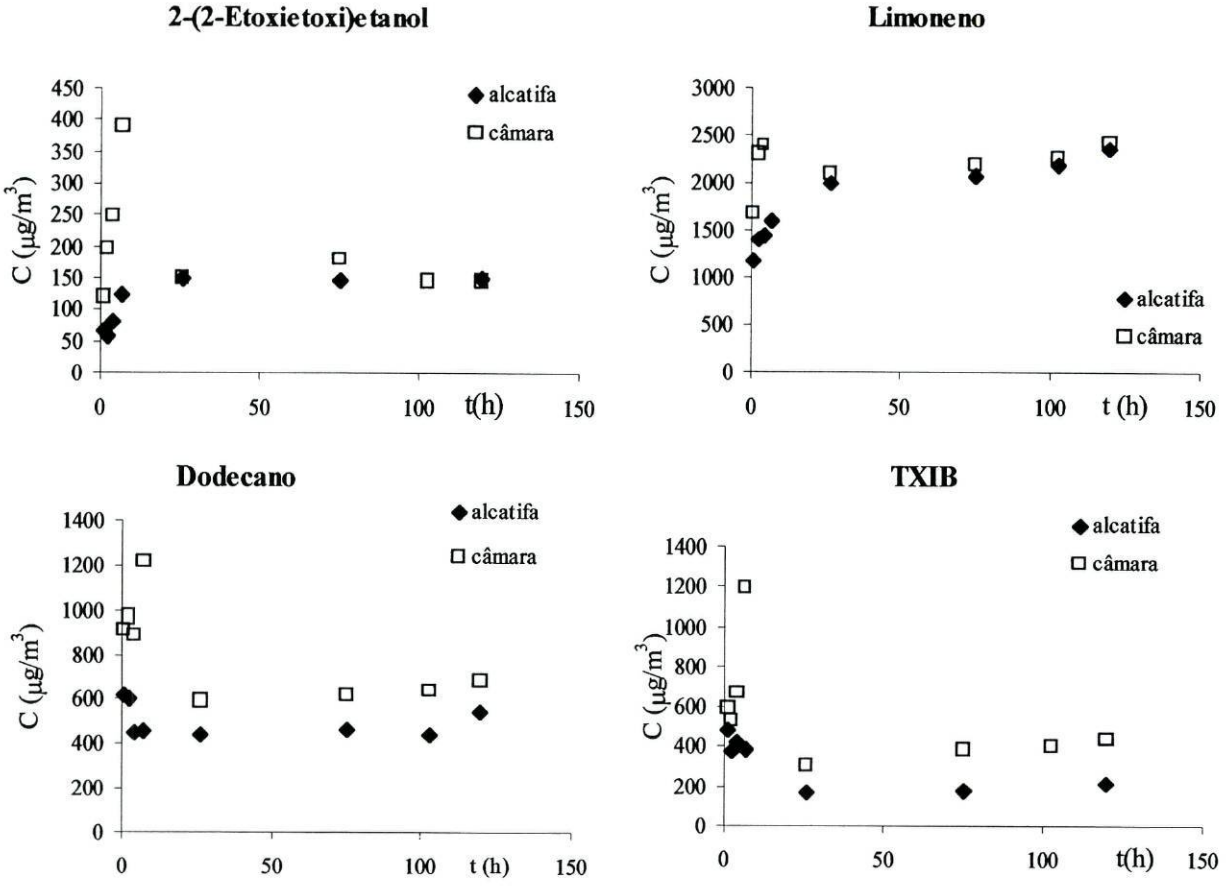


Figura 5.10. Variação da concentração de diferentes COVs na atmosfera da câmara em função do tempo em câmara vazia e com alcatifa.

Não foi possível calcular a percentagem de recuperação para 2-(2-etoxietoxi)etanol, pelas mesmas razões referidas na experiência anterior (aumento de massa do composto), nem para o TXIB, porque ocorreu um acidente experimental. As percentagens de recuperação para o n-dodecano e n-tetradecano na presença da alcatifa foram bastante inferiores às observadas para a câmara vazia, o que indiciou a ocorrência de adsorsão destes compostos por parte da alcatifa.

Para certos compostos, designadamente 2-(2-etoxietoxi)etanol, n-dodecano, n-tetradecano e TXIB (em câmara vazia) e n-dodecano, n-tetradecano e TXIB (com alcatifa), ocorreu o mesmo tipo de comportamento estranho na variação da concentração com o tempo: aumento das concentrações nas primeiras horas, seguido de um decréscimo até um valor de equilíbrio. Por esta razão, apenas se efectuou o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Dunn e Tichenor para o limoneno, cujos resultados constam da tabela 5.18.

Tabela 5.18. Resultados do ajuste dos diferentes modelos aos dados experimentais para limoneno

	modelo	k_1 (µg/h)	k_a (h^{-1})	k_d (h^{-1})	k_S (h^{-1})	k_a/k_d	$M_{poço}$ (µg)	FE_t (µg/h)	$FE_{pes.}$ (µg/h)
Câmara	PV	708			0,243			551	558
Alcatifa	poço	490	0,484	0,0611	-	7,92	457x10	490	567

Na presença da alcatifa o modelo poço descreveu melhor os dados, tendo-se obtido um valor de k_a/k_d de 7,9 e uma quantidade de massa no poço de 4570 µg. No teste da câmara vazia o modelo PV foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, o que indicia ausência de interacções dos COVs com a câmara. Pode admitir-se a existência de um efeito considerável de adsorção de limoneno por parte da alcatifa.

Relativamente aos resultados obtidos após se ter cessado a emissão dos compostos (tabela 5.17), verificaram-se que ao fim de 48 h as concentrações dos 5 compostos na atmosfera da câmara de teste com alcatifa eram muito superiores às observadas na câmara vazia. Tal como no estudo anterior efectuou-se o ajuste do modelo de regressão não linear, cujos resultados constam da tabela 5.19, e figura 5.10.

Tabela 5.19. Resultados do ajuste da equação de regressão não linear [k (h^{-1}), n e r] e valores calculados de M/Co (µg por µg/m3) e M (µg).

	Câmara					Alcatifa				
Compostos	**k**	**n**	**r**	**M/Co**	**M**	**k**	**n**	**r**	**M/Co**	**M**
2-(2-Etoxietoxi)etanol	2,29	3,02	1	-	-	1,38	4,57	0,999	-	-
Limoneno	1,72	0,26	0,998	0,23	578	0,38	0,41	0,979	4,31	9318
Dodecano	1,70	0,22	0,995	0,49	316	0,53	0,19	0,995	8,80	4171
Tetradecano	1,02	0,21	0,989	2,63	142	0,56	0,11	0,921	11,36	409
TXIB	1,13	0,21	0,999*	2,12	869	0,11	0,67	0,815	6,29	1352

* 3 pontos desprezados

Pode observar-se que as constantes de decaímento foram superiores na câmara de teste vazia às obtidas na câmara com alcatifa. Comparando os valores de M/Co obtidos para a câmara vazia e com alcatifa constata-se que a massa desadsorvida pela alcatifa foi muito superior à que ocorreu na câmara vazia, com a excepção de 2-(2-etoxietoxi)etanol, em que não se verificou qualquer adsorção.

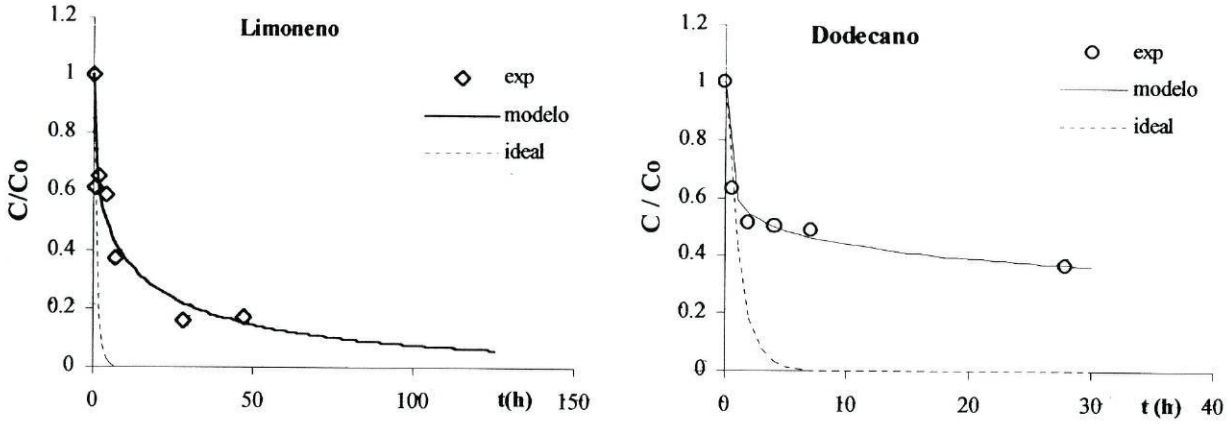


Figura 5.11. Dados experimentais para dois COVs em função do tempo para alcatifa, assim como o ajuste pelo modelo de regressão não linear e a curva ideal.

5.2.4. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA CORTIÇA E ALCATIFA

Relativamente aos testes de adsorção, apenas foi possível modelar os resultados experimentais referentes ao limoneno em presença de alcatifa, e, neste caso, concluiu-se que a alcatifa demonstrou um poder de adsorção maior que a cortiça.

Quanto à desadsorção, para comparar os resultados obtidos para alcatifa com os obtidos para cortiça, subtraiu-se à massa desadsorvida medida experimentalmente em ambos os casos, a massa desadsorvida medida quando a câmara de teste estava vazia. Os resultados são apresentados na tabela 5.20.

Tabela 5.20. Comparação dos resultados dos valores calculados de M/Co (μg por μg/m^3) para a cortiça e alcatifa, após subtracção do branco.

Composto	Cortiça M/Co	Alcatifa M/Co
2-(2-Etoxietoxi)etanol	2,72	-
Limoneno	0,09	4,04
Dodecano	0,29	8,13
Tetradecano	1,95	7,42
TXIB	1,93	2,25

No caso do 2-(2-etoxietoxi)etanol, a massa desadsorvida a partir da cortiça foi superior à desadsorvida a partir da alcatifa. Para os outros compostos (limoneno, dodecano, tetradecano e TXIB) as massas desadsorvidas a partir da alcatifa foram superiores, particularmente para os três primeiros.

Atendendo aos valores dos pontos de ebulição dos compostos (por exemplo, n-dodecano *versus* n-tetradecano), constatou-se que no caso da cortiça ocorreu um aumento da capacidade de adsorção com o aumento do ponto de ebulição, mas no caso da alcatifa esse efeito não foi detectado.

Quanto a um eventual efeito de polaridade dos compostos na adsorção (por exemplo, n-tetradecano *versus* 2-(2-etoxietoxi)etanol), a polaridade parece ter favorecido a adsorção no caso da cortiça, mas observou-se o contrário para a alcatifa.

Portanto, não foram encontradas relações sistemáticas entre as propriedades físicas dos COVs e a respectiva adsorção por parte de materiais de revestimento.

5.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NAS EMISSÕES DE COVs

5.3.1. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Para estudar a influência da temperatura nas emissões de COVs pelos diversos materiais efectuaram-se determinações a duas temperaturas, 23ºC e 33ºC. A primeira é frequentemente encontrada em ambientes interiores e, a segunda mais elevada, poderá ser usada para conseguir o efeito de "bake-out" (aceleração das emissões iniciais de COVs e redução das emissões para tempos de exposição mais longos). As experiências foram efectuadas em condições de HR, de velocidade do ar junto à superfície da amostra e de taxa de ventilação aproximadamente constantes (ver detalhes na tabela 3.8).

CORTIÇA COM REVESTIMENTO DE PVC

Duas amostras iguais do material a estudar foram introduzidas em simultâneo em duas câmaras de teste idênticas, a temperaturas diferentes e monitorizaram-se as concentrações de COVs na atmosfera da câmara durante seis dias. Igualou-se a temperatura nas duas câmaras, 23ºC, e prosseguiu-se a monitorização de COVs por mais dois dias.

Identificaram-se nas atmosferas cerca de vinte COVs diferentes, estando em maior concentração os seguintes: fenol, 1,2,4-trimetilbenzeno e metoxibenzoato de etanol (valores na tabela 5.21). A tabela e a figura 5.12 mostram que, para o mesmo tempo de exposição, as concentrações de COVs na câmara a 32ºC foram aproximadamente o dobro das observadas a 23ºC. Nos sétimo e oitavo dias de exposição, quando ambas as amostras estavam à mesma temperatura, as concentrações de COVs eram muito próximas nas duas câmaras. Estes resultados indicaram que embora a elevação de

temperatura tenha incrementado as emissões, este aumento não determinou de forma marcada o decréscimo das emissões em períodos subsequentes. Logo, não será eficaz, do ponto de vista ecológico, proceder ao aquecimento de cortiça com revestimento de PVC após a sua colocação. Comportamento semelhante, aliás, havia já sido encontrado em estudos anteriores, realizados para PVC e alcatifas (Van Der Wal *et al.*, 1997).

Monitorizou-se também a concentração de formaldeído nos dias 1, 6 e 7, na tentativa de pesquisar a ocorrência de reacções químicas no material que originassem a subsequente emissão dos respectivos produtos (COVs secundários). Mas, não se detectou formaldeído.

Tabela 5.21.Influência da temperatura nas concentrações ($\mu g/m^3$) dos COVs emitidos por cortiça revestida a PVC e somatório das concentrações dos compostos identificados ($COVT_i$) na atmosfera.

Tempo (dias)	Fenol		1,2,4-Trimetilbenzeno		Metoxibenzoato de atanol		$COVT_i$	
	22°C	32°C	22°C	32°C	22°C	32°C	22°C	32°C
1,0	174	313	13,1	45,5	52,3	102	291	597
2,0	111	188	11,9	37,3	40,2	75,5	217	426
2,8	89,4	125	11,3	29,7	34,7	56,9	184	310
3,7	74,6	124	10,8	30,1	30,3	55,8	162	308
5,8	59,8	95,0	11,1	25,6	23,8	44,4	136	248
				23°C				
6,8	44,7	30,1	9,02	7,15	20,3	16,5	113	85,0
7,8	20,6	28,2	10,5	7,63	8,42	15,2	74,3	81,2

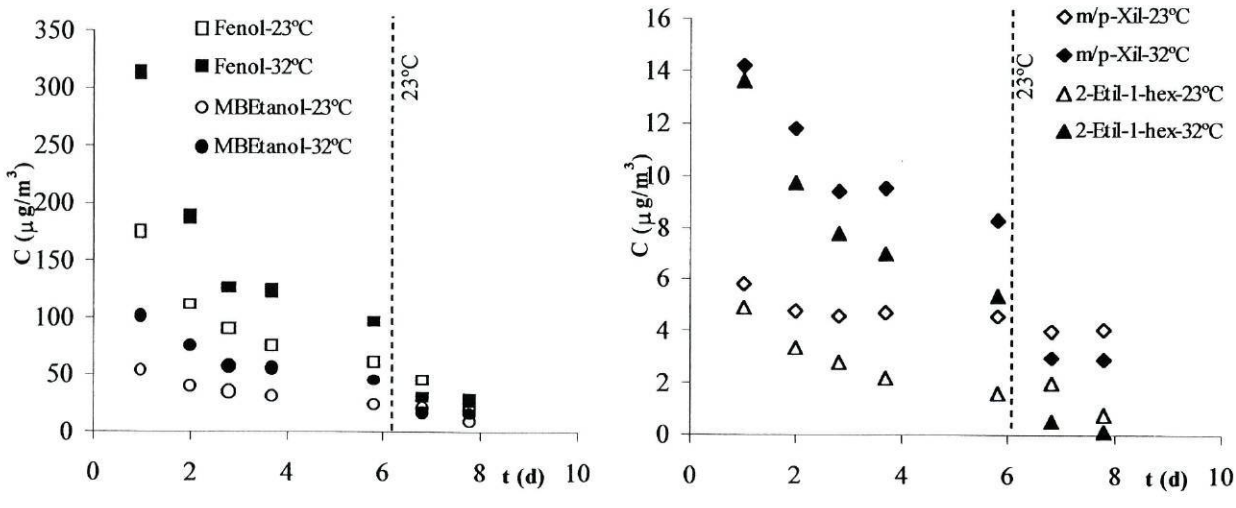


Figura 5.12. Influência da temperatura e do tempo de exposição nas concentrações de COVs emitidos por um pavimento de cortiça com revestimento de PVC.

VERNIZ APLICADO SOBRE CORTIÇA

As emissões de COVs por duas placas de cortiça semelhantes, às quais havia sido aplicado verniz de base aquosa, foram estudadas, uma a 23ºC e outra a 34ºC, durante nove dias, e à temperatura de 25ºC, as duas, durante mais dois dias. De referir que durante os 11 dias que durou a experiência ocorreu uma descida gradual da HR de 45.9% para 26.6% (ver tabela 3.8), que não foi possível impedir porque a velocidade de resposta do equipamento que controlava este parâmetro era demasiado lenta. No entanto, como a descida de HR foi idêntica nas duas câmaras de teste, a comparação dos resultados para avaliação do efeito do aquecimento nas emissões pode considerar-se válida.

As concentrações mais elevadas foram observadas para os compostos já referidos em 5.1, aquando do estudo da influência do substrato nas emissões do verniz: BE, BP, MMP, MPP e BEE. Comparando as concentrações de COVs observadas a 23ºC e a 34ºC após 24 h de exposição (tabela 5.22 e fig. 5.13), constata-se que elas já eram marcadamente mais baixas a 34ºC do que a 23ºC, com a excepção do composto menos volátil, BEE. Para períodos de exposição mais longos, a concentração do BEE também foi mais baixa a 34ºC. Este comportamento indica que o aumento da temperatura terá provocado uma emissão rápida de COVs, por transferência de massa da superfície para o meio envolvente, o que originou uma redução das emissões em períodos posteriores.

Como seria de esperar, em face dos anteriores resultados, aos 10 e 11 dias de exposição, isto é, quando as temperaturas já eram idênticas nas duas câmaras (24-25ºC), as emissões de COVs do verniz inicialmente aquecido a 34ºC foram bastante mais baixas que as do material que se manteve sempre a 23-24ºC. Portanto, do ponto de vista da qualidade do ar interior, será vantajoso proceder ao "bake-out" deste tipo de verniz após a sua aplicação sobre cortiça.

Tabela 5.22. Influência da temperatura nas concentrações ($\mu g/m^3$) dos COVs emitidos por verniz aplicado em cortiça.

Tempo (dias)	BE		BP		MMP		MPP		BEE	
	23ºC	34ºC	23ºC	34ºC	23ºC	34ºC	23ºC	34ºC	23ºC	34ºC
1,0	171x10	102x10	55,3	31,0	189	130	290	207	110x10	164x10
2,0	412	242	13,4	7,99	49,9	26,2	70,3	36,3	589	513
3,0	200	123	7,50	4,76	27,8	15,4	39,0	19,7	315	304
6,0	56,7	37,6	2,24	1,53	7,02	4,20	9,31	4,68	122	52,8
7,0	40,3	31,6	1,63	< l.d.	5,74	4,15	5,48	3,61	82,9	42,6
8,0	22,1	23,0	1,32	< l.d.	4,71	3,41	4,44	2,81	56,8	28,6
9,0	17,7	20,2	< l.d.	< l.d.	4,33	2,37	3,41	1,56	47,3	19,4
					24º-25ºC					
10,0	18,1	2,87	< l.d.	n.d.	2,46	< l.d.	2,28	n.d.	31,1	6,15
10,8	22,1	3,43	< l.d.	n.d.	3,00	< l.d.	2,23	n.d.	39,2	5,50

n.d. - não detectado
l.d. - limite de detecção do método

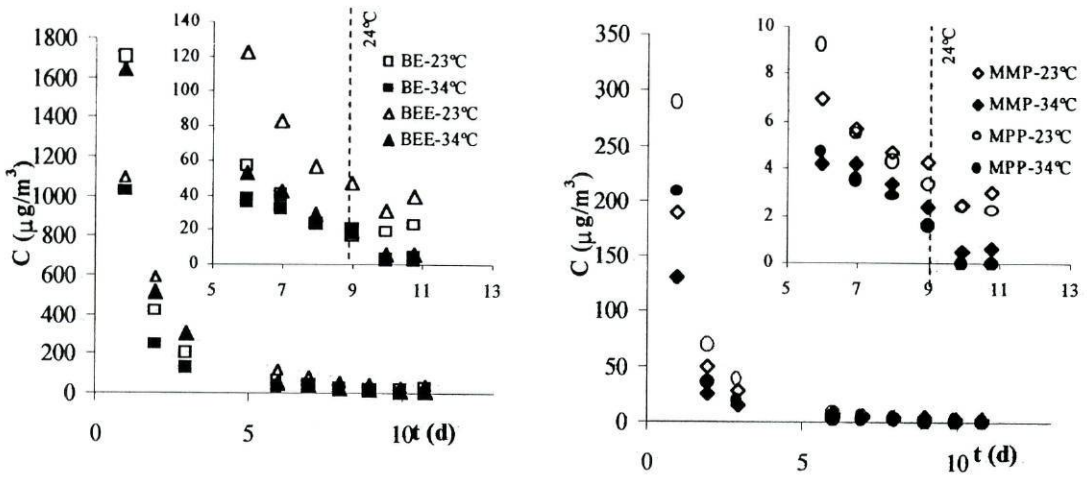


Figura 5.13. Influência da temperatura e do tempo de exposição nas concentrações de COVs emitidos por um verniz aplicado sobre material de cortiça.

TINTA EM PLACA DE CIMENTO

Para estudar o efeito da temperatura nas emissões de COVs de tinta aquosa aplicada sobre placas de cimento, duas amostras idênticas foram colocadas em câmaras de teste, uma a 24ºC e outra a 34ºC. Efectuaram-se recolhas diárias de COVs das respectivas atmosferas durante 4 dias. Reduziu-se a temperatura da primeira câmara para 23ºC e prosseguiu-se a monitorização de COVs por mais três dias. As condições ambientais médias constam da tabela 3.8.

Na composição da atmosfera das câmaras destacaram-se (apresentaram concentrações relativamente elevadas) os mesmos compostos identificados no estudo deste material em 5.1. Os resultados constam da tabela 5.23. Comparando as concentrações de COVs observadas às duas temperaturas após 24 h de exposição, constata-se que as mesmas foram mais baixas a 34ºC, com a excepção de Texanol e TXIB, que eram os compostos menos voláteis (ver também figura 5.14). Para períodos de exposição mais longos, também para estes últimos compostos se encontrou valores mais baixos a 34ºC. Portanto, o decréscimo das emissões de todos os compostos foi intensificado com o aumento de temperatura. Tal como no caso do verniz em cortiça, neste caso também deverão ocorrer fenómenos de transferência de massa da superfície, pelo que uma elevação da temperatura intensificou a emissão. Para 5 e 7 dias de exposição, quando as temperaturas já eram idênticas nas duas câmaras (23ºC), as emissões de COVs da tinta previamente aquecida foram bastante mais baixas que as do material não aquecido, como seria de esperar. Portanto, será vantajoso proceder ao "bake-out" desta tinta após a sua aplicação sobre cimento, para melhorar a qualidade do ar interior.

Tabela 5.23. Influência da temperatura nas concentrações ($\mu g/m^3$) dos COVs emitidos por tinta aplicada sobre cimento e somatório das concentrações dos hidrocarbonetos lineares mais representativos.

Tempo (dias)	6-Metilhéptil-éster de ác.2-prop.		Acetato de isoburnilo		Texanol		TXIB		Σ HC	
	24°C	34°C	24°C	34°C	24°C	34°C	24°C	34°C	24°C	34°C
0,9	134	24,3	533	181	$142x10^2$	$158x10^2$	102	180	1086	555
1,9	7,23	2,41	60,4	17,0	762x10	347x10	79,0	102	225	149
3,2	4,55	-*	13,0	-	419x10	-	66,0	-	139	-
3,9	2,47	<l.d.	6,73	6,76	223x10	364	54,3	38,4	92,7	60,4
					23°C					
5,0	1,61	n.d.	5,52	2,65	124x10	116	46,5	12,9	71,0	24,8
7,1	<l.d.	n.d.	3,26	1,73	398	51,1	27,4	8,49	43,8	21,5

*falha técnica; n.d. - não detectado; l.d. - limite de detecção do método

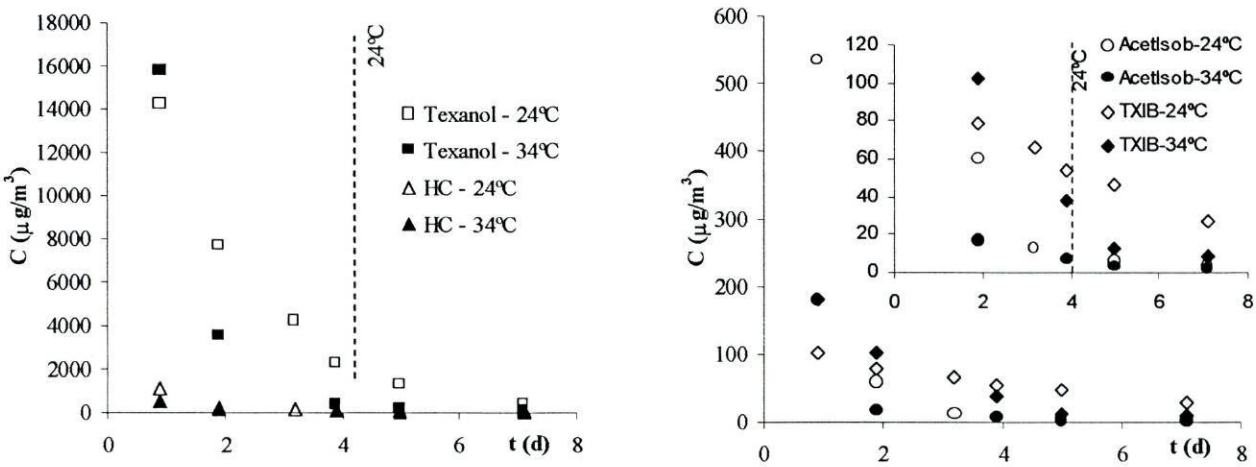


Figura 5.14. Influência da temperatura e do tempo de exposição nas concentrações de COVs emitidos por tinta de base aquosa aplicada sobre cimento.

DISCUSSÃO COMPARATIVA DOS RESULTADOS

EFEITO DA TEMPERATURA NAS EMISSÕES DE COVS

Os estudos efectuados demonstraram que, para os três materiais, houve uma influência marcada nas emissões de COVs quando a temperatura aumentou de 23°C para 34°C.

No caso da tinta (aplicada em cimento) e verniz (aplicado em cortiça) eram esperadas variações notáveis, por se tratarem de materiais líquidos susceptíveis de sofrer transferência de massa da superfície para o meio envolvente dos constituintes voláteis. As emissões iniciais aumentaram substancialmente com a elevação da temperatura, e foram seguidas de uma intensificação da taxa de

decréscimo, originando concentrações mais baixas na atmosfera ao fim de relativamente pouco tempo. Um comportamento semelhante foi observado por Bluyssen *et al.* (1995b) para duas tintas (tinta à base de óleo e tinta aquosa) e por Van Der Wal *et al.* (1997) para uma tinta acrílica.

No caso da cortiça revestida a PVC não se esperava, em princípio, um aumento das emissões com a temperatura, por se tratar de um material cujas emissões de COVs se processam essencialmente por difusão dentro do próprio material. Materiais de PVC foram estudados anteriormente por Wolkoff (1998) que não observou variações nas emissões com um aumento de temperatura de cerca de 10°C, o que estaria de acordo com a teoria de difusão do gases, de que a variação nos coeficientes de difusão das emissões primárias de COVs era inferior a 10%. Fang *et al.* (1999) observaram, para PVC, um ligeiro aumento nas emissões de 2-etil-1-hexanol (30%) e de fenol (50%) para um aumento de 18°C a 28°C na temperatura. Porém, no caso da cortiça revestida a PVC, observou-se neste estudo aumentos superiores a 100% nas concentrações de COVs na atmosfera (tabela 5.24), para um aumento de temperatura de 10°C.

Tabela 5.24. Percentagem de variação das concentrações dos COVs emitidos pela cortiça revestida a PVC, quando a temperatura aumentou de 22°C para 32°C.

Compostos	**Tempo de exposição**				
	1,0 dia	**2,0 dias**	**2,8 dias**	**3,5 dias**	**5,8 dias**
Tetrahidrofurano	99	146	93	62	29
Éster butilíco de ácido acético	113	148	102	85	100
2-Etoxieacetato de etilo	195	174	313	402	
m/p-Xileno	147	145	105	105	82
o-Xileno	146	144	84	116	89
α-Pineno	99	23	3	7	20
Propilbenzeno	143	155	126	106	92
Fenol	80	70	40	65	59
1,2,3-Trimetilbenzeno	-	100	90	106	95
1-Etil-2-metilbenzeno	161	171	142	146	95
1,2,4-Trimetilbenzeno	248	212	162	179	131
2-Etil-1-hexanol	179	185	177	224	230
1,3,5-Trimetilbenzeno	165	115	67	108	139
6-Metilheptiléster de ác.2-propenóico	157	210	195	247	175
Metoxibenzoato de etanol	94	88	64	84	86
Hidroxitolueno butilado	93	71	143	91	84
Benzofenona	174	150	112	131	106
$COVT_i$	105	96	69	90	82

Pode observar-se na tabela 5.24 que para alguns compostos, nomeadamente, tetrahidrofurano e m/p-xileno, a percentagem de variação diminuiu com o aumento do tempo de exposição o que sugere que esses compostos são emitidos preferencialmente por transferência de massa da superfície para o meio envolvente. Por exemplo, sabe-se que no processo de fabrico deste material, após aplicação da película de PVC sobre a placa de cortiça, o material leva um banho num produto líquido para selagem, em cuja composição entra o tetrahidrofurano. Este composto será portanto um contaminante primário, emitido essencialmente por emissões de superfície, o que explicará a sua dependência com a temperatura.

Para outros compostos, a percentagem de variação manteve-se constante ao longo do tempo de exposição, por exemplo, 2-etil-1-hexanol e metoxibenzoato de etanol. Esses compostos podem resultar de reacções entre constituintes da mistura selante e da cortiça com PVC, sendo portanto contaminantes secundários. De referir, no entanto, que tinha sido explorada a hipótese de formação de COVs secundários por análise de formaldeído (um possível produto de reacção secundário) e que este não foi detectado. Mas esse facto não garante que se tenham formado compostos secundários de outra natureza.

Assim, os resultados observados poderão ter origem em emissões primárias (compostos que entram na composição do selante) e secundárias resultantes de reacções entre constituintes primários. Os COVs primários serão emitidos essencialmente por fenómenos de superfície, sendo portanto compreensível uma forte dependência entre temperatura e as respectivas concentrações. As reacções que originaram compostos secundários poderão ter sido aceleradas marcadamente quando a temperatura aumentou 10°C, o que explicará os aumentos de concentração observados.

COMPARAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS NÍVEIS DE EMISSÃO DE UM MESMO COMPOSTO POR MATERIAIS DIFERENTES

O 6-metil-héptil éster de ácido 2-propenóico foi emitido quer pela cortiça revestida a PVC quer pela tinta aplicada em cimento. Na figura 5.15 comparam-se os resultados. A figura mostra que na cortiça com PVC o aumento da temperatura provocou um aumento das emissões de 6-metil-héptil éster de ácido 2-propenóico, mas a taxa de decréscimo não aumentou, isto é, a variação das concentrações em função do tempo foi semelhante a 23 e 32°C (perfis paralelos). Além disso, quando o material aquecido retornou à temperatura ambiente, a concentração do composto passou também a ser idêntica à concentração observada no material não aquecido.

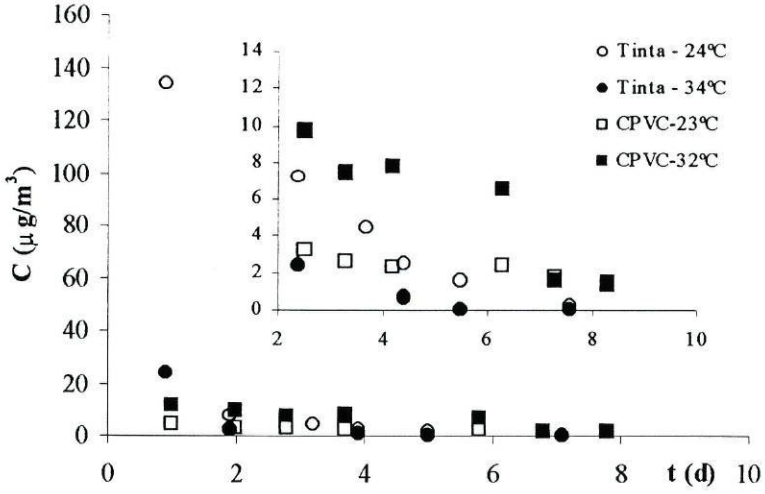


Figura 5.15. Efeito da natureza do material nas emissões de 6-metil-héptil éster de ácido 2-propenóico a duas temperaturas diferentes (*Tinta*: tinta aplicada sobre cimento; *CPVC*: cortiça com revestimento de PVC).

Porém, no caso da tinta aplicada sobre cimento, o comportamento relativamente à emissão de 6-metil-héptil éster foi diferente: após 24 h de exposição a 34°C, a concentração na atmosfera era já inferior à da experiência a 24°C, e manteve-se inferior para tempos de exposição superiores. Após retorno à temperatura ambiente, a concentração do composto manteve-se inferior à apresentada no material não aquecido, estando mesmo abaixo do limite de detecção do método.

Estes resultados demonstraram que o efeito da temperatura nas emissões de COVs depende não apenas das características dos próprios compostos, mas também da natureza do material emissor, podendo esta condicionar fortemente os resultados. Fang *et al.* (1999) também observaram diferenças nas emissões de um mesmo composto por materiais distintos: as emissões de 2-etil-1-hexanol por PVC aumentaram com o aumento de temperatura, enquanto que as emissões do mesmo composto por alcatifa não variaram.

No presente estudo averiguou-se se haveria alguma relação entre a amplitude do efeito da temperatura e a variação da entalpia de vaporização dos compostos, ΔH_{vap}. Os dois valores de ΔH_{vap} que constam da tabela 5.25, foram retirados da literatura (valores de entalpia de vaporização nas condições padrão, HandBook, 1992) e calculados a partir da equação integrada de Clausius-Clapeyron (Atkins, 1994):

$$\Delta H_{vap} = -R \ln (P_2/P_1) / (1/T_2 - 1/T_1) \qquad (5.1)$$

em que R é a constante dos gases perfeitos, T_1 e T_2 os valores de temperatura e P_1 e P_2 as pressões de vapor do composto às temperaturas T_1 e T_2 (obtidas de Dreisbach, 1952). Os valores de ΔH_{vap} para cada COV, e a variação da concentração originada pelo aumento de temperatura, são apresentados na tabela 5.25 e, na forma de gráfico na figura 5.16.

Tabela 5.25. Percentagem de variação das concentrações de alguns COVs emitidos após uma exposição de 2 dias a 32ºC, relativamente aos valores observados a 23ºC, para os diversos materiais, e respectivos valores de variação de entalpia de vaporização.

Compostos	**ΔCOVs(%)**	**$\Delta H_{vap\ (padrão)}$ (kJ/mol)**	**$\Delta H_{vap\ (calculado)}$ (kJ/mol)**
Cortiça com PVC			
Tetrahidrofurano	146	-	-
m/p-Xileno	145	42,1/41,7*	41,0
o-Xileno	144	41,7	42,4
α-Pineno	23	41,7	-
Propilbenzeno	155	44,3	44,1
Fenol	70	50,6	53,9
1,2,3-Trimetilbenzeno	100	44,7	43,9
1,2,4-Trimetilbenzeno	212	45,5	46,7
2-Etil-1-hexanol	185	66,6**	57,3
1,3,5-Trimetilbenzeno	115	44,7	44,3
Benzofenona	150	62,6	-
Verniz em cortiça	ΔCOVs(%)		
2-Butoxietanol	-41,3	50,2**	-
2-(2-Butoxietoxi)etanol	-12,9	60,1	-
Tinta em cimento	ΔCOVs(%)		
Nonano	-52,2	44,5	43,1
Decano	-44,7	44,0***	45,2
Undecano	-14,1	48,8	54,0
Dodecano	-17,0	50,4	53,2
Acetato de isoburnilo	-71,8	50,3	

* valores para os dois isómeros, meta e para, respectivamente

** valores retirados de Fang *et al.*, 1999

*** valor para 2,7-dimetiloctano

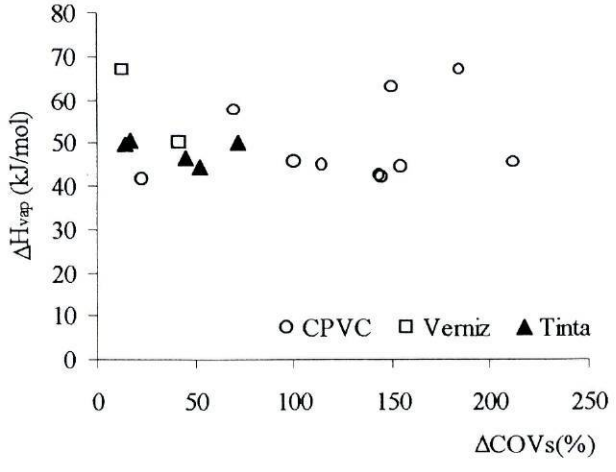


Figura 5.16. Relação entre a variação observada na concentração de cada COV com o aumento da temperatura e a respectiva entalpia de vaporização, para os três materiais estudados.

Para os compostos em que foi possível calcular ΔH_{vap} através da equação 5.1, a tabela mostra que as diferenças entre o valor calculado e o valor padrão não foram acentuadas. Tal significa que, para os valores de temperatura usados, os valores de ΔH_{vap} padrão constituem uma aproximação aceitável para o estudo comparativo pretendido.

Não se observou uma relação directa e sistemática entre o grau de variação da concentração de COVs com a temperatura e os valores de ΔH_{vap}. No caso da cortiça revestida a PVC, o α-pineno, cujo valor de ΔH_{vap} é o mais baixo de todos, sofreu a menor variação com a temperatura. Porém, no caso do fenol, que tem um valor de ΔH_{vap} mais elevado, apresentou menor variação do que outros compostos com valores de ΔH_{vap} mais baixos.

No caso do verniz aplicado em cortiça observou-se o comportamento esperado teoricamente, ou seja, o 2-butoxietanol, cujo valor de ΔH_{vap} era o mais baixo, apresentou a maior variação da concentração com o aumento da temperatura.

No caso da tinta aplicada em cimento os hidrocarbonetos lineares comportaram-se como o esperado. Porém, o acetato de isobumilo, que tem um valor de ΔH_{vap} mais elevado, apresentou uma variação da concentração com a temperatura também elevada.

Este conjunto de resultados permite concluir que na prática, nem sempre os materiais de revestimento se comportam como o previsto teoricamente, possivelmente devido ao facto de as emissões não se darem apenas por fenómenos de superfície (Fang *et al.*, 1999), havendo também fenómenos de difusão dentro do próprio material, nos quais as interacções entre o material e os compostos têm uma grande importância. Este aspecto foi já tratado na secção 5.1, a propósito da influência do substrato nas emissões de materiais líquidos. Recorde-se que esse estudo mostrou que nas emissões do verniz aplicado sobre cortiça havia uma componente forte de transferência de massa por difusão interna. No caso da tinta aplicada sobre cimento verificou-se que os fenómenos de emissão de superfície eram dominantes, e a contribuição da difusão interna mais reduzida. Para além disso, os resultados obtidos em 5.1 sugeriram a existência de uma adsorção irreversível do Texanol emitido pela tinta aplicada em cimento.

As relações encontradas entre o grau de variação da concentração com a temperatura e os valores de ΔH_{vap} para os éteres glicóis emitidos pelo verniz, e para os hidrocarbonetos emitidos pela tinta, confirmaram os resultados obtidos em 5.1: contribuição importante de fenómenos de transferência de massa da superfície para o meio envolvente. Relativamente à ocorrência de adsorção irreversível de Texanol da tinta pelo cimento, o estudo a diferentes temperaturas não permitiu confirmar essa hipótese.

5.3.2. INFLUÊNCIA DA HUMIDADE RELATIVA

Os conhecimentos existentes indicam que a HR pode afectar as emissões dos COVs pelos materiais de construção, mas de um modo bastante específico, para cada composto e material a partir do qual é emitido. No entanto, a maior parte dos estudos anteriores foram realizados a valores de HR bastante baixos (0-50%), embora existam pelo menos dois estudos, um a 62% de HR para verniz e tinta aplicados sobre placa de aço inoxidável (De Bellis e Haghighat., 1996) e outro a 70% de HR para alcatifa, revestimento de PVC, vedante acrílico, verniz aquoso aplicado num parquet de madeira e tinta aquosa aplicada numa placa de gesso (Fang *et al.*, 1999). Tendo em conta que a humidade em alguns ambientes interiores atinge valores relativamente elevados, efectuaram-se estudos a 45 e 80% de HR, em paralelo. Todas as outras condições ambientais (temperatura, velocidade do ar à superfície e taxa de ventilação) foram mantidas aproximadamente constantes (ver tabela 3.8).

CORTIÇA REVESTIDA A PVC

Após introduzir as amostras de material em duas câmaras de teste a valores de HR diferentes, efectuaram-se recolhas de ar das respectivas atmosferas após diferentes períodos de exposição, entre 1 e 11 dias.

Os compostos identificados foram os mesmos dos observados no estudo da influência da temperatura (secção 5.3.1). Comparando as concentrações obtidas a valores diferentes de HR (tabela 5.26 e figura 5.17), constata-se que as diferenças não foram importantes. Nas primeiras 24 h de exposição as concentrações de todos os compostos foram superiores para 73% de HR, mas para tempos de exposição superiores essa diferença atenuou-se.

Por razões já referidas em 5.3.1 investigou-se a presença de formaldeído na atmosfera, nos dias 1, 9 e 10, mas o composto não foi detectado.

Tabela 5.26. Influência da HR (%) nas concentrações ($\mu g/m^3$) dos COVs individuais e totais (identificados) emitidos por cortiça revestida a PVC.

Tempo (dias)	Fenol		1,2,4-Trimetilbenzeno		Metoxibenzoato de etanol		$COVT_i$	
	40%	73%	40%	73%	40%	73%	40%	73%
1,0	166	200	12,9	15,8	43,3	54,2	260	321
2,0	82,0	76,8	11,6	11,1	28,9	32,1	163	162
3,0	69,1	77,4	11,7	14,1	24,1	31,7	144	171
4,0	65,6	58,7	12,1	12,2	22,7	26,1	138	141
7,0	31,6	33,1	7,31	7,91	11,9	15,7	75,9	91,8
8,0	41,1	35,4	10,8	16,5	16,3	23,1	95,6	125
9,0	32,8	30,2	11,2	7,55	16,6	14,6	94,8	71,5
11,0	24,1	29,3	8,50	9,81	12,5	17,6	73,0	94,1

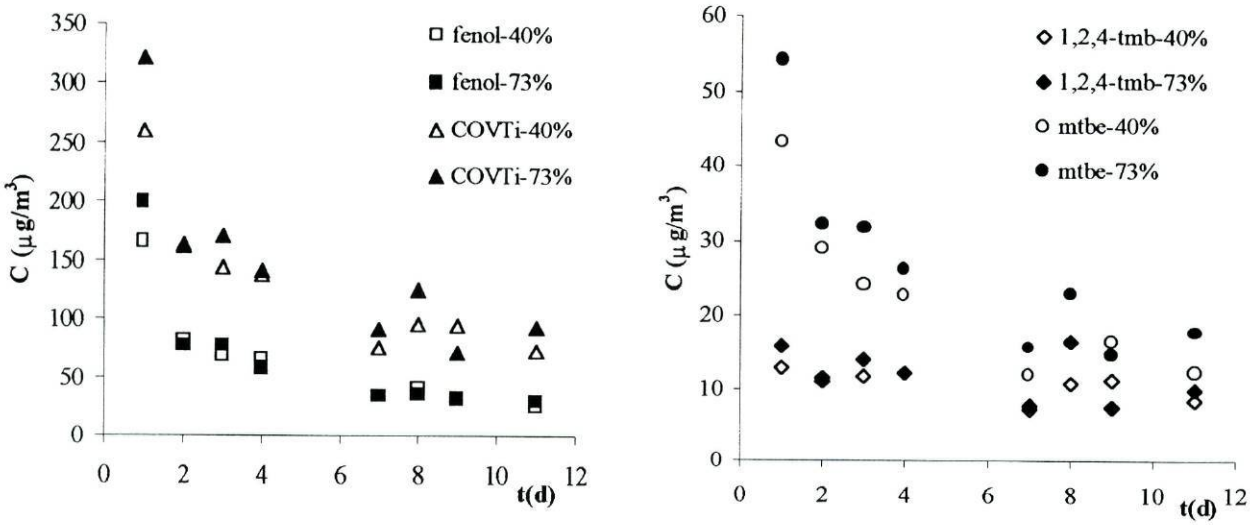


Figura 5.17. Influência da HR e do tempo de exposição nas concentrações de COVs emitidos por cortiça revestida a PVC.

CORTIÇA COM VERNIZ

Duas amostras idênticas de cortiça com verniz de base aquosa foram colocadas em paralelo em duas câmaras de teste, a primeira a 81% e a outra a 45% de HR. Efectuaram-se recolhas de ar até aos 11 dias de exposição (ver condições experimentais na tabela 3.8).

Os resultados referentes aos COVs observados na atmosfera da câmara em maiores concentrações constam da tabela 5.27. Esta e a figura 5.18 mostram que após 24 h de exposição, as concentrações de BE e BEE na atmosfera eram superiores à HR de 45%. No entanto, para todos os compostos, após tempos de exposição mais longos, as concentrações foram ligeiramente mais altas à HR de 80%.

Tabela 5.27. Influência da HR (%) nas concentrações (µg/m³) dos compostos emitidos por verniz aplicado sobre cortiça em câmaras de teste.

Tempo (dias)	BE		BP		MMP		MPP		BEE	
	45%	80%	45%	80%	45%	80%	45%	80%	45%	80%
1,0	189x10	131x10	67,6	41,6	288	289	385	410	128x10	105x10
2,0	247	373	6,59	12,5	42,1	66,3	60,2	89,5	372	837
4,0	208	229	4,56	8,17	38,8	48,3	65,8	66,2	292	325
6,9	74,0	74,4	1,48	2,08	10,0	13,9	13,3	17,1	129	160
8,0	49,2	34,6	1,95	1,37	4,19	9,77	8,22	12,2	102	94,6
9,0	55,6	56,7	1,85	1,74	4,86	13,4	9,94	14,2	90,7	103
11,0	61,3	49,7	1,64	1,38	4,74	12,9	9,78	16,2	99,0	103

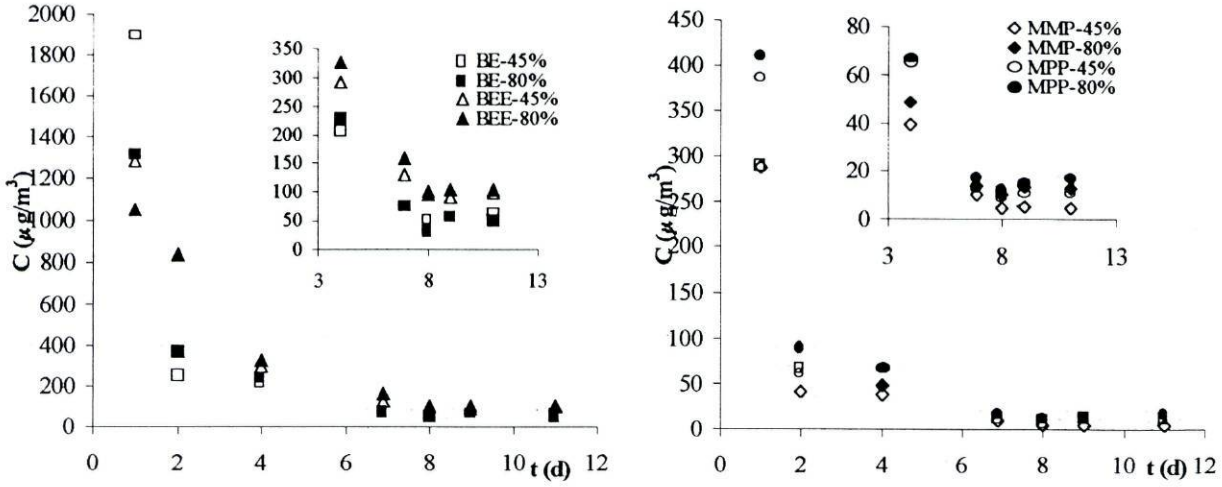


Figura 5.18. Influência da HR e do tempo de exposição nas concentrações de COVs emitidos por verniz aplicado sobre cortiça.

TINTA EM PLACA DE CIMENTO

Para este estudo, duas placas de cimento às quais tinha sido aplicada tinta aquosa, foram colocadas em duas câmara de teste, uma a 80% e outra a 45% de HR. Efectuaram-se recolhas de COVs das respectivas atmosferas ao longo do tempo, até 11 dias de exposição. No decurso da experiência ocorreu uma diminuição progressiva na HR das duas câmaras, o que levou a valores médios abaixo do estipulado à partida para este estudo. Os valores médios das condições experimentais são apresentados na tabela 3.8.

Os resultados obtidos para os compostos mais importantes em concentrações na atmosfera constam da tabela 5.28. Comparando as concentrações obtidas às duas HR diferentes (ver também figura 5.19), constata-se que as concentrações de todos os COVs foram superiores para a HR mais baixa (45%).

Tabela 5.28. Influência da HR nas concentrações (µg/m³) dos COVs emitidos por tinta aplicada sobre cimento e somatório dos hidrocarbonetos lineares mais representativos.

Tempo (dias)	6-Metilhéptil éster de ác. 2-prop.		Acetato de isoburnilo		Texanol		TXIB		Σ HC	
	40%	68%	40%	68%	40%	68%	40%	68%	40%	68%
1,0	41,0	25,6	113	77,2	570x10	333x10	70,0	72,0	286	164
2,0	7,90	*	24,0	*	149x10	*	41,9	*	79,8	*
4,0	1,72	n.d.	7,48	6,66	179	48,2	16,8	9,37	26,2	13,0
7,0	< l.d.	n.d.	4,20	2,48	38,3	778	4,32	2,00	14,6	5,62
8,1	< l.d.	n.d.	4,03	2,77	36,6	5,92	8,86	< l.d.	18,4	6,02
8,9	< l.d.	n.d.	< l.d.	1,93	3,02	9,72	n.d.	< l.d.	4,86	4,40
11,0	< l.d.	n.d.	1,67	< l.d.	15,9	6,57	< l.d.	< l.d.	7,92	3,04

* Erro na análise; n.d. - Não detectado; l.d. - Limite de detecção

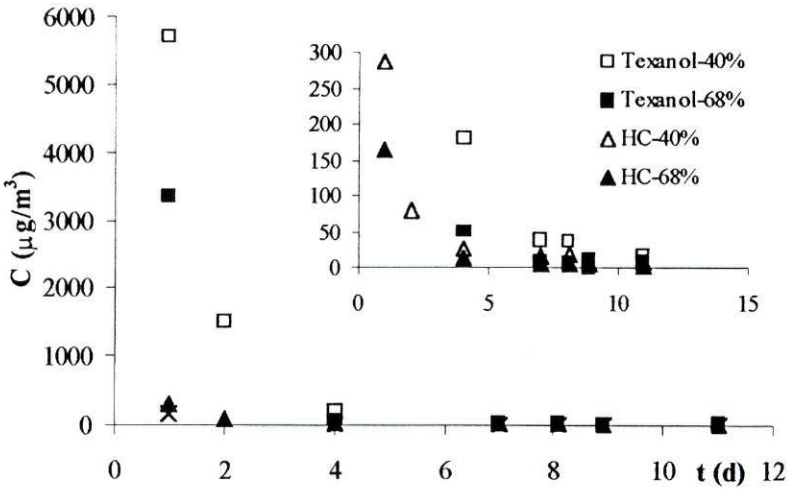


Figura 5.19. Influência da HR e do tempo de exposição nas concentrações de COVs emitidos pela tinta aplicada sobre placa de cimento.

DISCUSSÃO COMPARATIVA DOS RESULTADOS

O presente estudo demonstrou que a HR (no intervalo estudado) não teve um efeito muito marcado nas emissões, para todos os materiais estudados. No entanto, a influência da HR manifestou-se de modo diferente em cada caso.

No material de cortiça revestido a PVC, após 24 h de exposição os valores de concentrações de todos os COVs identificados foram mais elevados para a HR mais alta. Para tempos de exposição mais longos, as concentrações foram já praticamente independentes daquele parâmetro. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Wolkoff (1998) para PVC, que mostraram existir independência entre as emissões e a HR, e por Fang *et al.* (1999), que observaram para o mesmo material um ligeiro aumento das emissões quando a HR aumentou de 30 para 70%.

Para verniz aplicado em cortiça, após 24 h de exposição, as concentrações de BE, BP e BEE a 45% HR foram significativamente superiores às observadas a 80% HR, mas a diferença atenuou-se para períodos de exposição mais prolongados. A partir dos 7 dias de exposição, as concentrações eram aproximadamente iguais. Estes resultados levam a admitir que a amostragem às 24 h à HR mais alta, terá sido defeituosa (errada por defeito) devido à diminuição da capacidade adsorvente do Tenax TA com o aumento da HR. Mas este comportamento também poderá ter resultado duma secagem do verniz mais rápida nas condições de humidade mais baixas, conduzindo a valores de concentração mais altos nas primeiras horas. Ou seja, para o material exposto a 45% de HR, a transferência de massa dos compostos da superfície do material para o meio envolvente poderá ter ocorrido em maior extensão, tendo a concentração máxima na atmosfera da câmara ocorrido mais cedo, por volta das 24h.

No caso dos compostos MMP e MPP, a concentração na atmosfera após 24 h de exposição a 80% de HR, foi igual e superior, respectivamente, à observada a 45% de HR. Neste último caso manteve-se um pouco mais alta para tempos de exposição mais longos.

Concentrações em geral ligeiramente mais elevadas para HR mais elevada, estão de acordo com o observado por Wolkoff (1998). Este autor estudou a influência da HR (entre 0% e 50%) num verniz aplicado num parquet de madeira tratado, e verificou um ligeiro aumento das concentrações com o aumento da HR, nos primeiros 3 dias. Fang *et al.* (1999) estudaram a influência da HR (30%, 50% e 70%) num verniz do mesmo tipo e no mesmo tipo de parquet de madeira usado por Wolkoff, e observaram, ao fim de 2 semanas, um aumento significativo das concentrações com o aumento da HR.

No caso da tinta aplicada na placa de cimento observou-se neste estudo, consistentemente, uma diminuição das concentrações com o aumento da HR. Estes resultados foram diferentes dos obtidos noutros estudos para uma tinta acrílica à base de água, aplicada numa placa de gesso: Fang *et al.* (1999) observaram um aumento significativo das emissões de COVs com o aumento da HR (30, 50 e 70%); Wolkoff (1998) observou um aumento marcado da concentração de 1,2-propanodiol quando a HR variou de 0% para 50% durante os 25 dias que durou o estudo, e um aumento da concentração de Texanol apenas após um dia de exposição. No caso de uma tinta em placa de aço inoxidável, De Bellis e Haghighat (1996) encontraram um comportamento flutuante durante os primeiros 4 dias; posteriormente, alguns compostos como tolueno e m/p-xileno apresentaram emissões mais elevadas a 32% de HR do que a 65% ou a 3% de HR. A explicação destas diferenças de comportamento poderá residir nos diferentes tipos de substrato utilizado e no modo como cada substrato interactua com os COVs da tinta e com a humidade. O gesso é um material bastante adsorvente que adsorve mais marcadamente os compostos da tinta do que a placa de aço (Chang *et al.*, 1997), originando emissões muito mais elevadas para tempos de exposição longos. Por outro lado, o estudo apresentado em 5.1, sobre a influência do substrato nas emissões, mostrou que a placa de cimento originou concentrações de Texanol inferiores às obtidas para o filme de poliéster, material inerte semelhante à placa de aço, mesmo para tempos de exposição relativamente longos. Logo, os fenómenos de transferência de massa envolvidos nas emissões de COVs são marcadamente dependentes dos substratos de suporte: os fenómenos de emissão da superfície foram dominantes na placa de aço (Chang *et al.*, 1997), os fenómenos de difusão interna foram dominantes na placa de gesso (Chang *et al.*, 1997), e fenómenos quer de superfície quer de difusão interna foram importantes na placa de cimento. Recorde-se que a massa de COVs emitida da superfície foi muito menor para a tinta aplicada em cimento que em poliéster, e a massa de Texanol emitida por difusão interna foi também menor no caso do cimento como substrato (o que poderá ser consequência de adsorção irreversível). Tendo em consideração todos estes dados, pode-se inferir que o cimento reterá água em muito menor extensão do que o gesso. O grau de humidade à superfície do gesso pintado será mais elevado, e a emissão da água da superfície do material pode actuar como veículo de transporte para compostos solúveis em água. No cimento pintado este fenómeno não ocorrerá com a mesma intensidade, pelo que um efeito da humidade nas

emissões não será notório. Em condições de HR baixa, a emissão e a desadsorção seriam mais rápidas, e ocorreria uma emissão superior nos primeiros dias. Sendo assim, seria de esperar que a partir de um certo período de exposição, as concentrações de COVs observadas a 45% de HR passassem a ser inferiores às observadas à HR mais elevada. Porém, tal não se verificou. No entanto, as concentrações medidas nos últimos dias do estudo (períodos de exposição mais longos) foram muito baixas, e portanto mais sujeitas a erro, o que constituiu uma dificuldade adicional à interpretação dos resultados.

5.3.3. INFLUÊNCIA DA TAXA DE VENTILAÇÃO

É consensual que as emissões primárias de COVs reguladas predominantemente por fenómenos de difusão interna, são independentes da taxa de ventilação. Pelo contrário, as emissões reguladas essencialmente por fenómenos de transferência de massa da superfície para o meio envolvente podem ser afectadas por variações na taxa de ventilação. No caso das emissões secundárias, mesmo quando são controladas por difusão interna, pode observar-se dependência da taxa de ventilação. Conhecer o modo como as emissões de um material dependem da taxa de ventilação é importante para uma avaliação padronizada dos materiais em termos ecológicos (ECA, 1997b).

Passa-se a apresentar os resultados de estudos de longa duração (24 h, 3 e 28 dias de exposição) efectuados apenas para uma cortiça natural (para três valores de taxas de renovação de ar: 0,5 h^{-1}, 0,85 h^{-1} e 1,5 h^{-1}) e para uma tinta aplicada em placa de cimento (para dois valores de taxas de renovação de ar: 0,5 h^{-1} e 1,5 h^{-1}). As determinações foram efectuadas em triplicado.

CORTIÇA AGLOMERADA SEM ACABAMENTO

Três amostras idênticas de material de cortiça foram estudadas sequencialmente (só se dispunha de uma câmara de teste). As condições experimentais médias constam da tabela 3.8.

Os principais compostos identificados na atmosfera da câmara foram ácido acético, butanol, furfural e 2-etil-1-hexanol, e as respectivas concentrações constam da tabela 5.29. O efeito de diluição, provocado pelo aumento da taxa de ventilação é evidente nos valores das concentrações dos diversos COVs. Usando a equação 2.34 (secção 2.4) calcularam-se as taxas de emissão em cada caso, apresentadas também na tabela 5.29.

Tabela 5.29. Influência da taxa de ventilação nas concentrações e taxas de emissão dos COVs emitidos pela cortiça sem acabamento, para diferentes tempos de exposição.

t (d)	Ácido acético			Butanol		
	0,5 h^{-1}	0,85 h^{-1}	1,5 h^{-1}	0,5 h^{-1}	0,85 h^{-1}	1,5 h^{-1}
	Concentração de COVs ($\mu g/m^3$)					
1	38±15	25,0±5,0	12,9±2,2	6,2±0,5	3,8±0,6	1,7±0,9
3	29,4±6,3	15,4±3,6	8,8±1,3	3,7±0,1	n.d.	2,2±1,2
28	3,8±0,4	2,6±1,0	2,2±0,8	< l.d.	n.d.	< l.d.
	Taxa de emissão de COVs ($\mu g/m^2h$)					
1	58±23	60±12	54±9,2	9,5±0,7	9,1±1,5	7,2±3,8
3	45±9,6	37±8,6	37±5,5	5,6±0,1	-	9,2±5,0
28	5,8±0,6	6,2±2,3	9,1±3,2	-	-	-
	Furfural			**2-Etil-1-hexanol**		
	0,5 h^{-1}	0,85 h^{-1}	1,5 h^{-1}	0,5 h^{-1}	0,85 h^{-1}	1,5 h^{-1}
	Concentração de COVs ($\mu g/m^3$)					
1	39,9±2,6	20,8±2,6	10,2±1,4	17,7±0,8	5,9±0,2	4,0±0,5
3	20,9±0,9	12,5±2,4	7,9±0,4	9,2±0,7	5,4±0,4	2,4±1,0
28	4,9±0,3	2,9±0,2	2,3±0,3	2,6±1,0	2,1±0,4	n.d.*
	Taxa de emissão de COVs ($\mu g/m^2h$)					
1	61±4,0	50±6,2	43±5,9	27±1,2	14±0,6	17±2,1
3	32±1,4	30±5,8	33±1,7	14±1,0	13±1,0	10±4,2
28	7,5±0,4	6,9±0,4	9,8±1,3	4,0±1,5	5,0±1,0	-

n.d. - não detectado; l.d. - limite de detecção do método

As taxas de emissão de COVs pela cortiça sem acabamento foram aproximadamente independentes do valor da taxa de ventilação, conforme também se ilustra na figura 5.20 para furfural.

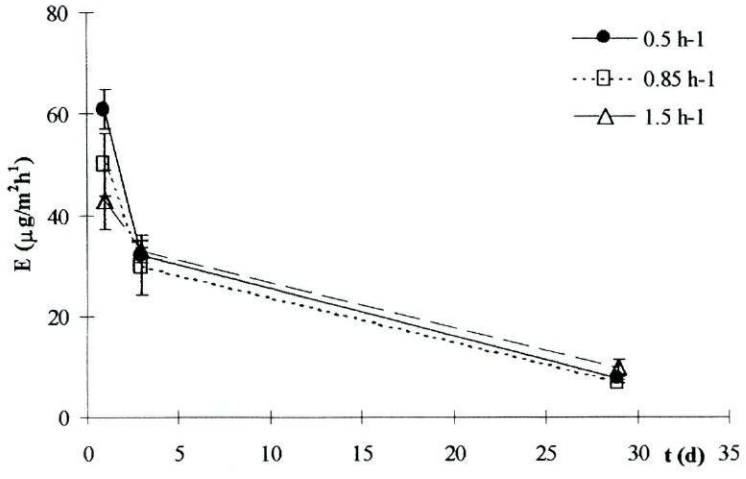


Figura 5.20. Influência da taxa de ventilação na taxa de emissão (E) do furfural.

TINTA APLICADA EM PLACA DE CIMENTO

O estudo incidiu sobre tinta aquosa aplicada em cimento. As condições experimentais médias constam da tabela 3.8. As concentrações de COVs na atmosfera às duas taxas de ventilação estudadas (ver tabela 5.30) decresceram com o aumento da taxa de ventilação, devido ao efeito de diluição, como era de esperar. Para 28 dias de exposição não foram detectados COVs na atmosfera das câmaras. Tal como no caso anterior, calcularam-se as taxas de emissão, que são apresentadas também na tabela 5.30.

Tabela 5.30. Influência da taxa de ventilação nas concentrações e taxas de emissão dos COVs emitidos pela tinta aplicada sobre cimento.

t (d)	Σ HC		Acetato isoburnilo		Texanol		TXIB	
	$0,5h^{-1}$	$1,5h^{-1}$	$0,5h^{-1}$	$1,5h^{-1}$	$0,5h^{-1}$	$1,5h^{-1}$	$0,5h^{-1}$	$1,5h^{-1}$
Concentração de COVs ($\mu g/m^3$)								
1	734±112	119±4	326±36	38,0±5,5	$122x10^2$±108x10	481x10±625	107±7	57,1±9,1
3	142±5	31,7±0,1	15,8±0,9	4,4±0,7	398x10±111	510±23	83,2±2,6	31,7±1,4
28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Taxas de emissão de COVs ($\mu g/m^2h$)								
1	994±151	500±19	442±49	159±23	$166x10^2$±147x10	$202x10^2$±263x10	146±9	241±38
3	197±7	136±0,6	21,9±1,2	18,9±2,9	553x10±154	219x10±100	115±4	135±6

n.d. - não detectado

Ao contrário do que sucedeu com cortiça, neste caso as taxas de emissão foram influenciadas pela taxa de ventilação (ver também figura 5.21). Para os hidrocarbonetos e acetato de isoburnilo as taxas de emissão foram mais elevadas à taxa de ventilação mais baixa, para 1 dia de exposição. Ao fim de três dias de exposição, as taxas de emissão foram aproximadamente independentes desse parâmetro para acetato de isoburnilo e mantiveram-se mais elevadas para os hidrocarbonetos. Pelo contrário, para Texanol e TXIB as taxas de emissão foram mais altos à taxa de ventilação mais elevada, mas após três dias de exposição a taxa de emissão do Texanol passou a ser mais elevada à taxa de ventilação menor. Estes resultados mostram claramente que a taxa de ventilação afectou as taxas de emissão dos compostos de uma maneira específica.

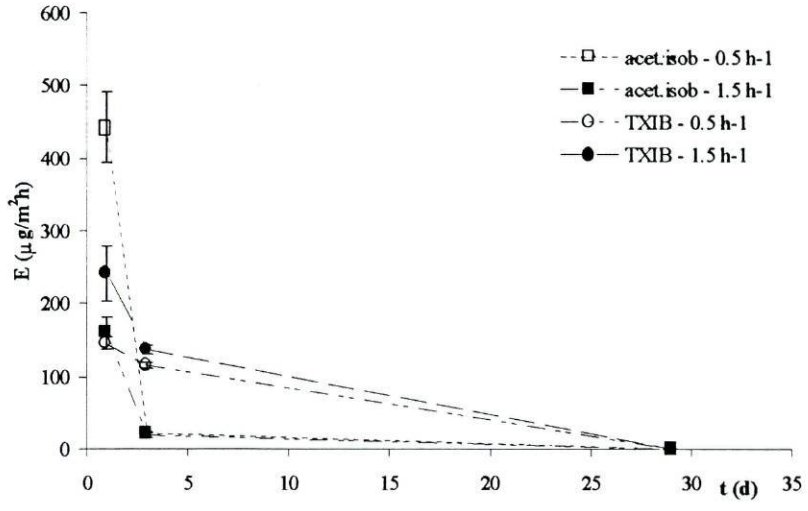


Figura 5.21. Influência da taxa de ventilação nas taxas de emissão (E) do acetato de isoburnilo e TXIB.

DISCUSSÃO COMPARATIVA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos para os COVs emitidos pela cortiça sem acabamento indicaram que as taxas de emissão foram independentes da taxa de ventilação. Por outras palavras, a diluição da concentração de COVs na atmosfera envolvente do material causada pelo aumento da taxa de ventilação, não provocou um aumento da emissão de COVs. Este tipo de comportamento foi observado anteriormente para vários materiais em que os fenómenos de difusão no seio do próprio material eram predominantes, como PVC e verniz em parquet de vidoeiro (Clausen *et al.*, 1997). Portanto, os presentes resultados reforçam a opinião que os COVs foram emitidos pela cortiça sem acabamento fundamentalmente por difusão interna. Assim sendo, em estudos futuros, para se proceder à avaliação ecológica deste tipo de materiais bastará efectuar ensaios a um único valor de taxa de ventilação.

Para a tinta aplicada em placa de cimento observaram-se variações das taxas de emissão com a taxa de ventilação, que foram dependentes da natureza do composto. Em alguns casos observou-se um aumento da taxa de emissão com o aumento da taxa de ventilação (Texanol após 1 dia de exposição e TXIB após 1 e 3 dias de exposição); nos outros casos observou-se uma diminuição.

Em estudos anteriores, sobre tintas aplicadas em gesso e tempos de exposição de 14 a 21 dias (Clausen *et al.*, 1997), foi observado um aumento da taxa de emissão com o aumento da taxa de ventilação, típico de COVs emitidos essencialmente da superfície para o meio envolvente. Neste estudo, as medições para 24 h de exposição, coincidiram com a ocorrência de uma diminuição brusca das concentrações dos compostos mais voláteis, e talvez não seja correcto usar a equação 2.34 para calcular a taxa de emissão. Com efeito, essa equação é aplicável para materiais que apresentem emissões relativamente constantes no período em apreciação. Logo, valores de taxa de emissão mais baixos observados para os compostos mais voláteis para a taxa de ventilação de 1,5 h^{-1}, poderão não

ter significado. Para os compostos menos voláteis, como Texanol e TXIB, esse efeito já não se verificou, e observou-se o comportamento esperado.

5.3.4. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO AR À SUPERFÍCIE DO MATERIAL

O efeito nas emissões de COVs, da velocidade do ar à superfície de materiais de cortiça foi estudado pela primeira vez neste trabalho. O estudo incidiu sobre cortiça sem acabamento, cortiça recentemente envernizada e cortiça com revestimento de PVC. Para fins comparativos estudou-se também uma amostra de um material vinílico, para o qual já havia informação (Clausen *et al.*, 1993). As velocidades do ar seleccionadas foram 0,17 e 0,35 m/s. As restantes condições experimentais constam da tabela 3.9. As concentrações de COVs na atmosfera das câmaras foram monitorizadas durante 3 dias. Os dados experimentais foram modelados, usando os modelos de diluição e de poço de Dunn e Tichenor (1988) (equações 2.38 e 2.40, secção 2.4).

CORTIÇA SEM ACABAMENTO

Os resultados obtidos para três dos COVs mais abundantes na atmosfera da câmara constam da tabela 5.31. Esta e a figura 5.22 mostram que a velocidade do ar influenciou marcadamente as concentrações de butanol e 2-etil-1-hexanol, mas não teve efeitos nos níveis de furfural.

Tabela 5.31. Influência da velocidade do ar à superfície da cortiça sem acabamento nas concentrações ($\mu g/m^3$) dos COVs.

t (h)	Butanol		Furfural		2-Etil-1-hexanol	
	0,17 m/s	0,35 m/s	0,17 m/s	0,35 m/s	0,17 m/s	0,35 m/s
0,38	5,57	31,6	40,1	48,9	2,71	5,85
1,1	3,97	31,8	51,2	63,1	4,71	13,0
2,0	2,17	27,0	37,6	61,9	3,18	15,2
3,0	3,67	15,2	47,4	57,0	5,87	14,2
4,0	n.d.	15,4	44,9	42,6	5,12	14,6
7,0	< l.d.	6,87	38,1	44,1	3,38	10,8
23	n.d.	< l.d.	13,1	25,8	< l.d.	3,37
28	n.d.	< l.d.	21,8	23,9	n.d.	3,30
31	n.d.	< l.d.	19,1	15,2	n.d.	3,32
48	n.d.	< l.d.	16,8	17,3	n.d.	< l.d.
71	n.d.	n.d.	15,2	14,5	n.d.	n.d.

n.d. - Não detectado; l.d.-Limite de detecção do método

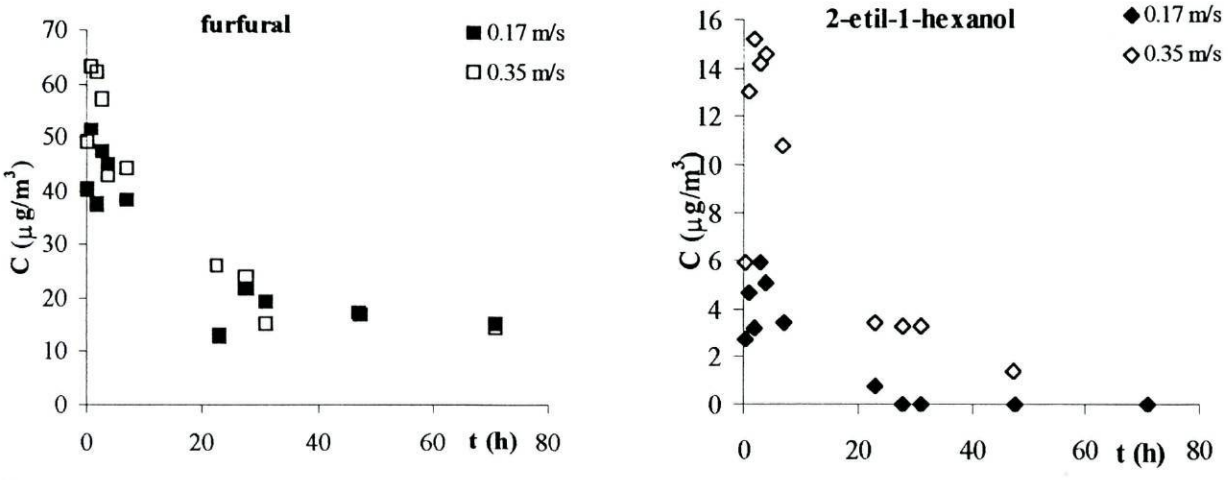


Figura 5.22. Influência da velocidade do ar à superfície de cortiça sem acabamento nas concentrações de COVs observados para diferentes tempos de exposição.

Os parâmetros de ajuste obtidos para cada composto com os modelos de Dunn e Tichenor (1988) constam da tabela 5.32. O melhor ajuste, escolhido através de um teste de significância F, é apresentado a negrito.

Tabela 5.32. Parâmetros resultantes do melhor ajuste ao modelo de diluição (d) e poço (p) para os compostos mais representativos emitidos pela cortiça sem acabamento.

Composto	v (m/s)	Modelo	k_1 (h^{-1})	M_0 (mg/m^2)	k_a (h^{-1})	k_d (h^{-1})	k_a/k_d	E_0 ($\mu g/m^2h^1$)	r^{2*}	S**
Butanol	**0,17**	**d**	**3,15**	**26,2**				**82,6**	**0,797**	**8**
		p	3,68	38,7	2,82	2,17	1,30	142	0,872	5
	0,35	d	1,08	251				272	0,910	148
		p	**1,31**	**360**	**1,86**	**1,04**	**1,79**	**472**	**0,985**	**25**
Furfural	**0,17**	d	0,0402	343x10				138	0,338	1352
		p	**0,0814**	**828x10**	**3,84**	**$3,49x10^{-2}$**	**108**	**674**	**0,903**	**198**
	0,35	d	0,0472	368x10				174	0,425	2061
		p	**0,111**	**671x10**	**3,10**	**$5,04x10^{-2}$**	**61,6**	**745**	**0,958**	**148**
2-Etil-1-hexanol	**0,17**	**d**	**0,123**	**140**				**17,3**	**0,899**	**5**
		p	0,306	135	3,22	1,05	3,08	41,4	0,922	4
	0,35	d	0,0774	603				46,7	0,963	13
		p	**0,0936**	**686**	**0,398**	**$4,77x10^{-2}$**	**8,35**	**64,2**	**0,991**	**3**

* r - coeficiente de correlação
** S - soma do quadrado dos resíduos

Para furfural o modelo poço ajustou-se melhor aos dados experimentais, não se observando variações significativas na massa inicial (M_o) e na constante de emissão (k_1) com a variação da velocidade do ar. Para butanol e 2-etil-1-hexanol o modelo de diluição adaptou-se melhor às emissões quando a velocidade do ar foi de 0,17 m/s, e o modelo poço quando esta foi de 0,35 m/s. Estes resultados sugerem que ocorreu adsorção/desadsorção de butanol e 2-etil-1-hexanol previamente emitidos e que ambos os fenómenos foram intensificados com o aumento da velocidade. Os valores de M_o e da taxa de emissão inicial (E_o) foram mais elevados para a velocidade do ar mais alta, o que indica que as emissões de butanol e de 2-etil-1-hexanol foram afectadas por este parâmetro.

VERNIZ APLICADO SOBRE CORTIÇA

Os níveis de concentração de três dos principais COVs encontrados na atmosfera da câmara de teste contendo cortiça recentemente envernizada constam da tabela 5.33. Esta e a figura 5.23 mostram que ocorreu um aumento das concentrações com o aumento da velocidade do ar para os compostos BE e BEE. Para os restantes compostos a variação foi muito reduzida.

Tabela 5.33. Influência da velocidade do ar à superfície do material nas concentrações ($\mu g/m^3$) dos COVs emitidos por verniz aplicado sobre cortiça.

t (h)	BE		BEE		MPP	
	0,17 m/s	**0,35 m/s**	**0,17 m/s**	**0,35 m/s**	**0,17 m/s**	**0,35 m/s**
0,38	172	236	98,7	187	23,2	31,5
0,99	298	420	107	300	31,7	54,3
2,0	448	540	304	383	56,0	62,6
3,0	500	508	356	442	67,5	69,8
4,2	488	578	338	520	69,4	74,2
24	265	320	305	330	42,2	40,0
32	227	272	295	306	39,8	40,5
48	156	182	177	229	22,1	28,8
55	128	173	216	200	22,9	24,8
78	97,8	113	127	183	18,7	21,4

Na tabela 5.34 mostram-se os resultados da modelação dos dados experimentais. O melhor ajuste, escolhido através de um teste de significância F é representado a negrito.

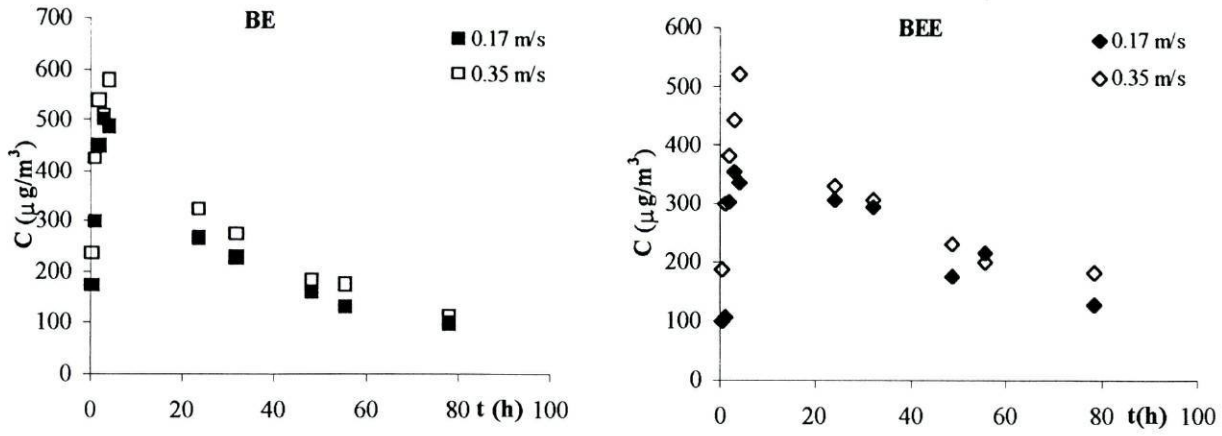


Figura 5.23. Influência da velocidade do ar à superfície de cortiça envernizada nas concentrações de BE e BEE observada a diferentes tempos de exposição.

Tabela 5.34. Parâmetros resultantes do melhor ajuste ao modelo de diluição (d) e poço (p) para os compostos emitidos pela cortiça envernizada.

Composto	v (m/s)	Modelo	k_1 (h^{-1})	M_o (mg/m^2)	k_a (h^{-1})	k_d (h^{-1})	k_a/k_d	E_o ($\mu g/m^2h$)	r^{2*}	S**
BE	**0,17**	**d**	**0,0278**	**$481x10^2$**				**134 x10**	**0,982**	**3651**
		p	0,0278	$481x10^2$	$6,07x10^{-6}$	$9,82x10^{-8}$	61,8	134x10	0,982	3657
	0,35	**d**	**0,0272**	**$578x10^2$**				**156x10**	**0,948**	**13032**
		p	0,0312	$707x10^2$	0,452	$1,30x10^{-8}$	34,8	219x10	0,986	3447
BEE	**0,17**	**d**	**0,0112**	**$778x10^2$**				**872**	**0,829**	**15168**
		p	0,0112	$778x10^2$	$2,99x10^{-6}$	$4,43x10^{-8}$	67,6	874	0,829	15168
	0,35	**d**	**0,0162**	**$750x10^2$**				**120x10**	**0,936**	**7520**
		p	0,0169	$675x10^2$	$8,42x10^{-6}$	$2,18x10^{-5}$	0,386	112x10	0,940	5747

*r - coeficiente de correlação do ajuste
** S - soma do quadrado dos resíduos

O modelo de diluição foi o que melhor descreveu as emissões quer de BE, quer de BEE, a ambos os valores de velocidade do ar. Os respectivos valores de E_o aumentaram ligeiramente com o aumento da velocidade do ar, embora k1 e Mo não tenham praticamente variado. Estes resultados indicam que a velocidade do ar não influenciou marcadamente as emissões de BE e BEE.

CORTIÇA COM REVESTIMENTO DE PVC

Na tabela 5.35 apresentam-se os resultados experimentais obtidos para os principais COVs sobre a influência da velocidade do ar à superfície de cortiça com revestimento de PVC, para diferentes tempos de exposição. Constatou-se (ver também figura 5.24) que para fenol, 2-etil-1-hexanol e metoxibenzoato de etanol ocorreu um aumento ligeiro das concentrações quando a

velocidade do ar duplicou. A variação da velocidade do ar praticamente não influenciou os níveis de 1,2,4-trimetilbenzeno e de todos os restantes compostos identificados (não mostrados).

Tabela 5.35. Influência da velocidade do ar à superfície do material nas concentrações ($\mu g/m^3$) dos COVs emitidos por cortiça revestida a PVC.

t (h)	Fenol		1,2,4-Trimetilbenzeno		2-Etil-1-hexanol		Metoxibenzoato de etanol	
	0,17 m/s	0,35 m/s	0,17 m/s	0,35 m/s	0,17 m/s	0,35 m/s	0,17 m/s	0,35 m/s
0,33	150	185	22,2	16,2	16,4	14,8	16,2	25,4
0,94	286	381	35,5	31,3	26,0	30,1	33,6	56,1
2,0	343	423	36,4	32,7	27,1	31,5	47,7	74,8
4,0	431	480	30,8	28,4	26,0	29,6	68,7	94,0
4,8	374	580	27,6	33,0	23,0	35,9	65,7	118
7,1	305	336	20,9	20,7	17,9	20,8	59,5	78,8
26	121	128	11,0	11,9	7,00	8,91	34,9	41,4
50	63,8	63,9	8,55	8,24	4,54	5,45	21,6	23,7
74	50,9	50,4	7,60	7,50	4,36	4,70	17,0	19,4

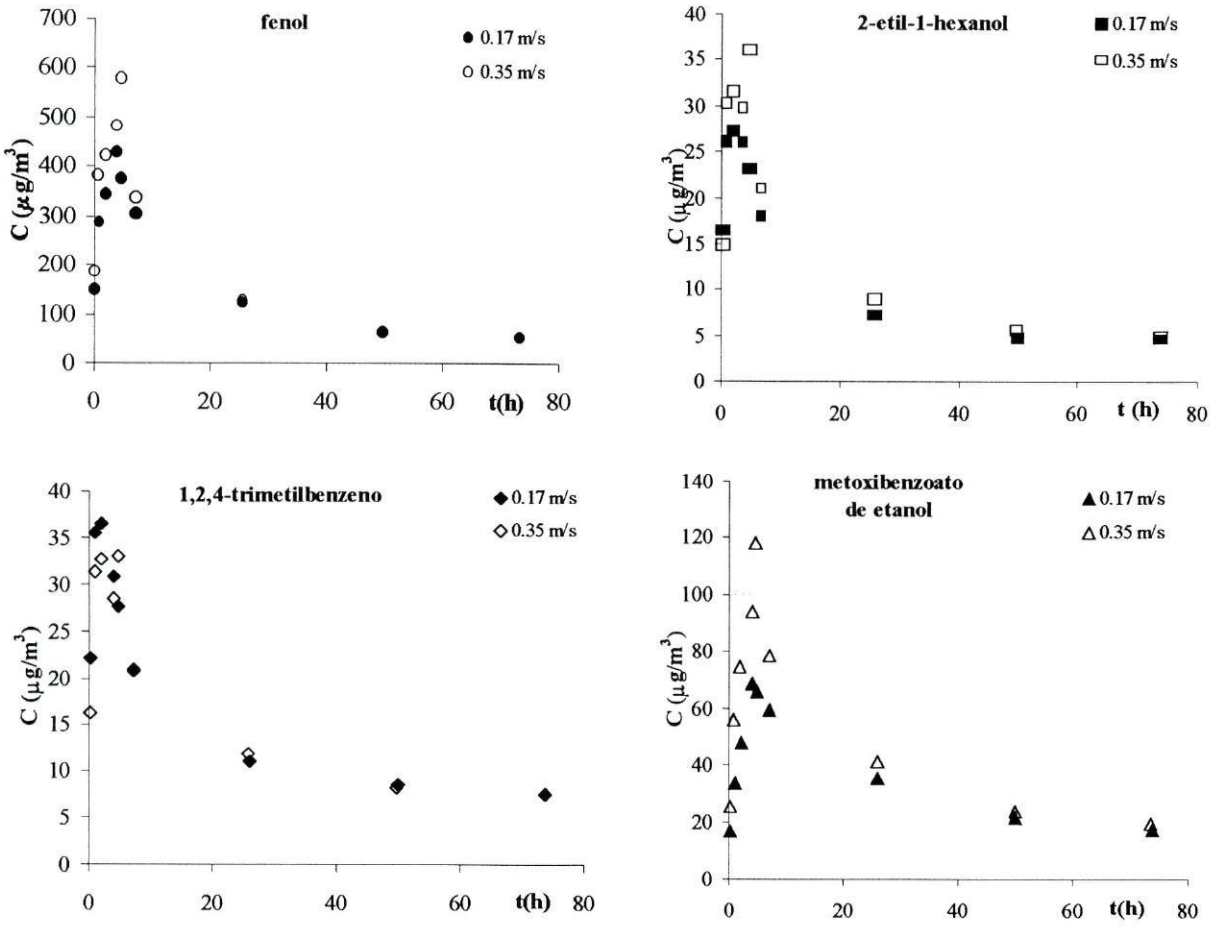


Figura 5.24. Influência da velocidade do ar à superfície de cortiça com revestimento de PVC nas concentrações de diferentes COVs observados para diferentes tempos de exposição.

Os resultados da modelação dos dados experimentais são apresentados na tabela 5.36, onde o melhor ajuste é apresentado em negrito.

Tabela 5.36. Parâmetros resultantes do melhor ajuste pelos modelos de diluição (d) e de poço (p) para os compostos emitidos pela cortiça com revestimento de PVC.

Composto	v (m/s)	Modelo	k_1 (h^{-1})	M_0 (mg/m^2)	k_a (h^{-1})	k_d (h^{-1})	k_a/k_d	E_0 ($\mu g/m^2h$)	r^{2*}	S**
Fenol	**0,17**	**d**	**0,0539**	**213x10²**				**115x10**	**0,948**	**8322**
		p	0,0550	260 x10²	0,267	1,79x10⁻²	14,9	142x10	0,965	5628
	0,35	**d**	**0,0688**	**222 x10²**				**153x10**	**0,910**	**26470**
		p	0,0747	234 x10²	0,149	2,94x10⁻²	5,07	176x10	0,918	23920
1,2,4-Tmb	**0,17**	d	0,232	689				158	0,665	337
		p	**0,108**	**300x10**	**2,04**	**4,15x10⁻²**	**49,2**	**329**	**0,970**	**30**
	0,35	d	0,138	892				125	0,653	310
		p	**0,0710**	**319x10**	**1,39**	**2,97x10⁻²**	**46,7**	**227**	**0,935**	**58**
Mb de	**0,17**	**d**	**0,0226**	**727x10**				**164**	**0,954**	**157**
etanol		p	0,0250	701x10	2,04	6,98	0,292	175	0,967	112
	0,35	**d**	**0,0322**	**811x10**				**261**	**0,905**	**912**
		p	0,0345	787x10	1,12	6,06	0,184	275	0,910	867
2-Etil-1-	**0,17**	d	0,177	630				113	0,816	132
hexanol		**p**	**0,0939**	**217x10**	**1,42**	**2,82x10⁻²**	**50,4**	**203**	**0,989**	**8**
	0,35	**d**	**0,116**	**101x10**				**117**	**0,846**	**182**
		p	0,0790	228x10	0,805	2,53x10⁻²	31,8	182	0,935	76

*r - coeficiente de correlação do ajuste
** S - soma do quadrado dos resíduos

De um modo geral, a velocidade do ar não influenciou as emissões de COVs deste material, observando-se apenas um aumento ligeiro das mesmas para fenol e metoxibenzoato de etanol, que se traduziu num aumento dos valores de k_1, M_o, e consequentemente de E_o.

MATERIAL VINÍLICO

Os principais compostos identificados na atmosfera das câmaras contendo o material vinílico foram butanol, tolueno, m/p-xileno, fenol, 2-etil-1-hexanol, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, 2-(2-butoxietoxi)etanol (BEE), hidroxitolueno butilado (HTB) e hexadecano. Comparando as concentrações obtidas às duas velocidades de ar, constatou-se que não existiu alteração significativa das emissões de COVs, com excepção do hexadecano (ver tabela 5.37 e figura 5.25). Neste caso, a variação pode ter sido devida a alguma heterogeneidade do material.

Tabela 5.37. Influência da velocidade do ar à superfície do material vinílico nas concentrações ($\mu g/m^3$) dos COVs observada para diferentes tempos de exposição.

t (h)	Butanol		Fenol		Hexadecano	
	0,17 m/s	0,35 m/s	0,17 m/s	0,35 m/s	0,17 m/s	0,35 m/s
0,32	30,4	23,2	44,4	47,8	2,64	5,76
0,99	52,4	38,2	66,7	70,2	8,34	10,8
2,0	42,3	33,5	71,9	73,2	12,8	13,8
3,0	31,7	27,5	65,5	69,8	13,3	17,2
4,0	23,9	22,0	67,6	57,5	14,8	17,0
7,0	10,6	14,7	53,6	60,4	14,7	18,4
24	2,21	2,48	27,1	25,8	11,8	14,5
28	0,83	3,44	25,1	23,8	12,5	13,5
31	< l.d.	2,24	23,9	18,7	11,8	13,0
48	n.d.	n.d.	17,5	16,5	9,60	11,1
72	n.d.	n.d.	12,6	12,0	9,33	8,86

n.d. - Não detectado; l.d. - Limite de detecção

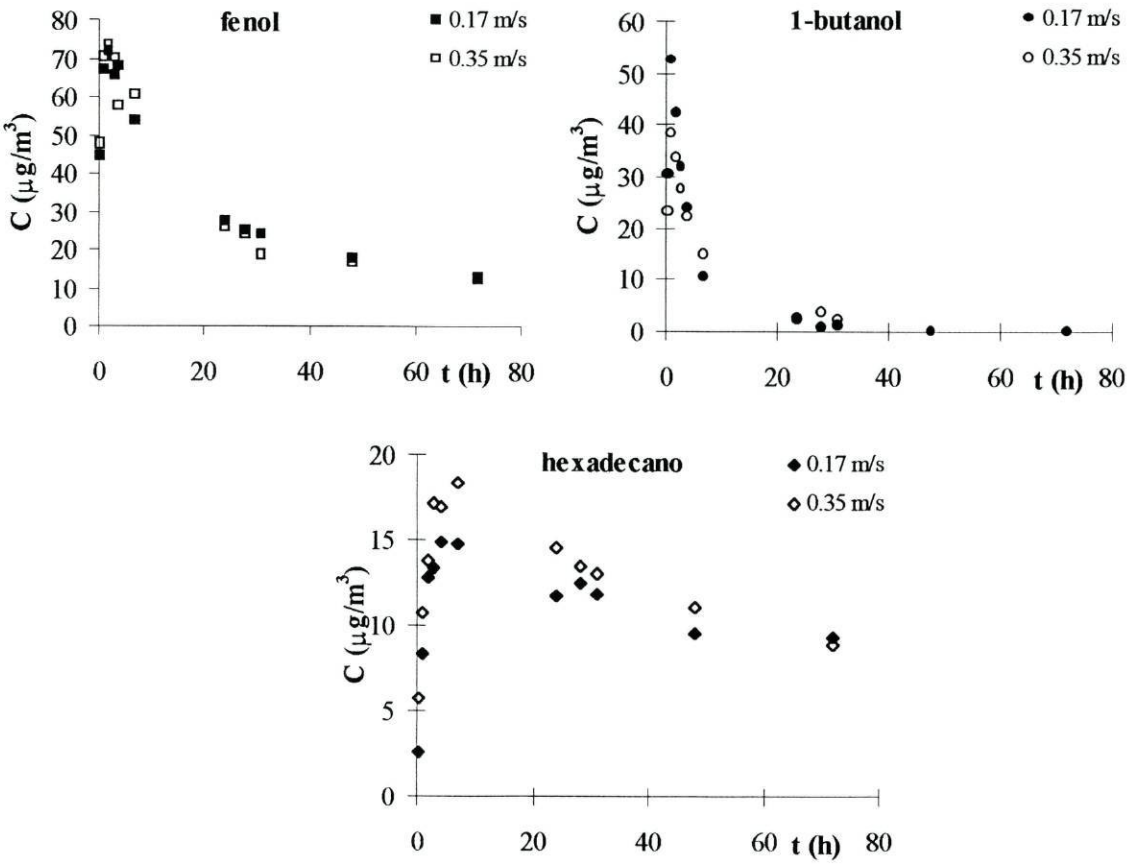


Figura 5.25. Influência da velocidade do ar à superfície do material vinílico nas concentrações de COVs observadas para diferentes tempos de exposição.

Os resultados da modelação são mostrados na tabela 5.38, estando o melhor ajuste destacado a negrito.

Tabela 5.38. Parâmetros resultantes dos melhores ajustes aos modelo de diluição (d) e poço (p) para os COVs emitidos pelo material vinílico.

Composto	v (m/s)	Modelo	k_1 (h^{-1})	M_0 (mg/m^2)	k_a (h^{-1})	k_d (h^{-1})	k_a/k_d	E_0 ($\mu g/m^2h$)	r^{2*}	S**
Butanol	**0,17**	d	0,681	452				308	0,971	106
		p	**0,543**	**711**	**0,700**	**0,182**	**3,85**	**386**	**0,998**	7
	0,35	d	0,462	419				193	0,928	148
		p	**0,379**	**802**	**1,16**	**0,179**	**6,48**	**304**	**0,998**	**4**
Fenol	**0,17**	d	0,0479	440x10				211	0,735	1361
		p	**0,0756**	**761x10**	**1,75**	**0,0307**	**56,9**	**575**	**0,997**	**28**
	0,35	d	0,0532	405x10				216	0,715	1660
		p	**0,0679**	**968x10**	**2,10**	**0,0178**	**117**	**658**	**0,984**	**92**
Hexadecano	**0,17**	**d**	**0,00810**	**449x10**				**36,4**	**0,970**	**4**
		p	0,00810	449x10	$8{,}76\times10^{-4}$	6,44	$1{,}36\times10^{-4}$	36,4	0,970	4
	0,35	**d**	**0,0110**	**406x10**				**44,8**	**0,964**	**5**
		p	0,00120	386x10	0,168	0,960	0,175	46,4	0,964	5

*r - coeficiente de correlação do ajuste
** S - soma do quadrado dos resíduos

O modelo do poço foi o que melhor descreveu as emissões de 1-butanol e de fenol. Mas o modelo de diluição proporcionou um melhor ajuste para o hexadecano. Comparando os valores dos parâmetros obtidos através do ajuste para as duas velocidades do ar, constata-se que, para 1-butanol e hexadecano a velocidade do ar não influenciou as emissões (os parâmetros de ajuste apresentaram valores semelhantes). Para fenol parece ter havido um ligeiro aumento de M_o. No entanto, os valores de E_o foram da mesma ordem de grandeza para as duas velocidades e para todos os compostos, sugerindo que a velocidade do ar não teve uma influência marcada nas emissões a partir do material vinílico.

DISCUSSÃO COMPARATIVA DOS RESULTADOS

O conjunto de resultados obtido levou à conclusão de que a velocidade do ar à superfície do material não influenciou as emissões da maior parte dos COVs a partir dos materiais estudados, com a excepção da cortiça sem acabamento.

No caso do vinílico, material escolhido como termo de comparação, não eram esperadas nem se observaram variações das emissões com a variação da velocidade do ar, dado que as emissões são

dominadas essencialmente por fenómenos de difusão no seio do próprio material (Clausen *et al.*, 1993).

Para a cortiça sem acabamento seria de esperar um comportamento similar ao do vinílico, por a difusão interna ser também o fenómeno de transferência de massa dominante. Como as emissões da cortiça sem acabamento se revelaram independentes da taxa de ventilação (ver secção 5.3.3), está afastada a hipótese das emissões se darem predominantemente por transferência da superfície para o meio envolvente. Porém, observou-se um aumento das emissões de butanol e 2-etil-1-hexanol com o aumento da velocidade do ar. Tratando-se de dois álcoois, uma possível explicação será a ocorrência de emissões secundárias. Este argumento já foi usado anteriormente por Knudsen *et al.* (1998) para explicar o aumento das emissões de 2-etil-1-hexanol e fenol para PVC com o aumento da velocidade do ar.

Para o verniz aplicado sobre cortiça observou-se um aumento das concentrações de BE e BEE com o aumento da velocidade do ar, principalmente nas primeiras horas de exposição. Os valores dos parâmetros obtidos na modelação também indicam um aumento ligeiro das taxas de emissão iniciais. Como o verniz foi aplicado num substrato com capacidades adsorventes, a transferência de massa da superfície para o meio envolvente tem lugar apenas nas primeiras horas, passando depois a ser dominada por difusão interna (ver secção 5.1). Era pois de se esperar, e confirmou-se, a influência da velocidade do ar nas emissões, num período inicial de exposição.

Para a cortiça com revestimento de PVC observou-se apenas um ligeiro aumento nas emissões de fenol e metoxibenzoato de etanol com o aumento da velocidade do ar, que se reflectiu num aumento das taxas de emissão iniciais. Para os restantes compostos não se observou qualquer variação. Estes resultados sugerem que a emissões ocorreram essencialmente por difusão interna, o que vem contrariar a hipótese formulada na secção 5.3.1, a propósito da influência da temperatura neste mesmo material, de que para alguns compostos ocorreria transferência de massa da superfície. Mas poderá ter acontecido que a variação da velocidade do ar usada neste estudo não tenha sido suficientemente grande para evidenciar os fenómenos que a variação de temperatura permitiu observar.

5.4. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou a importância da natureza do substrato no perfil das emissões de COVs por materiais. No caso da tinta, a natureza do substrato (estudou-se poliéster e cimento) influenciou os resultados, em termos qualitativos e quantitativos. Por exemplo, as emissões de Texanol da tinta aplicada em cimento foram inferiores às esperadas, tanto na fase de emissão da superfície,

como na fase de difusão interna o que levou a admitir a ocorrência de fenómenos de adsorção irreversível entre esse COV e o cimento.

Para o verniz, os diferentes substratos (que foram poliéster, parquet de pinho com acabamento, cortiça natural sem acabamento e parquet de eucalipto sem acabamento) também originaram resultados diferentes. As concentrações da cada COV bem como as concentrações relativas dos diferentes COVs variaram com a natureza do substrato. O substrato inerte (poliéster) originou as concentrações mais baixas, observando-se que as emissões dos compostos BE e BEE ocorreram fundamentalmente por transferência de massa da superfície para o meio envolvente. No caso dos substratos naturais, que eram materiais porosos, ocorreu adsorção de componentes do verniz, pelo que os fenómenos de difusão interna ocorreram em simultâneo com os fenómenos de emissão da superfície. Do conjunto dos materiais naturais, o pinho com acabamento revelou ser o menos adsorvente, emitindo os compostos BE e BEE essencialmente por emissão da superfície.

Portanto, do ponto de vista operacional, a natureza do substrato tem de ser conhecida e explicitada quando se estuda este tipo de produtos, quer para possibilitar a comparação de resultados, quer para a classificação do produto em termos ambientais.

No que respeita à capacidade que os materiais têm de adsorver COVs presentes na atmosfera, verificou-se que a alcatifa tem um poder de adsorção maior que a cortiça para substâncias tais como limoneno, dodecano, tetradecano e TXIB, verificando-se maior adsorção da cortiça relativamente a 2-(2-etoxietoxi)etanol.

No que se refere à influência da temperatura nas emissões de COVs o presente estudo demonstrou que um aumento da temperatura de cerca 10°C, entre 23°C e 34°C, teve uma influência marcada nas emissões de COVs a partir de todos os materiais estudados, que foram um pavimento de cortiça com revestimento de PVC, um verniz aplicado numa cortiça sem acabamento e uma tinta aplicada numa placa de cimento. Nos casos da tinta aplicada em cimento e verniz aplicado em cortiça o aumento da temperatura provocou um aumento das emissões num período de tempo inicial, e um decréscimo nos níveis de emissões posteriores à temperatura de 23°C. Logo, para estes materiais será aconselhável a realização de um aquecimento inicial do material ("bake-out"). No caso da cortiça revestida a PVC observou-se um aumento importante das concentrações de COVs ao longo do intervalo de tempo estudado, com as concentrações, em média, a duplicar o seu valor com o aumento da temperatura. No entanto, não se observou o decréscimo acentuado nos níveis de emissões posteriores, à temperatura de 23°C, pelo que o "bake-out" não se justifica, porque não contribui para melhorar a qualidade do ar interior.

Portanto, o efeito da temperatura nas emissões de COVs dependeu não apenas das características físico-químicas dos próprios compostos emitidos, mas também da natureza do material emissor, podendo esta condicionar fortemente os resultados.

Constatou-se, por outro lado, que variações da humidade relativa, entre 45 e 80%, não afectaram marcadamente as emissões de COVs a partir dos materiais estudados. No entanto, observaram-se tendências diferentes em materiais diferentes. No caso da cortiça revestida a PVC e verniz aplicado em cortiça, as concentrações de todos os COVs identificados na atmosfera foram mais elevados à humidade relativa superior, após 24 horas de exposição; para tempos de exposição superiores as concentrações foram praticamente independentes do valor daquele parâmetro. Já no caso da tinta aplicada na placa de cimento, as concentrações de COVs foram mais elevadas à humidade relativa mais baixa.

O estudo da influência da taxa de ventilação foi efectuado apenas para uma cortiça sem acabamento e para uma tinta aplicada em placa de cimento. Também, para este parâmetro, foram observados efeitos diferentes para materiais diferentes. No caso da cortiça sem acabamento não houve alteração das taxas de emissão com a variação da taxa de ventilação, mas este parâmetro afectou as taxas de emissão de COVs a partir de tinta aplicada em cimento.

Este estudo também mostrou que a velocidade do ar à superfície do material, variando entre 0,17 e 0,35 m/s, não influenciou marcadamente as emissões de COVs primários dos materiais estudados (cortiça sem acabamento, cortiça revestida a PVC, verniz aplicado sobre cortiça). Apenas no caso da cortiça sem acabamento as emissões de butanol e 2-etil-1-hexanol foram afectados pela variação da velocidade, admitindo-se que se tratem de emissões secundárias.

Concluindo, verifica-se que é difícil prever o efeito dos diversos parâmetros ambientais nas emissões de COVs por diferentes materiais. No que se refere aos materiais líquidos aplicados sobre substratos naturais, pode concluir-se que o efeito da temperatura e o efeito da taxa de ventilação foram os esperados, de acordo com os conhecimentos existentes (ver secção 2.5.1 e 2.5.3). No entanto, no que respeita a efeitos da HR e velocidade do ar à superfície do material, não se conseguiu visualizar um padrão de comportamento. O mesmo se verificou para os materiais sólidos estudados. Por conseguinte, não é possível tirar conclusões gerais, impondo-se o estudo dos materiais caso a caso.

CAPÍTULO 6

Aplicação à Caracterização de Materiais de Revestimento de Fabrico Nacional

6.1. COMPARAÇÃO DOS FACTORES DE EMISSÃO DE COVs PARA DIFERENTES MATERIAIS

6.2. AVALIAÇÃO SENSORIAL

6.3. INFORMAÇÃO QUÍMIVA *VS* INFORMAÇÃO SENSORIAL

6.4. QUALIDADE AMBIENTAL DOS DIFERENTES MATERIAIS

6.5. CONCLUSÕES

6. APLICAÇÃO À CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE FABRICO NACIONAL

Um dos principais objectivos deste trabalho foi a caracterização de diversos materiais de revestimento para pavimento, fabricados e/ou comercializados em Portugal, relativamente às emissões de COVs e de odores, de modo a permitir formar uma opinião sobre a respectiva qualidade para aplicação em ambientes interiores. Estudou-se a evolução das concentrações de COVs na atmosfera, emitidos por diversos materiais nos primeiros 28 dias de exposição, em condições ambientais seleccionadas e fixas (tabela 3.8), e procedeu-se à respectiva classificação de acordo com o método da ECA (1997b).

Foram estudados oito materiais de aglomerado de cortiça sem acabamento (cortiça natural - abreviatura CN), obtidos por diferentes processos de produção, e dezoito materiais diversificados, entre os quais dois materiais compósitos: cortiça + cola + verniz e pinho + cola + verniz. O estudo de materiais compósitos justificava-se, porque as emissões de materiais agrupados não é previsível a partir apenas do conhecimento das emissões de cada um dos materiais simples que os constituem. Os COVs emitidos em maior concentração e/ou mais perigosos para a saúde foram identificados e quantificados por CG/FID/MSD com base em calibrações específicas para cada composto. O parâmetro COVT foi calculado de dois modos diferentes: com base no factor de resposta do tolueno e pelo método proposto pela ECA (1997a) (ver equação 2.1, secção 2.1). O cálculo de COVT com base no factor de resposta do tolueno embora possa conduzir a resultados pouco exactos, é ainda bastante utilizado, designadamente para o estabelecimento da Base de Dados europeia e em sistemas de classificação da qualidade das emissões de materiais, como sucede no caso da classificação da

"Federation of Scandinavian HVAC Societies". Considerou-se, por isso, de interesse efectuar um estudo comparativo dos resultados obtidos pelos dois métodos.

6.1. COMPARAÇÃO DOS FACTORES DE EMISSÃO DE COVs PARA DIFERENTES MATERIAIS

Com base nas concentrações de COVs observadas na atmosfera da câmara de teste após 3 e 30 dias de exposição dos materiais, calcularam-se os valores das taxas de emissão específicos (baseados em calibrações específicas) e não específicos (baseados em calibrações com tolueno). Os resultados são apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6.1. Taxas de emissão de COVT calculados por dois métodos diferentes, para diversos materiais de construção, com base nos níveis de concentração medidos para 3 e 28 dias de exposição.

Material	**$E_{3\ dias}$ (µg/(m²h)**		**$E_{28\ dias}$ (µg/(m²h)**	
	Não específico	**Específico**	**Não específico**	**Específico**
Cortiça com verniz	240x10	373x10	560	738
Aglomerado negro	47,1	50,9	9,10	9,10
Painel de partículas I	130	129	33,0	34,1
Alcatifa poliamida I	82,2	459	31,4	220
Tinta de base aquosa I	470x10	743x10	220x10	351x10
Cortiça natural (CN0)	183	258	152	192
Parquet de pinho	299	317	194	205
Cerâmica	31,2	31,2	4,76	4,76
Alcatifa poliamida II	52.3	64,2	64.1	73,0
Fibra de coco	22,1	27,4	11,6	11,6
Painel de partículas II	73,1	77,3	31,0	35,6
Tinta de base aquosa II	705x10	$115x10^2$	921	148x10
Vinílico autocolante	48,4	48,4	26,1	26,1
Verniz	971	294x10	166	266
Cortiça com PVC	171	202	165	183
Pinho + verniz + cola	825	168x10	407	705
Cortiça + verniz + cola	278x10	748x10	491	901
Cortiças naturais	**$E_{1\ dia}$ (µg/(m²h)**		**$E_{28\ dias}$ (µg/(m²h)**	
CN1	85,0	218	29,2	76,8
CN2	82,2	210	23,1	72,3
CN3	61,0	179	16,4	68,0
CN4	410	157x10	55,2	196
CN5	52,1	614	30,3	38,7
CN6	86,2	120	37,2	86,0
CN7	58,1	247	9.8	51,0
CN8	177	753	31,0	82,0

A tabela mostra que, para alguns materiais, os valores de COVT obtidos pelos dois métodos diferiram marcadamente. Essas diferenças resultarão, provavelmente, da existência de compostos cujo factor de resposta específico difere muito do do tolueno. É o caso, por exemplo, de Texanol, furfural e ácido acético. Para os outros compostos, nomeadamente para α-pineno, o-xileno ou 1,2,4-trimetilbenzeno, as diferenças nos factores de resposta foram pequenas. Portanto, o erro introduzido pelo cálculo de COVT não específico varia de composto para composto, sendo difícil de prever antecipadamente a sua grandeza em cada caso particular. Por esta razão, é recomendável a adopção do COVT específico, que obviamente conduz a resultados mais exactos.

No entanto, esta metodologia é, em muitos casos, difícil de pôr em prática, devido à presença de compostos não identificáveis pelos métodos normalmente usados e/ou à inexistência de padrões para certos compostos. Impõe-se o recurso a métodos de análise alternativos capazes de identificar e quantificar tais compostos e à síntese dos compostos requeridos para preparação de padrões. Trata-se de processos morosos e que exigem meios e formação especializados, pelo que um dado laboratório poderá necessitar de um período de tempo alargado para se apetrechar com os meios técnicos necessários à determinação de COVT específicos. Com o aparecimento sistemático de compostos novos no mercado, este objectivo é quase uma utopia, mas deve ser perseguido, para que os erros sejam o mais baixos possível.

Mas o conceito de COVT, mesmo calculado de forma ideal, tem limitações como indicador da qualidade do ar interior. Com efeito, o COVT integra as contribuições dos diferentes compostos encontrados na atmosfera, sem ter em conta a respectiva toxicidade relativa. Alguns países, como a Dinamarca e Noruega, nem utilizam este parâmetro. No presente trabalho o valor de COVT foi utilizado apenas como um complemento de informação acerca do poder poluente de um material. O conhecimento das propriedades dos compostos, em termos toxicológicos, é fundamental para avaliar os efeitos na saúde (ver secção 6.4 adiante). Na tabela 6.2 compilaram-se os principais compostos identificados nas emissões dos diversos materiais. Os factores de emissão específicos dos COVs mais importantes são comparados nas figuras 6.1 - 6.5.

Tabela 6.2. Compostos mais importantes emitidos pelos diferentes materiais estudados.

Material	Compostos
Cortiça com verniz	Ciclohexanona, fenol, ácido benzóico metil éster, 1-metoxibenzoato de etanol
Aglomerado negro	2-Etil-1-hexanol, acetaldeído
Painel de partículas I	α-Pineno, limoneno, acetona
Alcatifa poliamida I	Ácido acético
Tinta de base aquosa I aplicada em aço	Texanol, TXIB
Cortiça natural (CN0)	Tolueno, furfural, formaldeído, acetaldeído, acetona
Parquet de pinho	Butanol, tolueno, α-pineno, acetona

Tabela 6.2. (continuação)

Cerâmica	
Alcatifa poliamida II	Nonanal, acetona
Fibra de coco	Furfural
Painel de partículas II	α-Pineno
Tinta de base aquosa II aplicada em poliéster	2-(2-Butoxietoxi)etanol, Texanol, TXIB
Vinílico autocolante	o-Xileno, acetona
Verniz de base aquosa aplicado em poliéster	2-Metil-1-pirrolidinona, 2-(2-butoxietoxi)etanol
Cortiça com PVC	Hexano, tetrahidrofurano, tolueno, fenol
Pinho + verniz + cola	Hexanal, 2-butoxietanol, α-pineno, 2-metil-1-pirrolidinona, 2-(2-butoxietoxi)etanol
Cortiça + verniz + cola	Tolueno, acetato de butilo, 2-butoxietanol, 2-metil-1-pirrolidinona, 2-(2-butoxietoxi)etanol
Cortiças naturais	
CN1	Ácido acético, furfural, fenol, 2-etil-1-hexanol
CN2	Ácido acético, furfural, fenol, 2-etil-1-hexanol
CN3	Ácido acético, furfural, 2-etil-1-hexanol, formaldeído
CN4	Ácido acético, furfural, 2-etil-1-hexanol
CN5	Ácido acético, furfural, 2-etil-1-hexanol
CN6	Ácido acético, furfural, 2-etil-1-hexanol, formaldeído
CN7	Ácido acético, furfural, 2-etil-1-hexanol
CN8	Ácido acético, furfural, 2-etil-1-hexanol

As figuras mostram que as emissões de COVs e o modo como decresceram com o tempo (de 3 para 28 dias) variaram muito de material para material. Como se esperava, o decréscimo para COVs libertados por evaporação (a partir de tinta e verniz) foi muito mais rápido do que nos libertados fundamentalmente por difusão (a partir de cortiça natural e alcatifa, por exemplo).

Uma análise mais detalhada das figuras 6.1 - 6.5 permite constatar que, embora em geral a taxa de emissão diminua ao longo do tempo de exposição, em alguns materiais ocorreu um aumento para compostos como acetaldeído e formaldeído (ver cortiça natural CN0, figura 6.1). Tal facto poderá resultar da ocorrência de reacções de oxidação à superfície do material, com emissão de COVs secundários, uma vez que o ar admitido nas câmaras de teste não é controlado relativamente à concentração de ozono.

Por outro lado, as emissões de COVs a partir de verniz aplicado em poliéster (um material simples, já que o poliéster é inerte ou não adsorvente) foram inferiores às emissões a partir de verniz aplicado em materiais não inertes e adsorventes (materiais compósito). Nestes casos, as emissões para 3 dias de exposição a partir do substrato foram mascaradas pelas emissões a partir do verniz, mas voltaram a sobressair após 28 dias (comparar formaldeído e acetaldeído nos materiais CN0, figura 6.1 e cortiça natural + verniz + cola, na figura 6.2).

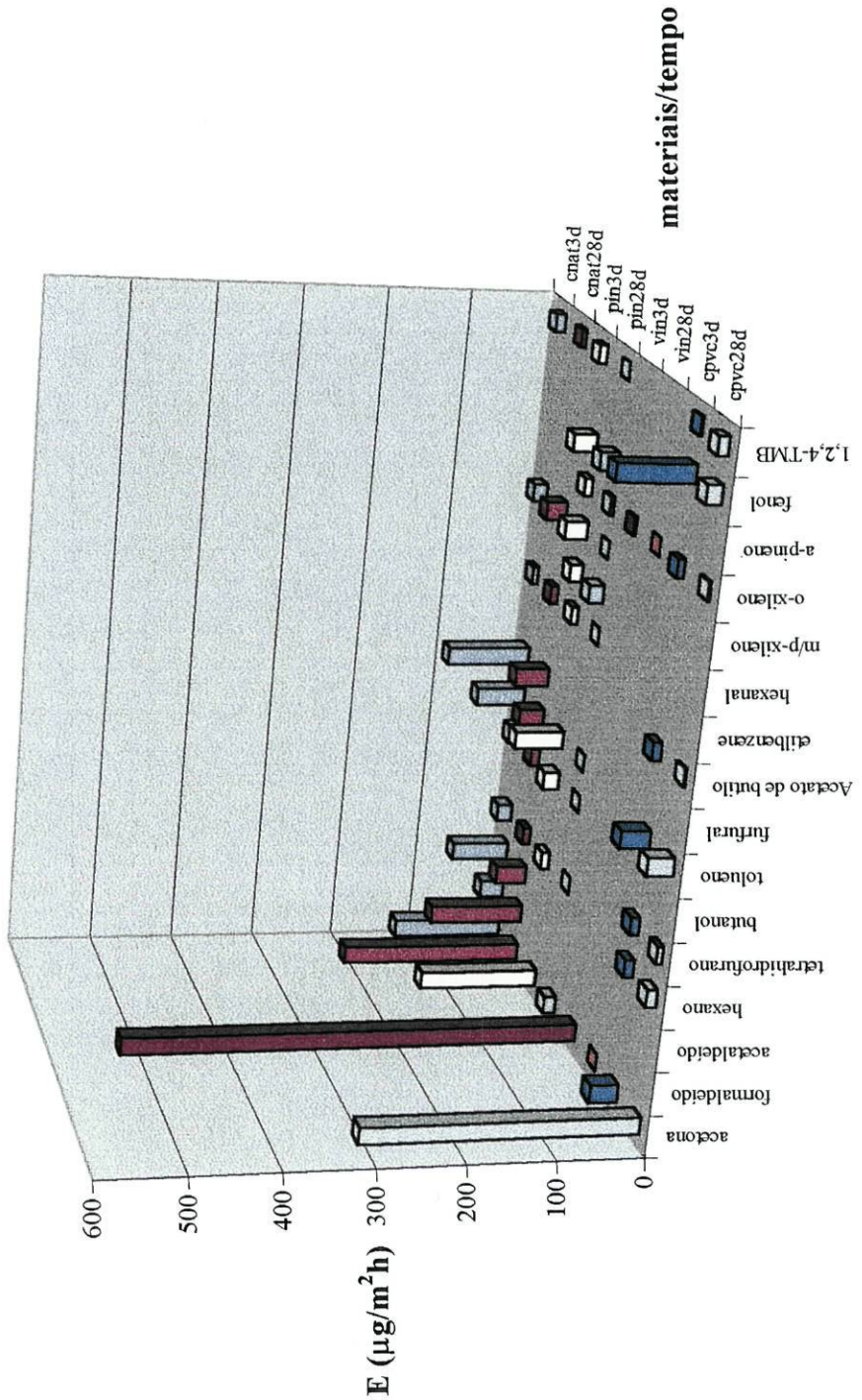


Figura 6.1.Taxas de emissão dos compostos emitidos pelos materiais cortiça natural (CN0), cortiça com revestimento de PVC, parquet de pinho e vinílico autocolante.

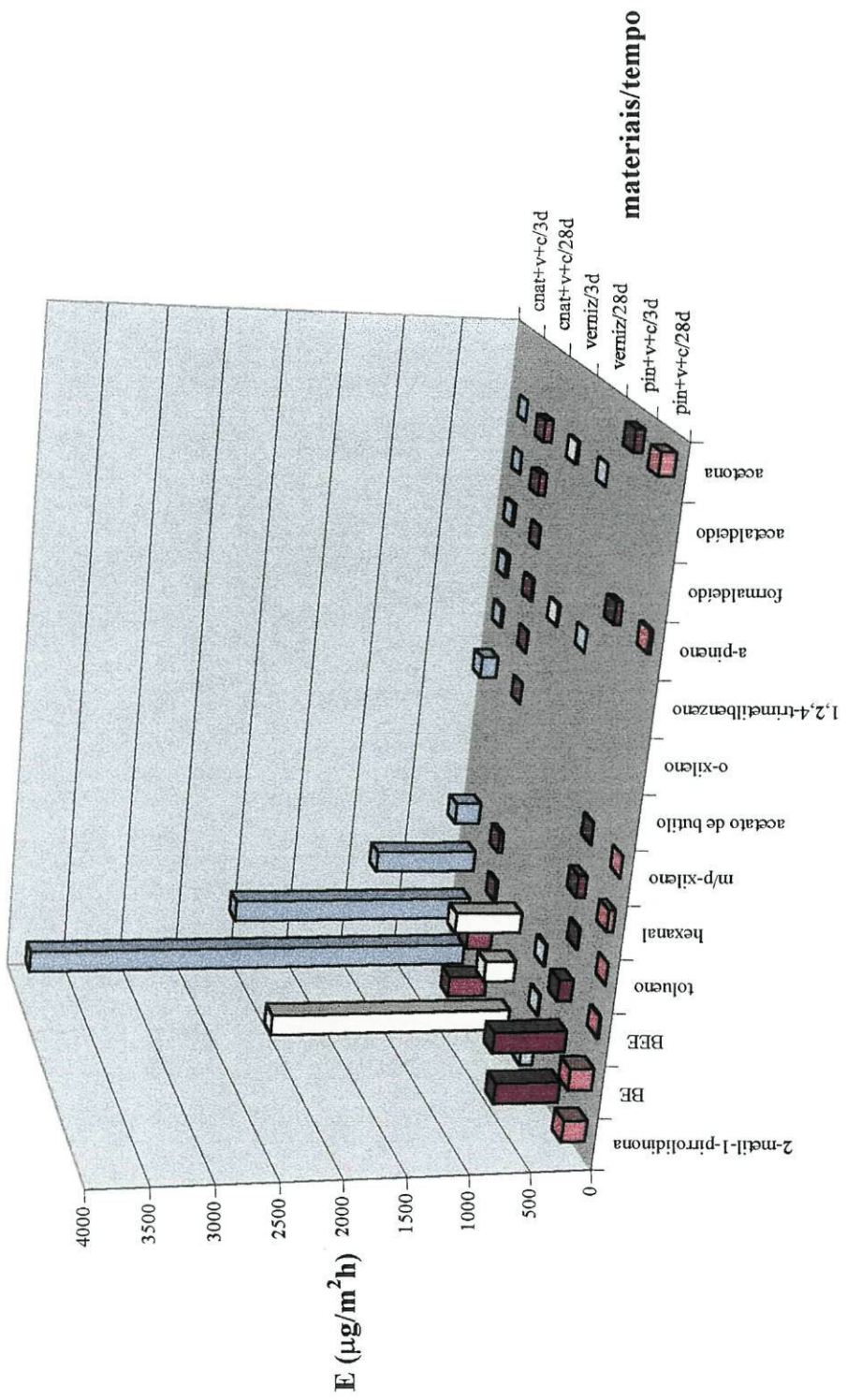


Figura 6.2. Taxas de emissão dos compostos emitidos pelos materiais verniz aplicado em poliéster, cortiça natural+cola+verniz e pinho+cola+verniz.

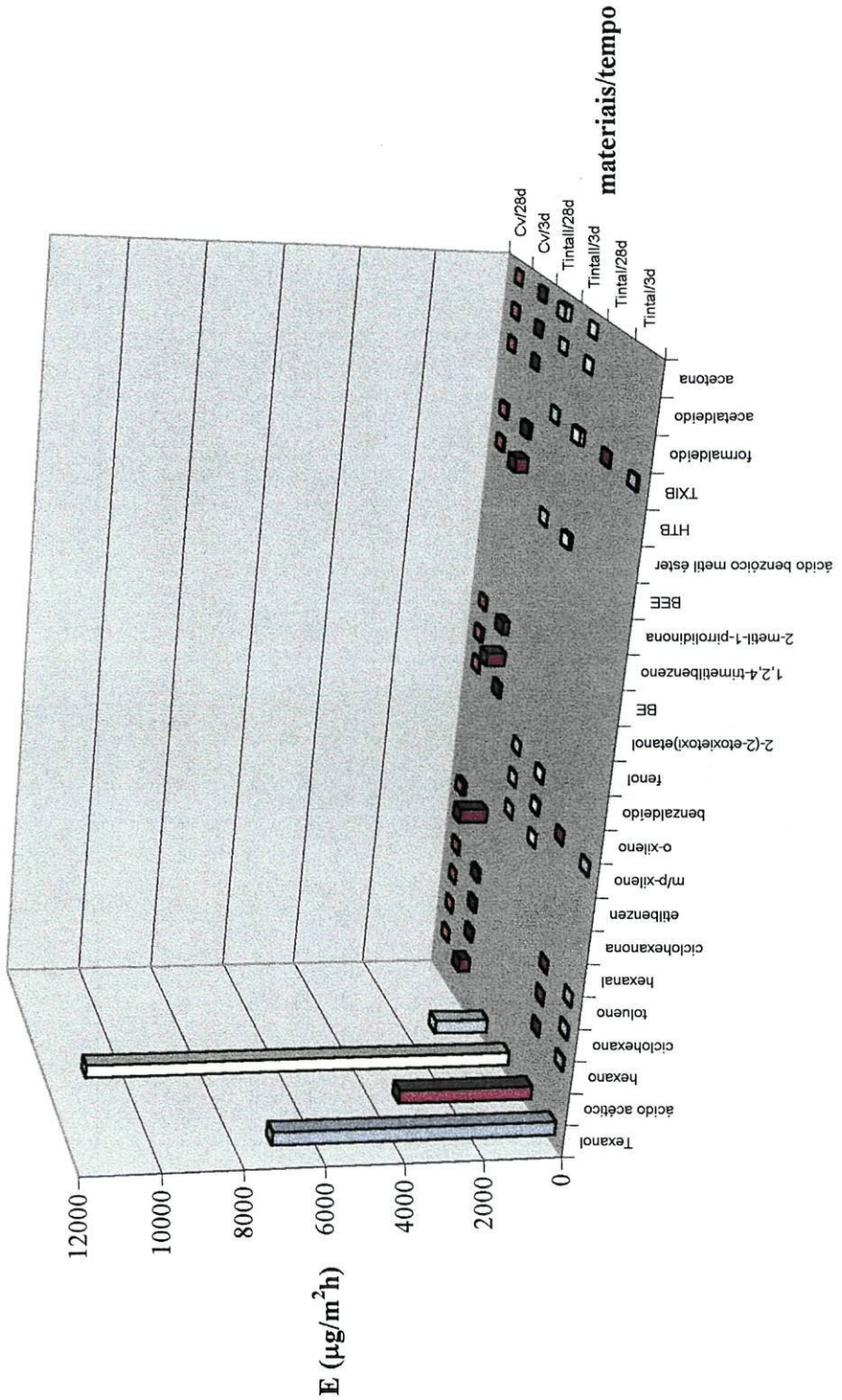


Figura 6.3. Taxas de emissão dos compostos emitidos pelos materiais cortiça com verniz de fábrica, tinta de base aquosa I (aplicada sobre placa de aço) e tinta de base aquosa II (aplicada sobre filme de poliéster)

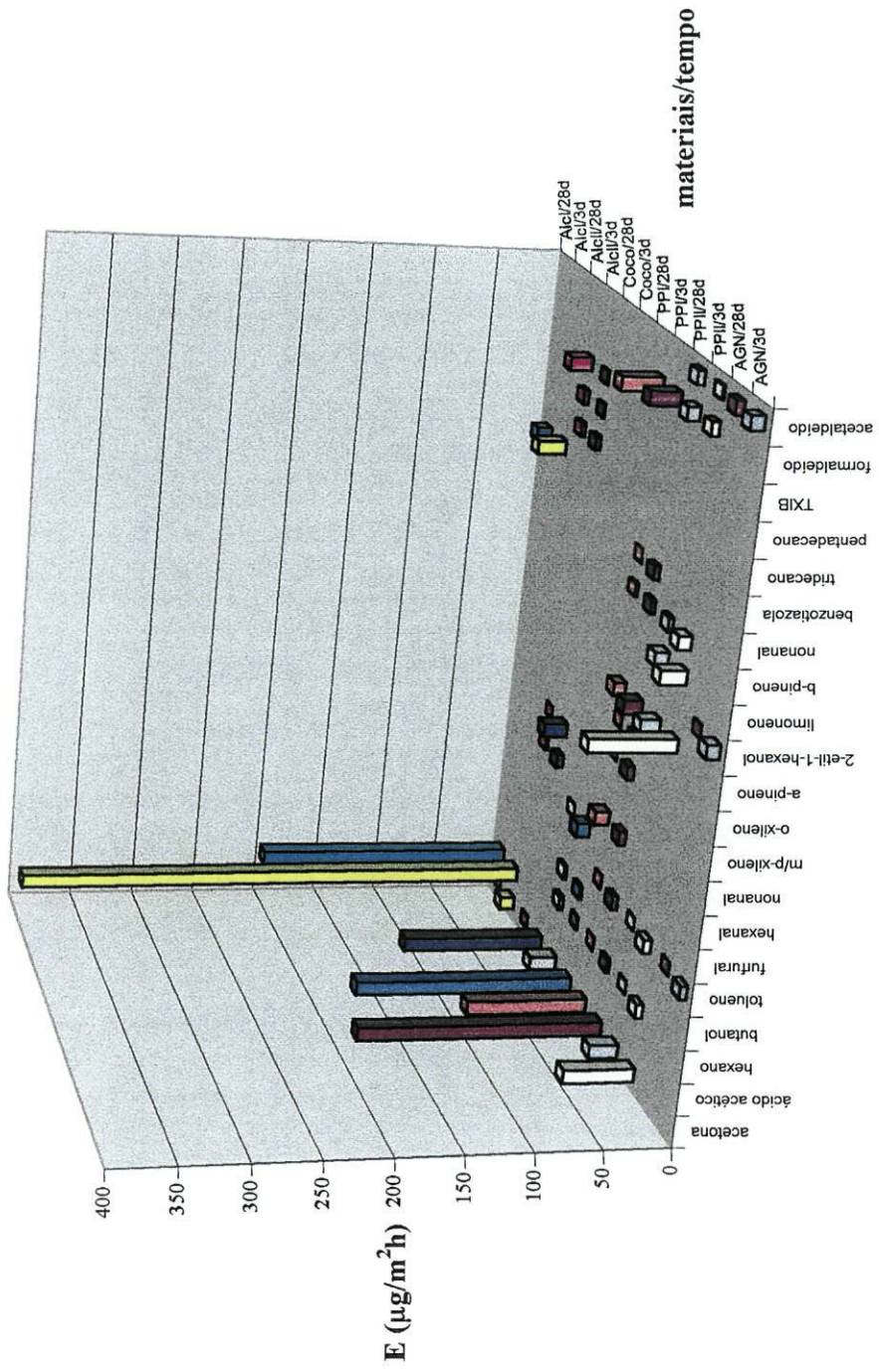


Figura 6.4. Taxas de emissão dos compostos emitidos pelos materiais painel de partículas de madeira I, painel de partículas de madeira II, aglomerado negro, fibra de coco, alcatifa poliamida I e alcatifa poliamida II.

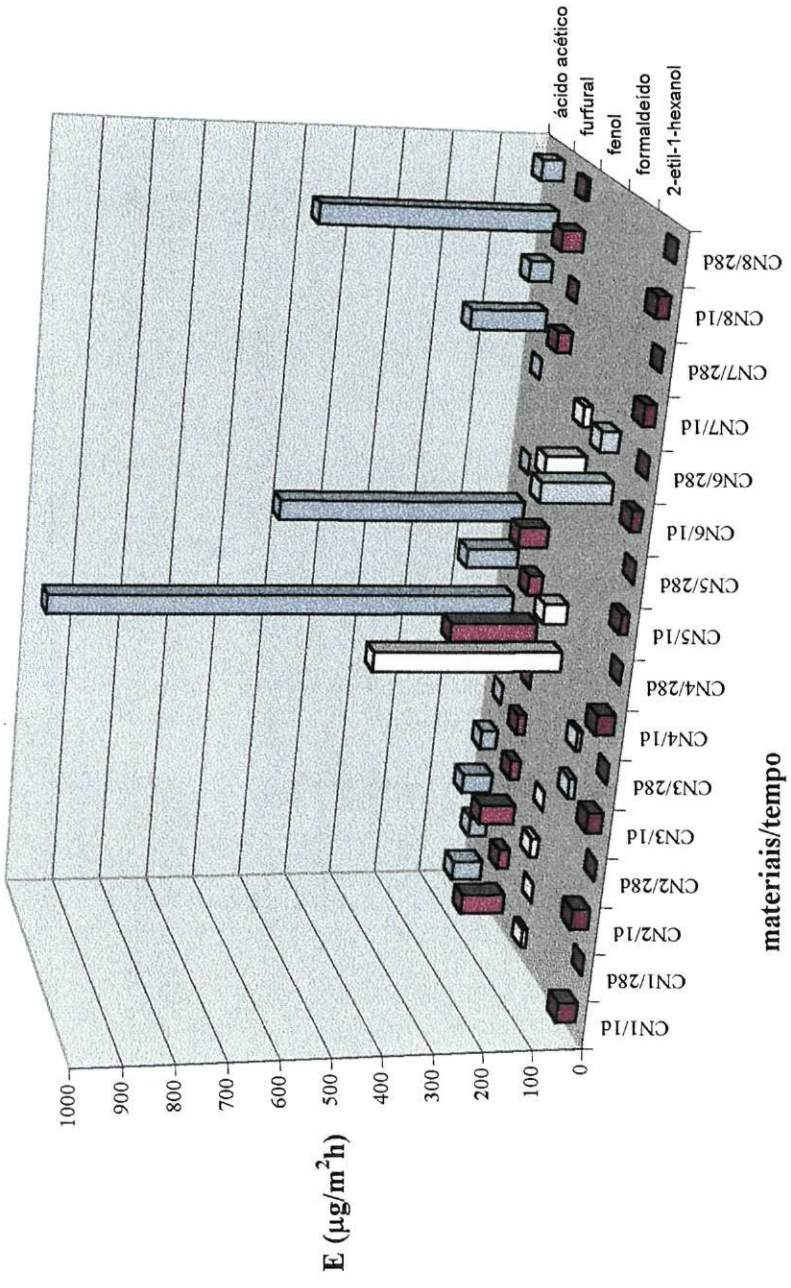


Figura 6.5.Taxas de emissão dos compostos emitidos pelos materiais de cortiça natural: CN1, CN2, CN3, CN4, CN5, CN6, CN7 e CN8.

6.2. AVALIAÇÃO SENSORIAL

Conforme se referiu na secção 3.5, neste trabalho utilizaram-se dois métodos de avaliação sensorial: o método da aceitabilidade do odor e o método de estimativa da grandeza com várias referências. O primeiro, que avalia a qualidade do ar numa escala contínua de -1 (qualidade mínima) a +1 (qualidade máxima), foi aplicado a cinco materiais de natureza variada. O segundo, que avalia a intensidade do odor do ar numa escala de 1 (qualidade máxima) a 20 (qualidade mínima), foi aplicado a doze materiais. Os resultados obtidos constam da tabela 6.3 e figuras 6.6 (aceitabilidade do odor) e 6.7 (estimativa da grandeza com várias referências). Em ambos os casos procedeu-se também à avaliação do odor com a câmara de teste vazia (ensaios a branco) e os resultados foram incluídos na tabela 6.3.

Tabela 6.3. Resultados obtidos na avaliação sensorial de diversos materiais.

Material	**Aceitabilidade 3 dias (DP*)**	**Aceitabilidade 30 dias (DP*)**	**PQA (decipol) 3 dias**		**PQA (decipol) 28 dias**	
Cortiça envernizada de fábrica	-0.8 (0.2)	-0.7 (0.3)	30		29	
Aglomerado negro	-0.7 (0.3)	-0.7 (0.4)	29		29	
Painel de partículas de madeira I	0.4 (0.4)	-0.1 (0.4)	1		8	
Alcatifa poliamida I	-0.4 (0.4)	-0.6 (0.5)	22		26	
Tinta de base aquosa I	-0.5 (0.4)	-0.6 (0.4)	25		28	
Câmara vazia	*0.5 (0.4)*	*0.5 (0.4)*	*0.3*		*0.3*	
	PQA (decipol) 3 dias (DP*)	**PQA (decipol) 30 dias (DP*)**	**PQA corrigido 3 dias**		**PQA corrigido 30 dias**	
			Spiess	**Wargocki**	**Spiess**	**Wargocki**
CN0	11 (4)	14 (4)	10	13	20	20
Parquet de pinho	16 (3)	14 (3)	25	23	20	20
Cerâmica	8 (4)	12 (5)	4	6	13	16
Alcatifa poliamida II	11 (2)	12 (5)	10	13	13	16
Fibra de coco	14 (3)	12 (4)	20	20	13	16
Painel de partículas II	9 (4)	10 (4)	5	8	8	11
Tinta de base aquosa II	18 (1)	13 (5)	28	26	16	18
Vinil autocolante	9 (4)	6 (4)	5	8	2	3
Verniz	11 (3)	11 (4)	10	13	10	13
Cortiça com PVC	11 (3)	11 (3)	10	13	10	13
Pinho + verniz + cola	14 (4)	9 (4)	20	20	5	8
Cortiça + verniz + cola	13 (4)	12 (3)	16	18	13	16
Câmara vazia	*5 (4)*	*5 (4)*	*1*	*2*	*1*	*2*

*DP - desvio padrão, $n_{(aceitabilidade)} \geq 36$; $n_{(intensidade)} \geq 10$

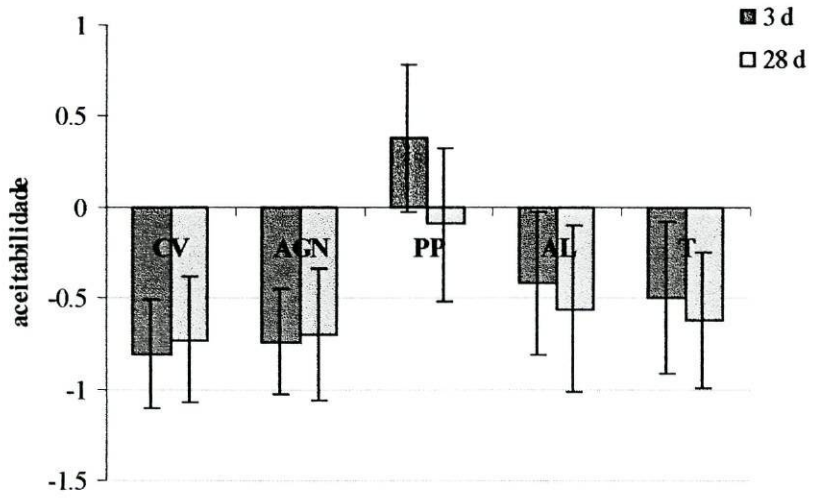


Figura 6.6. Comparação da aceitabilidade de odor obtida para os diversos materiais, após 3 e 28 dias de exposição (CV: cortiça envernizada de fábrica; AGN: aglomerado negro; PP: painel de partículas de madeira; AL: alcatifa poliamida; T: tinta de base aquosa).

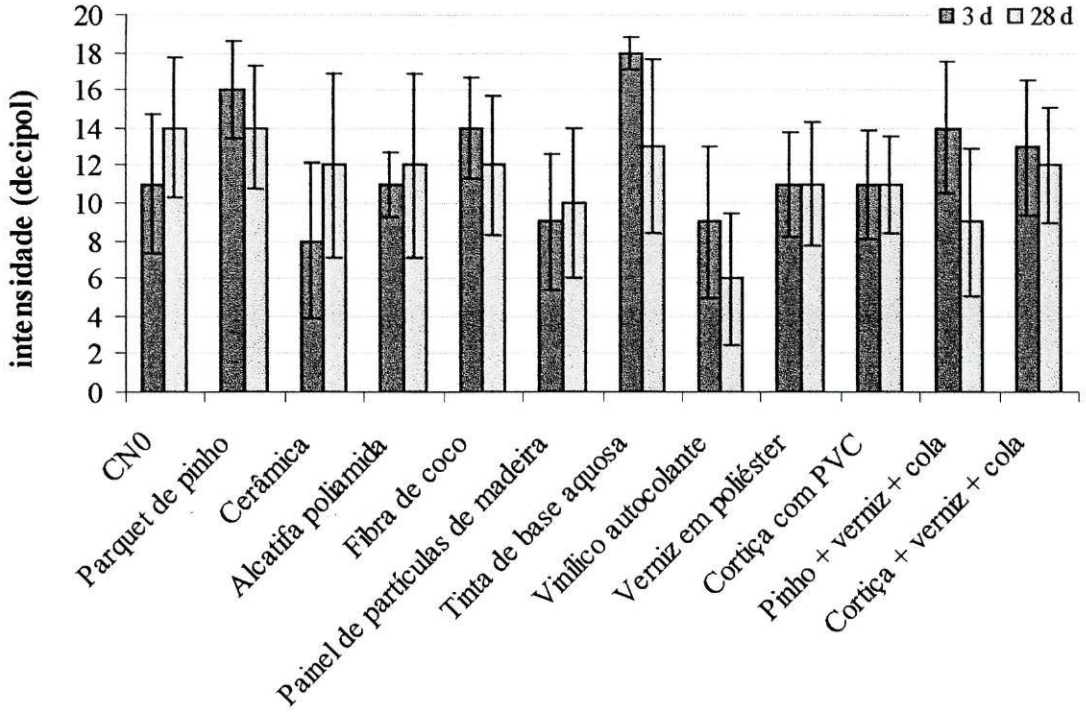


Figura 6.7. Comparação da intensidade de odor obtido para os diferentes materiais estudados após 3 e 28 dias de exposição.

Constatou-se que os brancos obtidos na Laboratório da Universidade Técnica da Dinamarca, onde se realizou o estudo da aceitabilidade do odor, foram marcadamente mais baixos que os brancos obtidos no Laboratório da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, onde se realizou o estudo da intensidade do odor. Os valores do desvio padrão associados a cada medição foram relativamente elevados em ambos os métodos.

Conforme se referiu na secção 2.6, os resultados obtidos com o método de avaliação da intensidade de odor passaram a ser apresentados sem unidades, por decisão recente de Bluyssen (1999). Nestas condições não será possível comparar os resultados obtidos pelos dois métodos. Por isso, neste trabalho manteve-se a unidade decipol nos resultados obtidos pelo método da avaliação da intensidade do odor, o que em nada alterou os valores obtidos pelo painel de avaliação. Procedeu-se à conversão dos valores de aceitabilidade de odor em unidades decipol, utilizando as equações de Fanger (equações 2.49 e 2.50). Os resultados obtidos encontram-se nas terceira e quarta colunas da tabela 6.3. Em quatro dos cinco materiais estudados os valores em decipol ultrapassaram o limite superior da escala (20 valores). Estes resultados confirmam informação da literatura (Wargokci e Fanger, 1999) sobre discrepâncias entre os resultados que os dois métodos fornecem. O método da aceitabilidade conduziu a resultados mais elevados para as concentrações mais altas. Pelo contrário, para níveis do odor baixos, foi o método da estimativa da grandeza com várias referências que originou os valores mais altos. Este tipo de discrepâncias levou ao estabelecimento de equações de correcção para os valores obtidos pelo método da estimativa da grandeza com várias referências (equações 2.53 e 2.54 propostas por Spiess e Fitzner (1999) e Wargokci e Fanger (1999) respectivamente, secção 2.6). Tais correcções foram também aplicadas neste estudo aos resultados obtidos para o conjunto de materiais estudados. Na tabela 6.3 (colunas 3 a 6) apresentam-se os resultados.

A partir dos dados expressos em decipol, corrigidos pela equação de Wargocki, calculou-se a percentagem de indivíduos insatisfeitos (PI) para todos os materiais estudados. Os resultados são apresentados na tabela 6.4 por ordem crescente da respectiva classificação em decipol e da percentagem de insatisfeitos. A tabela inclui ainda a taxa de emissão sensorial, G, calculada a partir da equação de conforto de Fanger (equação 2.55). Uma análise da percentagem de insatisfeitos para os materiais expostos durante 3 dias (tabela 6.4) mostra que as emissões destes materiais foram, de um modo geral, pouco satisfatórias em termos sensoriais. Efectivamente, dez materiais originaram 80% de insatisfeitos, outros sete materiais conduziram a 50 e 71% de insatisfeitos, e só o painel de partículas de madeira conduziu apenas a 15% de insatisfeitos. Considerando um período de exposição dos materiais de 28 dias, constata-se que alguns materiais até pioraram a sua qualidade sensorial e outros mantiveram-na estatisticamente igual.

Tabela 6.4. Resultados da avaliação sensorial dos materiais* expressos em decipol (dp) por ordem crescente de qualidade. A percentagem de insatisfeitos (PI), taxa de emissão sensorial (G) e as taxas de emissão (E) dos COVT específicos são também mostrados.

Material	PQA (dp) 3 dias	PQA (dp) 28 dias	PI (%) 3 dias	PI (%) 30 dias	G (olf/(m²) 3 dias	G (olf/(m²) 28 dias	E (µg/(m²h) 3 dias	E (µg/(m²h) 28 dias
Painel partículas madeira I	*1*	*8*	*15*	*57*	*0.02*	*0.18*	*129*	*34*
Cerâmica	6	16	50	78	0.22	0.78	31	4.8
Vinílico autocolante	8	3	57	33	0.47	0.09	48	26
Painel partículas madeira II	8	11	57	66	0.11	0.19	77	36
Cortiça com PVC	13	13	71	71	0.75	0.80	202	183
Verniz em poliéster	13	13	71	71	0.65	0.72	294x10	266
Alcatifa poliamida II	13	16	71	78	0.75	1.03	64	73
CN0	13	20	71	85	0.85	1.21	258	199
Cortiça + verniz + cola	18	16	82	78	1.17	1.00	748x10	901
Pinho + verniz + cola	20	8	85	57	1.15	0.40	168x10	705
Fibra de coco	20	16	85	78	0.36	0.30	27	12
Alcatifa poliamida I	*22*	*26*	*88*	*94*	*1.64*	*1.97*	*459*	*220*
Parquet de pinho	23	20	90	85	1.21	1.40	317	205
Tinta de base aquosa I	*25*	*28*	*92*	*96*	*0.58*	*0.64*	*743x10*	*351x10*
Tinta de base aquosa II	26	18	94	82	0.44	0.38	$115x10^2$	148x10
Aglomerado negro	*29*	*29*	*97*	*97*	*0.67*	*0.67*	*51*	*9.1*
Cortiça com verniz de fábrica	*30*	*29*	*99*	*97*	*2.09*	*2.16*	*373x10*	*738*

*os resultados obtidos originalmente pelo método da aceitabilidade do odor são apresentados em itálico e com fundo cinzento

O facto dos estudos pelos dois métodos não terem incidido, na maioria dos casos, sobre os mesmos materiais, inviabiliza a comparação dos dois métodos. São apenas comparáveis os resultados obtidos para duas alcatifas de poliamida (que eram do mesmo fabricante, embora tivessem origens diferentes: uma veio directamente da fábrica para o laboratório, a outra foi adquirida numa loja de acesso ao público), os painéis de partículas (embora fossem de fabricantes diferentes) e as tintas, ambas de base aquosa (embora de fabricantes diferentes).

As alcatifas obtiveram a sétima e décima segunda posições na classificação geral, pelos métodos da estimativa da grandeza com várias referências e de aceitabilidade de odor, respectivamente. A alcatifa com pior classificação foi adquirida directamente na fábrica, tendo decorrido menos tempo entre o fabrico e o teste, o que explica os resultados. No entanto, a evolução das emissões ao longo do tempo (aumento da percentagem de indivíduos insatisfeitos) foi muito semelhante em ambos os materiais

Os painéis de partículas obtiveram a primeira e quarta posições na classificação geral após 3 dias de exposição, mas as respectivas classificações pioraram com o tempo de exposição.

As tintas obtiveram a décima quarta e décima quinta posições na classificação geral, respectivamente pelos métodos de aceitabilidade de odor e da estimativa da grandeza com várias referências. No entanto, apresentaram comportamentos distintos entre si: numa, a intensidade de odor diminuiu com o tempo de exposição e, na outra, diminuiu a aceitabilidade do odor.

Como já foi referido, o número restrito de materiais do mesmo tipo estudados pelos dois métodos, não permite tirar conclusões seguras sobre a compatibilidade dos resultados que eles fornecem.

A aceitabilidade do odor é muito subjectiva, pelo que painéis de avaliadores diferentes podem fornecer resultados diferentes. No entanto, esta limitação é contrariada pelo recurso a painéis de avaliadores constituídos por um grande número de indivíduos. Tratando-se de uma medição subjectiva, é importante que a classificação obtida para um odor seja o mais representativa possível da opinião geral da população.

Por outro lado, a utilização do conceito de intensidade do odor parte do pressuposto que este conceito é gerador de desconforto, o que nem sempre é verdade. Além disso, é difícil saber até que ponto um indivíduo pode avaliar a intensidade do odor, pondo de parte a sua opinião quanto ao tipo de odor: é compreensível que um dado odor pareça mais intenso se for desagradável. No presente trabalho, o painel foi instruído, durante o treino, para separar os dois aspectos, mas desconhece-se até que ponto esse objectivo foi conseguido. Um outro aspecto duvidoso será o uso da acetona como referência para avaliação da intensidade do odor de materiais, a que corresponde um odor causado por uma mistura de diferentes COVs.

No entanto, é previsível que, em ambos os métodos o factor humano tenha introduzido alguma arbitrariedade e variabilidade nos resultados sensoriais, o que se traduziu em desvios padrão elevados.

6.3. INFORMAÇÃO QUÍMICA *VS* INFORMAÇÃO SENSORIAL

A tabela 6.4 inclui os valores das taxas de emissão, E, de COVTs calculados para todos os materiais estudados. Na figura 6.8 comparam-se os valores de E (parâmetro químico) com os da respectiva taxa de emissão sensorial G (parâmetro sensorial). Não se encontrou correlação estatisticamente significativa ($P > 0.05$) (Miller e Miller, 1984) entre os resultados das avaliações sensorial e química. O mesmo havia já sido observado anteriormente (Groes, 1995). Para este resultado poderá ter contribuído o facto de diferentes compostos apresentarem limites mínimos de odor perceptível diferentes. Uns compostos são detectados a concentrações mais baixas do que outros (a tabela 6.5 contém alguns exemplos elucidativos). Efectivamente, um material com um valor de

COVT baixo, mas que contenha na sua composição um composto com limite inferior de odor detectável muito baixo, pode originar um resultado elevado na avaliação sensorial. Pelo contrário, outro material, com um valor de COVT elevado, se tiver na sua composição apenas compostos com limites inferiores de odor detectável altos, poderão originar uma classificação boa na avaliação sensorial.

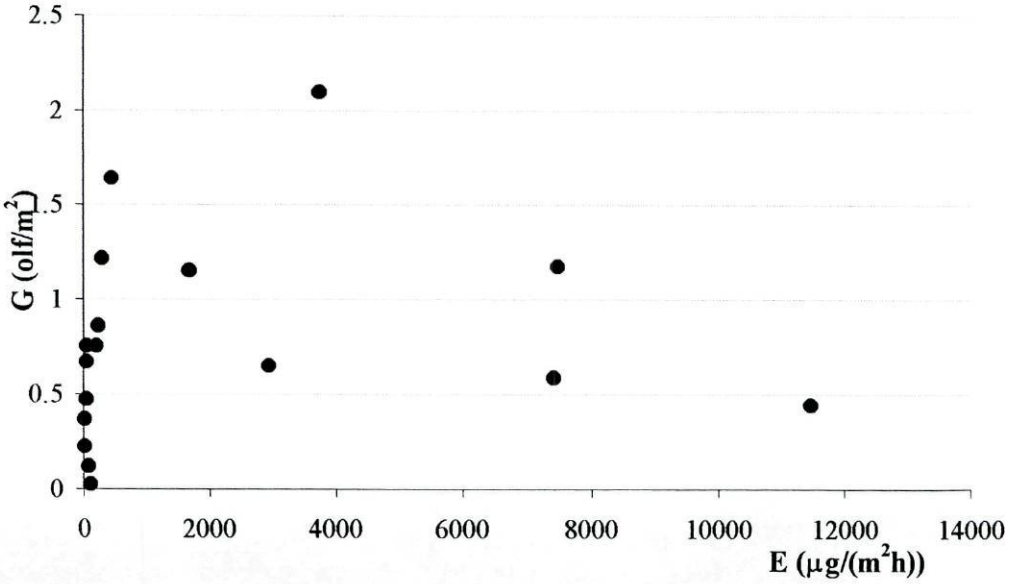


Figura 6.8. Taxa de emissão sensorial (G) *vs* taxa de emissão (E) de COVT observados, após 3 dias de exposição, para diversos materiais.

Tabela 6.5. Limites de detecção do odor para alguns compostos.

composto	l.d. (μg/m³)	Ref.
2-Butoxietanol	5.1	1
Octanal	7.2	1
2-(2-Butoxietoxi)etanol	9	2
Ácido butanóico	15	1
Ácido acético	43	1
Hexanal	58	1
2-(2-Etoxietoxi)etanol	100	2
Benzaldeído	180	1
Fenol	430	1
2-Etil-1-hexanol	500	1
Texanol	910	3
Limoneno	2500	1
Undecano	7760	1,2

(1) Wolkoff *et al.*, 1997; (2) Fang *et al.*, 1999; (3) Wolkoff *et al.*, 1995

Um segundo factor que contribuiu para as diferenças entre a avaliação química e sensorial é a presença de compostos odoríferos que não são detectados pelas técnicas utilizadas nas análises químicas e que não foram incluídos no valor de COVT. Há ainda a considerar o facto de em misturas, os COVs poderem apresentar valores limite de odor detectável diferentes (superiores ou inferiores) aos que têm quando estão isolados. Como as informações obtidas em estudos sensoriais e em estudos químicos dão informações complementares, é importante dispor e combinar os dois tipos de informação. No que respeita à análise química, o que será verdadeiramente importante será conhecer as concentrações dos COVs (individualmente) emitidos, uma vez que as respectivas propriedades, em termos toxicológicos, são diferentes.

6.4. QUALIDADE AMBIENTAL DOS MATERIAIS ESTUDADOS

Na avaliação da qualidade dos materiais para serem aplicados em ambientes interiores seguiu-se o método proposto pela ECA (1997a). Começou-se por avaliar a qualidade química das emissões. Os resultados obtidos para os diferentes materiais encontram-se nas tabelas 6.6 a 6.30. Apenas os materiais que respeitaram todos os critérios da ECA (I a VI nas tabelas) receberam uma classificação positiva.

Tabela 6.6. Avaliação química da qualidade das emissões de cortiça com verniz aplicado na fábrica (adquirido como produto acabado)

Composto	**E ($\mu g/(m^2h)$)**		**LCI ($\mu g/m^3$)**
	3 d	**28 d**	
Ácido acético	280	27,1	250
Hexano	30,7	4,98	700
Ciclohexano	37,6	n.d.	3000
Tolueno	49,8	17,1	1000
Ciclohexanona	736	94,3	1000
Benzaldeído	50,4	15,8	-
Fenol	483	52,1	400
2-EEE	161	19,4	-
Ácido benzóico metil éster	319	45,6	-
Hidroxitolueno butilado	77,6	41,8	400
Formaldeído	4,68	7,12	10
Acetaldeído	16,1	14,7	40
Acetona	6,60	9,87	6000
COVT	373x10	738	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m^3/m^2h)**		
			0,625	**1,25**	**2,50**
I	COVs carcinogéneos (24 h) ($\mu g/m^3$)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) ($\mu g/m^3$)	< 5000	***597x10***	299x10	149x10
III	COVs carcinogéneos (28 d) ($\mu g/m^3$)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (28 d) ($\mu g/m^3$)	< 200	***118x10***	***590***	***295***
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	***2,5***	***1,2***	0,6
VI	ΣC_n ($\mu g/m^3$)	< 20	***130***	***65***	***32,5***
Classificação			***Negativa***	***Negativa***	***Negativa***

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.7. Avaliação química da qualidade das emissões de alcatifa poliamida I

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	3 d	28 d	
Ácido acético	400	200	250
Benzotiazola	22,6	11,9	-
Acetona	11,2	n.d.	6000
COVT	459	220	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	734	367	184
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (28 d) (μg/m³)	< 200	***352***	176	88,0
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	***2,0***	0,51	0,13
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	19,0	9,51	4,76
Classificação			***Negativa***	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.8. Avaliação química da qualidade das emissões de cortiça natural, CN0

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	3 d	28 d	
Hexano	17,6	8,92	700
Butanol	13,2	9,77	1000
Tolueno	58,6	29,8	1000
Furfural	100	40,2	79
Etilbenzeno	6,52	8,51	1000
m/p-Xileno	15,6	24,2	1000
1,2,4-Tmb	11,4	5,31	1000
Formaldeído	59,4	112,7	10
Acetaldeído	69,4	37,2	40
Acetona	133	216	6000
COVT	258	192	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	413	206	103
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	***307***	154	76,8
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	***20***	***10***	***5,1***
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			***Negativa***	***Negativa***	***Negativa***

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.

Tabela 6.9. Avaliação química da qualidade das emissões de parquet de pinho

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
Hexano	10,2	n.d.	700
Butanol	18,5	n.d.	1000
Tolueno	58,3	n.d.	1000
Hexanal	15,4	17,6	400
Etilbenzeno	7,58	n.d.	1000
m,p-Xileno	25,7	n.d.	1000
o-Xileno	9,22	3,56	1000
a-Pineno	28,0	22,0	1000
1,2,4-Trimetilbenzeno	9,24	n.d.	1000
COVT	317	204	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,625	**1,25**	**2,50**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	507	254	127
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	***326***	163	81,6
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,11	0,056	0,028
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			***Negativa***	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.10. Avaliação química da qualidade das emissões de cerâmica

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
COVT	31,2	4,76	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,625	**1,25**	**2,50**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	49,9	25,0	12,5
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	7,62	3,81	1,90
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0	0	0
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.

Tabela 6.11. Avaliação química da qualidade das emissões de alcatifa poliamida II

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	3 d	28 d	
Hexanal	5,11	1,91	400
Nonanal	18,4	n.d.	400
Tridecano	3,51	2,70	10000
Pentadecano	1,17	4,33	10000
TXIB	1,18	17,4	-
Acetona	111	n.d.	6000
COVT	64,2	73,0	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	103	51,4	25,7
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	117	58,4	29,2
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,0087	0,0044	0,0022
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	*27,8*	13,9	6,96
Classificação			*Negativa*	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.12. Avaliação química da qualidade das emissões de vinil autocolante

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	3 d	28 d	
o-Xileno	2,94	n.d.	1000
Acetona	528	n.d.	6000
COVT	48,4	26,1	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	77,4	38,7	19,4
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	41,8	20,9	10,4
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0	0	0
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.13. Avaliação química da qualidade das emissões de verniz

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	3 d	28 d	
2-BE	264	12,3	1000
1,2,4-Trimetilbenzeno	13,4	n.d.	1000
2-metil-1-pirrolidinona	206x10	109	800
2-BEE	568	11,3	1000
Acetaldeído	18,2	n.d.	40
COVT	294x10	266	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	-	-	142x10
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	-	-	116
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	-	-	0,070
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			-	-	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.14. Avaliação química da qualidade das emissões de aglomerado negro

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	3 d	28 d	
Tolueno	5,20	n.d.	1000
2-Etil-1-hexanol	9,52	n.d.	1000
Acetaldeído	10,0	5,70	40
COVT	50,9	9,10	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,179	0,357	0,714
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	285	142	71,3
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	51,0	25,5	12,7
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,798	0,399	0,200
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.15. Avaliação química da qualidade das emissões de cortiça com PVC

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
Hexano	11,3	11,8	700
Tetrahidrofurano	10,3	5,89	-
Tolueno	34,0	29,5	1000
Acetato de butilo	9,82	2,09	7000
o-Xileno	8,03	1,85	1000
Fenol	87,9	16,9	400
1,2,4-Trimetilbenzeno	1,53	10,9	1000
Acetona	33,4	315	6000
COVT	202	183	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,625	**1,25**	**2,50**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	323	162	80,8
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	***293***	146	73,2
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,25	0,12	0,062
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	9,42	4,71	2,36
Classificação			***Negativa***	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.

Tabela 6.16. Avaliação química da qualidade das emissões de tinta de base aquosa I

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
Hexano	21,6	n.d.	700
Ciclohexano	9,92	n.d.	-
Tolueno	5,30	n.d.	1000
m/p-Xileno	14,4	5,76	1000
Texanol	720x10	347x10	-
TXIB	43,2	25,6	-
COVT	743*10	351*10	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,179	**0,357**	**0,714**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	-	-	***104x10²***
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	-	-	***492*10***
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	-	-	$8,06x10^{-3}$
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	***490x10***
Classificação			-	-	***Negativa***

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.17. Avaliação química da qualidade das emissões de pinho+verniz+cola

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
Tolueno	10,5	n.d.	1000
Hexanal	70,1	52,0	400
m/p-Xileno	5,54	n.d.	1000
2-BE	609	196	1000
a-Pineno	49,7	24,8	1000
2-Metil-1-pirrolidinona	544	193	800
2-BEE	117	13,4	1000
Acetona	74,5	121	6000
COVT	168x10	705	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,625	**1,25**	**2,50**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	268x10	134x10	670
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	***113x10***	***564***	***282***
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	1,0	0,50	0,25
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			***Negativa***	***Negativa***	***Negativa***

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$
n.d. - não detectado.

Tabela 6.18. Avaliação química da qualidade das emissões de fibra de coco

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
Hexano	1,17	3,19	700
Butanol	2,19	1,88	1000
Furfural	10,4	n.d.	79
Acetona	169	21,0	6000
COVT	27,4	11,6	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,179	**0,357**	**0,714**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	153	76,7	38,4
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	65,0	32,5	16,2
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,056	0,028	0,014
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$
n.d. - não detectado

Tabela 6.19. Avaliação química da qualidade das emissões de cortiça+ verniz+cola

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
Tolueno	220	35,6	1000
Acetato de butilo	140	n.d.	7000
o-Xileno	15,6	2,36	1000
2-BE	210x10	216	1000
α-Pineno	17,8	5,43	1000
1,2,4-Trimetilbenzeno	24,8	16,1	1000
2-Metil-1-pirrolidinona	388x10	333	800
2-BEE	884	17,3	1000
Formaldeído	n.d.	55,6	10
Acetaldeído	n.d.	62,8	40
COVT	745x10	901	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,625	**1,25**	**2,50**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	***119x10²***	***596x10***	298x10
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	***1442***	***721***	***360***
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	***12,5***	***6,27***	***3,14***
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			***Negativa***	***Negativa***	***Negativa***

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.20. Avaliação química da qualidade das emissões de painel de partículas de madeira I

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
Hexano	5,25	n.d.	700
Tolueno	6,50	n.d.	1000
α-Pineno	65,7	14,4	1000
β-Pineno	9,68	3,19	1000
Limoneno	19,5	10,3	1000
Acetona	54,0	22,0	6000
Formaldeído	5,60	9,30	10
Acetaldeído	1,30	5,30	40
COVT	129	34,1	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,179	**0,357**	**0,714**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	723	362	181
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	190	95,4	47,7
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	***6,13***	***3,06***	***1,53***
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			***Negativa***	***Negativa***	***Negativa***

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.

R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$

$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.

n.d. - não detectado.

Tabela 6.21. Avaliação química da qualidade das emissões de painel de partículas de madeira II

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	3 d	28 d	
Hexano	2,20	n.d.	700
Tolueno	4,06	n.d.	1000
Hexanal	4,83	11,0	400
m/p-Xileno	4,95	n.d.	1000
o-Xileno	3,16	n.d.	1000
α-Pineno	13,9	8,93	1000
β-Pineno	2,91	1,72	1000
Nonanal	4,08	n.d.	400
Formaldeído	23,0	31,1	10
Acetona	187	93,0	6000
COVT	77,3	35,6	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,179	0,357	0,714
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	433	216	108
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	199	99,7	49,8
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	*17,7*	*8,86*	*4,43*
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			*Negativa*	*Negativa*	*Negativa*

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.

R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$

$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.

n.d. - não detectado.

Tabela 6.22. Avaliação química da qualidade das emissões de tinta de base aquosa II

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	3 d	**28 d**	
Etilbenzeno	7,41	n.d.	1000
m/p-Xileno	32,0	n.d.	1000
o-Xileno	16,6	n.d.	1000
2-BEE	68,8	n.d.	1000
Texanol	$111*10^2$	141x10	-
TXIB	111	14,9	-
Acetaldeído	8,29	n.d.	40
Acetona	n.d.	147	6000
COVT	$115x10^2$	148x10	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,179	**0,357**	**0,714**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	-	-	***161x10²***
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	-	-	***208x10***
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	-	-	0,0343
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	***200*10***
Classificação			-	-	***Negativa***

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.23. Avaliação química da qualidade das emissões de CN1

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	1 d	28 d	
Ácido acético	63,4	37,0	250
Furfural	91,2	22,8	79
Fenol	10,3	n.d.	400
2-Etil-1-hexanol	39,4	n.d.	1000
COVT	218	76,8	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	349	175	87,4
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	123	61,4	30,7
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,70	0,35	0,18
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.24. Avaliação química da qualidade das emissões de CN2

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	1 d	28 d	
Ácido acético	63,4	34,1	250
Furfural	74,4	19,7	79
Fenol	15,8	n.d.	400
2-Etil-1-hexanol	35,3	n.d.	1000
COVT	210	72,3	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	336	168	84,0
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	116	57,8	28,9
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,62	0,31	0,15
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.25. Avaliação química da qualidade das emissões de CN3

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	1 d	**28 d**	
Ácido acético	n.d.	58,1	250
Furfural	16,6	n.d.	79
Fenol	29,0	n.d.	1000
2-Etil-1-hexanol	13,2	9,36	10
COVT	179	68	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,625	**1,25**	**2,50**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	286	143	71,6
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	109	54,4	27,2
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	***1,87***	0,93	0,47
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			***Negativa***	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.26. Avaliação química da qualidade das emissões de CN4

Composto	**E (μg/(m²h))**		**LCI (μg/m³)**
	1 d	**28 d**	
Ácido acético	971	110	250
Furfural	181	28,8	79
Fenol	384	48,0	400
2-Etil-1-hexanol	36,5	n.d.	1000
COVT	157x10	196	

Parâmetros em avaliação		**Condição de aceitabilidade**	**Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)**		
			0,625	**1,25**	**2,50**
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	252x10	126x10	630
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	***314***	157	78,4
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	***1,48***	0,74	0,37
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			***Negativa***	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.27. Avaliação química da qualidade das emissões de CN5

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	1 d	28 d	
Ácido acético	513	n.d.	250
Furfural	60,0	12,2	79
2-Etil-1-hexanol	14,2	n.d.	1000
COVT	614	38,7	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	982	491	246
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	61,9	31,0	15,5
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,247	0,124	0,0618
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.28. Avaliação química da qualidade das emissões de CN6

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	1 d	28 d	
Fenol	81,9	16,6	400
2-Etil-1-hexanol	19,5	n.d.	1000
Formaldeído	144	36,0	10
COVT	120	86,0	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	192	96	48
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	76,8	38,4	19,2
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	*5,83*	*2,91*	*1,46*
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			*Negativa*	*Negativa*	*Negativa*

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.29. Avaliação química da qualidade das emissões de CN7

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	1 d	28 d	
Ácido acético	158	46,1	250
Furfural	28,8	n.d.	79
2-Etil-1-hexanol	21,6	n.d.	1000
COVT	247	51	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	395	198	98,9
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	81,6	40,8	20,4
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,934	0,467	0,233
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

Tabela 6.30. Avaliação química da qualidade das emissões de CN8

Composto	E (μg/(m²h))		LCI (μg/m³)
	1 d	28 d	
Ácido acético	487	44,9	250
Furfural	44	6,88	79
2-Etil-1-hexanol	23,7	n.d.	1000
COVT	753	82	

Parâmetros em avaliação		Condição de aceitabilidade	Taxa de ventilação específica q_e (m³/m²h)		
			0,625	1,25	2,50
I	COVs carcinogéneos (24 h) (μg/m³)	< 25	-	-	-
II	COVT (3 d) (μg/m³)	< 5000	120x10	602	301
III	COVs carcinogéneos (28 d) (μg/m³)	< 2,5	-	-	-
IV	COVT (30 d) (μg/m³)	< 200	131	65,6	32,8
V	$R = \Sigma (C_i/LCI_i)$	< 1	0,427	0,213	0,107
VI	ΣC_n (μg/m³)	< 20	-	-	-
Classificação			Positiva	Positiva	Positiva

LCI - Limite máximo aceitável para a concentração do COV em ambientes interiores.
R - Índice de risco para o conjunto de compostos emitidos para os quais existem dados toxicológicos; C_i - concentração de cada um dos compostos após 28 d de exposição para os quais existem dados toxicológicos; $C_i = E / q_e$
$\Sigma (C_n)$ -Soma das concentrações de compostos após 28 d de exposição para os quais não existe informação toxicológica: $C_n = E / q_e$.
n.d. - não detectado.

De realçar que nenhum dos compostos estudados apresentou nas emissões vestígios de compostos carcinogéneos.

Dos vinte e quatro materiais estudados apenas nove deles (material vinílico autocolante, cerâmica, fibra de coco, aglomerado negro e cinco das cortiças naturais, CN1, CN2, CN5, CN6 e CN7) obtiveram classificação positiva em todos as situações consideradas.

Seis outros materiais, designadamente, duas alcatifas de poliamida, parquet de pinho, cortiça revestida a PVC e as cortiças naturais CN3 e CN4, apenas obtiveram classificação negativa à taxa de ventilação específica mais baixa (0,625 m^3/m^2h). Porém, a classificação negativa aconteceu por razões diferentes em diferentes materiais, concretamente, a cortiça com revestimento de PVC e o parquet de pinho apresentaram valores de COVT superiores a 200 $\mu g/m^3$ após 30 dias de exposição; a alcatifa de poliamida da tabela 6.11 apenas por ausência de informação toxicológica relativamente a TXIB, cuja concentração foi superior a 20 $\mu g/m^3$; a alcatifa poliamida da tabela 6.7 por apresentar uma concentração de ácido acético e COVT superiores aos valores máximos aceitáveis (250 $\mu g/m^3$ e 200 $\mu g/m^3$, respectivamente); a cortiça CN3 por apresentar concentração de formaldeído superior ao valor máximo aceitável (10 $\mu g/m^3$); a cortiça CN4 por apresentar um valor de COVT superior ao mínimo aconselhado e também pelo índice de risco ser superior a 1.

Os restantes nove materiais receberam classificação negativa a todos os valores de taxa de ventilação específica, também por razões diferentes, que se passa a expôr. O compósito pinho+verniz+cola (tabela 6.17) apresentou em todos os casos um valor de COVT superior ao valor máximo aceitável; o compósito cortiça+verniz+cola (tabela 6.19), também apresentou COVT superior ao máximo aceitável, mas além disso, a concentração de formaldeído também foi superior ao máximo aceitável. Os painéis de partículas de madeira (tabela 6.20 e 6.21) apresentaram concentrações de formaldeído superiores ao valor máximo aceitável, o mesmo sucedendo para as cortiças CN0 e CN6 (tabelas 6.8 e 6.28, respectivamente). As tintas receberam classificação negativa por apresentarem valores de COVT superiores ao máximo aceitável e também por não existir informação toxicológica para alguns compostos. No caso da cortiça envernizada de fábrica, vários factores contribuíram para a classificação negativa: concentração de formaldeído e COVT elevado e falta de informação toxicológica de certos COVs emitidos cuja concentração total excedeu 20 $\mu g/m^3$.

Na tabela 6.31 compilaram-se as classificações obtidas pelos diversos materiais e incluiu-se a informação da avaliação sensorial obtida após 30 dias de exposição, expressa em percentagem de insatisfeitos (PI). Os materiais estão ordenados por ordem decrescente de qualidade, primariamente em termos de composição química, e dentro dessa classificação, em termos da avaliação sensorial.

Tabela 6.31. Classificação dos materiais em termos das qualidades das emissões.

Material	Taxa de ventilação específica (m^3/m^2h)			Avaliação sensorial (PI%) $_{28\ d}$
	0.625	1.25	2.5	
Vinílico autocolante	Positivo	Positivo	Positivo	33
Verniz	-	-	Positivo	71
Cerâmica	Positivo	Positivo	Positivo	78
Fibra de coco*	Positivo	Positivo	Positivo	78
Aglomerado negro*	Positivo	Positivo	Positivo	97
CN1	Positivo	Positivo	Positivo	-
CN2	Positivo	Positivo	Positivo	-
CN5	Positivo	Positivo	Positivo	-
CN7	Positivo	Positivo	Positivo	-
CN8	Positivo	Positivo	Positivo	-
Cortiça com PVC	Negativo	Positivo	Positivo	71
Alcatifa poliamida II	Negativo	Positivo	Positivo	78
Parquet de pinho	Negativo	Positivo	Positivo	85
Alcatifa poliamida I	Negativo	Positivo	Positivo	94
CN3	Negativo	Positivo	Positivo	-
CN4	Negativo	Positivo	Positivo	-
Pinho + verniz + cola	Negativo	Negativo	Negativo	57
Painel partículas madeira I*	Negativo	Negativo	Negativo	57
Painel partículas madeira II*	Negativo	Negativo	Negativo	66
Cortiça + verniz + cola	Negativo	Negativo	Negativo	78
Tinta de base aquosa II*	-	-	Negativo	82
CN0	Negativo	Negativo	Negativo	85
Tinta de base aquosa I*	-	-	Negativo	96
Cortiça c/ verniz de fábrica	Negativo	Negativo	Negativo	97
CN6	Negativo	Negativo	Negativo	-

* classificações obtida para taxas de ventilação específica de 0,179, 0,357 e 0,714 m^3/m^2h; PI - Percentagem de insatisfeitos

É de esperar que alguns dos materiais que obtiveram classificação negativa após 28 dias de exposição venham a tornar-se ecologicamente aceitáveis mais tarde. Porém, outros poderão até piorar a qualidade das emissões, devido à adsorção de outros poluentes, a reacções químicas com oxidantes presentes no ambiente e/ou à aplicação de produtos de limpeza que os deteriorem. Estes aspectos merecem investigação futura.

De momento, cabe aos construtores e consumidores fazer a escolha com base na informação disponível ao nível das emissões e conciliá-la com outras informações de qualidade dos produtos (resistência física e ao fogo, conforto, etc). À medida que for sendo obtida, toda a informação deve ser lançada numa base de dados disponível a construtores e consumidores finais dos produtos, de modo a permitir que a escolha possa ser baseada nas qualidade relativa dos materiais existentes no mercado.

6.5. CONCLUSÕES

Um conjunto diversificado de materiais (25 materiais diferentes) foi estudado quanto às suas emissões químicas e odoríficas. A caracterização química incluiu, para além da identificação e quantificação dos principais compostos, o cálculo de COVT, utilizando o factor de resposta do próprio composto. Foi identificada uma grande diversidade de COVs, tendo as respectivas naturezas e concentrações variado de material para material.

Realizou-se também um estudo comparativo dos valores de COVT, calculados com base em calibrações específicas e apenas no factor de resposta do tolueno. Este permitiu concluir que os resultados obtidos com base no factor de resposta do tolueno podem conter erros importantes, em termos de exactidão.

Os resultados da avaliação química permitiram concluir que nenhum dos materiais estudados emitia compostos carcinogéneos. Além disso, 64% dos materiais (vinílico autocolante, verniz, cerâmica, fibra de coco, aglomerado negro, cortiça revestida a PVC, duas alcatifas de poliamida, parquet de pinho e as cortiças naturais CN1, CN2, CN3, CN4, CN5, CN7 e CN8) obtiveram uma classificação positiva segundo a norma da ECA (1997b), quando a taxa de ventilação específica foi de 2,5 m^3/m^2h (materiais de pavimento) ou de 0,714 m^3/m^2h (materiais de parede). Quanto aos restantes materiais, que foram os dois painéis de partículas de madeira, as duas tintas de base aquosa, os dois materiais compósitos (pinho+verniz+cola e cortiça+verniz+cola), a cortiça com verniz de fábrica, as cortiças CN0 e CN6, a classificação foi negativa. No caso dos materiais líquidos, em que as respectivas emissões se processam predominantemente por transferência de massa da superfície para o meio envolvente, a qualidade deverá melhorar com o prolongamento do tempo da exposição, como foi verificado em alguns estudos neste trabalho (ver secção 5.1). verificou-se, além disso, que um aquecimento inicial do material promovia a aceleração do decréscimo das respectivas emissões. No caso dos compósitos, que incluíam verniz, é de esperar uma diminuição das emissões, embora de forma mais lenta, pela existência de interacções entre o substrato e o verniz. No caso da cortiça CN6, esta apresentou um decréscimo da concentração de formaldeído com o tempo de exposição, sendo previsível que atinja uma classificação positiva após vários meses de exposição. No caso dos dois painéis de partículas de madeira, da cortiça envernizada de fábrica, da CN0 e da cortiça natural + verniz + cola, observou-se um aumento das emissões do formaldeído com o tempo de exposição, pelo que é difícil de prever a evolução das emissões. O formaldeído poderá ser proveniente das resinas usadas na aglomeração destes materiais, mas também poderá resultar de reacções entre componentes dos materiais. Estes últimos materiais merecem ser objecto de um estudo por períodos de tempo mais prolongados (vários meses).

Relativamente à avaliação sensorial, em que foram utilizados dois métodos (o método da aceitabilidade do odor e o método da intensidade do odor), aplicados a 18 materiais, de natureza muito variada, apenas o material de painel de partículas de madeira originou 15% de indivíduos insatisfeitos. Os 17 materiais restantes apresentaram percentagens de indivíduos insatisfeitos superiores a 50%, e em alguns casos superiores a 90%. Não se observou correlação estatisticamente significativa entre a classificação sensorial e química dos materiais.

PARTE IV

CONCLUSÕES

CAPÍTULO 7

Conclusões Finais

7. CONCLUSÕES FINAIS

O trabalho realizado permitiu o estabelecimento de infra-estruturas necessárias à realização de estudos de materiais de construção relativamente às emissões de COVs e de odor. Foi esta talvez uma mais valia significativa de todo o trabalho realizado, pois permitiu criar um polo de comunicação entre a Indústria e a Universidade. Não existia em Portugal qualquer instituição equipada para apoiar a Indústria naquela vertente, tendo esta de recorrer a laboratórios no estrangeiro. Ainda no âmbito deste trabalho foi possível iniciar a prestação desse apoio.

Os métodos utilizados neste trabalho foram caracterizados, tendo-se ficado com uma perspectiva global das suas capacidades e limitações para quantificação das emissões de diferentes COVs por materiais de revestimento de interiores.

Todos os métodos analíticos utilizados neste trabalho (método analítico de CG/FID, o método modificado para amostras com grau de humidade relativa elevada e o método de HPLC usado para análise de aldeídos e cetonas de baixa massa molecular) revelaram cumprir os requisitos básicos de linearidade no intervalo de concentrações normalmente encontradas neste tipo de estudos e de apresentar precisão (DPR em geral inferior a 10%) e exactidão aceitáveis para o fim em vista. Os limites de detecção foram em geral inferiores a 10 $\mu g/m^3$, com algumas excepções pontuais.

O método de amostragem foi testado em conjunto com o método analítico, obtendo-se valores de precisão e de exactidão inferiores que respeitavam os critérios exigidos, estabelecidos no âmbito do projecto de intercalibração VOCEM (Cochet *et al.*, 1998).

O sistema de geração das amostras, centrado nas câmaras de teste, também foi caracterizado sob diversos aspectos: estanquicidade, grau de eficiência de mistura gasosa, capacidade de adsorção dos diversos COVs pelas próprias câmaras, precisão e exactidão dos resultados que forneciam. Verificou-se que as câmaras de teste respeitavam todos os requisitos exigidos, embora não fossem totalmente inertes quanto à adsorção dos compostos menos voláteis como o dodecano e TXIB. Constatou-se que quer a geração de amostras quer a própria amostragem constituem os passos limitantes da precisão do método global.

Alguns materiais para os quais não existiam ainda estudos de caracterização, foram estudados relativamente ao efeito das condições ambientais nas suas emissões. Os resultados obtidos permitiram analisar o papel dos fenómenos de transferência de massa envolvidos nas emissões de COVs por esses materiais. Fez-se uma aproximação ligeira aos modelos existentes para descrever as emissões, apenas com o objectivo de quantificar as variações observadas nas concentrações em consequência da variação dos factores ambientais. Ensaiou-se a utilização desses vários modelos, de modo a que estes pudessem vir a ser utilizados na previsão de concentrações para tempos de exposição mais longos.

Concluiu-se que a natureza do substrato usado no estudo de materiais líquidos influenciou fortemente as emissões, devido às diferentes interacções material/substrato que se estabelecem em cada caso. No caso da tinta, a natureza do substrato (estudou-se poliéster e cimento) influenciou os resultados, em termos qualitativos e quantitativos. Por exemplo, as emissões de Texanol da tinta aplicada em cimento foram inferiores às esperadas, tanto na fase de emissão da superfície, como na fase de difusão interna o que levou a admitir a ocorrência de fenómenos de adsorção irreversível entre esse COV e o cimento.

Para o verniz, os diferentes substratos (poliéster, parquet de pinho com acabamento, cortiça natural sem acabamento e parquet de eucalipto sem acabamento) também originaram resultados diferentes. As concentrações da cada COV bem como as concentrações relativas dos diferentes COVs variaram com a natureza do substrato. O substrato inerte (poliéster) originou as concentrações mais baixas. No caso dos substratos naturais, que eram materiais porosos, ocorreu adsorção de componentes do verniz, pelo que os fenómenos de difusão interna ocorreram em simultâneo com os fenómenos de emissão da superfície. Do conjunto dos materiais naturais, o pinho com acabamento revelou ser o menos adsorvente.

Portanto, do ponto de vista operacional, a natureza do substrato tem de ser conhecida e explicitada quando se estuda este tipo de produtos, quer para possibilitar a comparação de resultados, quer para a classificação do produto em termos ambientais.

No que respeita à capacidade que os materiais têm de adsorver COVs presentes na atmosfera, verificou-se que a alcatifa tem um poder de adsorção maior que a cortiça para substâncias tais como

limoneno, dodecano, tetradecano e TXIB, verificando-se maior adsorção da cortiça relativamente a 2-(2-etoxietoxi)etanol.

No que se refere à influência da temperatura nas emissões de COVs o presente estudo demonstrou que um aumento da temperatura de cerca 10°C, entre 23°C e 34°C, teve uma influência marcada nas emissões de COVs em todos os materiais estudados, e que foram: um pavimento de cortiça com revestimento de PVC, um verniz aplicado em cortiça sem acabamento e uma tinta aplicada emplaca de cimento. O efeito da temperatura nas emissões de COVs dependeu não apenas das características físico-químicas dos próprios compostos emitidos, mas também da natureza do material emissor, podendo esta condicionar fortemente os resultados.

Nos casos da tinta aplicada em cimento e verniz aplicado em cortiça, o aumento da temperatura provocou um aumento das emissões num período de tempo inicial, e um decréscimo nos níveis de emissões posteriores à temperatura de 23°C. Logo, para estes materiais será aconselhável a realização de um aquecimento inicial do material ("bake-out"). No caso da cortiça revestida a PVC observou-se um aumento importante das concentrações de COVs ao longo do intervalo de tempo estudado, com as concentrações, em média, a duplicar o seu valor com o aumento da temperatura. No entanto, não se observou o decréscimo acentuado nos níveis de emissões posteriores, à temperatura de 23°C, pelo que o "bake-out" não se justifica, porque não contribui para melhorar a qualidade do ar interior.

Constatou-se, por outro lado, que variações da humidade relativa, entre 45 e 80%, não afectaram marcadamente as emissões de COVs a partir dos materiais estudados. No entanto, observaram-se tendências diferentes em materiais diferentes. No caso da cortiça revestida a PVC e verniz aplicado em cortiça, as concentrações de todos os COVs identificados na atmosfera foram mais elevados à humidade relativa superior, após 24 h de exposição; para tempos de exposição superiores as concentrações foram praticamente independentes do valor daquele parâmetro. Já no caso da tinta aplicada na placa de cimento as concentrações de COVs foram mais elevadas à humidade relativa mais baixa.

A influência da taxa de ventilação foi efectuada apenas para dois materiais: uma cortiça sem acabamento e uma tinta aplicada em placa de cimento. Também para este parâmetro se observaram efeitos diferentes para materiais diferentes. No caso da cortiça sem acabamento não houve alteração das taxas de emissão com a variação da taxa de ventilação, mas este parâmetro afectou as taxas de emissão de COVs a partir de tinta aplicada em cimento.

Este estudo também mostrou que a velocidade do ar à superfície do material, feita variar entre 0,17 e 0,35 m/s, não influenciou marcadamente as emissões de COVs primários dos materiais

estudados (cortiça sem acabamento, cortiça revestida a PVC, verniz aplicado sobre cortiça). Apenas no caso da cortiça sem acabamento as emissões de butanol e 2-etil-1-hexanol foram afectados pela variação da velocidade, admitindo-se que se tratem de emissões secundárias.

Concluindo, verifica-se que é difícil prever o efeito dos diversos parâmetros ambientais nas emissões de COVs para diferentes materiais. No que se refere aos materiais líquidos aplicados sobre substratos naturais, pode concluir-se que o efeito da temperatura e o efeito da taxa de ventilação foram os esperados, de acordo com os conhecimentos existentes (ver secção 2.5.1 e 2.5.3). No entanto, no que respeita a efeitos da HR e velocidade do ar à superfície do material, não se conseguiu visualizar um padrão de comportamento. O mesmo se verificou para os materiais sólidos estudados. Por conseguinte, não é possível tirar conclusões gerais, impondo-se o estudo dos materiais caso a caso.

Efectuou-se a caracterização de um número mais alargado e diversificado de materiais (25 materiais diferentes) relativamente às emissões de COVs e odor. A caracterização química incluiu para além da identificação e quantificação dos principais compostos, o cálculo de COVT, utilizando o factor de resposta do próprio composto. Foi identificada uma grande diversidade de COVs, tendo as respectivas naturezas e concentrações variado de material para material.

Um estudo comparativo dos valores de COVT calculadas com base em calibrações específicas e apenas no factor de resposta do tolueno, permitiu concluir da inadequabilidade do uso do factor de resposta do tolueno para quantificar todo o intervalo de compostos detectados pelo método analítico.

Dois métodos foram também utilizados para avaliar o impacto sensorial do odor das substâncias emitidas pelos materiais: o método da aceitabilidade do odor e o método da intensidade do odor por estimativa da grandeza com várias referências. Dos 18 materiais estudados, que abrangeram a gama de materiais sujeitos aos estudos químicos, apenas um material (painel de partículas de madeira) originou 15% de indivíduos insatisfeitos, tendo os materiais restantes apresentado percentagens de indivíduos insatisfeitos superiores a 50%, e em alguns casos superiores a 90%. Ainda existe uma grande discussão em torno dos métodos de avaliação sensorial, havendo grupos que defendem a intensidade em detrimento da aceitabilidade do odor, e vice-versa. No entanto, vários grupos de investigação estão a estudar estes métodos e as relações existentes entre eles.

Não foi encontrada qualquer correlação significativa entre a avaliação química, expressa em COVT (utilizando os factores de resposta específicos dos principais compostos), e a avaliação sensorial, o que levanta a questão da utilidade do COVT. Uma das limitações do COVT é o de não incluir outros COVs que não são detectados pelos métodos geralmente usados (por exemplo, aldeídos e ácidos orgânicos, que são compostos com limites de odor detectáveis muito baixos).Não há dúvidas de que seria muito bom, quer para as indústrias quer para os laboratórios de certificação de materiais, que existisse um parâmetro de fácil compreensão e de fácil obtenção que permitisse dar informação sobre as emissões dos materiais. O COVT não será esse parâmetro, pela pouca informação que

disponibiliza. No entanto, o seu uso está implementado em vários métodos de certificação, sendo difícil o seu abandono para a realização de estudos muito mais trabalhosos e dispendiosos, que a própria indústria poderá não estar disposta a custear. Seria importante procurar métodos analíticos novos que respondessem a esta necessidade dos laboratórios e indústria, e que em último caso beneficiaria todos os consumidores. Apesar destas limitações, ainda não existe uma alternativa ao uso de COVT.

Os resultados da avaliação química, aplicando os critérios da ECA (1997b) permitiram concluir que nenhum dos materiais estudados emite compostos carcinogéneos. Além disso, 64% dos materiais (vinílico autocolante, verniz, cerâmica, fibra de coco, aglomerado negro, cortiça revestida a PVC, duas alcatifas de poliamida, parquet de pinho e sete cortiças sem acabamento) obtiveram uma classificação positiva quando a taxa de ventilação específica foi de 2,5 m^3/m^2h. Quanto aos restantes materiais, que foram dois painéis de partículas de madeira, duas tintas de base aquosa, dois materiais compósitos (pinho+cola+verniz e cortiça+cola+verniz), cortiça com verniz aplicado de fábrica e duas outras cortiças sem acabamento, poderão vir a melhorar a sua classificação com o prolongamento do tempo da exposição, mas uma conclusão a este respeito requererá estudos por períodos de tempo mais prolongados.

O presente trabalho permitiu a implementação de toda uma metodologia nova no nosso país relativamente ao estudo das emissões de COVs por materiais de construção. A constatação de que alguns dos métodos existentes e utilizados actualmente em diversos países não são os mais adequados e os mais exactos, sugere que há ainda muito trabalho de investigação a efectuar neste domínio, com vista a encontrar alternativas melhores para permitir conhecer as características a que devem satisfazer os "materiais limpos" que originarão ambientes interiores mais saudáveis.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Aizlewood, C., Oseland, N.A. e Raw, G.J., 1996. Comments by the BRE. *Indoor Air Bulletin,* **3(6)**: 12-13.

Atkins, P.W., 1994. Physical Chemistry. Oxford University Press, 5ª ed., Oxford.

Bayer, C.W.., 1990. An investigation into the effect of "building bakeout" conditios on building materials and furnishings. In *Indoor Air'90.* D.S. Walkinshaw (Ed.). Canada Mortgage and Housing Corporation, Otawa, **3**: 581-586.

Bluyssen, P.M., 1990. Air quality evaluated by a trained panel, Ph.D. Thesis, Laboratory for Heating and Air Conditioning, Technical University of Denmark.

Bluyssen, P.M., 1994. Sensory evaluation of air quality: training and performance, Part I, TNO Report 94-BBI-R1601. TNO Building and Construction Research, The Netherlands.

Bluyssen, P.M., Van der Wal, J.F., Cornelissen, H.J.M. e Hoogeveen, AW., 1995a. European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings - Sorption effects of chemical on indoor materials - Part II, TNO Report 95-BBI-R1091. TNO Building and Construction Research, The Netherlands.

Bluyssen, P.M., Van der Wal, J.F., Cornelissen, H.J.M., Hoogeveen, AW. e Wouda, P., 1995b. European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings - The effect of temperature on the chemical and sensory emission of indoor materials. TNO Report 95-BBI-R0826. TNO Building and Construction Research, The Netherlands.

Bluyssen, P.M., Oliveira Fernandes, E., Groes, L., Clausen, G., Fanger, P.O., Valbjorn, O., Bernhard, C.A., e Roulet, C.A., 1996a. European indoor air quality audit project in 56 office buildings. *Indoor Air*, **6**: 221-238.

Bluyssen, P.M., Elkhuizen, P.A. e Roulet, C.A., 1996b. The decipol method: a Review, *Indoor Air Bulletin,* **3(6)**, 2-12.

Bluyssen, P. M., 1999. Method of estimative of magnitude with several references, in First twelve months report from MATHIS Project, E. Oliveira Fernandes, European Commission (DGXII), Brussels.

Braun, R.D. 1987. Introduction to instrumental analysis. Karen S. Misler (Ed.). McGraw-Hill International Editions, Singapura.

Bremer, J., Witte, E. e Schneider, D., 1993. Measurement and characterisation of emissions from PVC materials for indoor use. In *Indoor Air '93*. O.Seppanen, J. Railio e J. Sateri (Eds.). Espoo, **2**: 419-424.

Chang, J.C.S.and Guo, Z. 1992. Characterization of organic emissions from a wood finishing product – wood stain. *Indoor Air*, **2**: 146-153.

Chang, J.C.S., Tichenor, B. A., Guo, Z. e Krebs, K.A. 1997. Substrate effects on VOC emissions from latex paint. *Indoor Air*, **7(4)**: 241-247.

Cicolella, A., 1998. Assessing risks of indoor air pollutants. WG14 Report, draft, 16-22.

Clausen, P.A., 1993.Emission of volatile e semivolatile organic compounds from waterborne paints - The effect of the film thickness. *Indoor Air*, **3**: 269-275.

Clausen P.A, Laursen B., Wolkoff P., Rasmusen E. e Nielsen P.A, 1993. Emission of volatile organic compounds from a vinyl floor covering. In *Modeling of Indoor Air quality and Exposure*. ASTM STP 1205. Niren L. Nagda (Ed.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 3-13.

Clausen, G. e Oliveira Fernandes, E., 1997. Final Report, European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings. European Commission (DGXII), Brussels.

Clausen, G., Pejtersen, J., Saarela, K., Tirkkonen, T., Tahtinen, M.and Dickson, D., 1998. European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings. Protocol for testing of Building Materials. Version 1.1

Cochet, C., Kirchner, S. and De Bortoli, M. 1998. VOCEM - Further development and validation of a small test chamber method for measuring VOC emissions from building materials and products. Final Report. European Commission, Brussels.

Colombo, A., De Bortoli, M., Knoppel, H., Schauenburg, H. e Vissers, H., 1990. Determination of volatile organic compounds emitted from household products in small test chambers and comparison with headspace analisys. In *Indoor Air'90*. D.S. Walkinshaw (Ed.). Canada Mortgage and Housing Corporation, Otawa, **3**: 599-604.

Colombo, A., De Bortoli, M., Knoppel, H., Pecchio, E. e Vissers, H., 1993. Adsorption of selected volatile organic compounds on a carpet, a wall coating, and a gypsum board in a test chamber. *Indoor Air*, **3**: 276-282.

Cometto-Muñiz, J.E. e Cain, W.S., 1995. Mixtures of volatile organic compounds: detection of odor, nasal pungency, and eye irritation. In *Healthy Buildings'95*. Marco Maroni (Ed.). University of Milano and International Centre for Pesticide Safety, Milano, **1**: 171-182.

Conner, T.L., Lonneman, W.A e Seila, R.L., 1995. Transportation-related volatile hydrocarbon source profiles measured in Atlanta. *J. Air Waste Management Association*, **45**: 383-394.

EN13419 Indoor Air Quality, 1999. Building products. Determination of the emission of volatile organic compounds - Part 1: Emission test chamber method.

De Bellis, L. e Haghighat, F., 1996. The impact of environmental conditions on material emission rate. In *Indoor Air'96*. S. Yoshizawa, K. Kimura, K. Ikeda, S. Tonabe e T. Iwata (Eds.). Organizing Committee of Indoor Air'96, Nagoya, **2**: 441-446.

De Bortoli, M., Knoppel, H., Colombo, A. e Kefalopoulos, S., 1996. Attempting to characterize the sink effect in a small stainless steel test chamber. In *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects*. ASTM STP 1287. Bruce A. Tichenor (Ed.). American Society for Testing and Materials, pp. 307-320.

Dreisbach, R.R., 1952. Pressure-Volume-Temperatures relationships of organic compounds. 3ªed., Handbook Publishers, Inc., Sadusky, Ohio.

Dunn, J.E. e Tichenor B.A., 1988. Compensating for sinf effects in emissions test chambers by mathematical modeling. *Atmospheric Environment*, **22**: 885-894.

ECA (European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man"), 1989. Sick building syndrome – A practical guide. Report Nr.4, EUR12294 EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

ECA (European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man"), 1991a. Guideline for the characterisation of volatile organic compounds emitted from indoor materials and products using small test chambers. Report Nr.8, EUR 13593 EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

ECA (European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man"), 1991b. Effects of indoor air pollution on human health. Report Nr.10, EUR14086 EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

ECA, (European Concerted Action "Indoor Air Quality and Its Impact on Man"), 1993. Determination of VOCs emitted from indoor materials and poroducts. Interlaboratory comparison of small chamber measurements. Report Nr. 13 (EUR 15054 EN). Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

ECA, (European Concerted Action "Indoor Air Quality and Its Impact on Man"), 1995. Determination of VOCs emitted from indoor materials and poroducts; second interlaboratory comparison of small chamber measurements. Report Nr. 16 (EUR 16284 EN). Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

ECA (European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man"), 1997a. Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations. Report Nr.19, EUR17675 EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

ECA (European Collaborative Action "Indoor Air Quality and its Impact on Man"), 1997b. Evaluation of VOC emissions from building products – Solid flooring materials. Report Nr.18, EUR17334 EN. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.

Elkhuizen, P.A., Bluyssen, P.M. e Groes, L., 1995. A new approach to determine the performance of a trained sensory panel. In *Healthy Buildings'95*. Marco Maroni (Ed.). University of Milano and International Centre for Pesticide Safety, Milano, **3**: 1365-1370.

Fang, L., Clausen, G. e Fanger, P.O, 1999. Impact of temperature and humidity on chemical and sensory emissions from building materials. *Indoor Air*, **3**: 193-201.

Fanger, P.O., 1988. Introduction of the olf and the decipol units to quantify air pollution perceived by humans indoors and outdoors. *Energy and Buildings*, **12**: 1-6.

Fanger, P.O., 1989. The new confort equation for indoor air quality. *ASHRAE Journal*, **October**: 33-38.

Gehrig, R., Hill, M., Zellweger, C., e Hofer, P., 1993. VOC-Emissions from wall paints – a test chamber study. In *Indoor Air'93*. O.Seppanen, J. Railio e J. Sateri (Eds.). Espoo, **2**: 431-436.

Girman, R.J. e Alevantis, L.E., 1990. Building bake-out studies. In *Indoor Air'90*. D.S. Walkinshaw (Ed.). Canada Mortgage and Housing Corporation, Otawa, **3**: 349-354.

Gong, Q. e Demerjian, K.L., 1995. Hydrocarbon losses on a regenerated Nafion® dryer. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **45**: 490-493.

Groes, L., The european IAQ-Audit Project. A statistical analysis of indoor environmental factors., Ph.D. Thesis, Laboratory for Heating and Air Conditioning, Technical University of Denmark, 1995.

Gunnarsen, L. e Fanger, P.O, 1992. Adaptation to indoor air pollution. *Energy and Buildings*, **18**: 43-54.

Gunnarsen, L., Nielsen, P.A. e Wolkoff, P., 1994. Design and characterization of the CLIMPAQ, chamber for laboratory investigations of materials, pollution and air quality. *Indoor Air*, **4 (1)**: 56-62.

Gunnarsen, L., 1997. The influence of area-specific ventilation rate on the emissions from construction products. *Indoor Air*, **7**: 116-120.

Guo, Z., 1993. On validation of source and sink models: problems and possible solutions. In *Modeling of indoor air quality and exposure*. ASTM STP 1205. Niren L. Nagda (Ed.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 131-144.

Guo, Z., Fortmann, R., Marfiak, S., Tichenor, B.A., Sparks, L., Chang, J. e Mason, M.., 1996. Modeling the VOC emissions from interior latex paint applied to gypsum board. In *Indoor Air'96*. S. Yoshizawa, K. Kimura, K. Ikeda, S. Tonabe e T. Iwata (Eds.). Organizing Committee of Indoor Air'96, Nagoya, **1**: 987-991.

Gustafsson, H., 1992. Building materials identified as major sources for indoor air pollutants – A critical review of cases studies. D10. Swedich Council for Building Research, Estocolmo.

Handbook of Chemistry and Physics. 1992. R.C. Weast, D.R. Lide, M.S. Astle e W.H. Bayer (Eds.). 70ªEd., CRC Press, Inc., Boca Raton.

Haghighat, F., Zhang, Y. e De Bellis, L., 1995. Surface Airflow characteristics in indoor environments. An important parameter for material emissions control. In *Proceedings of the Second International Conference on Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in Buildings*. F. Haghighat (Ed.). Centre for Building Studies Concordia University, Montreal, **1:** 161-165.

Hanna, S. R. e Drivas, P. J. 1993. Modeling VOC emissions and air concentrations from the Exxon Valdes oil spill. *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, **43**: 298-309.

Hehl, O., Horn, W. e Seifert, B., 1999. Numerical simulation of VOC emission rates from building products based on physical processes. In *Indoor Air'99*. G. Raw, C. Aizlewood e P. Warren (Eds.). Construction Research Communications Ltd, London, **5**: 217-222.

Hodgson, A.T., Garbesi, K., Sextro, R.G. e Daisey, J.M., 1992. Soil-gas contamination and entry of volatile organic compounds into a house near a landfill. *J. Air Waste Management Association*, **42(3)**: 277-283.

Hodgson, A.T., Wooley, J.D. e Daisey, J.M, 1993. Emissions of volatile organic compounds from new carpets measured in a large-scale environmental chamber. *J. Air Waste Management Association*, **43(3)**: 316-324.

Horn, W., Ullrich, D. e Seifert, B., 1998. VOC Emissions from cork products for indoor use. *Indoor Air*, **8**: 39-46.

Iijima, K., Fujii, M., Toda, H. e Yonetsu, S., 1996. Measurement of indoor air quality in office buildings. In *Indoor Air'96*. S. Yoshizawa, K. Kimura, K. Ikeda, S. Tonabe e T. Iwata (Eds.). Organizing Committee of Indoor Air'96, Nagoya, **2:** 91-96.

Jensen, B., Wolkoff, P. e Wilkins, C.K., 1996. Identification of oxidative emission processes by nitrogen versus air exposure of building materials. In *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sinks*, ASTM STP 1287. Bruce A. Tichenor (Ed.). American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, 145-152.

Jorgensen, R.B., Knudsen, H.N. e Fanger, P.O., 1993. The influence on indoor air quality of adsorption and desorption of organic compounds on materials. In *Indoor Air'93*. O.Seppanen, J. Railio e J. Sateri (Eds.). Espoo, **2**: 383-388.

Jorgensen, R.B., Bjoseth, O. and Malvik, B. 1995. Emission from wall paints – the influence of the wall material. In *Healthy Buildings'95*. Marco Maroni (Ed.). University of Milano and International Centre for Pesticide Safety, Milano, **2**: 977-983.

Karpe, P.H., Kirchner, S. e Hubert, S., 1995. Chemical and sensory evaluation of building materials using TD/GC/MS/FID/Sniffer multicoupling analytical method. In *Proceedings of the Second Int.Conf.Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in Buildings*, F. Haghighat (Ed.). Centre for Building Studies Concordia University, Montreal, **1**: 145-154.

Kephalopoulos, S., Knoeppel, H. e De Bortoli, M., 1996. Testing of sorption and desorption of selected VOCs on/from indoor materials. In *Indoor Air'96*. S. Yoshizawa, K. Kimura, K. Ikeda, S. Tonabe e T. Iwata (Eds.). Organizing Committee of Indoor Air'96, Nagoya, **2**:61-66.

Kirchner, S., Karpe, P. e Cochet, C., 1993. Characterization of volatile organic compounds emission from floor coverings. In *Indoor Air'93*. O.Seppanen, J. Railio e J. Sateri (Eds.). Espoo, **2**: 455-460.

Kirchner, S., Maupetit, F., Quenard, D., Rouxel, P. e Giraud, D., 1995. Characterization of adsorption/desorption of volatile organic compounds on indoor surface materials. In *Healthy Buildings'95*. Marco Maroni (Ed.). University of Milano and International Centre for Pesticide Safety, Milano, **2**: 953-958.

Kirchner, S., MacLeod, P., Ramalho, O. e Regoui, C., 1998. Sensory testing in Mathis and Airless. Contribution to the debat on the sensory issues in MATHIS Project. In First twelve months report from MATHIS Project, E. Oliveira Fernandes, European Commission (DGXII), Brussels.

Kirchner, S., Badey, J.R., Knudsen, H.N., Meninghaus, R., Quenard, D., Saarela, K., Sallee, H. e Saarinen, A., 1999. Sorption capacities and diffusion coefficients of indoor surface materials exposed to VOCs: proposal of new test procedures. In *Indoor Air'99*. G. Raw, C. Aizlewood e P. Warren (Eds.). Construction Research Communications Lda, London, **1**: 430-435.

Knudsen, H., Kjaer, U.D., Nielsen, P.A. e Wolkoff, P., 1998. Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products: impact of concentration and air velocity. *Atmosfheric Environment*, aceite para publicação.

Laine-Ylijoki, J., Jarvinen, J., Peake R. e Saarela, K., 1998. Determination of the influence of the paint film thickness on paint emissions using a controlled paint application method. In *EPIC'98*. G. Guarracino (Ed.). École Nationale des Travaux Publics de l'État, Lyon, **1**: 309-314.

Leung, D.Y.C. e Li, F.S.K., 1994. Effect of moisture on the pollutant concentration measurement. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **44**: 1224-1225.

Levsen, K. e Sollinger, S., 1993. Textile floor coverings as sink for indoor air pollutants. In *Indoor Air'93*. O.Seppanen, J. Railio e J. Sateri (Eds.). Espoo, **2**: 395-400.

Little, J.C., Hodgson, A.T. e Gadgil, A.J., 1994. Modeling emissions of volatile organic compounds from new carpets. *Atmospheric Environment*, **28(2)**: 227-234

McClenny, W.A., Oliver, K.D. e Daughtrey Jr., E.H., 1995. Analysis of VOCs in ambient air using multisorbent packings for VOC accumulation and sample drying. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **45**: 792-800.

Meninghaus, R., Knudsen, H.N. e Gunnarsen, L., 1998. Diffusion and sorption of volatile organic compounds in indoor surface materials. In *EPIC'98*. G. Guarracino (Ed.). École Nationale des Travaux Publics de l'État, Lyon, **1**: 33-38.

Meninghaus, R., Knudsen, H.N. e Gunnarsen, L., 1999. Impact of sorption and diffusion on indoor pollution. In *Indoor Air'99*. G. Raw, C. Aizlewood e P. Warren (Eds.). Construction Research Communications Lda, London, **1**: 464-469.

Miksch, R.R., Anthon, D.W., Fanning, L.Z., Hollowell, C.D., Revzan, K. e Glanville, J., 1981. Modified Pararosaniline method for the determination of formaldehyde in air. *Analytical Chemistry*, **53**: 2118-2123.

Miller, J.C. e Miller, J.N., 1984. Statistics for environmental cheemistry. Jonh Wiley and Sons, Nova Iorque.

Molhave, L., Liu, Z., Jorgensen, A., Pedersen, O.F. e Kjaergaard, S.K.K.,1993. Sensory and physiological effects on humans of combined exposures to air temperatures and volatile organic compounds. *Indoor Air*, **3**: 155-169.

Neretnieks, I., Christiansson, J., Romero, L., Dagerholt, L. e Yu, J., 1993. Modeling of emission and re-emission of volatile organic compounds from buildings materials with indoor air applications. *Indoor Air*, **3(1)**: 2-11.

Neves, H.J.C. e Freitas, A.M.C., 1996. Introdução à cromatografia gás-líquido de alta resolução. Dias de Sousa, Lda..

Norback, D., Wieslander, G., Strom, G. e Edling, C., 1995. Exposure to Volatile Organic Compounds of Microbial Origin (MVOC) during indoor application of water-based paints. *Indoor Air*, **5**: 166-170.

Nordtest, 1990. Building materials: emission of volatile compounds, chamber method. NT Build 358. Nordtest, Espoo, Finlândia

Nunes, T., 1996. Emissões biogénicas de hidrocarbonetos não metano. Contribuição para a determinação das taxas de emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) pelos sistemas florestais., Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.

Person, A., Laurent, A.M., Louis-Gavet, M.C., Aigueperse, J., Anguenot, E.F., 1990. Characterization of volatile organic compounds emitted by liquid and pasty household products via small test chambers. In *Indoor Air'90.* D.S. Walkinshaw (Ed.). Canada Mortgage and Housing Corporation, Otawa, **3**: 605-610.

Plehn, W., 1990. Solvent emission from paints. In *Indoor Air'90.* D.S. Walkinshaw (Ed.). Canada Mortgage and Housing Corporation, Otawa, **3**: 563-568.

Quigley, C.J. e Corsi, R.L., 1995. Emissions of VOCs from a Municipal Sewer. *J. Air Waste Management Association*, **45**, 395-403.

Rocha, S., Delgadillo, I. e Correia, J.F., 1996. GC-MS study of volatiles of normal and microbiologically attacked cork from Quercus suber L.. *J. Agric.Food Chem.*, **44(3)**, 865-871.

Saarela, K., Tirkkonen, T. e Tahtinen, M., 1994. Preliminary data base for materials emmissions. 04 E. Nordic Committee on Building Regulations, Helsinquia.

Salthammer, 1997. Emission of volatile organic compounds from furniture coatings. *Indoor Air*, **7**, 189-197.

Sanchez, D.C., Mason, M. e Norris, C., 1987. Methods and results of characterization of organic emissions from an indoor material. *Atmospheric Environment*, **21(2)**: 337-345.

Siskos, P.A., Baya, M.P. e Davankov, V.A., 1999. Evaluation of the suitability of a new Styrosorb for the preconcentration of Volatile Organic Compounds in air. In *Indoor Air'99.* G. Raw, C. Aizlewood e P. Warren (Eds.). Construction Research Communications Lda, London, **4**: 390-391.

Smedje, G., Norback, D., Wessen, B. e Edling, C., 1996. Asthma among school employees in relation to the school environment. In *Indoor Air'96.* S. Yoshizawa, K. Kimura, K. Ikeda, S. Tonabe e T. Iwata (Eds.). Organizing Committee of Indoor Air'96, Nagoya, **1**: 611-616.

Sollinger, S., Levsen, K. e Wunsch, G., 1994. Indoor pollution by organic emissions from textile floor coverings: climate test chamber studies under static conditions. *Atmospheric Environment*, **28(14)**: 2369-2378.

Spiess, T. e Fitzner, K., 1999. New developments in assessing perceived air quality in the laboratory with trained and untrained panels. In *Indoor Air'99.* G. Raw, C. Aizlewood e P. Warren (Eds.). Construction Research Communications Lda, London, **2**: 567-572.

Stump, F.D., Knapp, K.T., Ray, W.D., Snow, R.,e Burton, C., 1992. The composition of motor vehicle organic emissions under elevated temperature Summer driving conditions (75 to 105ºF). *J. Air Waste Management Association*, **42(2)**: 152-158.

National Flooring Trade Association (GBR) e Swedish National Testing and Research Institute (SP). 1992. Measurement of chemical emissions from flooring materials. Estocolmo.

Sundell, J., Andersson, B., Andersson, K. and Lindvall, T., 1993. Volatile Organic Compounds in ventilating air in buildings at different sampling points in the buildings and their relationship with the prevalence of occupant symptoms. *Indoor Air*, **3(2)**: 82-93.

Tahtinen, M., Saarela, K. e Tirkkonen, T., 1995. Results from material emissions measurements at VTT. In *Healthy Buildings'95.* Marco Maroni (Ed.). University of Milano and International Centre for Pesticide Safety, Milano, 917-921.

Thogersen, K., Gunnarsen, L. e Nielsen, P.A, 1993. The effect on indoor air quality by water-damaged chipboards. In *Indoor Air'93.* O.Seppanen, J. Railio e J. Sateri (Eds.). Espoo, **2**: 537-542.

Tichenor, B.A., Guo, Z., Mason, M.A. e Dunn, J.E., 1990. Evaluation of indoor air pollutant sinks for vapor phase organic compounds. In *Indoor Air'90.* D.S. Walkinshaw (Ed.), Canada Mortgage and Housing Corporation, Otawa, **3**: 623-628.

Tirkkonen, T., Mattinen, M.L. e Saarela, K., 1993. Volatile Organic Compounds (VOC) emission from some building and furnishing materials. In *Indoor Air'93.* O.Seppanen, J. Railio e J. Sateri (Eds.). Espoo, **2**: 477.

Tirkkonen, T., Mroueh, U.M. e Orko, I., 1995. Tenax as a collection medium for Volatile Organic Compounds. 06:E. NKB Committee and Work reports, Helsinquia.

Tirkkonen, T.e Saarela, K., 1997. Adsorption of VOCs on interior surfaces in a full scale building. In *Healthy Buildings/IAQ'97.* J.E. Woods, D.T. Grimsrud e N. Boschi (Eds.). Healthy Buildings'97, Washington, **3**: 551-556.

Van der Wal, J.F.e Hoogeveen, A.W., 1994. European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings - Sorption effects of chemical on indoor materials - Part I. TNO Report 94-BBI-R1573. TNO Building and Construction Research, The Netherlands.

Van Der Wal, J.F., Hoogeven, A.W. e Wouda, P., 1997. The Influence of temperature on the emission of Volatile Organic Compounds from PVC flooring, carpet and paint. *Indoor Air*, 7: 215-221.

Villberg e Saarela, K., 1999. Identification of Volatile Organic Compounds in indoor air: Comparison of Tenax TA and Tenax GR in collecting the odorous compounds. In *Indoor Air'99.* G. Raw, C. Aizlewood e P. Warren (Eds.). Construction Research Communications Lda, London, **4**: 437-442.

Volki, S., Gewbefugi, I.L. e Korte, F., 1990. Emission of Volatile Organic Compounds from coatings into indoor air. In *Indoor Air'90.* D.S. Walkinshaw (Ed.). Canada Mortgage and Housing Corporation, Otawa, **3**: 701-705.

Wadden, R.A., Scheff, P.A., Franke, J.E. e Conroy, L.M., 1995. Determination of VOC emission rates and compositions for offset printing. *J. Air Waste Management Association*, **45**: 547-555.

Wargocki, P. e Fanger, P.O., 1999. A transfer model between perceived air quality judged by a trained panel and by an untrained panel. In *Indoor Air'99.* G. Raw, C. Aizlewood e P. Warren (Eds.). Construction Research Communications Lda, London, **2**: 594-599.

Waters Sep-Pak DNPH-Silica cartridge, Care and use manual, 1994. WATERS. Milford.

Wolkoff, P., Clausen, P.A., Nielsen, P.A. e Molhave, L., 1990. The danish twin apartment study; Part I: Formaldehyde and long-term VOC measurements. In *Indoor Air'90.* D.S. Walkinshaw (Ed.). Canada Mortgage and Housing Corporation, Otawa, **2**: 657-662.

P. Wolkoff, P.A. Clausen, P.A. Nielsen, H. Gustafsson, B. Jonsson, E. Rasmusen, 1991. Field And Laboratory Emission Cell: FLEC, In *Healthy Buildings'91*, ASHRAE, Atlanta, 160-165.

Wolkoff, P., Wilkins, C.K., Clausen, P.A. e Larsen, K., 1993a. Comparison of Volatile Organic Compounds from processed paper and toners from office copiers and printers: methods, emissions rates, and modeled concentrations. *Indoor Air*, **3 (2)**: 113-123.

Wolkoff, P., Clausen, P.A., Nielsen, P.A. e Gunnarsen, L., 1993b. Documentation of Field and Laboratory Emission Cell "FLEC": Identification of emission proceses from carpet, linoleum, paint, and sealant by modeling. *Indoor Air*, **3**: 291-297.

Wolkoff P., 1995. Volatile Organic Compounds - Sources, measurements, emissions and the impact on indoor air quality. *Indoor Air*, Suppl. **3**.

Wolkoff, P., Clausen, P.A., e Nielsen, P.A., 1995. Application of Field and Laboratory Emission Cell "FLEC" – Performance study, intercomparison and case study of damaged linoleum in a office. *Indoor Air*, **5(3)**: 196-203.

Wolkoff, P. e Nielsen, P.A, 1996. A new approach for Indoor Climate Labeling of Building Materials - Emission testing, modeling and comfort evaluation. *Atmospheric Environment*, **30**: 2679-2689.

Wolkoff, P., Clausen, P.A., Jensen, B., Nielsen, G.D. e Wilkins, C.K., 1997. Are we measuring the relevant indoor pollutants?. *Indoor Air*, 7: 92-106.

Wolkoff, P., 1998. Impact of air velocity, temperature, humidity and air on long-term emissions from building products. *Atmospheric Environment*, **32(14/15)**: 2659-2668.

Woolfenden, E., 1997. Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **47**: 20-36.

Woods, J.E., Maldonado, E. e Reynolds, G.L., 1981. How ventilation influences energy consumption and indoor air quality. *ASHRAE Journal*, **23**: 40-43.

Wouda, P., Cornelissen, H.J.M., Hoogeveen, A.W., Van der Wal, J.F.e Bluyssen, P.M., 1996. European Data Base on Indoor Air Pollution Sources in Buildings - Sorption effects of chemical on indoor materials - Part III. TNO Report 96-BBI-R1341. TNO Building and Construction Research, The Netherlands.

Wouda, P., , Bluyssen, P.M., Cornelissen, H.J.M., Hoogeveen, A.W. e Van der Wal, J.F., 1997. Chemical and sensory evaluation of sorption effects of chemical on combined indoor materials in comparison to sorption effects on the individual materials. In *Healthy Buildings/IAQ'97*. J.E. Woods, D.T: Grimsrud, N. Boschi (Eds.), Healthy Buildings'97, Washington, **2**: 225-230.

Zellweger, C., Gehrig, R., Hill, M. e Hoffer, P., 1995. VOC emissions from building materials: comparison of chamber emission data with concentrations in real rooms. In *Healthy Buildings'95*. Marco Maroni (Ed.). University of Milano and International Centre for Pesticide Safety, Milano, **2**: 845-850.

Zeng, J., Yang, X., Zhang, J.S., Chen, Q. e Nong, G., 1999. Effects of temperature on VOC emissions from "wet" coating materials. In *Indoor Air'99*. G. Raw, C. Aizlewood e P. Warren (Eds.). Construction Research Communications Lda, London, **5**: 185-190.

Zhang, J.S. e Shaw, C.Y., 1996. Material emissions and Indoor Air Quality Modeling. In *Indoor Air'96*. S. Yoshizawa, K. Kimura, K. Ikeda, S. Tonabe e T. Iwata (Eds.). Organizing Committee of Indoor Air'96, Nagoya, **1**: 913-918.

Zhang, J.S., Shaw, C.Y., Kanabus-Kaminska, J.M., MacDonald, R.A., Magee, R.J., Lusztyk, E. e Weichert, H.J.1996. Study of Air Velocity and Turbulence Effects on Organic Compound Emissions from Building Materials/Furnishings Using a New Small Test Chambers, Characterizing. In *Sources of Indoor Air Pollution and Related Sinks*, ASTM STP 1287. Bruce A. Tichenor (Ed.). American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, U.S.A., 184-199.

ANEXOS

ANEXO A

Selecção do Painel Sensorial

A.1 SELECÇÃO DO PAINEL SENSORIAL

O painel foi seleccionado de um conjunto de 50 indivíduos, sem restrição de sexo, idade ou hábito de fumar, através de um teste em que cada indivíduo atribuiu uma classificação entre 1 (qualidade máxima) a 20 (qualidade mínima) às intensidades do odor libertado de oito "PAPmeters" contendo concentrações de acetona diferentes. As intensidades de odor emitidos por cinco "PAPmeters" de referência, com concentrações de acetona que originavam classificações de 1, 2, 5, 10 e 20 valores, serviam de termo de comparação aos elementos do painel. Um "PAPmeter" é constituído por um frasco de vidro de 3 l, contendo no seu topo duas aberturas: uma pela qual entra o ar, a outra contendo um cone de geometria definida (Bluyssen, 1996) pelo qual sai o ar a um fluxo de 0.9 l/s. No seu interior encontram-se pequenos frascos de vidro contendo acetona, com aberturas de diâmetro variado, o que permite gerar concentrações de vapor variadas. Segundo a literatura (Bluyssen., 1994), a relação empírica existente entre o diâmetro do frasco e a concentração gerada é dada pela seguinte expressão:

Concentração de acetona (ppm) = 3 x diâmetro do frasco (mm)

A partir da classificação atribuída por cada indivíduo a cada uma das intensidades de odor testadas, calculou-se o somatório dos desvios em relação ao valor verdadeiro. A classificação obtida pelos 50 indivíduos é apresentada na tabela A1.

Tabela A1. Características e classificação dos candidatos no teste de selecção.

N.º de ordem do candidato	Idade	Sexo	Classificação*	N.º de ordem do candidato	Idade	Sexo	Classificação*
1	25	M	17	26	20	F	12
2	24	M	22	27	26	F	13
3	23	F	14	28	18	F	23
4	22	F	13	29	25	F	12
5	21	M	8	30	21	F	18
6	22	F	20	31	21	M	18
7	21	F	10	32	26	M	19
8	21	F	29	33	21	M	10
9	21	M	28	34	23	M	18
10	21	M	12	35	20	F	15
11	21	M	12	36	28	F	21
12	23	F	11	37	23	M	15
13	21	M	24	38	23	M	16
14	23	F	30	39	22	F	25
15	23	M	21	40	22	M	12
16	22	F	22.5	41	28	M	17
17	21	F	15	42	32	M	27
18	18	F	18	43	31	M	25
19	24	F	12	44	29	F	19
20	26	M	12	45	23	M	16
21	22	M	21	46	24	M	17
22	23	F	13	47	18	M	12
23	23	F	35	48	19	M	8
24	24	M	18	49	19	M	11.5
25	25	M	28	50	25	F	20

*somatório dos desvios entre as classificações atribuídas e as classificações correctas

Os candidatos com desvios superiores a 22 (linhas mais escuras da tabela A1) foram eliminados. Alguns candidatos desistiram entretanto. Os indivíduos apurados foram posteriormente entrevistados pela Drª Diana Diaz, Psicóloga da Faculdade de Engenharia, para avaliar a sua motivação para participar na avaliação sensorial de emissões e as expectativas de perseverança durante o estudo. Os candidatos foram classificados entre 1(nota mínima) a 10 (nota máxima) (ver tabela A2) de acordo com a respectiva adequabilidade para fazer parte do painel, de onde resultou a eliminação de um dos candidatos (n.º 11). O candidato n.º 46, embora tenha obtido uma classificação aceitável foi também eliminado, por factores psicológicos.

Tabela A2. Classificação dos candidatos no teste psicotécnico.

N.º de ordem do candidato	Classificação	N.º de ordem do candidato	Classificação
1	6	29	7
2	Desistiu	30	7
3	7	31	7
4	8	32	Desistiu
5	5	33	7
6	6	34	Desistiu
7	7	35	5
10	7	36	9
11	3	37	7
12	8	38	7
15	7	40	7
17	8	41	6
18	Desistiu	44	Desistiu
19	9	45	5
20	5	46	7
21	8	47	7
22	7	48	8
24	6	49	Desistiu
26	7	50	Desistiu
27	6		

A.2. RESULTADOS DO TREINO DO PAINEL SENSORIAL

O painel seleccionado efectuou, durante 2 dias, a aprendizagem de classificação de odores com intensidades diferentes, seguindo o procedimento descrito na secção 3.7. Realizaram depois um exame, para determinação do Factor de Eficiência Individual (FEI) (definido na secção 2.6). Os resultados obtidos são apresentados na tabela A3. Os candidatos com melhor classificação, isto é, os que obtiveram um valor de FEI mais próximo de zero, foram os seleccionados. Os candidatos 19, 35, 37 e 41 foram eliminados.

Tabela A3. Valores do FEI obtidos pelos candidatos a membros do painel sensorial e respectivos desvios padrão.

Indivíduos	IEI (dp)	Indivíduos	IEI (dp)
3	0.9 (3.0)	27	0.7 (1.3)
4	0.5 (2.3)	29	-1.3 (1.9)
5	0.4 (0.8)	30	0.5 (0.8)
6	1.0 (1.4)	31	-0.2 (1.7)
7	0.6 (1.8)	33	0.4 (1.7)
10	0.8 (1.4)	35	1.8 (7.9)
12	0.3 (2.6)	36	0.3 (0.9)
15	0.7 (1.2)	37	3.8 (5.2)
17	-0.5 (1.0)	40	1.8 (1.9)
19	3.2 (3.4)	41	3.4 (3.5)
20	-1.4 (1.9)	45	1.8 (3.8)
21	0.1 (1.2)	47	1.0 (2.7)
22	0.8 (1.9)		

ANEXO B

Resultados Globais do Projecto de Intercalibração

B. RESULTADOS GLOBAIS DO PROGRAMA DE INTERCALIBRAÇÃO

O programa de intercalibração denominado *"VOCEM: Further development and validation of a small test chamber method for measuring VOC emissions from building materials and products"* liderado pelo "Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB)" (Cochet *et al.*, 1998), teve como objectivo permitir um controlo externo da qualidade dos resultados das três etapas do método analítico: (1) análise por GC/FID (2) amostragem; (3) determinação dos níveis de emissões de COVs por materiais de construção.

Na tabela B1 apresentam-se os resultados globais de exactidão relativos à etapa (1). O teste consistiu na determinação das concentrações dos constituintes de 2 misturas A e B distribuídas aos diferentes participantes.

Na tabela B2 apresentam-se os resultados globais obtidos na amostragem de uma mistura gasosa a partir de uma câmara de teste comum.

Na tabela B3, B4 e B5 apresentam-se os resultados globais obtidos para as taxas de emissão dos COVs quantificados e somatório dos COVs não identificados nos três materiais estudados.

Os resultados do presente trabalho são os que correspondem ao número de ordem 4 e estão realçados a cor cinzenta.

Tabela B1. Avaliação da exactidão* obtida na determinação das concentrações dos compostos constituintes de 2 misturas A e B, relativamente ao valor referência.

Lab.	Butoxietanol		Dodecano		2-Etil-1-hexanol		Ácido hexanóico		Limoneno		Octano		TXIB	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	-2,41	-8,53	10,2	12,4	0,182	-1,16	-6,31	-11,4	0,474	7,25	-1,09	30,7	3,73	4,80
2	-2,41	-	1,20	11,1	-5,74	13,0	-30,2	-	-	-	-0,295	26,2	0,746	-6,48
3	-16,7	191	-12,9	95,3	-18,8	506	-11,3	140	-9,00	91,3	-22,2	301	-23,2	60,7
4	-3,34	-6,69	-2,84	-15,1	2,79	18,6	-22,8	-44,7	-5,61	-1,62	-2,90	1,01	-3,15	-22,5
5	-12,8	16,3	-10,7	37,0	-4,19	24,6	-31,0	-3,10	-11,6	36,5	-9,04	40,8	-7,18	41,0
6	2,18	-3,20	4,90	25,9	0,068	18,6	22,3	42,9	5,37	12,5	-6,87	13,6	-3,36	18,9
7	-2,78	6,93	0,771	5,05	0,934	5,51	-3,55	-4,13	0,537	11,6	-7,48	3,88	-2,55	15,1
8	1,22	13,6	-1,24	-3,03	-0,159	-5,51	1,68	63,3	-2,48	1,74	-6,75	20,0	-0,224	-4,08
9	-0,545	1,33	0,884	11,1	2,914	39,1	-13,9	-30,2	0,316	10,1	-0,634	-6,15	3,11	-1,68
10	-5,70	-52,0	-1,04	-59,6	-5,06	-	-25,3	-	1,74	-62,3	5,26	-70,9	-1,62	-30,4
11	1,29	-4,80	-0,594	-3,03	5,68	14,8	-19,3	110	2,51	-2,03	-14,6	-15,8	-7,24	-6,48
12	-34,0	-19,5	-13,0	27,9	-18,4	3,19	-63,5	197	-27,2	46,4	-21,2	1,62	-11,4	8,15
13	5,04	17,3	5,86	24,6	3,60	15,9	-3,01	-1,81	-2,37	1,45	8,09	13,3	11,1	7,91
14	4,62	-24,3	0,884	-6,40	2,46	-28,7	-26,5	-37,5	4,26	-1,45	-2,79	-5,50	2,98	-10,8
15	-12,7	-20,0	-9,40	34,7	-6,19	94,2	-18,3	-22,5	-1,58	15,9	-9,81	-2,91	16,8	31,9
16	-0,831	7,47	-1,53	3,70	0,979	6,96	-20,2	-	2,84	5,51	8,09	11,6	-0,871	-3,60
17	3,04	25,3	0,080	1,01	-4,26	-82,6	13,2	556	-1,42	-76,8	-7,89	-100	7,34	34,3
18	76,1	63,7	8,27	3,03	4,17	22,3	-2,6	9,30	16,7	20,6	-0,634	-12,0	16,2	21,1
19	-16,0	14,7	2,17	21,2	-7,33	-30,4	-	-	6,32	18,8	1,63	16,5	0,622	10,3
20	-17,7	11,7	-9,24	183	54,9	8,41	-	-	69,0	6,38	8,77	16,8	-10,4	144

Exactidão = 100 * (valor referência - valor obtido) / valor referência

Tabela B2. Sumário dos resultados obtidos pelos vários participantes face aos critérios de qualidade estabelecidos [1].

Lab	Butoxietanol			Dodecano			2-Etil-1-hexanol			Ácido hexanóico			Limoneno			Octano			TXIB			NTD
	CV	ExM	ExIn	CV	ExM	ExIn	CV	ExM	ExIn	CV	ExM	ExIn	CV	ExM	ExIn	CV	ExM	ExIn	CV	ExM	ExIn	Labora-tório
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	2
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
3	+	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	4
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
5	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	3
6	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	3
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	2
9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
10	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6
11	-	+	++	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	+	+	+	-	14
13	+	+	++	+	+	+++	-	+	-	-	+	+++	-	+	-	-	+	++	-	+	+	20
14-A	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	4
14-B	-	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+	6
15	-	+	+++	+	-	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	11
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	++	(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	3
17	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	4
18	+	-	-	-	+	-	+	-	-	+	+	++	-	-	-	-	-	-	+	-	-	8
NTD composto		14			14			6			29			5			11			14		

(1) (-) valores aceitáveis; (+) resultados que não respeitaram os critérios: CV = covariância (média) = ± 10%; ExM = exactidão da média relativamente ao valor referência = ± 20%, ExIn = exactidão das determinações individuais relativamente ao valor referência = ± 50%, NTD = número total de desvios aos critérios estabelecidos.

(2) Apenas uma determinação.

Tabela B3. Taxas de emissão de COVs ($\mu g/m^2h$) emitidos por uma alcatifa, obtidos por diferentes participantes (respectivos valores médios e intervalos de confiança (95%)).

Lab	n-Decano			n-Undecano			n-dodecano			2-Fenoxietanol			n-Tridecano			COVTni		
	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
1	2,05	0,850	0,500	12,2	6,90	4,55	15,8	11,8	9,65	3,35	2,70	2,45	6,80	5,90	5,50	337	296	232
2A	5,00	2,00	2,00	22,0	13,0	8,00	23,0	18,0	13,5	23,5	16,0	13,0	12,5	10,5	8,00	218	154	124
2B	4,10	2,00	2,00	14,0	9,50	8,00	13,5	10,0	9,00	-	-	-	6,90	6,90	6,90	134	104	95,5
3	1,10	0,400	0,100	11,4	6,65	4,55	17,4	13,2	10,4	7,00	5,65	5,55	8,15	7,25	6,70	-	-	-
4	2,25	0,750	0,200	16,4	9,50	5,85	19,4	14,7	11,6	4,70	2,50	2,50	6,55	5,85	4,70	130	80,5	62,9
5	1,95	0	0	10,6	4,75	5,80	11,3	6,15	8,40	0	0	0	5,50	3,10	4,45	148	77,5	69,6
6	2,20	0,800	0,450	13,6	7,55	4,80	19,4	14,2	11,6	3,20	3,00	2,50	8,45	7,20	6,40	251	234	186
7	2,10	0,800	0,500	13,2	6,80	4,50	19,8	13,6	10,8	3,70	2,35	2,05	7,85	6,55	6,10	320	210	180
8A	2,00	1,00	0	11,0	6,00	6,00	15,0	12,0	9,00	0	0	0	8,00	6,50	6,00	88	66,5	51,5
8B	3,00	2,00	1,00	14,0	9,00	5,00	17,0	13,5	11,0	0	0	0	8,00	9,00	8,00	140	90	72,5
9	3,45	1,85	1,20	15,6	10,8	8,45	15,9	13,2	12,1	6,00	5,20	5,00	-	-	-	123	110	112
10	0,575	0,400	0	13,4	10,2	6,85	20,0	19,2	15,8	5,05	5,40	5,05	4,20	4,45	3,70	179	134	124
11	0,685	0	0	8,16	4,50	3,01	8,07	6,50	4,86	0,655	0,465	0,785	2,59	2,54	2,26	26,6	20,5	29,0
12	2,75	1,20	0,615	15,0	10,0	5,70	17,0	13,5	10,0	1,45	0,930	0,440	6,05	5,00	4,35	295	235	160
14	2,45	2,20	1,30	11,2	7,00	4,30	15,0	12,5	9,80	9,10	4,00	3,15	6,15	5,55	4,95	254	221	172
15A	1,40	0,650	0,300	10,1	6,40	4,75	10,9	8,95	8,05	1,40	1,05	0,950	4,45	4,10	4,00	52,9	39,8	33,0
15B	1,00	0,300	0	11,4	7,40	5,05	12,8	10,2	8,55	2,55	2,05	1,95	5,85	5,10	4,80	43,4	37	24,5
16	4,65	1,85	1,10	21,8	9,25	4,85	33,8	19,9	11,8	-	-	-	17,4	13,2	8,55	328	207	250
17	2,50	0,900	0,400	15,6	5,50	3,45	27,6	13,2	11,0	0	0	0	5,75	3,35	3,25	130	49,2	48,2
18	1,60	1,10	0,800	10,6	4,85	2,15	18,6	15,0	8,80	3,15	2,85	2,45	7,35	6,35	6,80	140	184	164
Média*	2,3	1,1	0,62	12,8	7,3	4,9	16,3	12,0	10,0	3,0	2,2	2,0	6,7	5,8	5,6	176	134	115
	± 0,6	± 0,3	± 0,3	± 1,3	± 1,1	± 0,5	± 2,1	± 1,5	± 0,9	± 1,4	± 1,1	± 1,0	± 1,0	± 1,0	± 0,8	± 48	± 39	± 35

* Valor médio, após exclusão dos "outliers"

Tabela B4. Taxas de emissão de COVs ($\mu g/m^2h$) emitidos por PVC, obtidos por diferentes participantes (respectivos valores médios e intervalos de confiança (95%)).

Lab	Fenol			BEE			C7			C8-isómero 1			C8-isómero 2			Tetradecano		
	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
2A	174	148	126	548	492	449	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2B	146	120	97.5	364	335	320	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	91,2	89,0	74,6	313	300	266	78,4	59,3	54,6	68,2	61,9	56,0	185	108	98,2	66,6	67,0	61,0
5	52,6	51,2	45,0	308	225	224	24,1	21,6	15,4	20,8	19,0	13,4	37,4	36,0	23,8	23,2	34,2	24,2
6	114	96,6	84,8	446	399	358	211	176	162	135	114	107	146	126	122	60,8	52,1	46,2
7	97,0	89,0	75,2	355	320	305	66,5	56,2	51,6	70,3	60,0	55,4	112	97,2	90,6	40,9	37,0	35,6
8A	92,0	77,5	72,5	318	300	314	78,0	68,0	67,0	30,0	29,0	29,5	-	-	-	65,0	58,5	60,0
8B	120	102	90,5	440	398	368	112	94,5	86,0	46,5	41,0	39,0	-	-	-	98,5	85,5	61,0
9A	116	97,8	83,0	267	254	194	-	-	-	-	-	-	-	-	-	44,8	40,1	35,6
9B	232	210	178	709	681	576	-	-	-	-	-	-	-	-	-	125	102	98,2
10	131	120	110	405	307	370	91,0	84,7	86,4	93,0	92,2	93,0	48,9	49,8	50,9	42,2	41,7	44,6
11	363	300	237	614	559	514	442	310	242	277	208	172	421	334	288	100	89,0	81,0
12	78,0	84,0	76,0	320	345	325	78,5	78,5	69,5	64,0	65,5	58,5	120	130	120	24,0	28,5	28,0
13	51,0	108	105	124	250	242	89,5	149	144	102	162	176	165	296	267	67,5	131	121
14	132	120	114	426	361	367	109	87,0	82,0	108	86,0	78,0	156	129	122	65,0	56,5	54,0
15A	90,4	68,6	63,4	348	247	226	80,2	56,6	53,2	77,5	55,6	52,0	108	80,8	75,6	44,7	34,8	33,6
15B	108	88,6	80,3	347	282	223	96,2	71,7	66,4	95,4	68,8	64,7	136	105	101	48,6	38,8	40,6
16	124	111	106	534	459	453	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	28,7	24,0	24,0	24,4	28,0	21,5	14,1	13,2	10,6	15,3	12,0	12,1	17,2	17,1	16,6	22,6	19,4	16,9
18	65,5	71,5	51,0	348	426	238	146	180	104	136	180	102	264	322	198	32,5	39,0	30,5
Média*	99	93	82	380	348	318	93	63	62	76	84	74	125	88	92	53	50	45
	± 18	± 14	± 13	± 52	± 46	± 52	± 15	± 17	± 18	± 22	± 32	± 28	± 43	± 29	± 34	± 13	± 12	± 11

* Valor médio, após exclusão dos "outliers"

Tabela B4. continuação

Lab	C9			TXIB			COVTni		
	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
2A	-	-	-	-	-	-	239x10	212x10	191x10
2B	-	-	-	-	-	-	202x10	184x10	172x10
4	53,7	54,8	50,0	13,8	16,0	14,6	103x10	133x10	109x10
5	12,9	16,4	10,4	10,5	9,65	9,25	151x10	142x10	829
6	176	157	145	16,0	13,2	10,8	807x10	740x10	714x10
7	47,6	45,2	42,4	31,9	29,4	29,0	167x10	124x10	118x10
8A	45,5	46,0	36,5	38,5	39,0	47,0	154x10	149x10	157x10
8B	60,0	69,0	47,0	67,0	62,5	60,5	254x10	231x10	219x10
9A	-	-	-	42,1	45,5	37,8	115x10	105x10	867
9B	-	-	-	116	110	110	350x10	284x10	257x10
10	23,2	23,6	24,3	0	0	0	242x10	224x10	240x10
11	138	124	112	13,0	16,5	16,0	104x10	786	658
12	51,0	55,5	52,0	575	555	510	136x10	132x10	118x10
13	79,5	162	140	110	208	222	165x10	324x10	383x10
14	90,5	77,5	73,0	96,0	92,5	94,5	261x10	224x10	211x10
15A	66,4	50,8	47,1	13,4	14,8	12,2	175x10	124x10	113x10
15B	80,4	64,7	62,6	26,1	25,4	25,8	184x10	128x10	121x10
16	-	-	-	-	-	-	333x10	284x10	276x10
17	0	0	0	0	0	0	256x10	241x10	213x10
18	155	194	120	37,5	45,5	36,5	240x10	318x10	223x10
Média*	61 ± 23	76 ± 31	64 ± 25	31 ± 16	27 ± 13	28 ± 14	202x10 ± 364	192x10 ± 365	171x10 ± 358

* Valor médio, após exclusão dos "outliers"

Tabela B5. Taxas de emissão de COVs (mg/m^2h) emitidos por uma tinta, obtidos por diferentes participantes (respectivos valores médios e intervalos de confiança (95%)).

Lab	Teste 1									Teste 2								
	EEE			Texanol			COVTni			EEE			Texanol			COVTni		
	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
2A	20,3	5,11	1,89	8,70	6,27	4,81	0,723	0,275	0,145	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2B	3,37	1,03	3,88	9,17	6,29	4,86	1,52	0,510	0,235	15,8	4,76	1,63	8,16	6,01	4,47	0,705	0,385	0,144
4	6,98	1,41	0,635	7,99	4,90	3,62	0,180	0,0972	0,0517	5,84	1,15	0,463	6,55	4,46	3,33	0,139	0,0612	0,061
6	31,2	8,29	3,08	7,41	4,54	3,66	-	-	-	-	4,09	1,95	-	4,78	4,28	-	-	-
7A	7,60	1,24	0,389	8,68	5,70	4,28	0,818	0,226	0,181	10,8	2,57	1,01	9,21	5,82	4,10	0,782	0,416	0,214
7B	4,02	0,516	0,129	7,95	4,89	3,58	1,10	0,286	0,192	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8A	1,41	0,554	0,369	8,36	5,60	7,73	0,652	0,516	0,810	5,31	0,959	0,346	11,3	6,14	3,47	0,774	0,408	0,302
8B	3,91	1,15	0,456	7,53	5,14	3,63	0,388	0,245	0,208	8,54	1,51	0,685	9,08	4,04	2,93	0,470	0,232	0,166
9	4,75	0,745	0,210	8,04	4,89	3,73	0,482	0,306	0,154	12,8	2,30	0,600	8,94	5,62	4,05	0,602	0,297	0,150
12	19,0	1,75	0,655	9,15	4,50	3,85	1,20	0,365	0,320	23,0	1,95	0,605	10,8	4,05	2,80	1,30	0,255	0,145
13	0,0775	0,0355	0,0225	3,20	2,20	1,44	0,112	0,0540	0,0315	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14A	11,0	2,32	0,811	16,4	10,2	7,49	0,314	0,186	0,126	10,6	2,00	0,682	15,4	9,46	6,92	0,582	0,212	0,124
14B	19,6	4,20	1,43	17,9	11,6	8,68	0,700	0,298	0,214	18,2	3,84	1,31	18,2	11,8	9,15	0,896	0,325	0,242
15	2,16	0,330	0,128	6,68	3,84	2,73	0,208	0,106	0,0325	2,43	0,372	0,142	6,78	4,01	2,87	0,202	0,093	0,0265
17	10,0	2,09	1,14	12,9	4,92	4,93	6,54	1,74	1,41	11,2	2,36	1,07	13,9	6,02	5,12	8,96	2,86	1,73
18	3,06	0,492	0,175	1,67	1,15	0,908	0	0	0	2,55	0,264	0,074	1,82	1,16	0,619	0	0	0
Média*	7,74	1,05	0,631	8,05	4,79	3,54	0,555	0,235	0,127	10,3	2,05	0,778	10,1	4,80	3,55	0,579	0,237	0,143
	± 4,05	± 0,46	± 0,347	± 5,35	± 0,63	± 0,72	±0,253	±0,091	±0,054	± 4,2	± 0,84	± 0,341	± 3,0	± 0,90	± 0,69	± 0,273	± 0,095	±0,0 66

* Valor médio, após exclusão dos "outliers"